

Hidrotratamiento de aceite de cocina usado y grasas residuales con donores de H₂ para la obtención de diesel verde usando catalizadores soportados en nanofibras de carbono

A. Muñoz, A. Ayala, C. Di Stasi, D. Torres, J.L. Pinilla, I. Suelves

Instituto de Carboquímica (CSIC). Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, España

amunoz@icb.csic.es

Palabras clave: hidrotratamiento, hidrodeseoxigenación, catalizadores, donores de hidrógeno.

Introducción

Los aceites de cocina usados (ACU) y las grasas animales residuales representan una materia prima atractiva para la generación de biocombustibles. El biodiésel, que se obtiene mayoritariamente mediante transesterificación de aceites y grasas, se emplea como alternativa al diésel derivado del petróleo. Sin embargo, éste no presenta una calidad combustible comparable a la del diésel convencional. Una ruta alternativa como el hidrotratamiento (HT) catalítico (vía reacciones de hidrodeseoxigenación (HDO) y descarboxilación (DCO) [1]) permite la generación de lo que se denomina diésel verde, de calidad análoga al diésel convencional, y que está formado por hidrocarburos (HC) lineales en el rango de 15 a 18 átomos de carbono. Con el objetivo de favorecer la ruta HDO, se requiere una cantidad muy alta de H₂ externo para poder eliminar todo el oxígeno presente, lo cual representa un problema tanto económico como de seguridad [2]. Otra opción es la utilización de H₂ obtenido con donores [3]. En este trabajo, se muestran los resultados de la utilización de metanol, propanol y ácido fórmico como donores de H₂ (además de decano como solvente de referencia) en el proceso de HT de ACU.

Experimental

Se prepararon catalizadores basados en Mo₂C (Mo: 20 % en peso) soportados en nanofibras de carbono (NFC) mediante impregnación por humedad incipiente de heptamolibdato de amonio, secado, y posterior carborreducción con H₂ a 750 °C. El HT de ACU se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho percolado de 1,7 cm diámetro interno, a una presión de 70 bar de H₂ y 350 °C de temperatura. La alimentación consistió en una disolución de ACU/grasa en decano/donor al 70 % en volumen y una velocidad espacial de 0,05 ml_{ACU/grasa} g_{cat}⁻¹ min⁻¹. La identidad y cuantificación de los diferentes compuestos se determinó por GC-MS y GC-FID, respectivamente.

Resultado y discusión

Los rendimientos a la fracción diésel (C₁₅-C₁₈) contenida en los líquidos producidos con los diferentes solventes/donores se muestran en la Figura 1. También se incluye la ratio C₁₈/C₁₇, que se relaciona con las rutas HDO/DCO competitivas. Se puede observar un rendimiento a la fracción C₁₅-C₁₈ en torno al 90 % molar en los ensayos realizados con decano, metanol y ácido fórmico, en los que la conversión de ACU es casi completa. En el caso del propanol, el rendimiento a esta fracción es mucho más bajo (37 %). Con ácido fórmico como donador y reduciéndose la presión de H₂ a la mitad (35 bares, "Fórmico*"), se obtuvo un rendimiento del 82 % a C₁₅-C₁₈, lo que evidencia un defecto de H₂ para el porcentaje de donador estudiado (30 % vol.). Respecto a la relación de los compuestos C₁₈/C₁₇, que arrojó valores entre 2.5 y 4.1 para los diferentes solventes/donores, se observa que la ruta HDO se ve favorecida frente a la ruta DCO. La primera promueve la formación de compuestos C₁₈, obteniéndose H₂O como subproducto; mientras que la ruta DCO da lugar a la formación de compuestos C₁₇, obteniendo CO₂ como subproducto, lo que reduce el rendimiento a carbono. En este sentido, tanto el decano como el ácido fórmico son los compuestos con los que la ruta HDO se ve más favorecida, obteniendo mayor cantidad de compuestos C₁₈. Comparando los experimentos con ácido fórmico a distintas presiones de H₂, se observó que al reducir la presión de H₂ decae la reacción HDO frente a la DCO, disminuyendo la ratio C₁₈/C₁₇. La Figura 2 muestra la composición en peso de los líquidos obtenidos en los diferentes hidrotratamientos. Si bien los donores estudiados se descomponen completamente a la temperatura de ensayo (tal y como demuestran los experimentos realizados alimentando únicamente el donador), el decano es estable en las condiciones de reacción por lo que se encuentra casi íntegro en el producto (incluyéndose en la fracción < C₁₅). Se observó una mayor cantidad de especies mono- (alcoholes y aldehídos) y di-oxigenadas (ésteres) en líquidos menos convertidos y con menor ratio C₁₈/C₁₇ (ensayos con propanol o ácido fórmico con 35 bar de H₂).

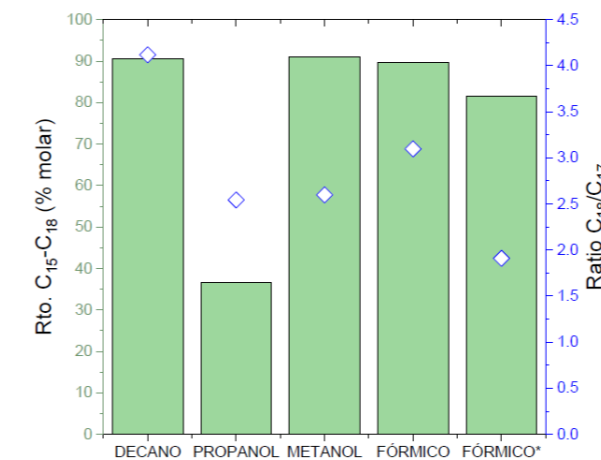


Figura 1. Rendimiento a C₁₅-C₁₈ y ratio C₁₈/C₁₇.

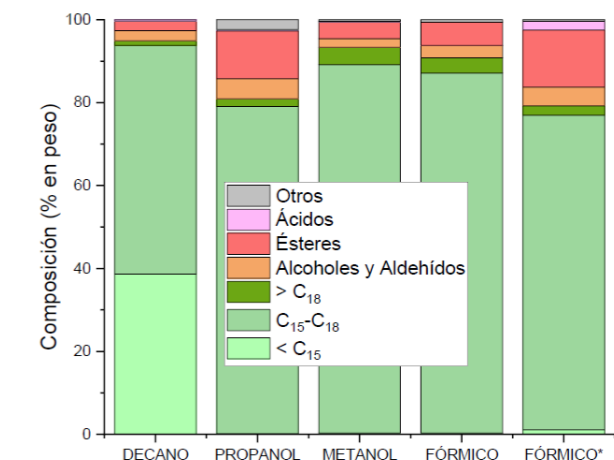


Figura 2. Composición de los productos líquidos obtenidos.

Conclusiones

El uso de metanol y ácido fórmico como donores de H₂ en el HT de ACU usando como catalizador Mo₂C/CNF permite convertir prácticamente la totalidad del aceite en una mezcla de HC en el rango del diésel. La mayor ratio C₁₈/C₁₇ obtenida con fórmico indica que la ruta HDO se ve más favorecida que cuando se usa metanol.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación/Agencia Estatal de Investigación (AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto de I+D+i PID2020-115053RB-I00 y por FEDER Una manera de hacer Europa. AM agradece la concesión de la ayuda predoctoral PRE2021-098829 asociada a dicho proyecto. D.T. agradece al MICIN la concesión de la ayuda Juan de la Cierva Incorporación (JdC-I) (IJC2020-045553-I). los autores también agradecen al Gobierno de Aragón por la subvención concedida al Grupo de Conversión de Combustibles (T06_23R).

Referencias

- [1] ZHANG, Haiping, et al. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 150, p.238-248.
- [2] UMENWEKE, Great C., et al. Techno-economic and life-cycle analyses of sustainable aviation fuel production via integrated catalytic deoxygenation and hydrothermal gasification. *Chemical Engineering Journal*, 2023, vol. 452, p. 139215.
- [3] LI, Zhixia, et al. Catalytic conversion of waste cooking oil to fuel oil: Catalyst design and effect of solvent. *Energy*, 2018, vol. 157, p. 270-277.