



Catalizadores derivados de residuos de girasol para preparar aditivos para combustible

Autor: M. A. Martín-Luengo

Institución: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)

Otros autores: M. Yates (CSIC); G. García (ACESUR-TARANCON); J. Concha (ACESUR-TARANCON); L. Vega Argomaniz (CSIC); V. Zurdo (CSIC); E. Saez Rojo (CSIC); R. Martín Aranda (UNED)

Resumen:

Dada la necesidad actual de energías renovables en general y del biodiesel en particular, es de vital importancia conseguir la optimización de los procesos productivos para favorecer la subsistencia de dicha industria y puesto que la producción de biodiesel genera 10% de glicerol como subproducto, es prioritario encontrar aplicaciones industriales para su valorización (1).

Además, la revalorización de subproductos presenta una reconocida ventaja a nivel internacional, dado que con ello se cierra un ciclo industrial de ventajas económicas y medioambientales, que facilitan el acercamiento hacia un desarrollo sostenible, pues se eliminan desechos, que a menudo presentan un problema medioambiental, a la vez que se pueden generar con ellos materiales y sustancias de valor añadido y disminuir la necesidad de materias primas, a menudo no renovables.

Con todo ello en mente, se abordó esta investigación utilizando subproductos de producción de girasol de la empresa Acesur-Tarancón para preparar catalizadores capaces de transformar glicerol residuo de la producción de biodiesel de la propia empresa en éteres, que pueden utilizados como aditivos en combustibles, entre otras interesantes aplicaciones. Los catalizadores preparados en este estudio pueden ser considerados Ecomateriales y presentan importantes beneficios frente al uso de los comerciales, por las razones indicadas (2).

Palabras clave: Valorización, sostenibilidad, residuos agroindustriales, biodiesel, glicerol, aditivos para combustible, catalizadores básicos, Ecomateriales, renovables, intermedios de química fina.

ANTECEDENTES

En el grupo de investigación del CSIC se han diseñado materiales renovables a partir de desechos agroalimentarios desde hace años. Con este desarrollo, el proceso final se hace más medioambientalmente benigno, a la búsqueda de ese ciclo ideal de contaminación cero y reciclado 100%. Los materiales derivados de agriresiduos se han usado en una amplia variedad de procesos, entre ellos:

1. Preparación de Ecobiomateriales para ingeniería de tejidos y/o desorción controlada de sustancias bioactivas, dada la biocompatibilidad y composición de los materiales derivados de residuos de cerveza y el diseño llevado a cabo para optimizar el crecimiento de osteoblastos (3-5)
2. Soportes para adsorción de enzimas de uso en preparación de biodiesel, habiéndose presentado una patente sobre este tema, en la cual se pone de manifiesto la competitividad de las enzimas soportadas sobre materiales derivados de residuos con las comerciales (6-8).
3. Modificadores de textura para mejora de procesos de adsorción y catálisis (procesos de descontaminación ambiental) (9,10).
4. Limpieza de efluentes. Dada la importancia de reusar y/o reciclar aguas, especialmente en las cantidades utilizadas a nivel industrial tanto desde un punto de vista económico como medioambiental y en países con elevada tasa de sequía, como España, se realizó un proyecto CDTI, en colaboración con la empresa DMG para la limpieza de las aguas de la misma, mediante materiales derivados de residuos agroindustriales (11,12).
5. Catalizadores para obtener intermedios de química fina, usando subproductos agroindustriales sólidos y líquidos (8, 13-17).

En lo referente a los procesos catalíticos desarrollados hasta el momento, se estudiaron en primer lugar formas alternativas de activación para optimizar la eficiencia energética, viéndose la posibilidad de realizar las reacciones en tiempos cortos con actividades y selectividades mejoradas, usando activación dieléctrica, ultrasónica y solar (16-21).

Como continuación y ante la problemática situación económica en España, los investigadores e industrias que presentan este trabajo vieron en los residuos agroindustriales una fuente de sustancias y materias primas a la vez que la posibilidad de mejora tanto económica como medioambiental, al poder reducir residuos y costes de vertido mediante su valorización. Se comenzó por utilizar limoneno, residuo de la empresa FRUSA al preparar zumos, pues produce sabor amargo en los mismos. El limoneno se modificó en primer lugar utilizando óxidos mixtos comerciales como catalizadores para obtener valiosas sustancias *per se* o como intermedios de química fina (carvona, carveol y óxidos de limoneno), que por su origen son renovables y competitivos con los sintéticos existentes en el mercado (22,23).

A continuación, para hacer el proceso más medioambientalmente benigno se utilizaron catalizadores basados en arcillas locales y óxido de hierro de baja toxicidad y coste, viéndose que estos eran competitivos con los preparados con catalizadores óxidos comerciales (24).

Más adelante se prepararon catalizadores con materiales derivados de residuos de producción de arroz de la empresa DACSA, que con el diseño adecuado demostraron ser incluso más activos que los comerciales o aquellos preparados sobre arcillas. (25). Para continuar con esta búsqueda de la disminución de la huella medioambiental de los procesos catalíticos, se han utilizado catalizadores fotoactivos para llevar a cabo la oxidación de limoneno con energía solar, obteniéndose derivados de gran interés industrial como son el carvacrol y el ácido tereftálico (26).

VALORIZACION DE GLICEROL CON CATALIZADORES DERIVADOS DE RESIDUOS DE LA EMPRESA

Los datos hasta entonces recopilados sirvieron para, ante el interés de la empresa Acesur-Tarancón en valorizar sus residuos, tanto la glicerol que obtienen en su planta de biodiesel, como los residuos sólidos (por ejemplo el rechazo de pipa (RP) que resulta de la producción de aceite de girasol), solicitar un proyecto CDTI con dicha empresa, del cual se obtuvieron los datos presentados en este documento (13,27).

Análisis TG-ATD de los residuos de rechazo de pipa de Acesur-Tarancón (Figura 1 a) indicaron la necesidad de calcinar a temperaturas superiores a 500°C para obtener materiales derivados tipo óxido y/o carbonato, con una pérdida de peso total de 97%. Dado que este tratamiento térmico va asociado a dos exotermas, se propuso el tratamiento térmico controlado para obtener energía de cogeneración a partir de estos residuos, además de valorizarlos, dada su composición.

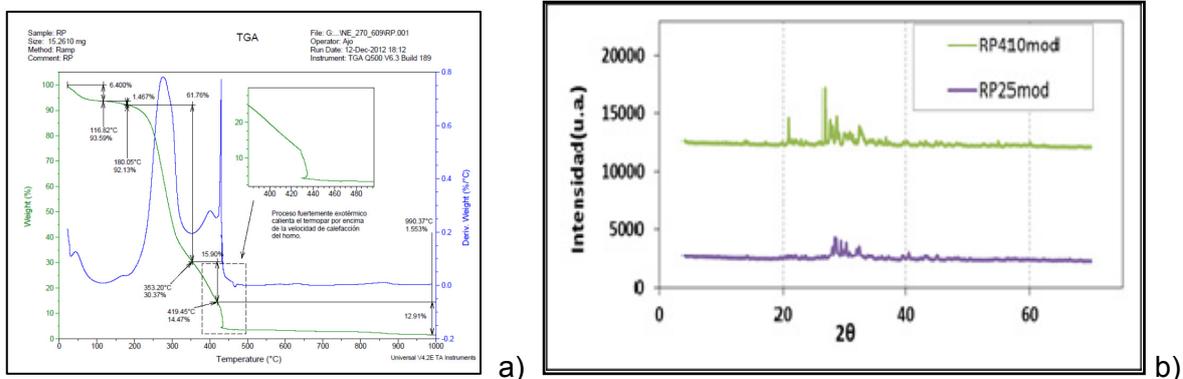


Figura 1. a) TG-ATD de rechazo de pipa en flujo de aire b) DRX de materiales derivados de rechazo de pipa por calcinación 4 horas a 1000°C (RP410) o dos horas a 500°C (RP25).

El análisis de la composición del material derivado de RP indica que es una mezcla de óxidos y carbonatos (Figura 1 b) de mayor cristalinidad con el aumento de la temperatura de calcinación, que contiene cationes alcalinos y alcalinotérreos (25% de potasio, 17% de calcio, 9% de magnesio), y dada esta composición tiene características básicas, según datos obtenidos por descomposición de ácido acético y análisis TG-MS (Ver datos de la técnica en referencia 25) (Figura 2) y como es de esperar, al calcinarlo a temperaturas más elevadas, el material derivado presenta área superficial y basicidad menor disminuye y también así su basicidad.

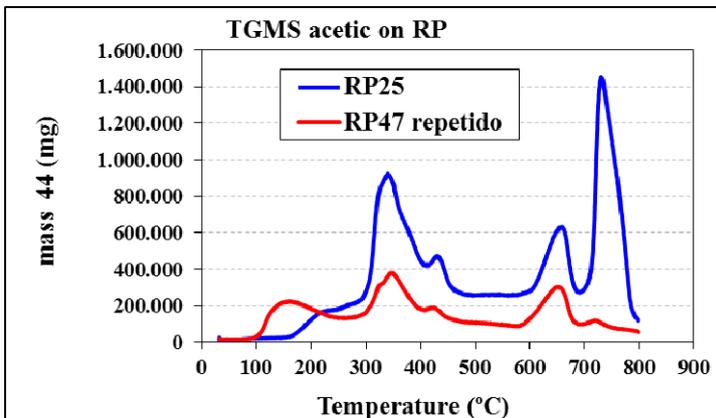


Figura 2. Análisis TG-MS de basicidad por descomposición de ácido acético sobre RP25 y RP47.

Diferentes cosechas no presentaron diferencias significativas en la composición, estructura y textura de los materiales derivados por descomposición térmica.

Entre todos los posibles procesos de valorización de glicerol, la eterificación con catalizadores básicos es uno de los más prometedores porque con ella se pueden obtener los diéters de glicerol, que pueden ser usados directamente como aditivos para combustibles, entre otras interesantes aplicaciones. La producción de éteres (Figura 3) de más de tres moléculas de glicerol compite con los diéters, de más amplia aplicación, por lo que resulta importante el control de la selectividad del proceso.

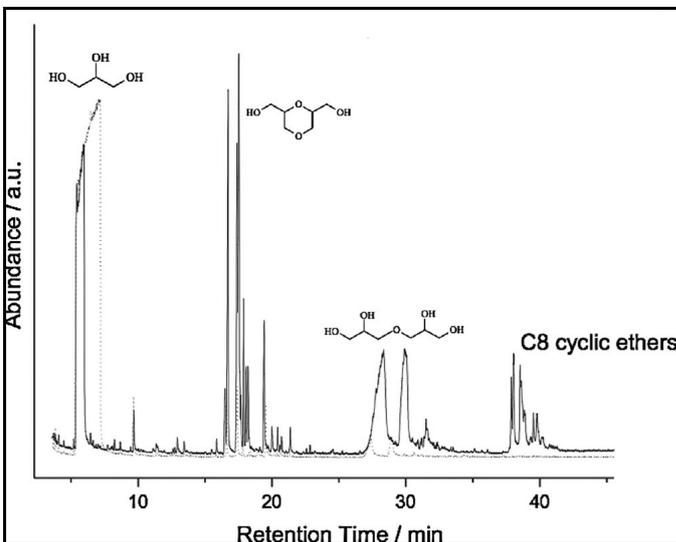


Figura 3. Gliceroles lineales y cíclicos derivados de glicerol en referencia 28

En esta investigación se ha estudiado la eterificación de glicerol con catálisis básica, dado que los materiales derivados de los desechos de ACESUR-TARANCÓN contienen centros básicos. Dado que los centros básicos son fácilmente carbonatados, un pretratamiento y control de la atmósfera inerte de reacción son de la máxima importancia, para optimizar la selectividad y actividad.

Por otro lado, realizando la reacción en ausencia de disolvente, se evita el tener que destilar el disolvente tras la reacción, necesitándose solo una etapa de filtrado del catalizador, con la consiguiente ventaja económica y medioambiental.

La optimización de las condiciones de reacción usando como catalizador de referencia hidróxido de sodio mostro que con 240°C, trabajando en atmosfera inerte (flujo de nitrógeno) y una relación catalizador/glicerol = 1/50, en cuatro horas las conversiones de glicerol y selectividades a diglicerol eran optimas (Figura 4).

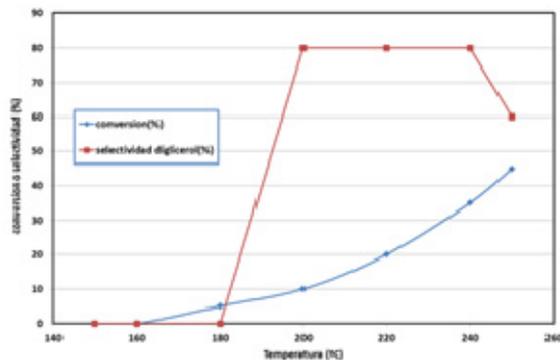


Figura 4. Optimización de las condiciones de reacción utilizando hidróxido de sodio como catalizador.

Temperaturas más bajas daban lugar a bajas conversiones y temperaturas más elevadas favorecían la disminución de la selectividad debido a la producción incontrolada de triglicerol y sustancias oxidadas (principalmente ácidos glicólico y glicérico).

Para optimizar la selectividad se trabajó en atmósfera inerte. Como catalizador referencia se ha usado hidróxido de sodio. Se utilizó una temperatura de 240°C para optimizar la conversión y la selectividad a diglicerol. Con RP45 en polvo activado in situ se pueden conseguir conversiones de hasta 30%, con 50% de diglicerol cíclicos (Figura 5).

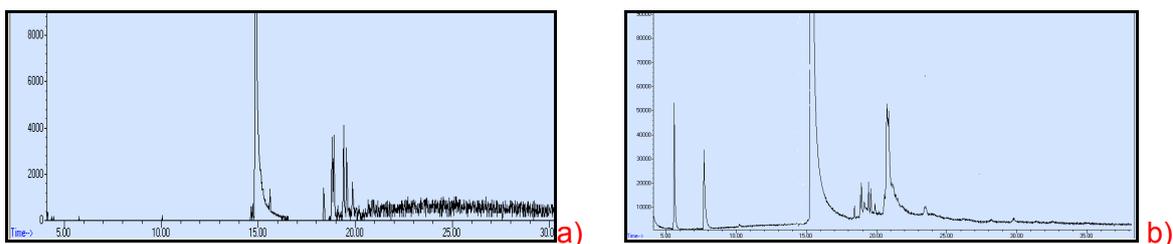


Figura 5. a) Reacción homogénea de glicerol con hidróxido de sodio (4 horas de reacción, 15min glicerol, 18-20 minutos diglicerol cíclicos). b) Reacción heterogénea con RP45 activado (4 horas de reacción, 5.7 min: ácido glicólico, 7.8min: ácido glicérico, 15 mins: glicerol, 18-20 min: diglicerol cíclicos, 21 min: diglicerol lineales, 23min: triglicerol)

Además, el uso de RP permite su filtrado al final de la reacción, que en el caso del hidróxido de sodio debe ser un paso extra de destilado, para separar el catalizador de reactivos y productos. Las reacciones llevadas a cabo con RP47 y RP48 en condiciones optimizadas dieron muy bajas conversiones, debido a la alta temperatura de calcinación a la que son sometidas, que parovoca perdida de área y de basicidad.

Bibliografía

1. Z. Gholami, A. Zuhairi Abdullah, K-T. Lee. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading.. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 (2014) 327-341
2. K. Halada. Progress of ecomaterials toward a sustainable society. **Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 209–216
3. M. Ramos, M. Yates, M. A. Martin-Luengo et al. "Preparation, characterization and in vitro osteoblast growth of waste-derived biomaterials" *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2014) 12630-12639.
4. Proyecto "Valorización de Residuos de la Industria Agroalimentaria para la Generación de Materiales Biocompatibles (Ecomateriales) de Aplicación en Implantes Dentales". MICINN Proyecto Impacto IPT-2011-1935-310000 (ICMM (CSIC), ICP (CSIC), UPM, San Miguel Fabricas de Cerveza y Malta S.A. y Createch Medical S.L., (2011-2015)
5. A. M. Serrano "Revalorización de residuos agroindustriales para usos biomédicos". Master UCLM, 2013. Dirs. M. Yates y M.A.Martin-Luengo
6. M. A. Martin-Luengo, M. Yates, et al. "Sustainable materials and biorefinery chemicals from agriwastes". Capitulo en "Sustainable Agriculture" ISBN: 978-953-307-1302-3 (2012)
7. M. A. Martin-Luengo, M. Yates et al. "Procedimiento de obtención de una enzima inmovilizada en un soporte renovable derivado de un residuo agroalimentario". Holder: CSIC. Spanish pat. P201330114 (01.02.2013)
8. R. Lozano Pirrongelli. Beca de la Sociedad Española de Catálisis. "Catálisis enzimática sobre materiales renovables derivados de residuos". Dirs. F. J. Plou, M. Yates y M. A. Martin-Luengo 2010.
9. A.I. Fernandez Muñoz. "Empleo de residuos agrícolas para la mejora de catalizadores estructurados. Universidad: Autónoma de Madrid. Facultad / Escuela: Químicas. Dirs. M. Yates y M. A. Martin-Luengo. Fecha: 2008
10. A. I. Fernandez Muñoz, M. Yates Buxcey and M.A. Martin-Luengo. "Design of conformed composites with agriresidues" 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral meeting on clays. Madrid, España 2010.
11. Proyecto CDTI: "Oxidación total de contaminantes en efluentes mediante el uso de Ecomateriales". Destilerías Muñoz Galvez (2010-2012) IP: M. A. Martin-Luengo (ICMM, CSIC). Inv. Partic. : M. Yates Buxcey (ICP, CSIC)
12. A.M. Martínez Serrano, M. Ramos, M. Yates, M.A. Martin-Luengo, et al. "Effluent cleaning, greener catalysts and Bioecomaterials from agricultural wastes". Capitulo en "Agroecology" ISBN 978-953-51-4193-8
13. Project CDTI IDI-20111090 (IDI-20121298) (2012-2014) "Valorization of glycerine subproduct of biodiesel production. Comparison of conventional catalysts and Ecomaterials from own agriresidues".
14. M.A. Martin-Luengo, M. Yates, M. Ramos, et al. "Intermedios de química fina y materiales renovables y sostenibles a partir de residuos agroindustriales. Ecomateriales". Comunicación técnica. CONAMA 10. Madrid, España 2010.
15. M. A. Martin-Luengo, M. Yates, M. Ramos, et al. "Renewable raw materials for advanced applications". World Congress on Sustainable Technologies. Londres, 2011
16. L. Gonzalez Gil, Beca JAE INTRO CSIC. "Investigación sobre Ecomateriales preparados con subproductos agroalimentarios. Química sostenible". 2010.
17. L. González Gil. Beca de la Sociedad Española de Catálisis. "Catalizadores Renovables Derivados de Residuos Agroalimentarios. Ecomateriales". Dirs. M. Yates y M. A. Martin-Luengo 2011

18. R. Salvador, B. Casal, M. Yates, M.A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky. Microwave decomposition of Lindane on modified sepiolites. *Appl. Clay Science*, 22 (2002) 103-113
19. S. Letaláef, B. Casal, P. Aranda, M. A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 263-277
20. E. Perozo Rondon. "Catalisis básica sobre soportes minerales: Una contribución a la química verde". Tesis UNED. Dirs: R. Martin Aranda, B. Casal y M. A. Martin Luengo, 2008.
21. M.A. Martin-Luengo, M. Yates, M. Ramos, et al. "Sustainable Materials and Biorefinery Chemicals from Agriwastes. Capitulo 3, in Resource Management for Sustainable Agriculture, ISBN 978-953-51-0808-5,. 2012
22. M.A. Martin-Luengo, M. Yates, et al. Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 218-224
23. M. Yates, M.A. Martin-Luengo, et al. The use of silica-alumina mixed oxides with well defined surface characteristics and porosities for the transformation of renewable feedstocks into value added chemicals. *Characterisation of Porous Solids VIII* (2009) 279-286. Editorial: RSC Publishing (ISBN: 978-1-84755-904-3) Cambridge.
24. M. A. Martin Luengo, M. Yates, et al. Sustainable p-cymene and hydrogen from waste. *Applied Catalysis A General* 387 (2010) 141-146
25. M. A. Martin-Luengo, M. Yates et al. Renewable Fine Chemicals from rice and citric subproducts. *Ecomaterials. Applied Catalysis B: Env.* 106 (2011) 488-493.
26. D. Huerta Arribas, "Aprovechamiento de energía solar y subproductos para química fina sostenible", *Ingeniería Química UAM*, 2010. Dirs. M. Yates (ICP, CSIC) y M. A. Martin Luengo (ICMM, CSIC).
27. M. A. Martín-Luengo, M. Yates, M, Ramos et al. Patent "Procedure to obtain multifunctional and renewable materials from sunflower oil production residues" P201130303 (CSIC)
28. J. Souza, PMTG Souza, et al. Production of compounds to be used as fuel additive: Glycerol conversion using Nb-doped MgAl mixed oxide. *Catalysis Today* 2013;213:65-72.