

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Preparación de Catalizador para Hidrodesoxigenación de Biodiesel de Primera Generación.

M. F. Valerio Rodríguez¹, M. Sánchez Cárdenas¹, J. Medina Valtierra².
mafer.valerio@hotmail.com manuel.sanchez@upa.edu.mx

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

² Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Área de Posgrado, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote.
Fracc. Bona Gens, C.P. 20256. Aguascalientes, Ags., México, Mex.
Tel. (449) 910-50-02

ABSTRACT

El presente documento narra puntualmente el contexto de un proyecto para realizar un catalizador de Platino/ γ -alúmina, los artículos de investigación que fueron tomados como base, los pasos que se llevaron a cabo y algunas recomendaciones para lograr conseguir mejores catalizadores para el proceso de hidrodesoxigenación del Biodiesel. En comparación con la transesterificación no muchos estudios han aparecido en donde se utilicen reacciones de HDO de aceites y grasas. En la presente investigación se aprovecharán las propiedades catalíticas del platino en procesos de hidrodesoxigenación (HDO) de aceites y biodiesel de primera generación. Los catalizadores serán preparados por el método impregnación incipiente humedad a partir del precursor de platinum II acetylacetonate Pt (C₅H₇O₂)₂, utilizando como soporte γ -Al₂O₃. La hidrogenación se realizará en un reactor de acero inoxidable, donde se colocarán diferentes cantidades de catalizador, preparados a diferentes concentraciones y temperaturas de calcinación. También se analizarán las condiciones de presión de hidrógeno y temperatura de reacción (HDO). Con los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción se definirán las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno que presenten mayor rendimiento de reacción (HDO).

1. Introducción

El lector encontrará en el presente reporte la descripción y justificación teórica del proyecto 'Preparación de catalizador para hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación'.

En la actualidad aproximadamente el 80% de la demanda energética mundial se obtiene por la quema de combustibles fósiles. Esto conduce a un agotamiento de los recursos energéticos fósiles, que son limitados, lo que ha provocado que la utilización de combustibles fósiles se identifique como la principal causa del cambio climático global debido a la emisión de agentes contaminantes como resultado de su combustión [1].

Una opción para disminuir el consumo de combustibles fósiles y su impacto en el medio ambiente es la utilización de energías renovables basadas en el procesamiento de biomasa, debido a que poseen un enorme potencial energético, y pueden contribuir a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero. Tal es el caso del Biodiesel.

El método de aplicación del Biodiesel y sus mezclas con combustible diesel a base de petróleo puede ser utilizado en motores diesel sin ninguna modificación significativa del motor [2].

Las desventajas observadas en la aplicación del biodiesel de primera generación han despertado el interés para el desarrollo de procesos de hidrogenación catalítica de ésteres metílicos provenientes de aceites vegetales y grasas animales, para poderlos transformar de una condición de poliinsaturados a monoinsaturados. A este nuevo biodiesel es a lo que se conoce como biodiesel de segunda generación.

En los últimos años se han desarrollado estrategias para la producción catalítica de biodiesel de segunda generación a partir de aceites y grasas [3]. Estos procesos hacen reaccionar aceites, grasas y biodiesel de primera generación a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador heterogéneo e inyección de hidrógeno, con lo que se logra que el oxígeno pueda ser separado mediante la formación de grupos funcionalidades oxigenados, entre los que podemos mencionar H_2O , CO_2 y CO , este tipo de reacciones son conocidas como reacciones de hidrodesoxigenación (HDO).

En comparación con la transesterificación no muchos estudios han aparecido en donde se utilicen reacciones de HDO de aceites y grasas. En la presente investigación se aprovecharán las propiedades catalíticas del platino en procesos de hidrodesoxigenación (HDO) de aceites y biodiesel de primera generación. Los catalizadores serán preparados por el método impregnación incipiente humedad a partir del precursor de platinum II acetylacetonate $Pt(C_5H_7O_2)_2$, utilizando como soporte $\gamma-Al_2O_3$.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La hidrogenación se realizará en un reactor de acero inoxidable, donde se colocarán diferentes cantidades de catalizador, preparados a diferentes concentraciones y temperaturas de calcinación. También se analizarán las condiciones de presión de hidrógeno y temperatura de reacción (HDO).

Con los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción se definirán las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno que presenten mayor rendimiento de reacción (HDO).

2. Sección Experimental

El desarrollo experimental consistió en la obtención de catalizadores estables para el proceso de hidrodesoxigenación del biodiesel y obtener de esa manera el de segunda generación, estos son sintetizados a nivel de laboratorio y el procedimiento consiste en varias etapas. Mediante dicho procedimiento se obtienen catalizadores de platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -alúmina).

La búsqueda de materia prima para la realización de este trabajo es muy importante; teniendo en cuenta que en existen muchos tipos de soportes para la preparación de catalizadores se buscó el que mostrara las propiedades óptimas para soportar el Pt, por lo que se optó por conseguir y utilizar la bohemita en polvo Capatal B Alúmina (Bohemite). De acuerdo a las referencias consultadas previamente, el Platino cuenta con propiedades catalíticas adecuadas, en especial para llevar a cabo el proceso de hidrodesoxigenación, siendo el óptimo para este.

De esta manera se agrupó la materia prima, ya que la selección y caracterización de ellas, es una etapa fundamental del desarrollo de los soportes y en consecuencia de la preparación de los catalizadores, porque de ella depende alcanzar los objetivos planteados. A continuación se muestra la tabla con las propiedades físicas de la Bohemita, las cuales la hacen la mejor candidata para ser el soporte de estos catalizadores a preparar:

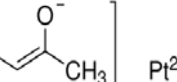
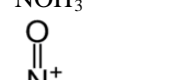
Capatal B Alúmina (Bohemite), lote P-13631, marca Sasol.		
Pérdidas por ignición	%	27.6
Área superficial	m ² /g	242
Volumen de poro	cc/g	0.48
Densidad	g/cm ³	2.9
Fase cristalina	DRX	Bohemita

Figura 5. Propiedades físicas de la Bohemita

Los reactivos empleados en la preparación de los catalizadores para hidrotratamiento se muestran en la tabla 3.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 3. Materias primas empleadas para la preparación de catalizadores.

Reactivo	Marca	Nombre
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ 	ALDRICH	Platino II acetil acetonato 97% PM = 393.29 g/mol
$\text{AlO}_3(\text{OH})$	SASOL	Bohemita Capatal B
NOH_3 	FERMONT	Ácido Nítrico 1:16
H_2	PRAXIS	Hidrógeno pureza 99.9%
H_2O	FERMONT	Agua Desionizada

Materiales utilizados

- Matracas Erlenmeyer de vidrio 125 ml
- Espátula de acero inoxidable
- Probeta graduada, división 1/10 de 50 ml
- Propipeta
- Pipeta de vidrio con división 1/10 de 10 ml
- Vasos de precipitado de vidrio 100 ml
- Matraz aforado de vidrio 30 ml
- Mufla programable
- Crisoles de porcelana
- Mortero de ágata
- Balanza analítica

Primeramente se prepararon distintos tipos de soportes de óxido de platino/γ-alúmina con distintos % en peso de platino hasta 7% en peso. Se pesa la cantidad de necesaria de Bohemita Capatal tipo B y de Platino II acetil acetonato (acacPt) de acuerdo al porcentaje requerido de platino, se prepara el ácido nítrico 1:16 molar (relación ácido:agua) agregándole agua desionizada; ya que se tiene listo, se incorpora poco a poco a la mezcla de bohemita y acacPt con la ayuda de un pistilo hasta obtener una mezcla homogénea en el mortero de ágata (Figura 5) con una consistencia de pasta (masa). Finalmente la pasta se guarda en el mismo mortero y se deja reposar por 48 horas para que seque a temperatura ambiente, después la pasta se secciona para obtener pellets de longitud y diámetro similar a los catalizadores comerciales, verificando que no se pulverice, ya que de ser así, el catalizador no podría ser

recuperado después del proceso de hidrodesoxigenación; terminando la molienda de manera adecuada se procede a calcinar el catalizador a 510°C. Estos catalizadores se preparan con lo muestra la Figura 7.



Figura 6. Mortero de ágata empleado para moler la pasta obtenida.

Para realizar la mezcla de la Bohemia Capatal y del acacPt, se emplea el método de impregnación a mojado incipiente que también es llamado impregnación capilar o impregnación en seco, es una técnica comúnmente utilizada para la síntesis de catalizadores heterogéneos. Típicamente el precursor de metal activo se disuelve en una solución acuosa u orgánica. Después la solución que contiene el metal se añade a un soporte de catalizador que contiene el volumen de poros mismos que el volumen de la solución que se ha añadido. La acción capilar extrae la solución en los poros. El catalizador debe ser secado y calcinado para eliminar los componentes volátiles dentro de la solución, depositando el metal en la superficie catalítica. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado, como lo muestra la figura 6.

Para secar y calcinar cada catalizador se utiliza la rampa de calentamiento que se muestra en la figura 8 usando aire. El propósito de calcinar los catalizadores es lograr la eliminación del agua de la bohemita capatal y obtener γ -alúmina, y por otro lado, eliminar el acetil acetato y el ácido nítrico para obtener al final óxidos de platino, por lo tanto al finalizar la calcinación se obtiene un catalizador de óxido de platino depositado sobre γ -alúmina.

La calcinación, así como la reducción, forma parte del proceso de activación del catalizador y en el presente trabajo se emplean ambos considerando las temperaturas a las que se trabajara durante el proceso de hidrodesoxigenación (500 °C – 600 ° C).

En los catalizadores activados por el método de reducción se convierten los óxidos de algún elemento, en el elemento en su forma simple, dejando libre el oxígeno y permitiendo que se obtenga el catalizador finalizado ya listo para ser empleado en el proceso de hidrotratamiento del biodiesel de primera generación. En el caso de este proyecto se

obtiene platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -alúmina) mediante el uso de un reactor en el cual se puede variar las temperaturas a las cuales se realiza la reducción.

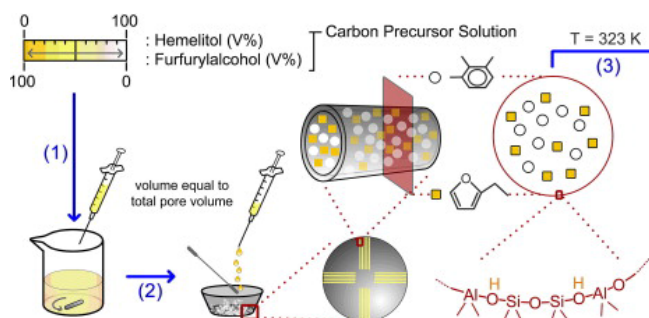


Figura 7. Ejemplo de preparación por método mojado incipiente.

La simbología empleada para los catalizadores es: (PtO/ γ -Al₂O₃) y a continuación se presenta cada de uno de los porcentajes de platino, el tiempo y la temperatura de calcinación, para de esta manera sentar un precedente que defina que todos los catalizadores fueron elaborados bajo las mismas condiciones, por lo tanto eso no debería de afectar el desempeño de los mismos en el proceso para el que fueron elaborados.

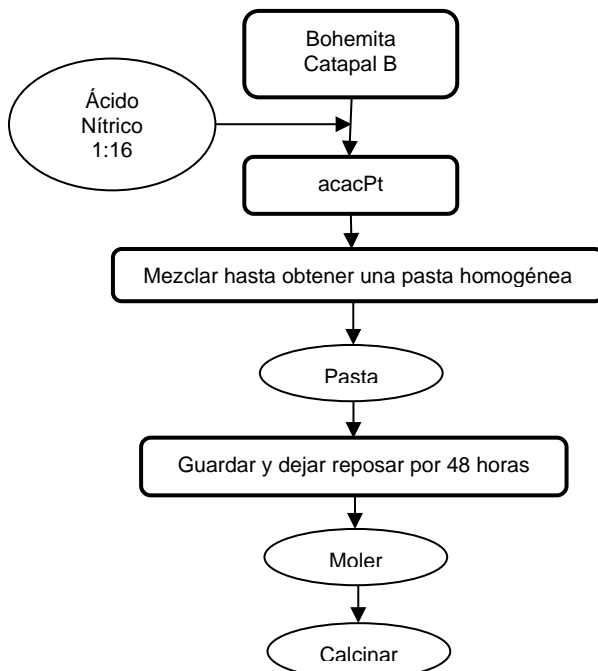


Figura 8. Secuencia para la síntesis de los catalizadores.

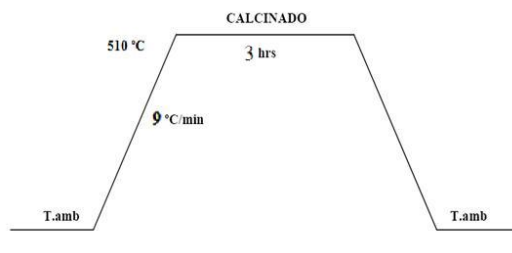


Figura 9. Curva de calentamiento para la preparación de catalizadores.

La Figura 8 muestra el proceso mediante el cual se calcinan los catalizadores para lograr la correcta transformación de la bohemita en gamma alúmina, proceso que se lleva a cabo en una mufla como la que se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Mufla programable "Thomas scientific".

Una vez anclada la especie metálica, en este caso el óxido de platino, es necesaria su activación para poder actuar como catalizador. Este proceso implica la reducción del oxígeno del óxido de platino (anclado al soporte) a su estado metálico mediante un control riguroso del tiempo, la temperatura y la presión de hidrógeno.

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso es un parámetro determinante en las propiedades finales del catalizador, ya que controla la formación y nucleación de cristales metálicos, y por tanto, el tamaño de las partículas de la fase activa. Por otro lado, también es importante la elección del flujo del gas reductor, hidrógeno, que llega a la superficie del precursor, ya que afecta la sinterización del metal.

La activación de los precursores se realizó mediante reducción in situ (en el laboratorio) en atmósfera de hidrógeno, previamente a la reacción catalítica, y en condiciones dinámicas, de modo que el gas arrastra el agua formada en el proceso, evitando así que se inhiba la reducción del catalizador, con lo que afectaría la dispersión del metal sobre el soporte.

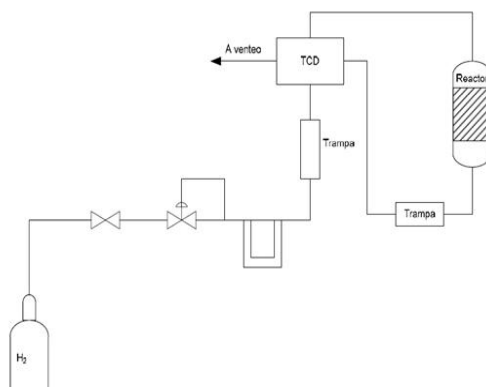


Figura 11. Diagrama que muestra el proceso de reducción en un reactor adiabático.

En la figura 11 se presenta el esquema básico de un sistema para realizar la reducción de los catalizadores, como se puede observar, este cuenta con válvulas de aguja, sin embargo, este tipo de sistema puede utilizar válvulas antiretorno (como las utilizadas en este proyecto) o de cualquier otro tipo dependiendo de las necesidades que se tengan, además se cuenta con el reactor (Figura 12) y con el tanque de hidrógeno (Figura 13).



Figura 12. Reactor adiabático utilizado para la reducción.



Figura 13. Tanques de hidrógeno y nitrógeno disponibles en el laboratorio.

Tabla 4. Diseño experimental para realizar la reducción de los catalizadores.

	Pt		
	3% peso	5% peso	7% peso
T_1	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2
T_2	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2
T_3	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2

La tabla 4 muestra cómo es que se llevarán a cabo las corridas para la reducción de los catalizadores, siendo T_n igual a la temperatura de reducción con hidrógeno, y R_n es la conversión de óxidos de platino a platino en su estado basal, y se obtendrá de un método de caracterización (difracción de rayos x o espectroscopia raman).

3. Resultados y discusión

Después de realizar el proceso previamente mencionado y obtener las mezclas secas a temperatura ambiente (Figura 13) se procedió a realizar el calcinado de cada uno de los catalizadores, obteniendo como resultado los siguientes:



Figura 14. Mezcla 3% en peso de platino secada a temperatura ambiente antes de calcinarla.

Primero se obtuvieron dos muestras para comprobar que el proceso fuera el adecuado y que los resultados obtenidos con dicho proceso fueran los deseados (Figura 14), así como para definir el grado de molienda que fuera apropiado para que el catalizador pueda ser recuperado después del proceso de hidrodesoxigenación.



Figura 15. Muestras obtenidas previamente a la elaboración de los catalizadores a utilizar.

Una vez estando bien seguros de que el proceso era el adecuado y que se obtenían los resultados esperados se procedió a elaborar los catalizadores (18 en total) partiendo de los porcentajes en peso que contienen de platino. Obteniendo así, óxidos de platino depositados sobre gamma alúmina, con un contenido en peso del 3% (Figura 15), 5% (Figura 16) y 7% (Figura 17) de platino.



Figura 16. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 3% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 17. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 5% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 18. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 7% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 19. Aspecto físico del óxido de platino depositado sobre gamma alúmina.

Finalmente para obtener el platino en su estado metálico se procede a realizar el proceso de reducción en el siguiente equipo que se muestra en la Figura 19.

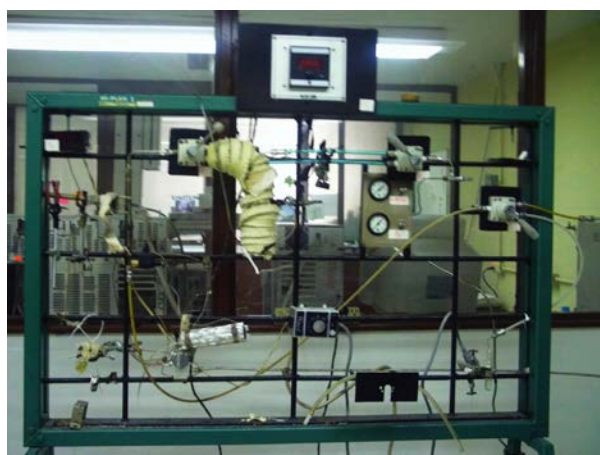


Figura 20. Equipo donde se realiza el proceso de reducción de los catalizadores.

En primer lugar se hace pasar un flujo de nitrógeno para limpiar el reactor y sacar cualquier parte de aire que este pudiera contener, ya que al hacer pasar el hidrógeno a través de este podría ocurrir una explosión en cuanto hiciera contacto con el aire.

Se trabajó a una temperatura de 400° C por 2 horas, obteniendo así, el catalizador final de Platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -Al₂O₃).

4. Conclusiones

Este tipo de proyecto de investigación proporciona grandes beneficios a la sociedad, en realidad no es de difícil aplicación y resulta de gran pertinencia en la actualidad, considerando las condiciones ambientales en las que se encuentra este planeta y el papel que juegan los combustibles fósiles hoy en día.

Se considera que la dificultad para el desarrollo y la implementación de este tipo de proyectos radica en el elevado costo de inversión que se tiene que realizar para poder llevar a cabo la investigación, por lo que se requiere de apoyos gubernamentales o institucionales para poder desarrollar nuevos proyectos. Otro factor no menos importante es la falta de personal capacitado e interesado en el desarrollo de nuevos proyectos.

El beneficio ambiental también está presente en este proyecto, ya que mediante la correcta aplicación de este se logrará reducir de manera considerable la contaminación que es provocada por el uso de combustibles fósiles, ya que si bien, la elaboración de los catalizadores es solo una parte del proceso de producción de Biodiesel, de estos depende que tan eficiente puede llegar a ser el proceso, e incluso determinar la calidad del Biocombustible que se vaya a obtener.

El gran reto en la actualidad recae en el hecho de poder desarrollar catalizadores de menor costo, con materiales accesibles y con menor impacto ambiental, sin sacrificar la actividad catalítica durante los procesos para la elaboración de Biodiesel. Del hecho de poder desarrollar nuevos y mejores catalizadores, depende que tan viable pueda resultar el uso generalizado del Biodiesel en sustitución de otro tipo de combustibles.

Con este proyecto se da una aportación al proceso del mejoramiento de los catalizadores, ya que utilizan materiales conocidos por sus propiedades altamente eficientes en los procesos de producción de Biodiesel, en este caso de segunda generación.

La literatura reporta que el uso de Zeolita combinada con la gamma alúmina y Platino depositado sobre estas es altamente benéfico, ya que se combinan las propiedades físicas y químicas de cada una de estas para tener como

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

resultado un catalizador mucho más eficiente, considerando que la Zeolita por su grado de acidez ayuda a tener un mayor número de octanaje en el combustible en comparación con la gamma alúmina, y esta es muy eficiente por su gran área superficial, en el caso del Platino este es ideal para procesos de hidrotratamiento.

5. Agradecimientos

Al M. C. Manuel Sánchez Cárdenas, por su amistad e incondicional apoyo, dedicación y atenciones recibidas durante la realización de este trabajo y mi permanencia en la Universidad.

Al Dr. Jorge Medina Valtierra, por su adicional apoyo y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] D. Dasa, T. Nejat Veziroglu. (2001). "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature", International Journal of Hydrogen Energy, Vol 26, pp.13-28.
- [2] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay, R.K. Malhotra, "Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia", Fuel 86 (2007) 1365–1371.
- [3] Donnis B, Egeberg RG, Blom P, Knudsen KG. "Hydro processing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes" Top Catal 2009;52:229–40.