

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

Sulfatación de Carbón Activado, Zeolita MCM-41 Y γ - Al_2O_3 para La Producción De Biodiesel

L. A. Sánchez-Olmos¹, P.L Cardona-Bernal¹, C. G. Casillas-Martínez¹, M. C. Gómez-Santana¹, J. Medina-Valtierra².
luis.sanchezo@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

²Instituto 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

En la presente investigación de ingeniería tiene como principal rama la optimización y producción de biodiesel de primera generación. Es importante destacar que la acidez o basicidad de un catalizador interviene de manera significativa al llevarse a cabo una reacción, notando que cuando el catalizador es mayormente ácido la eficiencia de reacción mejora considerablemente, debido a esto, en este proyecto se sintetizaron catalizadores sólidos y súper ácidos, con lo que se logró favorecer ampliamente las reacciones químicas. Los catalizadores fueron probados en un reactor de acero inoxidable autógeno. Se sintetizaron carbón activado, zeolita MCM-41 y gamma alúmina como soportes catalíticos para obtener así tres diferentes catalizadores sólidos súper ácidos al pasarlos por un proceso de sulfatación con H_2SO_4 al 98.3 %.

Posteriormente se determinaron las características que tienen los catalizadores solidos súper ácidos. Estos catalizadores fueron utilizados como aceleradores, logrando incrementar el rendimiento para la producción de biodiesel por transesterificación, y esterificación. Los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción son la base para determinar las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión en la obtención de biodiesel

1. Introducción

Debido al potencial agotamiento de los combustibles fósiles tradicionales y el notorio creciente costo del petróleo, han provocado preocupaciones medioambientales, que han inducido la búsqueda de combustibles alternativos renovables ha ganado mucha atención, y es aquí donde entra el biocombustible “biodiesel”, el cual puede obtenerse mediante el tratamiento químico de aceite vegetal y grasa animal.

Recientemente ha incrementado de manera importante el interés acerca de la elaboración de catalizadores para la producción de biodiesel, ya que es así como se logra acelerar la reacción química. Sin embargo, el biodiesel actualmente no se ha comercializado a nivel mundial. La principal razón de este detenimiento es el alto costo de las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel, que limita de manera importante su aplicación en general.

La mayoría de los catalizadores sólidos utilizados se componen de partículas de metales esparcidas en óxidos metálicos o de zeolitas. Las estructuras de estos catalizadores son complejas pues tiene las estructuras del metal en varios tamaños y de una manera amorfa es decir sin forma regular, por lo que se requiere de darle un tratamiento específico para obtener un catalizador simple y que esté acorde con la solución que los hará reaccionar. Así las reacciones resultantes tendrán un menor costo, serán más rápidas y hasta tendrán un número menor de subproductos secundarios.

Al aceite vegetal o grasa animal es necesario realizar un proceso químico para la obtención de biodiesel por transesterificación, en el cual el aceite se mezcla con alcohol para separar el biodiesel y el subproducto que es la glicerina. Es común utilizar catalizadores para acelerar la reacción química en el proceso de transesterificación. Hacer uso de estos catalizadores de manera sólida se ha tornado importante para su implementación en biocombustibles, ya que el uso de estos es imprescindible para hacer más eficiente la velocidad de reacción a la que se generará el biocombustible.

En el presente proyecto se hará un enfoque en la utilización de catalizadores como acelerador de reacción en la producción de biodiesel. También se tendrán en cuenta las características del catalizador, como lo es la estructura, contando que deben ser de porosas para que la reacción se lleve a cabo correctamente.

2. Sección Experimental

Deshidratación de aceite

- Se depositó el aceite vegetal usado (AVU) en un reactor Batch, el cual permaneció abierto a presión atmosférica.
- El reactor se colocó en la chaqueta de calentamiento con termo agitador a 130°C por 2.5 horas en agitación constante.

Filtrado de AVU

- El AVU a 80°C, se pasó por papel filtro de 10 micras en embudo de porcelana sobre en un matraz de 2Lt.
- Se conectó el matraz una bomba de vacío.

Obtención del carbón activado

- Se tomó la fibra de llanta y se coloca en el reactor de pirolisis.
- Se encendió el reactor para que llegue a una temperatura de 520°C.
- Se hace pasar un flujo de nitrógeno de 30 ml/min durante la reacción.
- La reacción se realizó durante dos horas.

Síntesis de Zeolita MCM-41

Se preparó mallas moleculares (zeolitas en este caso) a partir de hidrogel de iones aluminosilicato y un templatante orgánico (ordenador de la estructura), que son moléculas orgánicas de gran tamaño. Lo anterior se realizó usando el siguiente método:

Se preparó una solución acuosa con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (cristalizador) y una solución de iones de aluminato y silicato de sodio se mezcló físicamente ambas soluciones y se colocó en una autoclave dejando gelificar a 150 °C por 48 h. El pH fue medido y ajustado de 9.5-10 con una solución de ácido acético a 30%.

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

Extracción del templante a la zeolita MCM-41

Se preparó la solución 0.1 M Etanol/ NH_4NO_3 .

Conociendo la densidad del Nitrato de Amonio (1.7 gr/ml) y la relación 1:15 por cada gramo de zeolita con templante se requieren 15 ml de solución, se preparó 150 ml de la solución. Para determinar la cantidad de Nitrato de amonio necesaria en la mezcla se calculará la cantidad en gramos de 0.1M conociendo que 1 M de Nitrato equivale a 80.005 g/Mol se realizó la siguiente relación:

$$\frac{0.1 \text{ M } \text{NH}_4 \text{ NO}_3}{1 \text{ Mol } \text{NH}_4\text{NO}_3} \frac{80.052\text{g}}{1} = 8.05\text{gr de } \text{NH}_4 \text{ NO}_3$$

De esta manera se necesitó 150 mL de la solución conteniendo 1.2075 gr de Nitrato de amonio.

- Se colocó la zeolita y la solución de Etanol 0.1 Molar de Nitrato de amonio en el matraz globo, y este a su vez en el termoagitador a una temperatura de 74°C por 1 hora. Se puso el intercambiador de calor en una de las entradas del matraz de globo, a su vez por medio de un flujo de agua y unas mangueras colocadas en el intercambiador se dio lugar a la existencia de la circulación de agua dentro de este equipo con la finalidad que el templante este húmedo y sea más fácil quitarlo del catalizador.
- Se filtró la solución obtenida con ayuda de un matraz erlenmeyer y papel filtro además de agua destilada para evitar que la mezcla se adhiriera al papel filtro.
- La muestra filtrada que quedó, se colocó en un crisol. Posteriormente la muestra se secó en la mufla por 2 horas a una temperatura de 130 °C.
- En seguida la muestra se calcinó en la mufla a una temperatura de 650°C por 3 horas.

Obtención de gamma alúmina

Se transformaron 36 gr de Bohemita Catapal en γ -alúmina, por lo que se realizaron dos corridas de calcinación en una mufla de 18gr cada una. Dicho proceso se llevó a cabo en un tapadera de porcelana (donde se vertió la bohemita), esta se introdujo en el horno en el cual se inició el aumento de temperatura de 9°C cada minuto periódicamente (se estableció este valor puesto que la mufla no cuenta con aumento en decimales solo números enteros); el valor base fue de 20°C dado que lo menos que se puede programar en el equipo de calcinación.

Este aumento periódico se llevo a cabo por aproximadamente una hora, hasta que logramos llegar a una temperatura estable de 510°C, en el momento que se alcanzó este valor se comenzó con la calcinación por consiguiente también transcurrir el tiempo necesario para lograr el objetivo, este ultimo siendo de tres horas.

Después de la calcinación se obtuvo γ -alúmina, pero esta se retiró de la mufla al día siguiente que llevamos a cabo el proceso, debido a que, si es, en el momento después de completó el tiempo requerido (tres horas) esta pudo haber sufrido un choque térmico perdiendo las propiedades logradas con la curva de calentamiento.

Caracterización de soportes catalíticos sulfatados

Para lograr conocer las características que maneja el soporte catalítico de carbón activado así como el catalizador en sí, es necesario para determinar las características del material con el que se trabajará, entonces, la caracterización utilizada durante éste proyecto fue la espectroscopía IR, analizando de esta manera las moléculas del soporte catalítico y antes y después de la sulfatación, para verificar que la deposición de H_2SO_4 se realizó de manera correcta, las gráficas resultantes se explicarán más adelante.

Deposición de H_2SO_4 a los soportes catalíticos

- Se tomó 1g de cada soporte catalítico y 10 ml de H_2SO_4 concentrado (98.3%) de solución.
- Se colocó cada uno en un matraz de 100 ml controlado alrededor de 100 °C.
- Se mantuvieron a reflujo y se agitación durante 5 horas.
- Después del tratamiento, la suspensión se lavó con agua desionizada caliente a 80°C para eliminar cualquiera de las especies adsorbidas físicamente hasta que no se detecten iones de sulfato en la filtración de agua. Es decir hasta tener un pH neutro.
- Después de la filtración, la muestra se secó a 120 °C durante 8 horas para obtener el catalizador de carbón activado.

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

Obtención de biodiesel

Esta fase del proyecto se dividió en cinco pruebas, es decir, diversas pruebas para producir biodiesel con diferentes cantidades de reactivos y catalizador.

Prueba cero (sin catalizador)

Se mezcló 2.5 ml de aceite vegetal usado y 10 ml de metanol.

La mezcla se vertió en el reactor a 250°C a una presión de 112 atm

La reacción siguió en un lapso de 20 min.

Se enfrió el reactor con un choque térmico para parar la reacción.

La mezcla fue retirada del reactor y se depositó en un tubo de ensayo graduado.

Se esperó aproximadamente 24 hrs. para que se separaran las sustancias (glicerol, biodiesel y alcohol).

- Prueba con 0.1gr de soporte catalítico (C.A., zeolita MCM-41 y gamma alúmina), 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.05 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.07 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.1 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.4 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.

3. Resultados y discusión

Carbón obtenido después del proceso de pirolisis

Después de que la fibra de llanta pasó por el proceso de pirolisis, y el carbón resultante se sacó del reactor, se tiene que del 100% de llanta que se procesa en el reactor, el 60% es lo que se obtiene como carbón activado.

Fibra de llanta	Carbón activado
0.5g	0.3g
1g	0.6g
3g	1.8g
5g	3g

Ilustración 1 Estudio rendimiento pirolisis

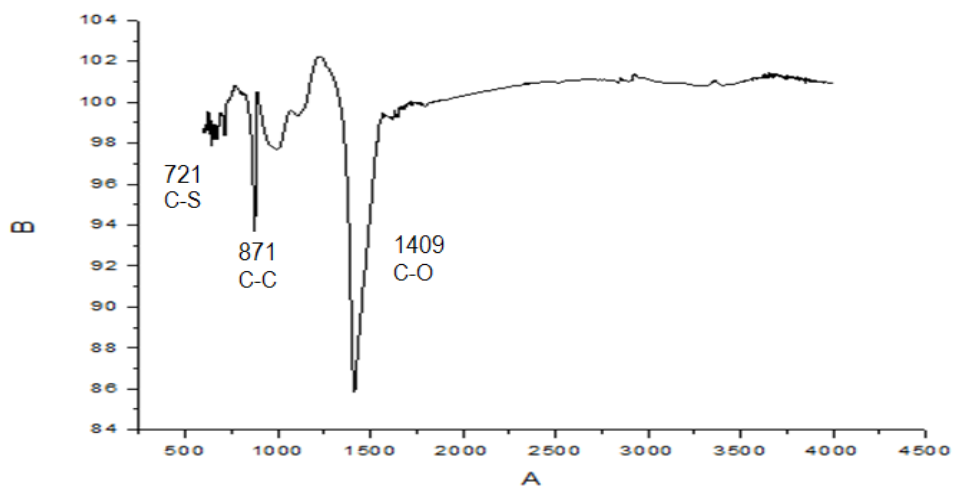


Ilustración 21 Espectroscopía IR de C.A.

Ilustración 2 Espectroscopía IR de C.A.

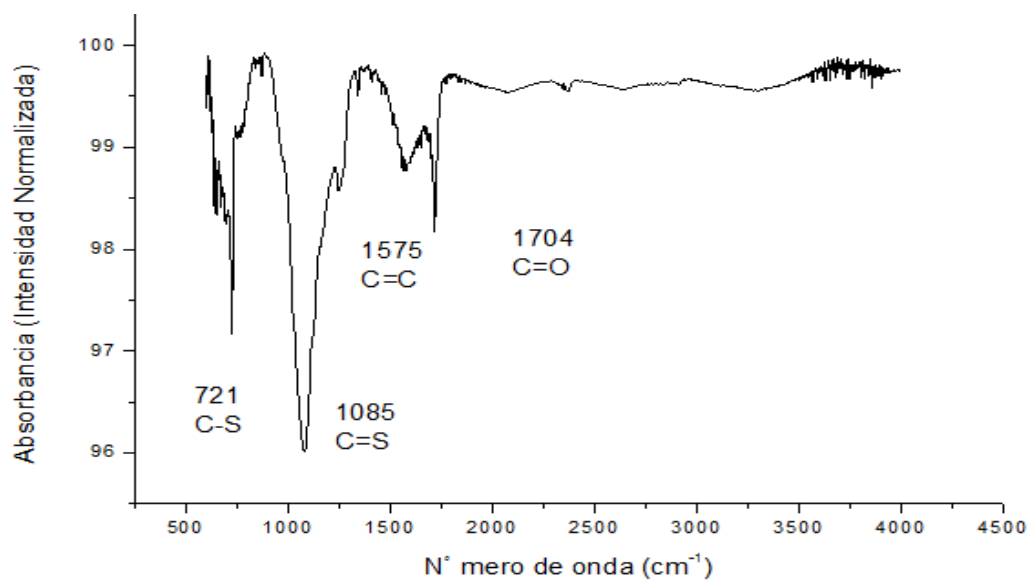


Ilustración 3 Espectroscopía IR de catalizador súper ácido

Rendimiento obtenido del soporte catalítico y H₂SO₄

Luego de realizar la deposición de H₂SO₄ en el soporte catalítico carbón activado, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 60%.

Soporte catalítico C.A.	Catalizador súper ácido
1g	0.61g

Ilustración 4 Rendimiento obtenido del catalizador CA

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

Luego de realizar la deposición de H_2SO_4 en el soporte catalítico zeolita MCM-41, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 18.5%.

Soporte catalítico Zeolita	Catalizador súper ácido
1g	0.185g

Ilustración 5 Rendimiento obtenido del catalizador MCM-41

Luego de realizar la deposición de H_2SO_4 en el soporte catalítico Gamma alúmina, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 45%.

Soporte catalítico gamma alúmina	Catalizador súper ácido
1g	0.45g

Ilustración 6 Rendimiento obtenido del catalizador Gamma alúmina

Eficiencias de reacción de producción de biodiesel

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón activado	2.5	1.83	0.67	73
0.05g de catalizador	2.5	2.17	0.32	87
0.07g de catalizador	2.5	2.22	0.28	89
0.1g de catalizador	2.5	2.3	0.2	92
0.4g de catalizador	2.5	2.3	0.2	92

Ilustración 7 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de C.A.

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

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón zeolita	2.5	1.855	0.645	74.2
0.05g de catalizador	2.5	2.05	0.45	82
0.07g de catalizador	2.5	2.1	0.4	84
0.1g de catalizador	2.5	2.2	0.3	88.1
0.4g de catalizador	2.5	2.2	0.3	88.1

Ilustración 8 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de Zeolita MCM-41.

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón zeolita	2.5	1.88	0.61	75.4
0.05g de catalizador	2.5	2.08	0.4	83.26
0.07g de catalizador	2.5	2.14	0.35	85.7
0.1g de catalizador	2.5	2.23	0.26	89.3
0.4g de catalizador	2.5	2.23	0.26	89.3

Ilustración 9 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de gamma alúmina.

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

4. Conclusiones

Se lograron obtener los catalizadores sólidos súper ácidos de carbón activado, zeolita MCM-41 y gamma alúmina.

La obtención de carbón activado mediante fibra de llanta se generó con un rendimiento importante, y esto ayuda principalmente a dar un uso extra a la llanta usada, siendo esto una aportación más del presente proyecto.

La caracterización de espectroscopía IR tanto en el soporte catalítico original, así como en el sulfonado de carbón activado, en donde se demostró que la sulfonación fue hecha correctamente, ya que el pico que nos importaba obtener C=S se registra en la gráfica y es muy notorio, con lo que se demostró que el catalizador es súper ácido.

El rendimiento que se tuvo después de la sulfatación es ampliamente importante, ya que al no perderse gran cantidad de catalizador se demuestra que el proceso fue hecho correctamente así como la estructura del carbón es muy buena para lograr no perder una suma importante del mismo.

Finalmente al obtener los datos del rendimiento que se obtuvieron con el catalizador, y haciendo las diversas pruebas mencionadas anteriormente, se demostró físicamente que el catalizador logra ser súper ácido, debido a la viscosidad que se logra obtener del biodiesel.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

- [1] "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst", Qing Shu, Jixian Gao, Zeeshan Nawaz, Yuhui Liao, Dezheng Wang, Jinfu Wang, año 2010.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990)
- [3] A.F. Cronsted; Akad.Handl.Stockholm, 17 (1756) 120
- [4] H. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi; Micropor. Mesopor. Mat., 66 (2003) 117
- [5] W.M. Meier; "Molecular Sieves. Proceedings of the 1st Internacional Conference on Zeolitas"; Ed. R.M.Barrer, Soc. Chem. Ind., London, (1968)

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

- [6] “Minerales calvo”. José Luis Calvo, consultado el 12 de febrero de 2012, desde:
- [7] G. Turnes, C. Otero; An. Quím., 96 (2000)
- [8] J.P. Olivier; J. Porous. Mat., 2 (1995)
- [9] J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin; J. Phys.Chem. Solids, 65 (2004)
- [10] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davies; Nature, 381 (1996)
- [11] Saad Ismail; Omar Mohamed; Synthesis of Organic Compounds over Selected Types of Catalysts; Faculty of Science and Nursing, Jerash Private University, Jordan; 2011
- [12] Sasol reaching new frontiers “Olefins & surfactants inorganic specialty Chemical”, 2007. consultado el 09 de enero de 2013
- [13] Desarrollo de soportes alúmina- γ /zeolita- β con estabilizadores térmicos de calcio y bario, Universidad del ISTMO 2010
- [14] Goro Yamaguchi & Wen Chau Chu; Delta and theta Al_2O_3 Under Hydrothermal Conditions; Department of industrial Chemistry the university of Tokyo, Hongo, Tokyo 1967;
- [15] Wefers Karl & Misra Chanakya; Oxides and Hydroxides of Aluminium; Alcoa Laboratories 1987;
- [16] “Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido y métodos de caracterización”, Miguel Ángel Gómez García, Watson L. Vargas, año 1998.
- [17] “Inorganic chemistry, sulfuric acid, analysis, control and optimization”, W. G. Davenport, M. J. King, Ed. ELSELVER, año 2011.