

Catalizadores de potasio soportados en γ -Al₂O₃ para la producción de biodiésel

Alejandro Torres Aldaco^{1,*}, Jessica Torres Cervantes¹, Raúl Lugo Leyte^{1,*} y Helen Lugo Méndez²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Cd de México, México
Tel 52 55 58044644 Fax 52 55 58044900

² Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa, Departamento de Proceso y Tecnología, Cd de México, México

*ata@xanum.uam.mx

Energías Renovables (Biocombustibles).

Resumen: La producción de biodiésel se realiza mediante catálisis homogénea que forma mezclas complejas de reacción y tiene costos elevados de operaciones. El objetivo de este trabajo es sintetizar catalizadores heterogéneos básicos, activos y selectivos para la reacción de transesterificación con aceites vegetales empleando γ -alúmina como soporte y potasio como especie activa. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja. Se hizo un barrido de la cantidad de catalizador empleado en la reacción en un rango de 1-10 % en peso obteniendo una conversión máxima de 85% a 55°C con 6.5 %p/p de catalizador con respecto a la carga de reactivos y con una relación molar metanol aceite de 6:1, alcanzando la conversión de equilibrio a las seis horas. Los catalizadores se probaron a 40, 45, 50 y 55°C en la reacción de transesterificación empleando aceite de girasol refinado y metanol anhidro como reactivos en una relación 6:1. El catalizador de 40% de K obtuvo la mejor conversión a 55°C con 85% y mostró una selectividad de 45%.

Palabras clave: Síntesis, Catalizadores Heterogéneos, Biodiésel, Transesterificación, Potasio

Potassium catalysts supported on γ -Al₂O₃ to produce biodiesel

Abstract: Biodiesel production is carried out through homogeneous catalysis that forms complex reaction mixtures and has high operating costs. The aim of this work is to synthesize basic, active and selective heterogeneous catalysts for the transesterification reaction with vegetable oils employing γ -alumina as support and potassium as active species. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The amount of catalyst used in the reaction was scanned in a range of 1-10% w, obtaining a maximum conversion of 85% at 55 °C with 6.5% w/w of catalyst with respect to the reagent load and with a methanol-oil molar ratio of 6: 1, reaching equilibrium conversion at six hours. The catalysts were tested at 40, 45, 50 and 55 °C in the transesterification reaction using refined sunflower oil and anhydrous methanol as reagents in a 6: 1 ratio. The 40% K catalyst obtained the best conversion at 55 °C with 85% and showed a selectivity of 45%.

Keywords: Synthesis, Heterogeneous Catalysts, Biodiesel, Transesterification, Potassium

Introducción

En la investigación de nuevas fuentes de energía destaca el biodiésel por ser un combustible biodegradable con composición química y propiedades termodinámicas similares al diésel de petróleo. Si bien, el biodiésel presenta un poder calorífico ligeramente menor al del diésel, éste tiene un alto número de cetano y un mayor punto de flasheo. (Van Gerpen et al., 2004). Por lo tanto, el biodiésel se define como una mezcla de ésteres alquílicos producido a través de la reacción de transesterificación que ocurre con un aceite vegetal o grasa animal y un alcohol de cadena corta para producir los esteres respectivos y como subproducto glicerol. (Bournay et al., 2005). El biodiésel puede ser utilizado puro o en mezclas con diésel y se puede aplicar directamente en los motores sin que sufran modificaciones.

Se deben considerar distintos factores de carácter técnico, económico, social y ambiental para definir un aceite idóneo en la producción de biodiésel. Actualmente se está produciendo biodiésel a partir de diversas materias primas como soya, girasol, palma y jatropha. (Agarwal et al., 2010) Sin embargo, estas materias primas son utilizadas industrialmente para la extracción y comercialización de aceites comestibles, representando una limitante para la producción de este combustible. (Mardhiah et al., 2017) Debido a estos inconvenientes, las investigaciones están siendo dirigidas hacia la búsqueda de materias primas alternativas que produzcan un combustible eficiente, sin afectar la alimentación y que sean económicamente viables. Una ventaja de la producción de biodiésel es que no requiere un aceite totalmente refinado evitando varios pasos de la refinación del aceite para fines comestibles como el blanqueado, disminuyendo así los costos de su producción.

Los catalizadores juegan un papel importante en la obtención de biodiésel. La selección del tipo de catalizador y la concentración adecuada del catalizador son cruciales para la optimización de las condiciones de reacción. Entre los procesos actuales para la producción de biodiésel, destaca el proceso con catálisis homogénea básica ya que presenta niveles altos de conversión de triglicéridos a ésteres metílicos con tiempos menores de reacción en comparación a procesos con catálisis ácida (Loteró et al., 2005).

Actualmente se están desarrollando procesos con catalizadores heterogéneos que permitan su reutilización y a su vez reduzcan los costos en la producción de biodiésel evitando etapas de neutralización y lavado, así como el agua residual contaminada asociada. A su vez, se reduce el número de componentes de la mezcla de reacción facilitando la separación de las fases y la recuperación del catalizador. Los catalizadores heterogéneos son menos corrosivos, más seguros, más baratos y más respetuosos con el medio ambiente y además, pueden diseñarse para proporcionar una mayor actividad. (Shaheen et al., 2020), (Dossin et al., 2006). Por otro lado, este tipo de catalizadores permiten mantener constante su concentración a diferencia de los catalizadores homogéneos, donde la concentración se reduce debido a reacciones colaterales de formación de jabones y otros productos secundarios. (Di Serio et al., 2008) Sin embargo, el rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenido puede ser menor y con un tiempo de reacción más largo. Este inconveniente puede compensarse con la posibilidad de reutilizar el catalizador heterogéneo.

Varios investigadores han trabajado mucho sobre la actividad del catalizador de base sólida para la producción de biodiésel. Por ejemplo, Xie et al. llevaron a cabo la transesterificación de aceite de soja sometiendo a reflujo metanol en presencia de yoduro de potasio soportado en alúmina y obtuvieron un rendimiento del 96%. (Xie et al., 2006) Del mismo modo, Jitputti et al. realizaron la reacción de transesterificación a diferentes condiciones de reacción para el aceite de palma en presencia de KOH/alúmina y KOH/NaY obteniendo un rendimiento del 91.07% con una relación molar de metanol a aceite de 15: 1. (Jitputti et al., 2006) Sin embargo, Agarwal et al. obtuvieron un rendimiento del 89.4% con KOH soportado sobre alúmina utilizando aceite de canola como materia prima. (Agarwal et al., 2012) Además, otros autores como Bournay et al. han estudiado una sílice porosa natural, la piedra pómez, como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de girasol y aceite de freír residual con metanol para la producción de biodiésel. (Bournay et al., (2005)

El objetivo de este trabajo es estudiar el potencial de los catalizadores de $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la síntesis de biodiésel mediante la metanólisis de aceites vegetales, buscando la concentración de K idónea y la menor temperatura de reacción para lograr la mayor conversión y selectividad a biodiésel en el menor tiempo de reacción.

Materiales y Métodos

La síntesis de catalizadores se realizó por el método de impregnación y el soporte empleado para la síntesis de los catalizadores fue γ -alúmina con un diámetro de partícula de 6.35 mm. Primeramente, la γ -alúmina se desgasificó por 12 horas, manteniendo un movimiento constante con el fin de lograr un desgasificado homogéneo, como se muestra en la Figura 1. Las disoluciones metálicas de K se hicieron a partir de KNO_3 grado reactivo. Las cantidades de K que se utilizaron fueron de 10, 20, 30 y 40%p/p respecto al peso del soporte. Las soluciones de KNO_3 se colocaron en la bureta del dispositivo de impregnación (ver Figura 1) mientras que el soporte se mantiene en agitación durante 48 horas para conseguir una impregnación homogénea. Luego, los catalizadores fueron introducidos en un horno para ser secados a 100°C durante 12 horas. Posteriormente, éstos se calcinaron a 500°C durante 5 horas, con un flujo continuo de aire.

Se determinaron las diferencias entre los catalizadores sintetizados por medio de las siguientes técnicas: difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo.

El arreglo experimental donde se probaron los catalizadores en la reacción de transesterificación consistió de un reactor tipo batch de un litro (Figura 2), conectado a un sistema de refrigeración en recirculación con agua de enfriamiento a 5°C . La temperatura se controló con un controlador PID y se midió con un termopar tipo K. Los catalizadores se colocaron en el reactor en presencia de metanol y se mantuvo una agitación continua a 650 RPM. Posteriormente se alimentó por goteo el aceite de girasol y se dejó la reacción por seis horas. Al finalizar, la mezcla de reacción se separó por decantación.

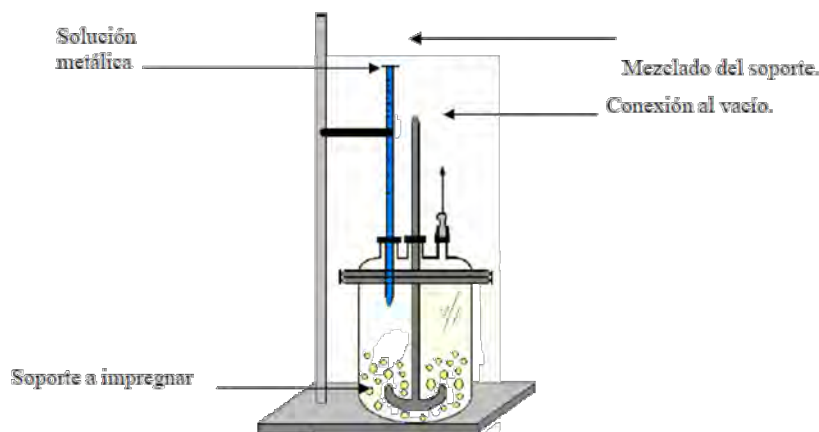


Figura 1. Dispositivo experimental de preparación de catalizadores por impregnación.

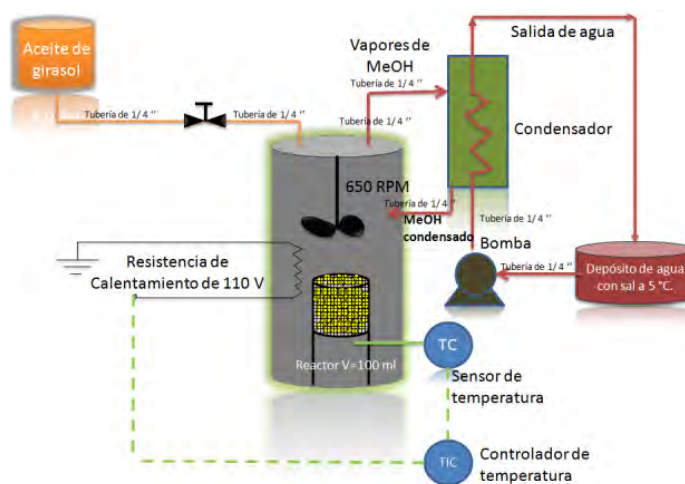


Figura 2. Arreglo experimental de reacción.

Caracterización

La caracterización de los productos se hizo por cromatografía de gases con detector selectivo de masas en un cromatógrafo Agilent 6850 con FID acoplado al detector selectivo de masas, equipado con una columna HP-5M capilar de 30 m. El análisis se realizó en el intervalo de 100 a 200 °C; usando una rampa de calentamiento de 15°C / min. El flujo de gas acarreador nitrógeno en la columna fue de 30 ml/min. Los cromatogramas se procesaron en el software del equipo MSDChemstation. La Tabla 1 muestra los tiempos de retención de los productos y reactivos que se obtuvieron para la reacción de transesterificación. La densidad, viscosidad, índice de acidez e índice de yodo también fueron estudiados en los productos de reacción con el fin de relacionar estas propiedades con su comportamiento en la reacción de transesterificación.

Tabla 1. Tiempos de retención de reactivos y productos.

Especie	Tiempo de Retención (min)
Glicerina	7.1
Acido linoléico	5.53
Acido oleico	6.91
Metanol	6
Metil éster	22

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos del método BET se presentan en la Tabla 2 y la distribución de tamaños de poros se muestra, en la Figura 3. La isoterma del soporte de óxido de aluminio corresponde al tipo IV lo que indica la presencia de mesoporosos de forma cilíndrica (Figura 4).

Tabla 2. Características del soporte

γ -alúmina	
Área superficial	260 m ² /g
Diámetro medio de poro	19 Å
Tipo de poro	Mesoporos
Geometría de poro	Cilíndrica

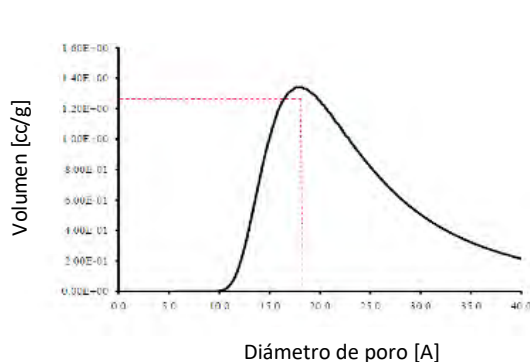


Figura 3. Distribución de tamaños de poros

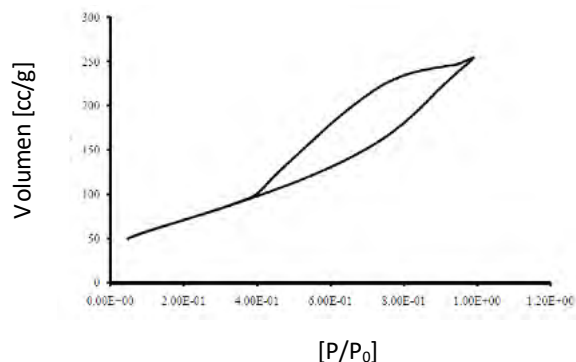


Figura 4. Isotherma de absorción

Por otro lado, en la Figura 5 se presenta el difractograma de los catalizadores de potasio soportados en γ -alúmina. Esta técnica permitió corroborar la presencia de los metales y las estructuras cristalinas formadas con la γ -alúmina. En la Figura 5 se muestra que la formación de estructuras cristalinas es proporcional con la concentración de potasio. Así mismo, la intensidad de los picos de las estructuras presentes va incrementando en forma proporcional al contenido del metal. Además, se observan los picos representativos de la γ -alúmina en las posiciones angulares: 32°, 35° y 68°. También se aprecian picos característicos de KNO_3 en las posiciones angulares: 25° y 30°, y picos relacionados a la fase K_2O en 39°. La alta actividad catalítica y basicidad se atribuye a la formación de esta fase K_2O ya que según da Silva et al. existe una estrecha relación entre estos y la fase K_2O . Es posible que los iones K^+ interactúen con los sitios vacíos de la γ -alúmina favoreciendo la dispersión y descomposición de KNO_3 formando sitios fuertes de K_2O de naturaleza básica. El aumento en el número de especies K_2O es consistente con el aumento en la actividad catalítica, se asume entonces que la estructura en la posición angular 39° puede ser la responsable de las diferencias en la actividad y selectividad del catalizador. (da Silva et al., 2015)

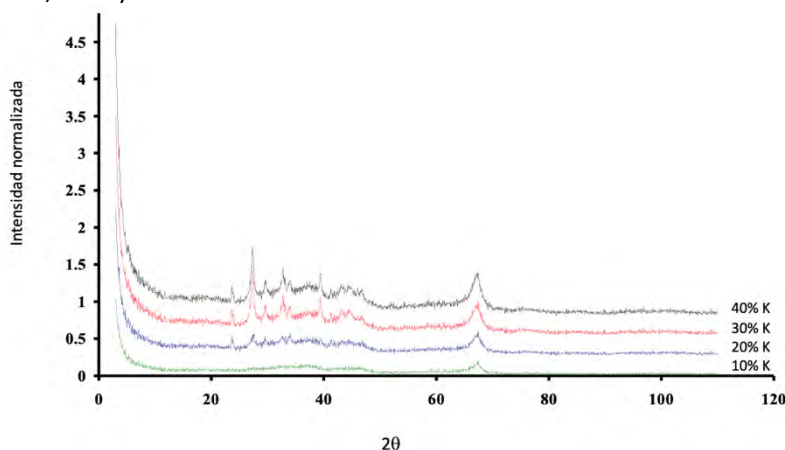


Figura 5. Difractogramas de los catalizadores con 10, 20, 30 y 40 % de potasio soportados en γ -alúmina.

Se hizo un barrido de la cantidad de catalizador empleado en la reacción en un rango de 1-10 % en peso obteniendo una conversión máxima de 85% a 55°C y una relación molar metanol aceite de 6:1. En la Figura 6, se muestra el efecto de la cantidad de catalizador en la conversión, es notable que en 6.5 % llega a un máximo y en cantidades superiores se observa un decaimiento en ésta. Este comportamiento se atribuye a que la reacción sigue una ruta de conversión de reacción alterna hacia la saponificación.

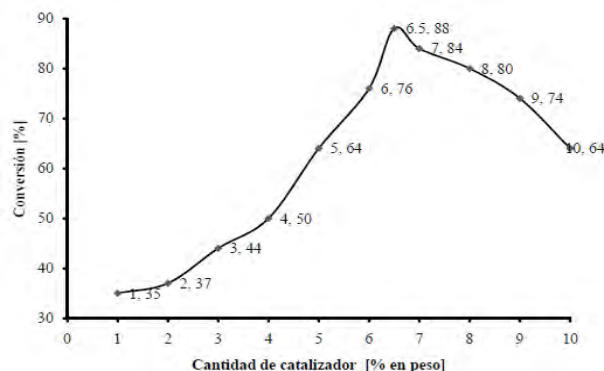


Figura 6 Influencia de la cantidad de catalizador con respecto a la conversión

El tiempo de reacción se estudió en un intervalo de 1 a 25 horas como se observa en la Figura 7. La cantidad de catalizador utilizado fue de 6.5 % en peso y la relación molar metanol-aceite fue de 6:1. Se encontró que en el tiempo de 6 horas de reacción se alcanza una conversión máxima de 87 %, alcanzando el equilibrio. También, se analizó el efecto de la relación molar metanol-aceite en el rango de 0 a 20, encontrando que la relación molar 15:1 presenta una conversión máxima de 80 % como se muestra en la Figura 8.

Los productos se caracterizaron por medio de la técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR). Los espectros IR del biodiésel, diésel Pemex y de las mezclas biodiésel-diésel Pemex B5, B10, B20 B30 y B40 se muestran en la Figura 9. Se encontraron las señales características del biodiésel y los grupos funcionales que se señalan en la tabla 3, tales como: las bandas anchas que se encuentran entre 2700-3000 cm^{-1} asociadas a la vibración de sp^3 C-H, la banda entre 1365-1470 cm^{-1} se asocian a las especies CH_2 y CH_3 , las bandas entre 1050 y 1350 cm^{-1} se atribuyen al enlace C-O, la banda intensa en 1700 cm^{-1} se manifiesta con los enlaces C=O y las bandas entre 710 y 730 cm^{-1} asociadas al enlace C-C. Por otro lado, las vibraciones de tensión C-O en 1050 cm^{-1} corresponden al grupo funcional alquil éster (metil éster $\text{CH}_3\text{-O-(CO)-}$). Los espectros son consistentes para el biodiésel y sus mezclas, así como para el diésel de Pemex mostrando las bandas características. La diferencia entre el diésel y las mezclas biodiésel-diésel son los grupos funcionales -C=O del grupo carbonilo con una banda intensa en 1700 cm^{-1} y las vibraciones de tensión de 1050 cm^{-1} . También se muestra que a mayor cantidad de biodiésel en la mezcla biodiésel-diésel se intensifican más los picos de -C=O, C-O y C-C. (Abdullah et al., 2017)

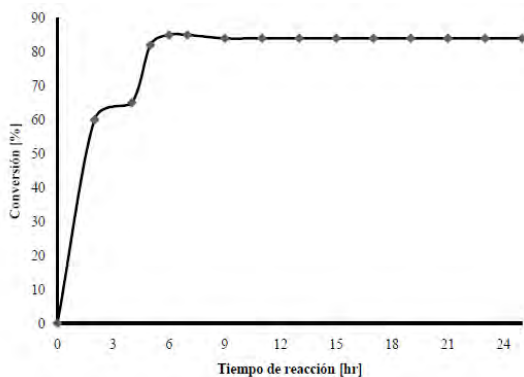


Figura 7. Influencia del tiempo de reacción en la conversión a metil éster.

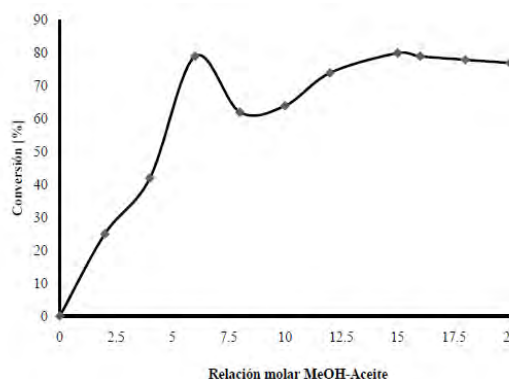


Figura 8. Influencia de la relación molar con la conversión a metil éster.

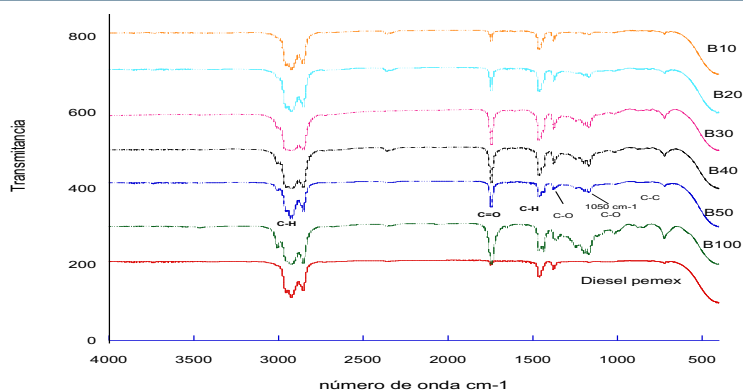


Figura 9. IR del metil éster obtenido en comparación con el diésel comercial y mezclas diésel biodiésel.

Tabla 3 Bandas características en el espectro de IR del biodiésel.

Número de onda. ν (cm^{-1})	Tipo de vibración	Grupo funcional
2700-3000	Tensión C-H	Metilo (-CH ₃)
1715-1750	Estiramiento C=O	Carbonilo (C=O)
1365-1470	Flexión C-H	-CH ₃ , -CH ₂
1050-1350	Vibraciones C-O	éster
1050	Estiramiento C-O	Metil éster (CH ₃ -(CO)-O)
710-730	Vibración C-C	Cadena de metilenos (-CH ₂) _n -

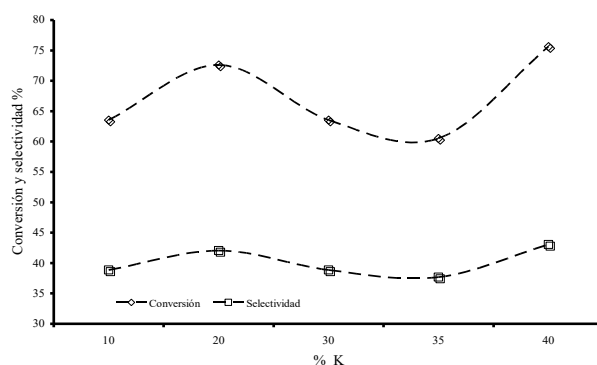


Figura 10. Conversión y Selectividad a biodiésel con catalizadores de diferentes concentraciones de K con relación molar 6:1 metanol-aceite a 40°C y tiempo de reacción de 6 horas.

La Figura 10 presenta el efecto de la cantidad de K sobre la conversión y la selectividad a 40°C. La conversión a biodiesel sigue una tendencia ascendente hasta llegar a un máximo con el catalizador de 20 % llegando a 72.6%. Sin embargo, al aumentar la concentración de K, la conversión disminuye hasta un mínimo de 60% con el catalizador de 35% K. Al incrementar la concentración de potasio a 40% se llega a una conversión máxima de 76.3 % a 40°C. La selectividad máxima alcanzada a 40°C fue de 45% para el catalizador de 40% y la selectividad mínima fue de 38% para el catalizador de 10%. La Figura 11 muestra la conversión y selectividad a 45°C. La conversión más alta fue 72 % alcanzada con el catalizador de 10 % de K, mientras que con el catalizador de 20% de K se alcanzó una conversión de 69%. Con el catalizador de 30% de K se llegó a una conversión de 57% y finalmente con el catalizador de 40% de K se logró una conversión de 54%. La selectividad máxima alcanzada a 45°C fue de 43 % para los catalizadores de 10 y 40% y el mínimo de 35% para el catalizador de 35% de K.

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos a 50°C observando una conversión máxima de 84.13 % alcanzada con el catalizador de 40% de K. El catalizador de 10% de K tuvo una conversión de 69% y al trabajar con el catalizador de 20% de K se obtuvo una conversión de 81.68%. El catalizador de 30% de K tuvo una conversión de 69.08 % y el catalizador

de 40 % de K llegó a una conversión de 84.13 %. La selectividad máxima alcanzada a 50°C fue 35% para los catalizadores de 10 y 40% y la mínima fue de 25% para el catalizador de 30%. La Figura 13 muestra los resultados obtenidos a 55°C, se muestra que la conversión con el catalizador de 10% de K llegó a 70%. El catalizador de 20% de K logró una conversión de 80%, con el catalizador de 30% de K la conversión alcanzada fue de 69% y al utilizar 40% de K en el catalizador se obtuvo una conversión del 84%. Para la temperatura de 55°C la selectividad máxima obtenida fue 45% para el catalizador de 40% de K y la selectividad mínima fue 40% para el catalizador de 10% de K.

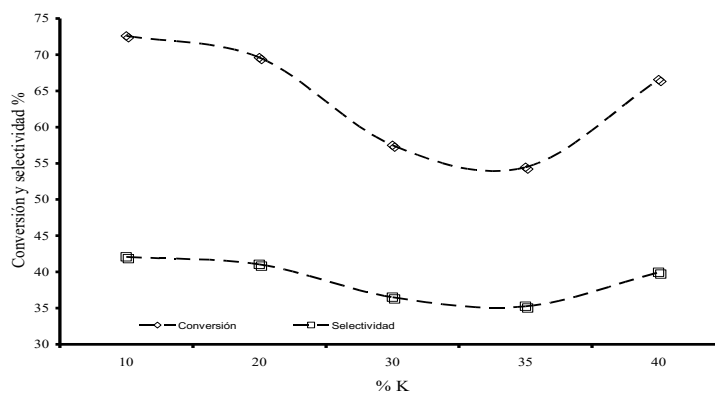


Figura 11. Conversión y Selectividad a biodiésel con catalizadores de diferentes concentraciones de K con relación molar 6:1 metanol-aceite a 45°C y tiempo de reacción de 6 horas.

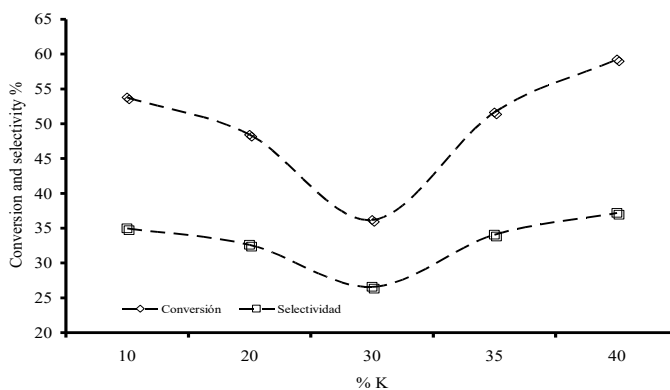


Figura 12. Conversión y Selectividad a biodiésel con catalizadores de diferentes concentraciones de K con relación molar 6:1 metanol-aceite a 50°C y tiempo de reacción de 6 horas.

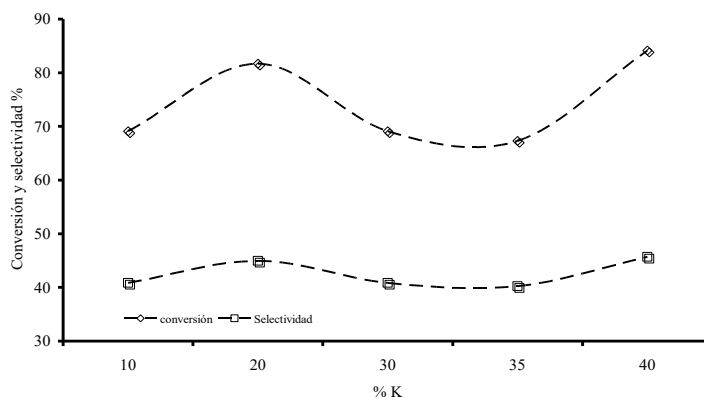


Figura 13. Conversión y Selectividad a biodiésel con catalizadores de diferentes concentraciones de K con relación molar 6:1 metanol-aceite a 55°C y tiempo de reacción de 6 horas.

Conclusiones

La γ -alúmina empleada como soporte de los catalizadores sintetizados presenta 260 m²/g de área superficial y diámetro medio de poro de 19 Å indicando mesoporos y de la isoterma se dedujo que son de forma cilíndrica.

La mejor conversión a biodiesel se obtuvo con 6.5% en peso de catalizador respecto al aceite. La mejor relación metanol aceite fue de 6:1. De esta forma, la conversión de equilibrio se alcanzó a las seis horas. Las pruebas de transesterificación mostraron que el catalizador de 40% de K presenta la mejor conversión a biodiesel con 85% a 55°C y una selectividad de 45%. Por otro lado, el catalizador de 20% de K presentó un comportamiento muy estable con conversiones de 70 a 80 % en el rango de temperaturas de 40 a 55°C. Este catalizador se consideró el mejor para la producción de biodiesel en comparación a todos los catalizadores probados debido a que requiere 50% menos potasio y la conversión alcanzada solo es 5% menor respecto al catalizador de 40% K.

La propuesta de catalizadores heterogéneos de K/ γ -alúmina representan una alternativa importante a desarrollarse para los procesos de producción de biodiésel a gran escala debido al menor impacto al medio ambiente y logrando conversiones ligeramente menores a las obtenidas por catálisis homogénea.

Bibliografía

- Abdullah, Sianipar, R. N. R., Ariyani, D., & Nata, I. F. (2017). Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. *Sustainable Environment Research*, 27(6), 291-295.
- Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., & Singh, K. (2012). Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 89-94.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., & Chodorge, J. A. (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis today*, 106(1-4), 190-192.
- da Silva, J. C. T., Gondim, A. D., Galvão, L. P. F. C., da Costa Evangelista, J. P., Araujo, A. S., & Fernandes, V. J. (2015). Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis (KNO₃/Al₂O₃) by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 715-720.
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., & Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels*, 22(1), 207-217.
- Dossin, T. F., Reyniers, M. F., Berger, R. J., & Marin, G. B. (2006). Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1-2), 136-148.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., & Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61-66.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., & Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(14), 5353-5363.
- Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 1225-1236.
- Shaheen, A., Sultana, S., Lu, H., Ahmad, M., Asma, M., & Mahmood, T. (2018). Assessing the potential of different nano-composite (MgO, Al₂O₃-CaO and TiO₂) for efficient conversion of Silybum eburneum seed oil to liquid biodiesel. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 511-521.
- Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., & Knothe, G. (2004). *Biodiesel Analytical Methods: August 2002--January 2004* (No. NREL/SR-510-36240). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).
- Xie, W., Peng, H., & Chen, L. (2006). Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300(1), 67-74.