

Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos ácido-alcálinos para la producción de biodiesel

Synthesis and characterization of acid-alkaline solid catalysts for biodiesel production

Presentación: 22/11/2019

Doctorando:

Ing. Edgar M. Sánchez Faba

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN FRC)
esanchez@frc.utn.edu.ar

Director/es:

Directora: Dra. Griselda A. Eimer

Co-directores: Dr. Gabriel O. Ferrero y Dra. Joana M. Dias

Resumen

Con el fin de producir biodiesel mediante catálisis heterogénea, se sintetizaron catalizadores sólidos de carácter básico y ácido, a base de sodio y cerio soportados sobre SBA-15. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X a bajo y alto ángulo, método BET, desorción a temperatura programada de dióxido de carbono y análisis FT-IR con desorción de piridina. Posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, en las siguientes condiciones: 10% p/p de catalizador (referida a la masa de aceite), relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C y 5 h. En dichas condiciones, tanto el soporte como el catalizador 20Ce/SBA-15 no fueron activos, mientras que se obtuvo casi un 98% p/p de biodiesel con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Finalmente, se estudió la reutilización de dicho catalizador, obteniendo una alta actividad (más de 90% p/p de biodiesel) en cuatro ciclos adicionales.

Palabras claves: Biodiesel, Materiales mesoporosos, Sodio, Cerio, Aceite de girasol, Transesterificación

Abstract

In order to produce biodiesel by heterogeneous catalysis, solid catalysts of basic and acidic character, based on sodium and cerium supported on SBA-15 were synthesized. The obtained solids were characterized by low and high angle X-ray diffraction, BET method, temperature programmed desorption of carbon dioxide and FT-IR analysis with pyridine desorption. Then, their catalytic activity was evaluated in the transesterification reaction of commercial sunflower oil with absolute methanol, under the following conditions: 10 wt% of catalyst (based on oil mass), 40: 1 methanol to oil molar ratio, 60 °C and 5 h. Under these conditions, both the support and the 20Ce/SBA-15 catalyst were not active, while almost 98 wt% of biodiesel was obtained with the 5Na/20Ce/SBA-15 catalyst. Finally, the reuse of this catalyst was studied, obtaining a high activity (more than 90 wt% of biodiesel) in four additional cycles.

Keywords: Biodiesel, Mesoporous materials, Sodium, Cerium, Sunflower oil, Transesterification

Introducción

Debido a las fluctuaciones del precio del petróleo, la mayor toma de conciencia acerca de las emisiones de gases de efecto invernadero y el cambio climático, la comunidad científica ha centrado su atención en la producción de biocombustibles, buscando satisfacer la creciente demanda mundial de energía (Meher et al., 2013).

En el caso específico del biodiesel (FAME, fatty acid methyl ester por sus siglas en inglés), al obtenerse a partir de materias primas renovables como los aceites vegetales y grasas animales, se disminuye la huella de carbono generada (Lee et al., 2016). Asimismo, y en comparación con el diésel de petróleo, el biodiesel no contiene azufre, su combustión produce menos monóxido de carbono y emite menos material particulado (Gebremariam y Marchetti, 2018).

El biodiesel se obtiene a partir de una reacción de transesterificación o alcoholisis. El objetivo de este proceso es reducir la viscosidad y la densidad del aceite de partida. De esta manera, se mejoran las propiedades del combustible al producir ésteres de alquilo cuando los triglicéridos reaccionan con un alcohol de cadena corta, como el metanol.

La producción de biodiesel a escala industrial se lleva a cabo mediante catálisis homogénea básica, utilizando hidróxidos o metóxidos de metales alcalinos y alcalinos térreos como catalizadores. Las ventajas de este proceso son la alta velocidad de reacción y el bajo costo del catalizador. No obstante, la necesidad de etapas posteriores de purificación del producto resultan un obstáculo: se precisa neutralizar y lavar el catalizador en solución empleando grandes cantidades de agua y energía para secar el biodiesel. Esto constituye una desventaja, no sólo desde el punto de vista económico sino también desde el ambiental (Sánchez Faba et al., 2018). Por tal motivo, las investigaciones actuales están enfocadas al desarrollo de catalizadores sólidos, los cuales tienen la ventaja de poder ser reutilizados; no generando agua de desecho y facilitando la separación biodiesel-glicerol (Albayati y Doyle, 2015).

Las especies catalíticamente activas pueden ser soportadas en sólidos porosos para aumentar su superficie expuesta y, de esta forma, incrementar su actividad. Sin embargo, el desafío a la hora de sintetizar un catalizador sólido es evitar el lixiviado de dichas especies. La pérdida de estos centros en los sucesivos ciclos de reutilización reduce la vida útil del material y la ventaja que representa el empleo de catálisis heterogénea.

En el presente trabajo se expone la síntesis de catalizadores sólidos a base de sodio (Na) y cerio (Ce) soportados sobre SBA-15. El soporte mesoporoso se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico (Zhao et al. 1998a y b) y se modificó por medio de impregnación húmeda. Se utilizaron soluciones de nitratos como fuentes de los metales, obteniéndose un catalizador con 20% p/p de cerio (20Ce/SBA-15) y uno con 5% adicional de sodio (5Na/20Ce/SBA-15). Estos materiales se calcinaron en mufla a 550 °C durante 5 h, con rampa de calentamiento de 8 °C/min, la cual resulta óptima para la obtención de las especies activas para la reacción (Sánchez Faba et al., 2018). Posteriormente, se hizo una caracterización fisicoquímica de los materiales mediante: difracción de rayos X (DRX, PANalytical X-Pert Pro X-ray) a bajo y alto ángulo para verificar el ordenamiento de poros y la presencia de especies de los metales incorporados, método BET (Micrometrics Pulse ChemiSorb 2700) para determinar la superficie específica, desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂, ChemiSorb 2720) para estudiar la basicidad, y análisis desorción de piridina seguida por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS10) para estudiar la acidez.

La actividad catalítica de los materiales se evaluó en la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto. Las reacciones se llevaron a cabo bajo agitación magnética vigorosa, en un reactor discontinuo del tipo matraz de tres bocas con fondo plano. La temperatura de reacción fue de 60 °C, la relación molar metanol/aceite fue de 40:1, y la carga de catalizador fue del 10% en base a la masa de aceite. El tiempo de reacción fue de 5 h. Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio bajo vacío. El líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para permitir la separación del biodiesel y del glicerol. Por su parte, el catalizador recuperado se lavó con 5 ml de acetona y se calcinó a 550 °C por 5 h con rampa de 8 °C/min previo a su reutilización en el siguiente ciclo.

Las muestras de reacción se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, siguiendo el método descrito por Mahamuni y Adewuyi (2009). Se utilizó un espectrómetro con accesorio horizontal Smart ARK ATR (reflectancia total atenuada). Las medidas se hicieron en el rango de 650 a 4000 cm⁻¹, a una resolución de 4 cm⁻¹ y 50 escaneos. Para la cuantificación de los productos se utilizó el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7, según las bandas: 1436 cm⁻¹ para los ésteres metílicos (flexión asimétrica de CH₃) y 1097 cm⁻¹ para los lípidos (estiramiento axial asimétrico del grupo O-CH₂-C en el glicerol de mono, di y triglicéridos).

Resultados

Caracterización de los materiales

Los patrones de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados (Figura 1-a) muestran los picos característicos de difracción de los planos (1 1 0) y (2 0 0), propios de un arreglo hexagonal de poros. El pico a 0.9°, correspondiente al plano (1 0 0) no pudo ser visualizado debido a que el equipo no mide por debajo de un valor de 2θ igual a 1,2°. La Figura 1-b exhibe los patrones de DRX a alto ángulo de los materiales. El patrón de la SBA-15 sólo presenta el pico correspondiente a la sílice amorfa (~22°). En tanto, las muestras con cerio muestran los picos característicos de una estructura cúbica del tipo fluorita (JCPDS no. 034-0394) del óxido de cerio, de acuerdo a lo descrito por Cho et al. (2013). Por otro lado, el patrón del material que contiene un 5% p/p de sodio no muestra la aparición de picos adicionales, evidenciando la buena dispersión de esta fase en el catalizador (Sánchez Faba et al., 2018). No obstante, la intensidad de los picos de cerio sí se ve disminuida, posiblemente por la presencia de los óxidos de sodio y una alteración en el ordenamiento estructural del material resultante.

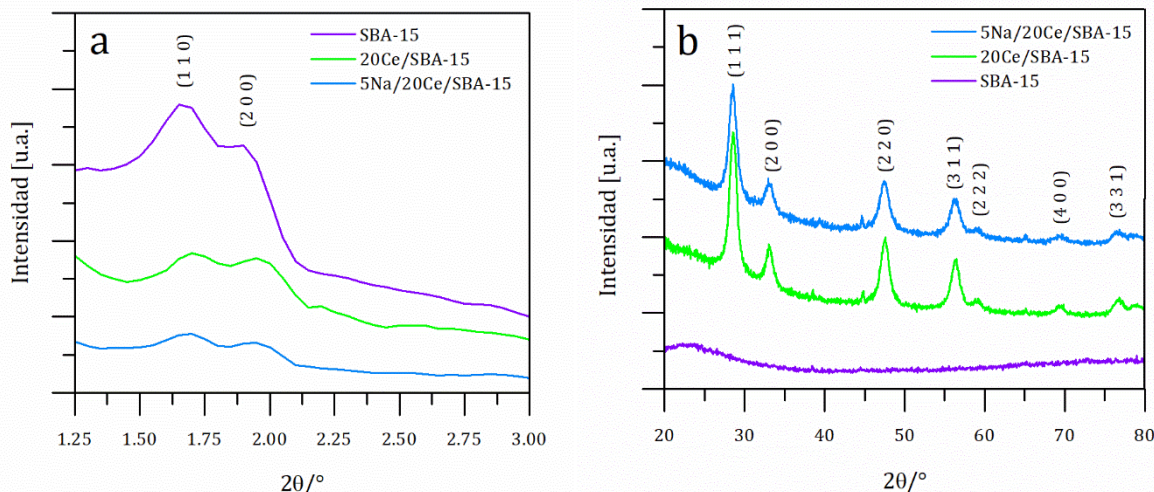


Figura 1. Patrones de DRX a bajo(a) y alto (b) ángulo de los materiales sintetizados.

El área específica de los sólidos determinada por el método BET se muestra en la Tabla 1. Como se puede observar, la incorporación de los metales en forma de óxidos hace disminuir el área específica de los materiales. Esto también se puede distinguir en la disminución de la intensidad de los picos del patrón DRX a bajo ángulo para los sólidos modificados con Ce y Na.

Tabla 1. Superficie específica de los materiales sintetizados determinada por el método BET.

Material	Superficie específica [m ² /g]
SBA-15	811
20Ce/SBA-15	439
5Na/20Ce/SBA-15	263

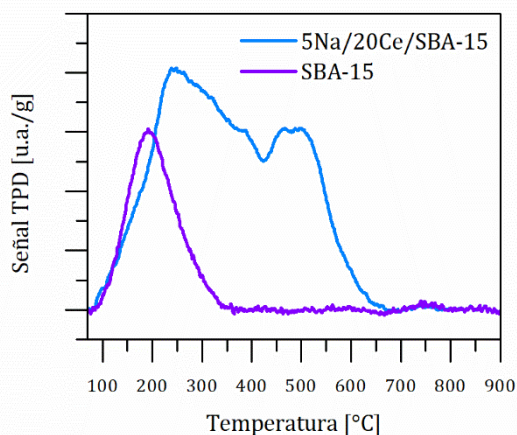


Figura 2. Perfil de desorción de CO₂ a temperatura programada de la SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15.

Los perfiles de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada del soporte y del catalizador modificado con sodio y cerio se muestran en la Figura 2. La banda de desorción en el rango aproximado de 70-250 °C se atribuye a sitios básicos débiles, dados por la adsorción de la molécula sonda sobre el soporte. La SBA-15 sólo exhibe un pico en esta región. En tanto, el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 muestra bandas adicionales. La banda entre 250-600 °C se debe a sitios de basicidad media, del tipo silicatos de sodio, y la banda a partir de 600 °C representa una fuerte interacción del CO₂ con óxidos de sodio, dando cuenta de una elevada fuerza básica [12]. De acuerdo a la integración de las áreas bajo la curva, este último material posee principalmente sitios de baja y media basicidad (24,3% y 74,1%, respectivamente), y solo un 1,6% de alta. En un trabajo previo se ha demostrado que los sitios de media y alta basicidad resultan activos para la reacción de transesterificación (Sánchez Faba et al., 2018).

Por su parte, los espectros FT-IR con desorción de piridina muestran que el catalizador impregnado sólo con cerio (Figura 3-a) exhibe picos correspondientes a sitios ácidos del tipo Lewis (1446 y 1596 cm⁻¹) y Brønsted (1648 cm⁻¹). Al incrementar la temperatura de desorción, las bandas correspondientes a Lewis disminuyen su intensidad mientras que la banda correspondiente a Brønsted se ve poco alterada, dando cuenta de la mayor fuerza ácida de dichos sitios. Ahora bien, el material modificado con sodio y cerio sólo exhibe bandas correspondientes a sitios de Lewis (Figura 3-b) de elevada fuerza ácida (Malhotra y Ali, 2018). Esto es confirmado por la persistencia de la banda a 1460 cm⁻¹ al evacuar la piridina a altas temperaturas y el corrimiento de dicho pico hacia menores números de onda (Parry, 1963).

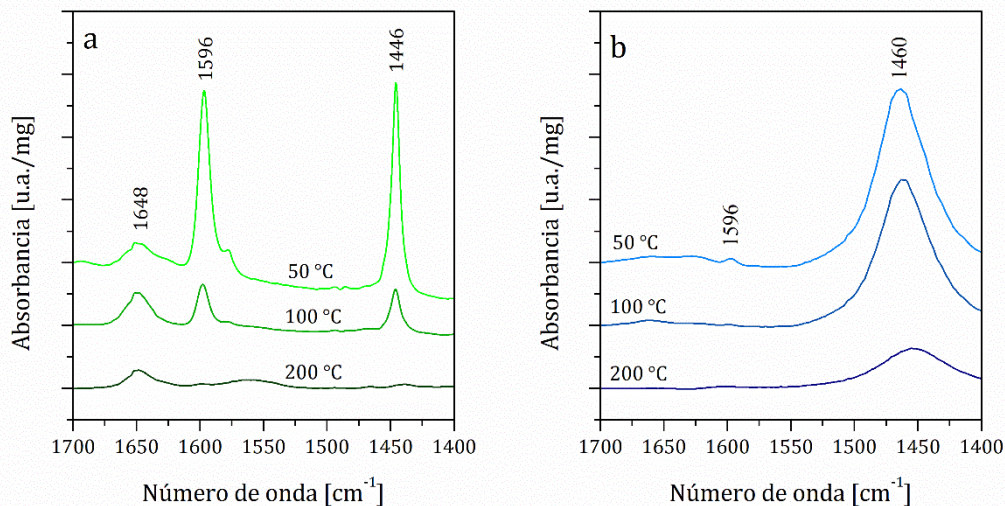


Figura 3. Espectros FT-IR con desorción de piridina de (a) 20Ce/SBA-15 y (b) 5Na/20Ce/SBA-15.

Producción de biodiesel

En lo que se refiere a la producción de biodiesel por el proceso homogéneo convencional, es necesario apuntar que los aceites empleados como materia prima deben cumplir algunos criterios de pureza a fin de que la reacción no derive en la formación de jabones por los altos contenidos de ácidos grasos libres (FFA, free fatty acids por sus siglas en inglés) y de humedad (Freedman et al., 1984; Santacesaria et al., 2012). Este punto crítico restringe el uso industrial de materias primas con un contenido de ácidos grasos libres superior al 1% p/p y una humedad superior al 0,06% p/p, para que el sistema sea comercialmente viable. Para verificar que el aceite de girasol comercial utilizado como materia prima en este estudio cumple con los requisitos de pureza mencionados, se le hizo una caracterización fisicoquímica. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Esto es importante también para un catalizador sólido ya que los ácidos grasos libres pueden producir jabones que tienden a solidificar en una masa semisólida y bloquea los sitios activos; en tanto, el agua puede formar una película sobre la superficie del material, impidiendo igualmente el acceso de los reactivos a los centros activos (Sánchez Faba et al., 2019).

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica del aceite de girasol comercial.

Aceite	Densidad [g/cm ³]	Viscosidad cinemática [mm ² /s]	Contenido de triglicéridos [% p/p]	Índice de acidez [mgKOH/g _{aceite}]	Contenido de ácidos grasos libres [% p/p]	Contenido de humedad [% p/p]
Girasol comercial	0,94	19,87	98,17	0,11	0,05	0,06

Tabla 3. Resultados de la transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol absoluto, empleando los distintos materiales sintetizados.

Material	% en masa de FAME
SBA-15	0
20Ce/SBA-15	0
5Na/20Ce/SBA-15	97,61

Condiciones de reacción: 8% en masa de catalizador, relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C y 5 h.

Luego, la Tabla 3 muestra los resultados de la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Como es evidente, el soporte SBA-15 por sí solo no es activo en la reacción de transesterificación a pesar de su gran superficie específica y del tiempo de reacción empleado. Esto concuerda con lo esperado ya que el material es catalíticamente neutro. Sin embargo, el catalizador modificado con cerio tampoco fue activo en las condiciones seleccionadas de reacción, y a pesar de contener sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted. Esto se atribuye a que la transesterificación catalizada por un ácido es mucho más lenta que la catalizada por sitios básicos. Asimismo, se requiere de temperaturas más elevadas (entre 80 y 120 °C) para que la reacción ocurra de acuerdo con la literatura (Suwannakarn et al., 2008). Por su parte, el catalizador modificado con sodio y cerio sí fue activo. Tras 5 h, se obtuvo un 97,61% p/p de FAME, resultado que supera lo exigido por los estándares internacionales (>96,5% p/p según la norma europea EN 14214).

La actividad de este catalizador se atribuye a la presencia del sodio en forma de silicatos y óxidos finamente dispersos en su superficie, como se comprobó por DRX y TPD-CO₂. Además, la disminución en el área específica del material parece no tener mayor influencia en su actividad. En tanto, el empleo de metanol en exceso sirvió para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado.

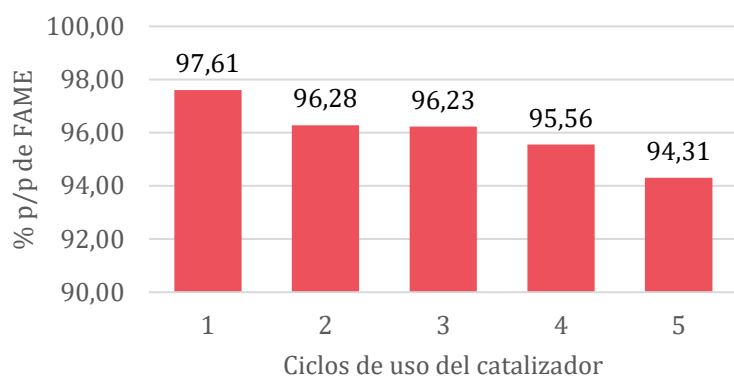


Figura 4. Porcentajes en masa de FAME obtenidos en los sucesivos ciclos de reacción con el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

demuestran que el rendimiento de los materiales bimetálicos es mayor que el de los modificados con un único metal dada su mayor estabilidad térmica y de actividad (Malhotra y Ali, 2018). No obstante, la leve baja en la actividad en cada reciclo se atribuye al lixiviado de algunas especies activas al medio de reacción, lo que provoca que no se supere el porcentaje de FAME requerido por norma.

Finalmente, para confirmar el carácter catalítico heterogéneo de la reacción, se hizo la prueba de *filtrado en caliente* descrita por Malhotra y Ali (2018). Pasada una hora, el catalizador sólido se retiró por filtración bajo presión reducida. A continuación, la mezcla líquida resultante se volvió a llevar a 60 °C con agitación por dos horas más. Como se puede ver en la Figura 5, luego de retirar el catalizador del medio de reacción, la producción de biodiesel cesó, manteniéndose relativamente constante el porcentaje en peso de FAME (~20% p/p).

Así, luego de analizar los resultados obtenidos en este estudio, se considera que la aplicación del catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 constituye una alternativa promisoriosa para el proceso de producción de biodiesel a mayor escala.

A continuación, se hizo el estudio de la reutilización de este material en las condiciones preestablecidas. Dicho estudio resulta de interés fundamental para la catálisis heterogénea, ya que su ventaja significativa comparada a la homogénea es la posibilidad de recuperar y reutilizar el sólido varias veces. Con este fin, el catalizador recuperado por filtración se lavó con acetona para remover cualquier impureza adsorbida, y se reactivó en mufla durante 5 h. En la Figura 4 se exponen los resultados luego de cuatro ciclos adicionales de reacción.

Como se aprecia, se obtuvo más de 90% p/p de FAME en cada uno de los reciclos. Varios estudios publicados sobre catalizadores sólidos

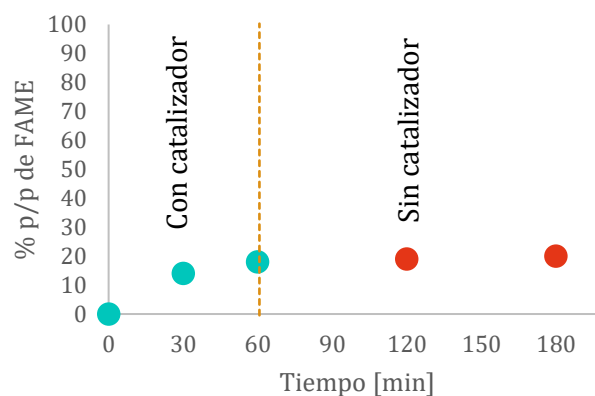


Figura 5. Prueba de *filtrado en caliente* para la transesterificación catalizada con 5Na/20Ce/SBA-15.

Referencias

- Albayati, T. y Doyle A. (2015). Encapsulated heterogeneous base catalysts onto SBA-15 nanoporous material as highly active catalysts in the transesterification of sunflower oil to biodiesel. *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1-10. doi: 10.1007/s11051-015-2924-6
- Cho, E.B., Yim, S., Kim, D. y Jaroniec, M. (2013). Surfactant-assisted synthesis of mesoporous silica/ceria-silica composites with high cerium content under basic conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12595-12605. doi: 10.1039/c3ta12482g
- Freedman, B., Pryde, E.H. y Mounts, T.L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61, 1638-1643. doi: 10.1007/BF02541649
- Gebremariam, S. y Marchetti, J. (2018). Economics of biodiesel production: Review. *Energy Conversion and Management*, 168, 74-84. doi: 10.1016/j.enconman.2018.05.002
- Lee, H., Juan, J., Yun Hin, T.Y. y Ong, H. (2016). Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production. *Energies*, 9, 611-623. doi: 10.3390/en9080611

- Mahamuni, N. y Adewuyi, Y. (2009). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil. *Energy & Fuels*, 23, 3773-3782. doi: 10.1021/ef900130m
- Malhotra, R. y Ali, A. (2018). Lithium-doped ceria supported SBA–15 as mesoporous solid reusable and heterogeneous catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of waste cottonseed oil. *Renewable Energy*, 119, 32-44. doi: 10.1016/j.renene.2017.12.001
- Meher, L.C., Churamani, C.P., Arif, Md., Ahmed, Z. y Naik, S.N. (2013). *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 397-407. doi: 10.1016/j.rser.2013.05.065
- Parry, E. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2, 371-379. doi: 10.1016/0021-9517(63)90102-7
- Sánchez Faba, E.M., Ferrero, G.O., Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2018). Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production. *Molecular Catalysis*, Article in press. doi: 10.1016/j.mcat.2018.08.013
- Sánchez Faba, E.M., Ferrero, G.O., Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2019). Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis. *Catalysts*, 9, 690-704. doi: 10.3390/catal9080690
- Santacesaria, E., Vicente, G.M., Di Serio, M. y Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, 195, 2-13. doi: 10.1016/j.cattod.2012.04.057
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J.G. y Lu, C. (2008). Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Journal of Catalysis*, 255, 279-286. doi: 10.1016/j.jcat.2008.02.014
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998a). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036. doi: 10.1021/ja974025i
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998b). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548-552. doi: 10.1126/science.279.5350.548