



Síntesis de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos derivados de estructuras del tipo hidrotalcitas Mg-Al

Germán P. Benedictto, UTN FRA, german.benedictto@gmail.com

Elena I. Basaldella, CINDECA, eib@quimica.unlp.edu.ar

Roberto M. Sotelo, UTN FRA, rsotelo@fra.utn.edu.ar

Resumen— Se evaluaron diferentes matrices porosas como catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Para ello se sintetizaron distintos compuestos basados en estructuras aluminio-magnesia (hidrotalcitas), empleando NaOH, KOH, Na₂CO₃ y K₂CO₃, y aplicando tratamientos a alta temperatura y distintas formas de rehidratación, que permitieron modificar los niveles de alcalinidad y contenido de agua. La eficacia de estos materiales se determinó midiendo el tiempo de conversión en biodiesel, así como el grado de complejidad del proceso de recuperación y reutilización de los catalizadores. Los sólidos preparados fueron caracterizados mediante DRX, superficie BET y microscopía SEM y EDAX. La conversión en biodiesel más elevada fue obtenida usando los óxidos de aluminio-magnesia de base hidrotalcita que fueron calcinados a 500°C y posteriormente rehidratados por inmersión en agua y posterior secado en condiciones controladas.

Palabras clave—*Hidrotalcitas; Biodiesel; Catalizadores heterogéneos*

1. Introducción

Actualmente, la mayor parte de la demanda de combustibles en el mundo es cubierta por combustibles fósiles. Estos combustibles no renovables se están agotando rápidamente, y además, causando serios problemas ambientales. Los biocombustibles aparecen como una solución actual para reducir el consumo de los combustibles tradicionales.

El biodiesel, derivado de aceites vegetales o grasas animales, es el biocombustible más usado. Además de renovable, es de muy baja toxicidad (el éster metílico) y biodegradable. Usualmente es producido por una reacción de transesterificación de los triglicéridos con metanol en presencia de un catalizador, para dar como productos una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina.

La síntesis de biodiesel requiere altas conversiones, procesos rápidos y obtener un producto de bajo contenido de impurezas. En la actualidad, los procesos industriales de producción de biodiesel emplean catalizadores homogéneos. Entre ellos, el de mayor difusión es el metóxido de sodio, que puede obtenerse a partir de sodio y metanol. En Argentina se instalaron plantas de producción continua, de gran capacidad, para este tipo de catalizadores. Estas plantas son de alto costo, con ellas se consiguió abastecer el mercado externo, y mantienen su predominancia en la producción nacional. [1]

El desarrollo de catalizadores heterogéneos para producir biodiesel ha sido más lento. Sin embargo, en las últimas décadas se han probado gran variedad de compuestos para ser utilizados como catalizadores heterogéneos que simplifican el proceso y permiten bajar costos.

El método presenta una serie de ventajas, se consiguen reacciones muy rápidas a temperaturas bajas y presión atmosférica. Además no se agrega ni se forma agua, de esta forma se evita la formación de jabones, no se forman emulsiones persistentes y la separación de fases resulta casi inmediata; el metanol se recicla por destilación simple, no es necesario secarlo; la glicerina también se obtiene anhidra, con pureza superior al 95%. No es necesario lavar con agua el biodiesel producido, se evita otra decantación larga, y se reduce aún más los efluentes líquidos, que aunque poco tóxicos, son los mayores contaminantes del procedimiento clásico. [1], [2], [3]

Si se aplica la catálisis heterogénea la misma producción puede hacerse en menor tiempo. Las plantas reducen su tamaño y resultan menos costosas. Se pueden construir plantas modulares, más versátiles, capaces de emplear aceites de diversos orígenes e instalarlas en la zona de producción de los mismos. Si se necesita aumentar la capacidad, dentro de ciertos límites, se añaden módulos.

El presente trabajo presenta un grupo de compuestos derivados de estructuras del tipo hidrotalcitas Mg-Al. Con estos materiales se busca mejorar el proceso de catálisis heterogénea, ya que son compuestos grandes y poco abrasivos que podrían reciclarse con mayor facilidad.

Distintos catalizadores heterogéneos basados en estructuras aluminio-magnesia (hidrotalcitas) fueron sintetizados variando metodologías de síntesis y/o modificaciones post-síntesis que permitieron ajustar el material a la necesidad del proceso. Estas mejoras se miden respecto a su comportamiento catalítico (valores de eficiencia superiores a los ya reportados en la literatura para grado de conversión en biodiesel, considerando temperatura y presión de trabajo), y a la complejidad del proceso de recuperación y reutilización. [4], [5], [6], [7]

En la literatura se encuentran catalizadores de este tipo, pero necesitan temperaturas superiores a 200° y tiempos de reacción excesivamente largos. [8]

Los materiales preparados fueron caracterizados estructuralmente y probados en la síntesis de biodiesel.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

Síntesis de biodiesel: aceite comestible de girasol (Cañuelas), metanol (Biopack, Art.6197P1).

Cromatografía de capa delgada: cromatofolios plásticos TLC (Merck, Art 1.05735.0001).Solventes de desarrollo, Sistema 1, Cloroformo (Anedra, Art. 654625), Sistema 2, n-heptano (Dorwil, 100.21), éter etílico (Dorwil, Art. D040-00-90), ácido acético (Cicarelli, Art. 1025110) relación 7:2:1 v. Revelador, vapores de yodo.

Catalizadores: nitrato de aluminio (Biopack Art. 9996.06), nitrato de magnesio (Biopack , Art. 9597.07), carbonato de sodio (Anedra, Art. 7165), carbonato de potasio (Cicarelli, Art.233), hidróxido de sodio (Anedra, Art. 6482), e hidróxido de potasio (Cicarelli, Art.1055).

2.2 Métodos de síntesis de catalizadores

En este trabajo se presenta la síntesis y evaluación catalítica de tres diferentes tipo de hidrotalcitas Mg-Al.

Como material de partida, se sintetizaron tres hidrotalcitas Mg-Al mediante el método conocido como coprecipitación [4], [5]. Para ello se preparó una solución acuosa de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0,35 M y nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.75 M.

Esta solución fue tratada separadamente con una de las tres soluciones alcalinas indicadas, dando origen a las hidrotalcitas correspondientes.

Na) Solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.6 M e hidróxido de sodio (NaOH) 2.34 M.

NaK) Solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.6 M e hidróxido de potasio (KOH) 2.34 M.

K) Solución de carbonato de potasio (K_2CO_3) 0.6 M e hidróxido de potasio (KOH) 2.34 M.

La solución de Al-Mg y una de las soluciones se cargaron en sendas ampollas de decantación de 125 ml y se introdujeron sus vástagos en la boca de un Erlenmeyer de 250 ml, de manera que los líquidos no se mezclaran durante la descarga. La descarga de ambas soluciones se realizó en forma simultánea, gota a gota, a velocidad constante y con agitación (agitador magnético) para mantener los componentes en suspensión. La mezcla de reactivos se completó en una hora.

Completada la carga se cerró herméticamente el Erlenmeyer, se calentó a 65 °C y se mantuvo en esas condiciones durante 24 hs. Transcurrido ese período, se lavó el precipitado con 250 ml de agua destilada, a través de papel plegado. El sólido obtenido se colocó en una caja de Petri y se secó a 120° hasta peso constante, se molió en mortero de porcelana y se almacenó en un frasco de vidrio (muestras HT_{Na} , HT_{NaK} y HT_{K}).

Una parte de cada una de las muestras se separó y calcinó en una mufla a 500°C durante 6 horas. Luego se almacenó de igual forma que las muestras anteriores (muestras HTC_{Na} , HTC_{NaK} y HTC_{K}).

Las muestras HTC_{Na} , HTC_{NaK} y HTC_{K} se rehidrataron mediante su inmersión en agua destilada en ebullición durante 20 minutos. Luego se evaporó el agua manteniendo el vaso sumergido en el baño de glicerina hasta desaparición de la mayor parte del agua observable. Finalmente, se mantuvo el sólido en estufa, bajo vacío y a 60°C, durante 10 horas. Las muestras se denominaron HTCR_{Na} , HTCR_{NaK} y HTCR_{K} .

2.4 Caracterización estructural

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X, utilizando un equipo Philips 3020. Se utilizó el método de muestras en polvo, $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, a una potencia de 20A y 40V, y una velocidad de barrido de 2°/min.

La superficie BET de todas las muestras fue medida utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno a 77K, utilizando un equipo Micromeritics 2020.

Las micrografías SEM de las hidrotalcitas sintetizadas se obtuvieron usando un microscopio de barrido electrónico Philips 505, que permite determinar el tamaño y la morfología de las partículas presentes. Se utilizó la técnica de muestras recubiertas con un film de Au. La composición química se obtuvo mediante microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDAX) utilizando una microsonda electrónica acoplada al microscopio de barrido electrónico.

2.5 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de los sólidos sintetizados fue realizada con ensayos de transesterificación de aceite vegetal y metanol en biodiesel. Para ello se utilizó la siguiente técnica:

Se cargó aceite de girasol (20 g) en un reactor de 50 ml. Sobre el aceite se agregó, bajo agitación, una suspensión del catalizador (0.6 g) en metanol (10 ml) y se cerró herméticamente el reactor. Se calentó a 70° en baño de agua, manteniendo agitación constante.

Se extrajeron muestras con jeringas a diferentes tiempos de reacción, y se analizaron por cromatografía en capa delgada, usando como referencia muestras de aceite de girasol y biodiesel del mismo origen. Este ensayo es suficiente para la determinación de tiempo de reacción para conversión total. Resultados y Discusión

La Figura 1 presenta los difractogramas correspondientes a las muestras HT_{Na} , HTC_{Na} y $HTCR_{Na}$. La muestra HT_{Na} exhibe picos característicos de los hidróxidos laminares en los ángulos $2\theta = 11.5^\circ$ y a 23.1° , que corresponden a los planos (003) y (006). Estos picos desaparecen en el difractograma de la muestra calcinada HTC_{Na} , donde pueden observarse los máximos correspondientes a óxidos mixtos de Mg(Al), presentes a $2\theta = 42.9^\circ$ y 62.5° . En el difractograma de la muestra rehidratada $HTCR_{Na}$, se observa una regeneración de la estructura original.

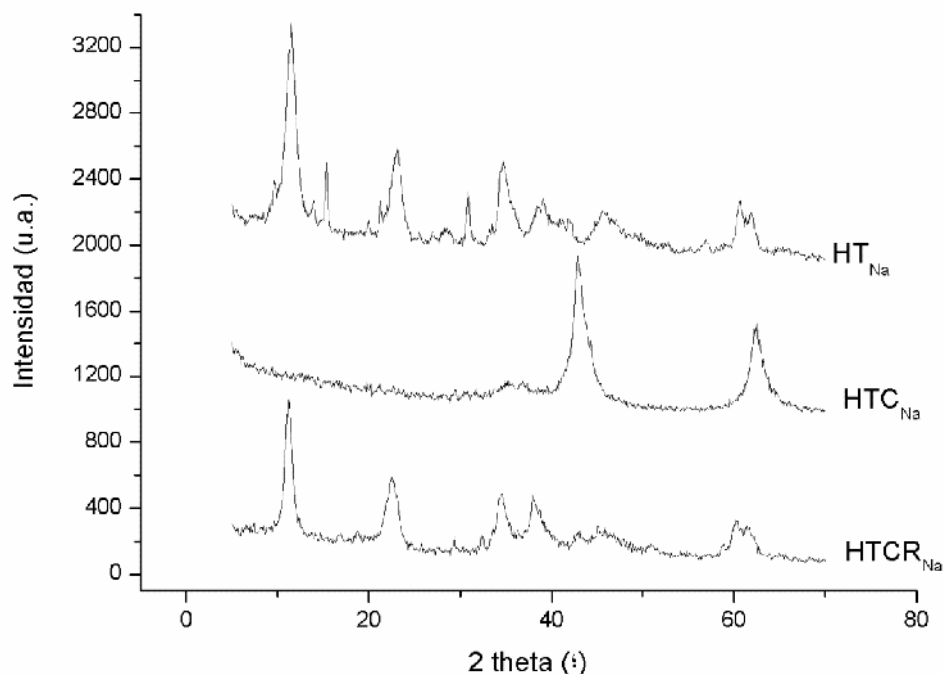


Figura 1: Difractograma de la hidrotalcita HT_{Na} , hidrotalcita calcinada (HTC_{Na}) e hidrotalcita rehidratada ($HTCR_{Na}$)

En la Figura 2 se observan los difractogramas de las muestras $HTCR_{Na}$, $HTCR_{NaK}$ y $HTCR_K$. La variación de la altura de los picos de difracción indica una cristalinidad en el orden $HTCR_{NaK} > HTCR_K > HTCR_{Na}$. La naturaleza de la fuente alcalina no parece haber alterado la estructura hidrotalcita obtenida, ya que todas ellas presentan sus picos característicos en los ángulos $2\theta = 11.5^\circ$ y a 23.1° , que corresponden respectivamente a los planos (003) y (006).

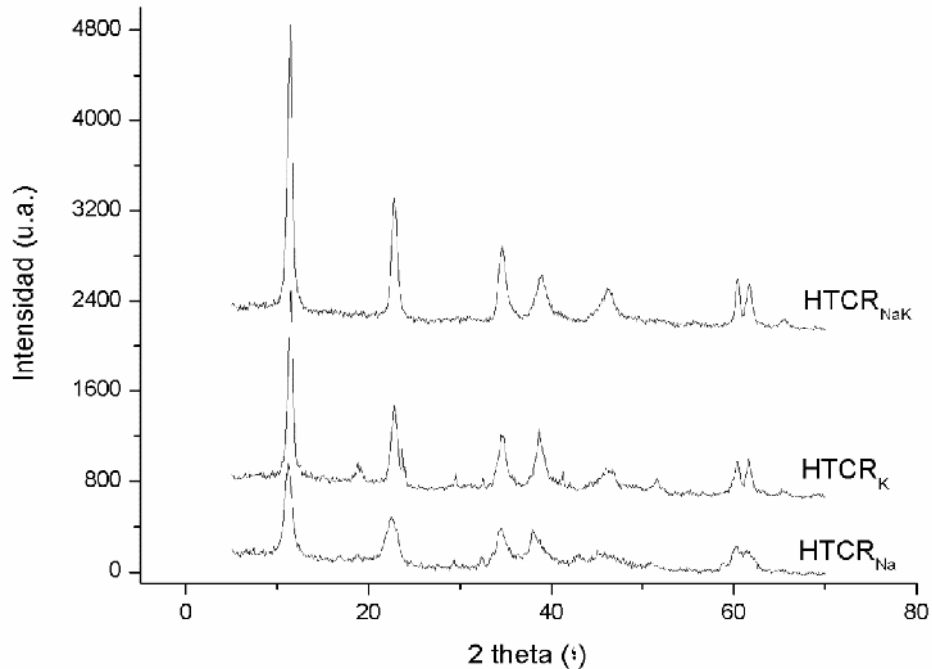
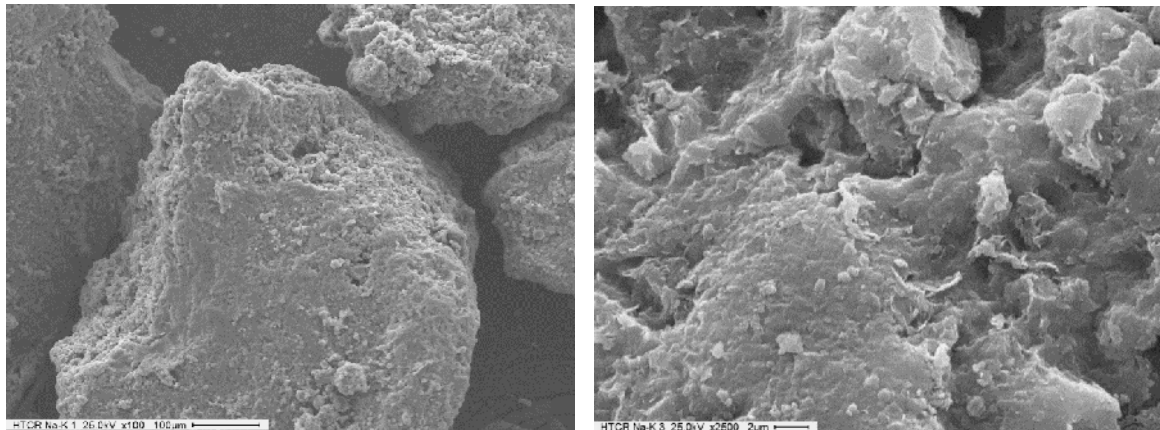
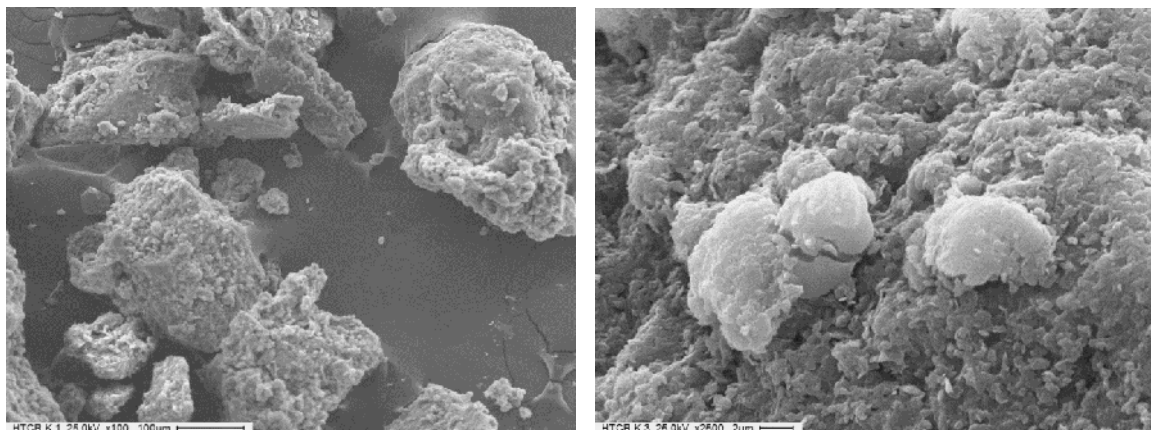


Figura 2: Difractograma de las hidrotalcitas calcinadas y rehidratadas $HTCR_{Na}$, $HTCR_K$ y $HTCR_{NaK}$

Las imágenes SEM de las Fig.3 y Fig.4, corresponden a los materiales tipo hidrotalcita $HTCR_{NaK}$, y las imágenes 5 y 6 a la muestra $HTCR_K$. En todas ellas se observan partículas con una distribución de tamaños irregular, comprendidos entre 2 y 30 μm .



Figuras 3 y 4: Imágenes SEM de la muestra $HTCR_{NaK}$



Figuras 5 y 6: Imágenes SEM de la muestra HTCR_K

En la Tabla 1 se detalla la composición química de cada una de las muestras obtenidas por EDAX.

Tabla1: Análisis químico obtenido por EDAX (%p/p) y superficie BET

Muestra	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Relación MgO/Al ₂ O ₃	Superficie BET (m ² /g)
HT _{Na}	0,92	0	61,81	37,3	1,66	28,27
HTC _{Na}	0,78	0	66,21	33,02	2,01	9,56
HTCR _{Na}	0,97	0	62,59	36,42	1,72	5,81
HTCR _{NaK}	0,24	1,72	58,43	39,61	1,48	
HTCR _K	1,79	14,77	52,62	30,82	1,71	

Tabla 2: Ensayos de síntesis de biodiesel

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (H)	CONVERSIÓN (%)
HT _{Na}	20	Sin conversión
HTC _{Na}	20	Sin conversión
HTCR _{Na}	8	>70
HTCR _{NaK}	3	>80
HTCR _K	3	>80

Los materiales sintetizados fueron probados como catalizadores para la síntesis de biodiesel, buscándose seleccionar aquellos que presenten buenas propiedades catalíticas en condiciones suaves de reacción (temperaturas no mayores de 70°C). Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2. El seguimiento de cada una de las reacciones fue realizado utilizando cromatografía en capa delgada. Los valores de conversión indicados en la Tabla 2 fueron obtenidos por cromatografía gaseosa.

3. Conclusiones y recomendaciones

Según los resultados de los ensayos de caracterización de los sólidos sintetizados, podemos confirmar que todos ellos presentan estructuras del tipo hidrotalcitas Mg-Al, independiente del medio de síntesis. Luego de los tratamientos térmicos usados, los sólidos pierden su estructura ordenada y presentan características de mezclas de óxidos de magnesio y aluminio. En concordancia con la bibliografía de referencia, todas las muestras regeneraron su estructura luego de ser sometidas a un proceso de rehidratación. Sin embargo, las muestras HTRC_K y HTRC_{Na}, muestran adicionalmente la presencia de trazas de impurezas que podrían estar asociadas a Al(OH)₃, (reflexión a $2\theta = 18.5^\circ$) lo que evidenciaría que una pequeña cantidad del aluminio estructural no se reincorpora en la rehidratación.

Estos tratamientos post-síntesis empleados modifican su comportamiento catalítico, dando resultados positivos al ser evaluados como catalizadores para la síntesis de biodiesel (Muestras HTRC_{Na}, HTRC_{NaK} y HTRC_K). Particularmente, las muestras sintetizadas en medio potásico mejoraron notoriamente los valores de conversión alcanzados, mostrando resultados prometedores que justifican continuar con estos estudios.

4. Referencias

- [1] Ullah F., Dong L. (2016). *Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production*. Journal of the Energy Institute, 89, 282-292.
- [2] Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, L.M. (2008). *Alkaline and Alkaline Earth metals Metal Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil*. Catalysis Today, 133-135, 305-313.
- [3] Borges, M.E., Díaz, L. (2012). *Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2839-2849.
- [4] Reyero, N., Valasco, I., Sanz, O., Montes, M., Arzamendi, G., Gandía, L.M. (2013). *Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel*. Catalysis Today, 2016, 211-219.
- [5] Gomes, J., Puna J., Gonçalves, L., Bordado, J. (2011). *Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Energy, 36, 6770-6778.
- [6] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). *Hydrotalcite-type anionic clays, preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 11, 173-301.
- [7] Xie, W., Peng, H., Chen, L. (2006). *Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246, 24-32.
- [8] Silva, C.C., Ribeiro, N., Souza, M., Aranda, D. (2010). *Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst*. Fuel Processing Technology, 91, 205-210.