

GENERACIÓN DE SITIOS ACTIVOS MEDIANTE CONTROL TÉRMICO, PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Edgar M. Sánchez Faba^{a*}, Eliana G. Vaschetto^a, Joana M. Dias^b, Gabriel O. Ferrero^a y Griselda A. Eimer^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

^b Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

*E-mail: edgar-sf_90@hotmail.com

Resumen

El material mesoporoso SBA-15 se modificó con sodio para conferirle propiedades básicas, utilizando el método de impregnación húmeda. El sólido se calcinó a 500°C empleando rampas de calentamiento de 2, 5, 8 y 15°C/min.

Los catalizadores se caracterizaron por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2), difracción de rayos X (XRD) a alto ángulo, microscopía de barrido electrónico (SEM) y de transmisión electrónica (TEM), espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y desorción a temperatura programada de CO₂ para estudiar su basicidad.

La actividad de catalizadores se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto para la producción de biodiesel. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo bajo agitación vigorosa, a 60°C y presión atmosférica, utilizando un exceso de metanol para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado. Los catalizadores mostraron una alta actividad, obteniendo rendimientos del 90%.

Se comprobó la influencia de la rampa de calcinación en la actividad catalítica: una rampa elevada favorece la dispersión de la fase activa y la formación de sitios básicos fuertes; mientras que una rampa baja promueve la formación de una fase cristalina de las especies de sodio, de menor fuerza básica.

Palabras clave: Na/SBA-15, rampa de calentamiento de calcinación, biodiesel, aceite de girasol.

Abstract

The mesoporous material SBA-15 was modified with sodium to confer it basic properties, using the wet impregnation method. The solid was calcined at 500°C using heating rates of 2, 5, 8 and 15°C/min.

The catalysts were characterized by X-ray scattering at low angle (SAXS2), X-ray diffraction (XRD) at high angle, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), infrared spectrophotometry with Fourier transform (FTIR), and CO₂ temperature programmed desorption to study its basicity.

The catalysts activity was evaluated in the transesterification reaction of sunflower oil with absolute methanol for the biodiesel production. The reactions were carried out in a batch reactor under vigorous stirring, at 60°C and atmospheric pressure, using an excess of methanol to displace the equilibrium towards the formation of the desired product. The catalysts showed a high activity, obtaining yields of 90%.

The influence of the calcination heating rate on the catalytic activity was checked: a high rate favors the dispersion of the active phase and the formation of strong basic sites; while a low rate promotes the formation of a crystalline phase of the sodium species, of lower basic strength.

Keywords: Na/SBA-15, calcination heating rate, biodiesel, sunflower oil.

1. Introducción

Una de las fuentes de energía mayormente utilizadas a nivel mundial, son los combustibles fósiles derivados del petróleo. Estos se consideran un recurso no renovable, presente en cantidades limitadas y responsables en gran medida del efecto invernadero. En consecuencia, hoy se busca reemplazar dichos combustibles con fuentes alternativas de energía.

El biodiesel resulta una excelente alternativa a la hora de reemplazar al diésel de petróleo convencional, ya que puede obtenerse a partir de materias primas renovables como aceites vegetales o grasas animales. Está compuesto por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Se produce por una reacción de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en aceites y grasas, reaccionan con un alcohol (generalmente metanol), obteniendo glicerol como subproducto.

En la actualidad se están buscando nuevas rutas para su obtención, tendiendo al uso de la catálisis heterogénea para maximizar los rendimientos y simplificar las tareas de purificación del producto final [1,2], en contraste con la catálisis homogénea convencional.

Los tamices moleculares del tipo SBA-15 pueden ser utilizados para la preparación de catalizadores sólidos debido a su gran superficie, volumen y distribución de tamaño de poro; lo que los hace ideales para la dispersión de metales como centros activos. Además posibilita discriminar moléculas de acuerdo a su tamaño y permitir la difusión de reactivos y productos [3-5].

En el presente trabajo se prepararon catalizadores sólidos a partir de sodio soportado en SBA-15, y calcinados a distintas velocidades de calentamiento. El sodio proporciona los sitios básicos necesarios para catalizar la reacción en cuestión. En un principio, los catalizadores fueron caracterizados para estudiar su estructura y sus propiedades fisicoquímicas.

Finalmente se evaluó su actividad en el proceso de obtención de biodiesel en batch, partiendo de aceite de girasol y metanol absoluto como materias primas.

2. Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Mediante una síntesis hidrotérmica convencional [4,6], se sintetizó el sólido mesoporoso SBA-15. La fuente de silicio fue tetraetil ortosilicato (TEOS). Se empleó una solución 2M de HCl para ajuste del pH, y el co-polímero triblock Pluronic 123 como surfactante. El material resultante se

filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 60°C toda la noche. El surfactante se eliminó por calcinación en mufla a 500°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

La funcionalización del soporte se realizó mediante impregnación húmeda. Para obtener un material de carácter básico, se incorporó sodio en una concentración del 10% p/p referida a la masa de catalizador calcinado. La SBA-15 se mezcló con una solución acuosa de carbonato de sodio, removiéndose luego el agua en un evaporador rotatorio, bajo vacío. El sólido se secó a 60°C y se calcinó a 500°C en mufla durante 8 horas, con rampas de calentamiento de 2, 5, 8 y 15°C/min. Los catalizadores resultantes se denominaron Na/SBA-15 (10) rX, donde X representa la rampa de calentamiento en la etapa de calcinación.

La matriz SBA-15 se caracterizó por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2) con un ángulo de 2θ entre 0,5° y 5°, microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión electrónica (TEM). Además se determinó su superficie específica.

Los catalizadores modificados con sodio se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a alto ángulo, en un intervalo de 2θ entre 20° y 80°; espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD CO₂) entre 70°C y 910°C para determinar la basicidad.

2.2. Reacción de Transesterificación

Las reacciones se llevaron a cabo en un a partir de una mezcla de aceite de girasol comestible y metanol absoluto, bajo agitación vigorosa, en un reactor discontinuo del tipo matraz de tres bocas con fondo plano. El mismo se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación.

La temperatura de reacción fue de 60°C, la relación molar metanol/aceite de 14:1, y la carga de catalizador del 2% en base a la masa de aceite empleada. El tiempo de reacción en todos los casos fue de 5 horas.

Finalizada la reacción, la mezcla se filtró para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio, y el líquido restante se dejó toda la noche en una ampolla de decantación para separar el glicerol.

2.3. Método de análisis

Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC), siguiendo el método propuesto por Carvalho et al [7]. Se utilizó un equipo Perkin Elmer Series 200,

provisto de un detector UV/visible, y una columna Vertex Plus (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) Eurospher II 100-5 C18P.

Las soluciones a inyectar se prepararon diluyendo 10 μ l de cada muestra en 4 ml de 2-propanol. Todos los solventes empleados fueron grado HPLC y se filtraron antes de ser usados en los análisis.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales sintetizados

La Figura 1 presenta el patrón de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS2) del soporte SBA-15. En él se distinguen los picos característicos, correspondientes a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) [4,6]. Esto evidencia una estructura sumamente ordenada con un arreglo hexagonal de poros, propia del material nanoestructurado sintetizado. La medida de superficie específica arrojó un resultado de 811 m²/g.

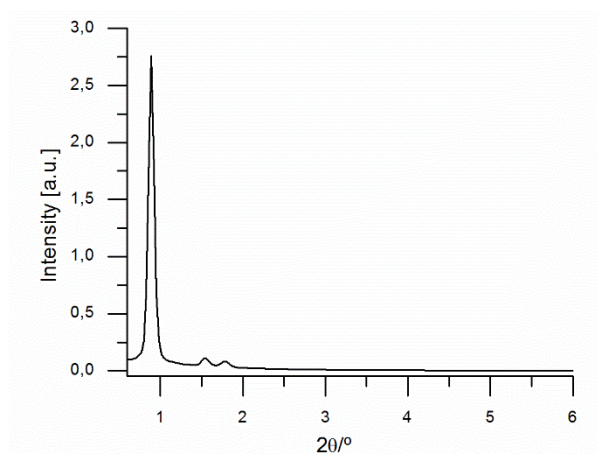


Figura 1. Patrón de SAXS2 de la matriz mesoporosa SBA-15.

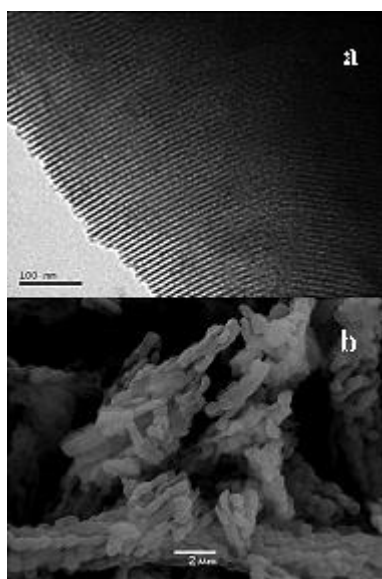


Figura 2. (a) TEM y (b) SEM del soporte mesoporoso SBA-15.

La imagen TEM (Figura 2-a) muestra el ordenamiento típico de los canales de la SBA-15. El tamaño de poro estimado por esta técnica fue de 7,1 nm. En tanto, la imagen SEM (Figura 2-b) confirma la presencia de agregados de partículas característicos.

Los perfiles de XRD de alto ángulo de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 3. La presencia de picos más allá del típico correspondiente a la sílice amorfa (~ 22°) [8], se atribuye a especies de sodio en el material, del tipo óxidos y silicatos [9].

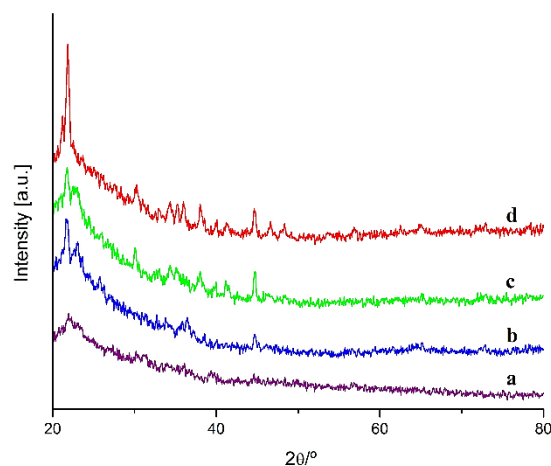


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de la Na/SBA-15 (10): (a) r15, (b) r8, (c) r5, (d) r2.

Comparando los difractogramas para las distintas rampas de calcinación, se puede observar que el patrón para la rampa más baja (2°C/min) muestra picos más definidos, característicos de fases cristalinas. La intensidad de estos picos va en decrecimiento a medida que la rampa de calentamiento aumenta. Como resultado de esto, la rampa de calentamiento impacta en la cristalinidad de las especies de sodio formadas en la superficie de soporte. La presencia de estas fases cristalinas, debido a los óxidos y silicatos agregados, indicaría una interacción débil de ellas con la sílice mesoporosa [10]. Por otro lado, la ausencia de las fases cristalinas en los patrones de XRD donde la velocidad de calentamiento fue mayor, evidenciaría una mejor dispersión de las especies de sodio en la SBA-15, y una fuerte interacción de estas con el soporte [10].

Los espectros FT-IR de los sólidos sintetizados se muestran en la Figura 4. A 3750 cm⁻¹ debería aparecer una banda que se atribuye a las vibraciones de estiramiento o stretching de los grupos silanoles, debido a la presencia de grupos OH en la superficie. Como lo mencionan Sun et al. [10], esta banda puede ser invisible debido a la

influencia del agua adsorbida que exhibe una banda a 3440 cm^{-1} junto con otra banda a 1630 cm^{-1} . Sin embargo, una banda a 960 cm^{-1} puede atribuirse a la flexión o bending de Si-OH, que aparece menos definida con la carga de Na, posiblemente debido a la interacción del metal con la superficie de soporte. A 1457 cm^{-1} aparece una banda atribuida a la vibración de estiramiento simétrico CO_3^{2-} [11]. La intensidad de dicha banda indica que la fuerza básica aumenta con la carga de Na. La zona en el rango de $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se asigna a vibración de enlace Si-O. También hay bandas de Si-O-Si alrededor de 800 y 460 cm^{-1} , la primera corresponde al estiramiento simétrico y la segunda a la flexión [12].

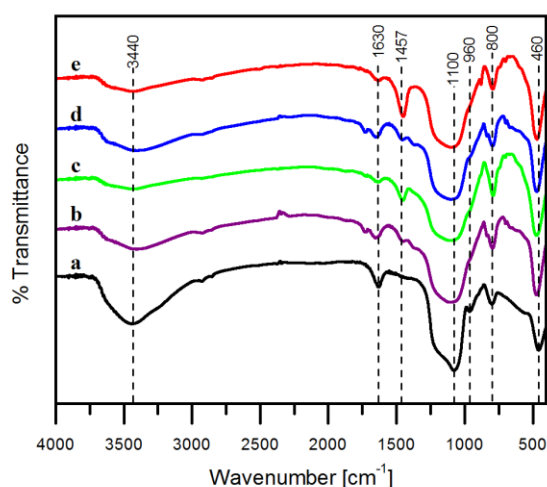


Figura 4. Espectros FTIR de: (a) SBA-15; (b) Na/SBA-15 (10) r15, (c) r8, (d) r5, (e) r2.

Los patrones de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD CO_2) de los catalizadores se presentan a continuación, en la Figura 5. En el gráfico, se pueden distinguir tres áreas. La banda de baja fuerza básica se extiende hasta aproximadamente los 250°C (color azul), e indica una basicidad débil, posiblemente debido a la interacción del CO_2 con la sílice del soporte mesoporoso [13]. La presencia de sitios de fuerza básica moderada se halla entre los 250°C y 600°C (color verde) y está asociada a especies de silicato de sodio. La última banda aparece a partir de los 600°C en adelante (color rojo), y corresponde a sitios básicos fuertes, como especies aisladas de óxidos de sodio, consideradas súper-básicas [10].

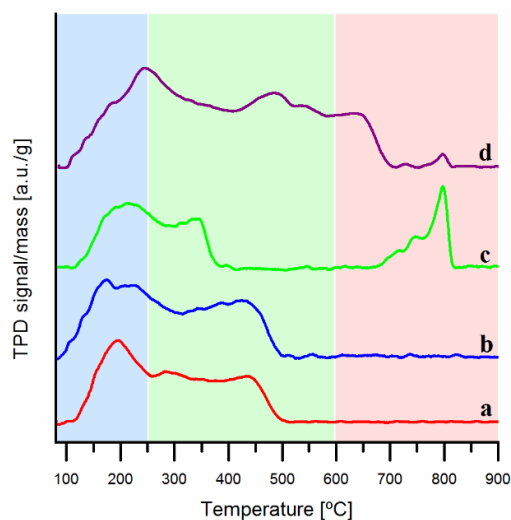


Figura 5. Patrones de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono de la Na/SBA-15 (10): (a) r2, (b) r5, (c) r8, (d) r15.

Estudiando la influencia de la rampa de calentamiento en la calcinación, en la Figura 5 se puede ver que una mayor velocidad de calentamiento favorece la formación de especies fuertemente básicas en el material. Esto da como resultado la aparición de la banda de desorción a $\sim 790^\circ\text{C}$ para los catalizadores calcinados a 10 y $15^\circ\text{C}/\text{min}$. La diferencia evidente entre estos dos patrones es la mayor presencia de picos de desorción de basicidad baja y media para la rampa de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, además de una reducción en la cantidad de sitios fuertes. Este hecho indica que la rampa de calentamiento más alta no es favorable para la formación de estos óxidos súper-básicos, e incluso podría conducir a un deterioro en la estructura ordenada del material. A su vez, y comparando con los difractogramas de rayos X a alto ángulo, las rampas más bajas muestran sitios más débiles, lo cual se corresponde con la presencia de las fases cristalinas.

3.2. Actividad catalítica

La actividad del catalizador sintetizado se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto.

La Figura 6 y la Tabla 1 muestran los resultados obtenidos en 5 horas, para las diferentes rampas de calentamiento en la calcinación.

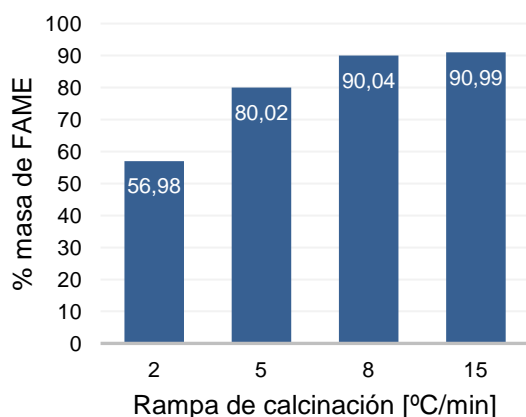


Figura 6. Porcentajes en masa de FAME obtenidos en 5 horas de reacción con Na/SBA-15 (10) calcinado a distintas rampas de calentamiento.

La rampa de calentamiento parece incidir en la actividad catalítica. La mayor influencia se puede ver con rampas de 2, 5 y 8°C/min, ya que el porcentaje en peso de FAME obtenido crece. Dicho comportamiento demuestra que los sitios básicos fuertes, representados en los diagramas de TPD CO₂ por la banda a ~790°C, son responsables del mayor rendimiento de FAME. Sin embargo, no hay diferencias significativas entre 8 y 15°C/min, con resultados similares (90% en peso de FAME). Esto puede explicarse por el hecho de que el aumento en la rampa en ese punto, no modifica la superficie expuesta de los sitios activos, además de la disminución de los sitios fuertemente básicos.

Tabla 1. Resultados de la actividad catalítica de la Na/SBA-15 (10) calcinada a distintas rampas de calentamiento.

Rampa de calcinación [°C/min]	% masa de FAME	Conversión de triglicéridos [%]
2	56,98	60,57
5	80,02	81,27
8	90,04	90,41
15	90,99	91,07

No obstante, la presencia de una fase cristalina en los sólidos calcinados con bajas rampas de calentamiento, impacta negativamente en la actividad catalítica. Esta fase denota la formación de especies de sodio ordenadas, pero la superficie de la fase activa tampoco se ve incrementada. Por otra parte, los patrones de XRD a alto ángulo de los materiales calcinados a con una rampa de calentamiento menor a 8°C/min, muestran la presencia de especies de silicatos de basicidad débil, en concordancia con los perfiles de TPD CO₂. Estos silicatos podrían ser los responsables de

la marcada disminución de la producción de biodiesel, es decir, de estos rendimientos menores [14].

4. Conclusiones

Una serie de catalizadores sólidos de carácter básico se preparó incorporando sodio al soporte mesoporoso SBA-15, y calcinando el material con distintas rampas de calentamiento. La estructura de la matriz mesoporosa se evidenció por dispersión de rayos X a bajo ángulo, mientras que por difracción de rayos X a alto ángulo se observó la presencia de especies cristalinas de sodio para las rampas de calcinación más bajas.

La basicidad de los catalizadores se estudió mediante desorción de CO₂ a temperatura programada, mostrando la presencia de sitios básicos débiles, medios y fuertes. El incremento de la fuerza básica se dio con el aumento de la rampa de calcinación. Esto también evidenció una mejor dispersión del metal en el soporte en los difractogramas de rayos X a alto ángulo.

Los catalizadores sólidos obtenidos fueron activos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto. El porcentaje en masa de biodiesel resultante aumentó a medida que se elevó la rampa de calentamiento.

Se puede concluir que una rampa de 10°C/min resulta más conveniente a la hora de calentar estos materiales, dando como resultado un 90% en masa de biodiesel en 5 horas, y en las condiciones propuestas de reacción.

5. Agradecimientos

Se agradece al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por su apoyo.

6. Referencias

- [1] T.L. Chew, S. Bhatia, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 7911.
- [2] S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, *Topics in Catalysis*, 53 (2010) 721.
- [3] A. Corma, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373.
- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024.
- [5] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impérator-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science*, 142 (2008) 67.

- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [7] M. S. Carvalho, M. A. Mendonça, D. M. M. Pinho, I. S. Resckc, P. A. Z. Suarez, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23 (2012) 763.
- [8] J. Tantirungrotechai, P. Thananupappaisal, B. Yoosuk, N. Viriya-Empikul, K. Faungnawakij, *Catalysis Communications*, 16 (2011) 25.
- [9] S. Kumar, B. Kishore, N. Munichandraiaha, *RSC Advances*, 6 (2016) 63477.
- [10] S. Lin Bing, H.K. Jai, Y. Chun, J. Yan, N.G. Fang, Y. Wang, H.Z. Jian, G.Z. Zhi, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 4199.
- [11] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67.
- [12] R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Advances in Catalysis*, 9 (1957) 143.
- [13] J.I. di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 499.
- [14] H. Sun, J. Han, Y. Ding, W. Li, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 26.