

Producción de biodiesel a partir de diferentes aceites utilizando un catalizador mesoporoso bimetálico

Production of biodiesel from different oils using a bimetallic mesoporous catalyst

Presentación: 27 y 28 de octubre de 2021

Edgar M. Sánchez Faba

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

esanchez@frc.utn.edu.ar

Gabriel O. Ferrero

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

gferrero@frc.utn.edu.ar

Griselda A. Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

geimer@frc.utn.edu.ar

Resumen

Con el fin de competir con la producción de biodiesel vía catálisis homogénea, que es el método más difundido y utilizado actualmente a nivel industrial, se desarrolló un catalizador sólido bimetálico con alta superficie expuesta, alta basicidad y reutilizable a lo largo de varios ciclos de reacción. El catalizador se preparó por el método de impregnación en húmedo dopando la sílice mesoporosa SBA-15 con un 5% en peso de sodio y un 20% en peso de cerio. Tras estudiar las propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales, la actividad del catalizador sintetizado fue evaluada en la transesterificación de diferentes aceites con metanol absoluto para producir biodiesel. Asimismo, se evaluó la reutilización del material en cuatro ciclos adicionales de reacción y la heterogeneidad de la misma se comprobó mediante la prueba de filtrado en caliente.

Palabras clave: biodiesel, materiales mesoporosos, catálisis heterogénea alcalina, catalizador bimetálico

Abstract

With the purpose to compete with the homogeneous catalytic biodiesel production, which is the most widespread and currently used method, a bimetallic-solid catalyst with high exposed surface, high basicity, and reusable throughout several reaction cycles was developed. The catalyst was prepared by the wet impregnation method, doping mesoporous silica SBA-15 with a 5% by weight of sodium and 20% by weight of cerium. After studying the textural and physicochemical properties of the materials, the activity of the synthesized catalyst was evaluated in the transesterification of different oils with absolute methanol to produce biodiesel. In addition, the reusability of the material was evaluated in four additional reaction cycles and its heterogeneity was verified by means of the hot-filtration test.

Keywords: biodiesel, mesoporous materials, alkaline heterogenous catalysis, bimetallic catalyst

Introducción

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés), mejor conocidos como biodiesel, funcionan como buenos sustitutos del diesel de petróleo. Debido a las propiedades similares con estos últimos, el biodiesel se puede usar directamente en motores diesel (B100) o en mezclas adecuadas. En Argentina, la tasa de corte obligatoria instaurada por el nuevo Marco Regulatorio de Biocombustibles (Ley 27640) establece que el combustible diesel comercializado debe mezclarse con un 5% en peso de biodiesel (B5). Este biocombustible se produce mediante una reacción de transesterificación entre los triglicéridos de la materia prima lipídica (aceites vegetales o grasas animales) y un alcohol de cadena corta, en presencia de un catalizador. El objetivo principal de este proceso es reducir la viscosidad y densidad de los aceites y grasas de partida, convirtiendo los triglicéridos en moléculas más pequeñas. De esta manera, se evita la atomización deficiente en las cámaras de combustión y la generación de depósitos en varias partes del motor que produciría el empleo directo de los aceites y las grasas, que, entre otros factores como sus costos más altos en relación con los combustibles derivados del petróleo, limitó en el pasado su uso generalizado como combustibles (Dimian y Bildea, 2008; Castellar et al., 2014: 90–104; Nelson, 2009).

Si bien la producción de biodiesel a escala industrial se lleva a cabo mediante catálisis homogénea alcalina, la necesidad de etapas posteriores de purificación del producto resulta un obstáculo tanto desde el punto de vista económico como ambiental (Sánchez Faba et al., 2020a: 110171). Es por esto que, en la actualidad, las investigaciones se enfocan en el desarrollo de catalizadores sólidos, cuya principal ventaja es la posibilidad de ser reutilizados (Albayati y Doyle, 2015: 1-10). Para aumentar la superficie expuesta e incrementar la actividad de estos catalizadores, las especies activas suelen soportarse en sólidos porosos, como la sílice mesoporosa SBA-15, que se caracteriza por su disposición hexagonal de poros unidireccionales en dos dimensiones (en el orden de los nanómetros). No obstante, sigue siendo un desafío el evitar la lixiviación de dichas especies, hecho que reduce la vida útil del material y la ventaja que representa el empleo de la catálisis heterogénea.

El presente trabajo expone el empleo de un catalizador sólido constituido por sodio (Na) y cerio (Ce) soportados sobre SBA-15. La matriz mesoporosa se sintetizó inicialmente mediante por el método sol-gel (Zhao et al. 1998a: 6024-6036 y b: 548-552); los metales se incorporaron por impregnación húmeda, utilizando soluciones de nitratos como precursores. El catalizador empleado se denominó 5Na/20Ce/SBA-15, y contiene un 5% en peso de Na y 20% en peso de Ce. El material se calcinó 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., 2020a: 110171, Sánchez Faba et al., 2020b: 117769). Las propiedades fisicoquímicas del catalizador se estudiaron mediante: dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS, Xenocs XEUS 2.0) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL JEM-2100 Plus) para verificar el ordenamiento de poros del material, difracción de rayos X (DRX, PANalytical X-Pert Pro X-ray) a alto ángulo para estudiar las especies metálicas incorporados, método BET (Micrometrics Pulse ChemiSorb 2700) para determinar la superficie específica, y desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂, ChemiSorb 2720) para estudiar la fuerza básica.

La actividad del catalizador sintetizado se evaluó en la reacción de transesterificación de diferentes materias primas oleosas con metanol absoluto para producir biodiesel. Esas materias primas fueron:

- aceite de girasol y de soja refinados porque son los aceites más producidos en Argentina;
- aceite de fritura residual (girasol) porque pierde su valor como alimento después de ser usado y, a menudo, termina produciendo obstrucciones en los desagües o contaminando los cursos de agua, y
- aceite de *Jatropha hieronymi* ya que es una especie autóctona que crece en zonas áridas del desierto del Monte Argentino, cuyo aceite no puede emplearse como alimento puesto que tiene componentes tóxicos y factores antinutricionales para humanos y animales.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo, tipo matraz de tres bocas con fondo plano, conectado a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de alcohol por evaporación y asegurar el reflujo. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: 10% en peso de catalizador, relación molar de alcohol a aceite 40:1, 60 °C y agitación magnética a 700 rpm. El tiempo de reacción fue de 5 h. Finalizada la reacción, la mezcla se filtró bajo presión reducida para separar el catalizador. El exceso de metanol se recuperó en el evaporador rotatorio. 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 (Mahamuni y Adewuyi, 2009: 3773-3782). 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. La cuantificación de los productos se hizo con el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7, según las bandas: 1436 cm^{-1} para los ésteres metílicos (flexión asimétrica de CH_3) y 1097 cm^{-1} para los lípidos (estiramiento axial asimétrico del grupo $\text{O-CH}_2\text{-C}$ en el glicerol de mono, di y triglicéridos).

Desarrollo

El ordenamiento de poros del soporte y su permanencia después de modificarlo con los metales se verificó mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño. Los patrones de SAXS mostrados en la Figura 1-a exhiben tres picos bien resueltos, indexados a la difracción de los planos típicos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) (Zhao et al., 1998a: 6024-6036 y b: 548-552). Las imágenes de TEM (Figura 2) también confirmaron la nanoestructura de los materiales.

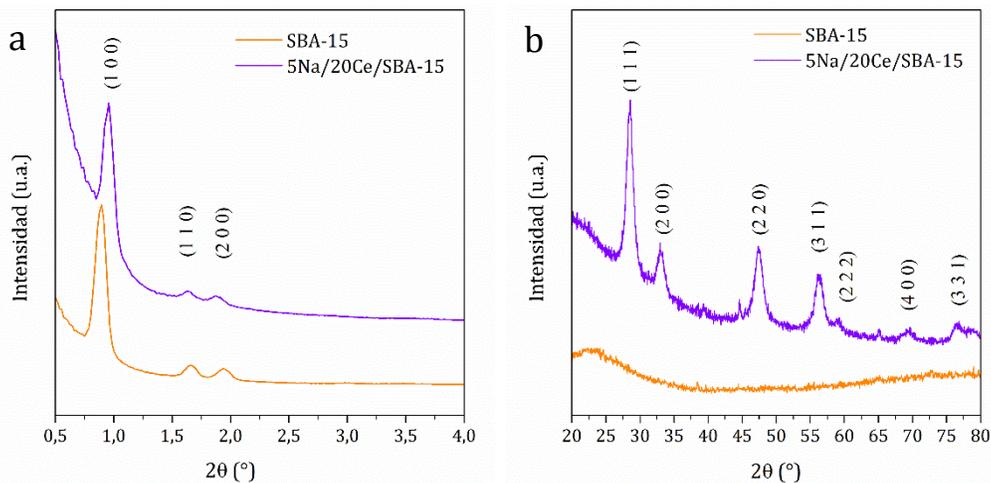


Figura 1. Patrones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) (a) y de difracción de rayos X a alto ángulo (DRX) (b) de los materiales.

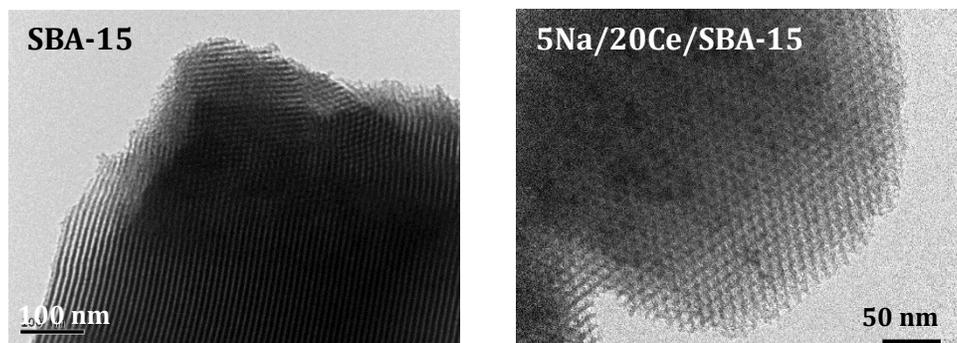


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales.

El patrón de difracción de rayos X a alto ángulo de la SBA-15 (Figura 1-b) sólo muestra el pico correspondiente a la sílice amorfa a 22° (Cuello et al., 2016: 299–307), mientras que el patrón del catalizador modificado con Na y Ce presenta los picos característicos de una estructura cúbica tipo fluorita del óxido de cerio (IV) (Cho et al., 2013: 12595–12605; Malhotra y Ali, 2018: 32-44). Por otro lado, no se observaron picos correspondientes a las especies de sodio; eso significa que podrían dispersarse finamente sobre el soporte (Sánchez Faba et al., 2020a: 110171).

El área específica obtenida por el método BET fue de 811 m²/g para la SBA-15 y 263 m²/g para el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Esta reducción se debió a la introducción de las especies metálicas mencionadas, vistas como zonas de mayor contraste en la imagen TEM del catalizador 5Na20Ce/SBA-15.

Dado que la reacción estudiada es catalizada por sitios básicos medios y fuertes, las propiedades básicas de los materiales se analizaron mediante desorción del dióxido de carbono a temperatura programada. La basicidad total de los catalizadores se midió como mmol de CO₂ desorbido por gramo de catalizador, de acuerdo con las áreas bajo las curvas. Como se puede observar en la Figura 3, la matriz mesoporosa SBA-15 sólo exhibe un pico en la región atribuido a sitios básicos débiles (70-250 °C), con una basicidad total de 0,28 mmolCO₂/g_{catalizador}, mientras que el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 también muestra una banda prominente en la región correspondiente a sitios básicos medios (250-600 °C), con una basicidad total de 1,04 mmolCO₂/g_{catalizador} (24% de sitios débiles, 73% de sitios medios y 3% de

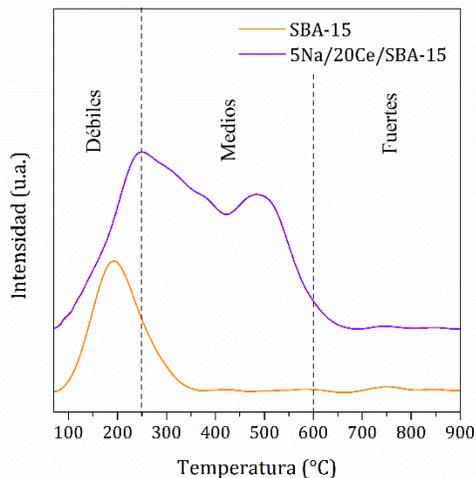


Figura 3. Perfiles de desorción de CO₂ a temperatura programada de los materiales.

sitios fuertes). Esta banda media sería producida por la interacción de la molécula sonda con las especies metálicas incorporadas (Sun et al., 2010: 26–34).

Luego, la actividad del catalizador 5Na20Ce/SBA-15 se evaluó en la reacción de transesterificación de aceite refinado de girasol y de soja, aceite de fritura residual (girasol), y aceite de *Jatropha hieronymi* con metanol para producir biodiesel. Como se puede ver en la Figura 4, el catalizador produjo altos contenidos de biodiesel cuando se utilizaron como materias primas aceite de girasol, soja y aceite de freír. El contenido mínimo requerido por la norma EN 14214 (96,5% p/p) se alcanzó en 3 h. El contenido producido con aceite de *Jatropha* fue menor que los demás, posiblemente debido a su mayor contenido de ácidos grasos libres respecto a los otros aceites (girasol 0,05% p/p; soja 0,07% p/p; fritura 0,11% p/p; *Jatropha* 4,07% p/p), que tienen un efecto de envenenamiento sobre los catalizadores alcalinos (Sánchez Faba et al., 2019: 690-704).

La facilidad de separar y reutilizar el catalizador sólido es un importante beneficio económico y medioambiental sobre su equivalente homogéneo. Sin embargo, uno de los principales problemas que presenta la producción de biodiesel cuando se utilizan catalizadores sólidos alcalinos es la lixiviación de las especies activas a la mezcla de reacción, lo que reduce sustancialmente la vida útil del material. En consecuencia, se investigó la durabilidad del catalizador modificado con Na y Ce para la producción de biodiesel de primera generación con aceite de girasol (ya que produjo un contenido de FAME similar al aceite de soja), y biodiesel de segunda generación con aceite de fritura residual.

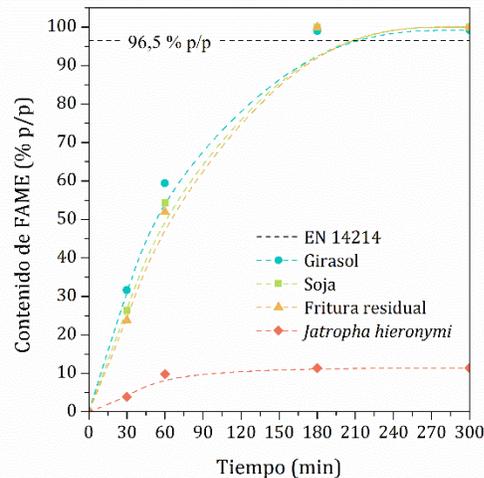


Figura 4. Contenido de FAME vs. tiempo de reacción para los diferentes aceites.

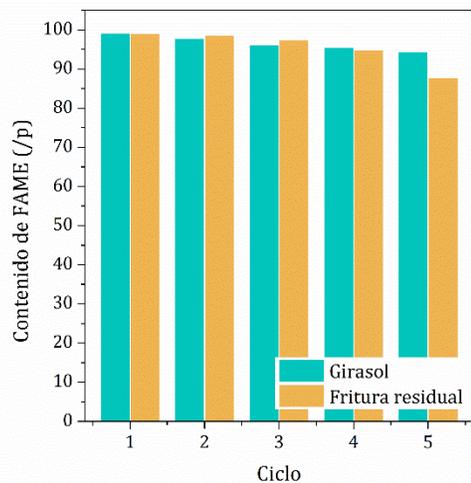


Figura 5. Reusabilidad del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 con aceite de girasol y de fritura residual.

de la mezcla de reacción. A partir de ese momento, la producción de biodiesel cesó y su porcentaje en peso se mantuvo relativamente constante (Figura 6). Por lo tanto, se puede suponer que, de haber algo de lixiviado, la contribución homogénea no fue significativa para la actividad de transesterificación en estas condiciones de reacción.

Conclusiones

El catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15 fue preparado con éxito mediante impregnación húmeda, y caracterizado para estudiar sus propiedades fisicoquímicas. El ordenamiento de poros de la matriz se comprobó mediante SAXS y las imágenes de TEM. La formación de óxido de Ce (IV) luego de la calcinación se evidenció por DRX, lo cual produjo una reducción en el área específica del catalizador respecto del soporte puro. El análisis TPD-CO₂ evidenció la presencia de sitios de baja y media fuerza básica. La actividad catalítica de este material se evaluó en la transesterificación de aceite de girasol y de soja comerciales, aceite de fritura residual y aceite de *Jatropha hieronymi* con metanol absoluto. Los contenidos de FAME obtenidos con los aceites de girasol y de soja fueron similares al tratarse de aceites refinados; sin embargo, altos contenidos de biodiesel se obtuvieron también con el aceite de fritura residual, alcanzando el contenido de ésteres mínimo requerido por la norma EN 14214 en 3 h. Debido a su elevado índice de acidez, el contenido de FAME producido con en el aceite de *Jatropha* fue bajo. De esta manera, se considera que la aplicación del catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 representaría una opción prometedora para el proceso de producción de biodiesel a mayor escala tanto a partir de aceites refinados como de aceites residuales.

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
- Castellar, G; Angulo, E. y Cardozo, B. (2014). "Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos", *Prospect*, 12, 90-104. DOI 10.1007/s11746-016-2798-5

Como se observa en la Figura 5, el catalizador produjo altos contenidos de biodiesel (por sobre el 90% en peso) en cinco ciclos de reacción con aceite de girasol, lo que confirmó su buena estabilidad. Se consiguieron contenidos ligeramente inferiores con aceite de freír residual; esto podría deberse a la presencia de agua, ácidos grasos libres y otros compuestos generados durante el proceso de fritura, que podrían afectar la transferencia de masa durante el desarrollo de la reacción.

Para confirmar el carácter heterogéneo de la reacción, se realizó la prueba de filtrado en caliente (Malhotra y Ali, 2018: 32-44). Después de 1 h, se separó el catalizador

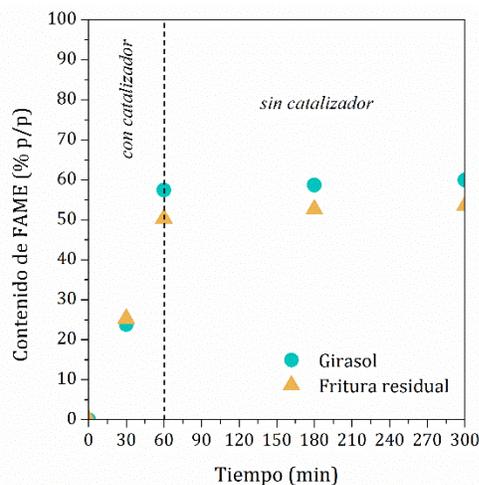


Figura 6. Prueba de filtrado en caliente para el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 con aceite de girasol y de fritura residual.

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

Cuello, N. I.; Elías, V. R.; Winkler, E.; Pozo-López, G.; Oliva, M. I. y Eimer, G. A. (2016). "Magnetic behavior of iron-modified MCM-41 correlated with clustering processes from the wet impregnation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 299–307. DOI 10.1016/j.jmmm.2016.01.004

Dimian, A. C. y Bildea, C. S. (2008). "Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies", John Wiley & Sons. DOI 10.1002/9783527621583

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

Nelson, K. (2009). "ASTM establece las normas para el biodiesel – ASTM International - Standards Worldwide". Disponible en https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html

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

Sánchez Faba, E.M.; Ferrero, G.O.; Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2020a). "Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production", *Molecular Catalysis*, 481, 110171. DOI 10.1016/j.mcat.2018.08.013

Sánchez Faba, E.M.; Ferrero, G.O.; Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2020b). "Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel", *Applied Catalysis A: General*, 604, 117769. DOI 10.1016/j.apcata.2020.117769

Sun, H.; Han, J.; Ding, Y.; Li, W.; Duan, J.; Chen, P.; Lou, H. y Zheng, X. (2010). "One-pot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol", *Applied Catalysis A: General*, 390, 26–34. DOI 10.1016/j.apcata.2010.09.030

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