



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Hacia un proceso sustentable: Producción de biodiesel a partir de aceite de girasol empleando SBA-15 modificada con sodio como catalizador heterogéneo

Edgar M. Sánchez Faba^{1*}, Gabriel O. Ferrero¹, Joana M. Dias² y Griselda A. Eimer¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina. Correo electrónico: edgar-sf_90@hotmail.com

²Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy (LEPABE), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, R. Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal.

Palabras Claves: biodiesel, aceite de girasol, SBA-15, impregnación húmeda, sodio.

Resumen

Se incorporó sodio al material mesoporosa SBA-15 utilizando el método de impregnación húmeda. De esta manera se obtuvieron catalizadores sólidos de carácter básico, activos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol para la producción de biodiesel. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X a bajo y alto ángulo, microscopía de barrido electrónico (SEM) y de transmisión electrónica (TEM), y desorción a temperatura programada de CO₂ para determinar la basicidad de los sólidos impregnados. La reacción de transesterificación se llevó 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 38 a 94%.

Abstract

Sodium was incorporated into the mesoporous material SBA-15 using the wet impregnation method. In this way, solid catalysts of basic character were obtained, active in the transesterification reaction of sunflower oil with methanol for the production of biodiesel. The solids were characterized by low and high angle X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and electronic transmission microscopy (TEM), and CO₂ temperature-programmed desorption to determine the basicity of the impregnated solids. The transesterification reaction was carried out in a batch reactor under vigorous stirring, at 60°C and atmospheric pressure, using an excess of methanol to shift the equilibrium towards the formation of the desired product. The catalysts showed a high activity, obtaining yields of 38 to 94%.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

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. 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].

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 en distintas concentraciones porcentuales, puesto que el sodio proporciona los sitios básicos necesarios para lograr una alta actividad en las reacciones de transesterificación. Los catalizadores fueron caracterizados para estudiar su estructura y sus propiedades fisicoquímicas.

Finalmente se evaluó su uso en el proceso de obtención de biodiesel, a fin de maximizar la conversión de triglicéridos (presentes en el aceite de girasol) a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) en las condiciones de reacción estipuladas.

Experimental

Preparación y Caracterización de los Catalizadores.

Se sintetizó el tamiz molecular mesoporoso SBA-15 por el método sol-gel, mediante una síntesis hidrotérmica convencional [4,6]. Se utilizó tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio, solución 2M de HCl para ajuste de pH, y el co-polímero triblock Pluronic 123 como surfactante. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 60°C. El surfactante se eliminó por calcinación en mufla a 500°C por 8 hs con rampa de calentamiento de 1°C/min.

El material resultante se modificó con sodio. La incorporación se hizo mediante impregnación húmeda, en concentraciones de 2.5, 5, 10 y 15% p/p referida a la masa de catalizador calcinado. El soporte se mezcló con soluciones acuosas de carbonato de sodio, removiéndose posteriormente el agua en un evaporador rotatorio. El sólido se secó a 60°C y se calcinó a 500°C en mufla durante 8 hs.

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) y microscopía de transmisión electrónica (TEM). Los catalizadores modificados con sodio se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) a alto ángulo con un intervalo de 2θ entre 20° y 80°, y desorción a temperatura programada de CO₂ entre 70°C y 910°C para determinar su basicidad.

Reacción de Transesterificación.

Las reacciones se llevaron a cabo a partir de una mezcla de aceite de girasol comestible y metanol absoluto, en un reactor discontinuo y bajo agitación vigorosa. El reactor se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación.

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

Método de análisis.

Las muestras tomadas durante el transcurso de la reacción se analizaron mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC), siguiendo el método descrito por Carvalho et al [7].

Se utilizó un cromatógrafo líquido de alta performance (Perkin Elmer Series 200) equipado con un detector UV/visible, y una columna Vertex Plus (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) Eurospher II 100-5 C18P.

La preparación de las soluciones a inyectar se hizo diluyendo 10 μ l de la muestra correspondiente en 4 ml de 2-propanol.

Todos los solventes utilizados fueron grado HPLC y se filtraron antes de utilizarlos en el análisis.

Resultados y discusión

Caracterización de los Catalizadores

El difractograma a bajo ángulo de la matriz SBA-15 (Figura 1) muestra los picos característicos de difracción de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), evidenciando una estructura sumamente ordenada correspondiente a la del material nanoestructurado sintetizado.

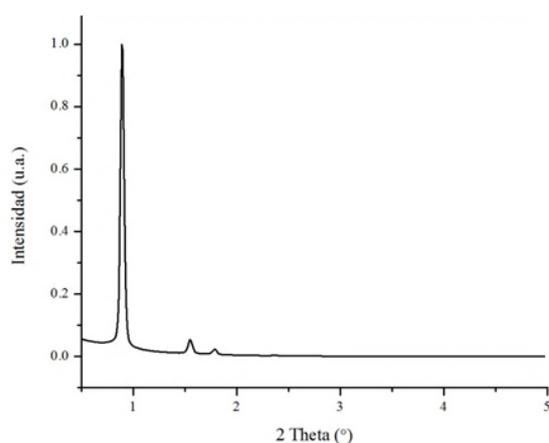


Figura 1. SAXS2 de la matriz mesoporosa SBA-15.

La imagen TEM (Figura 2-a) muestra el ordenamiento típico de los canales de la SBA-15. En tanto, la imagen SEM del soporte (Figura 2-b) confirma la presencia de agregados de partículas características.

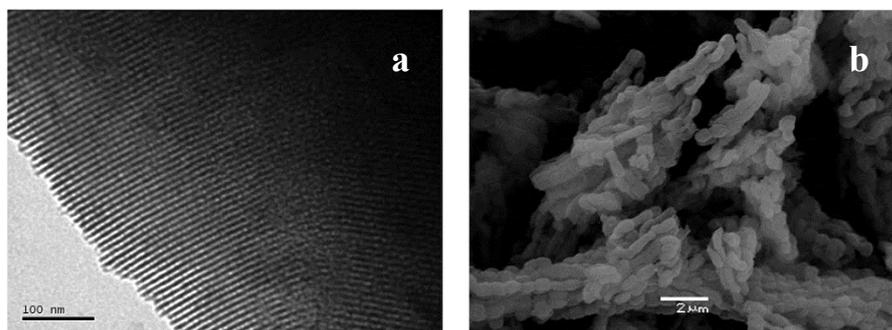


Figura 2. (a) TEM y (b) SEM del soporte mesoporoso SBA-15.

Los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo, entre 20° y 80°, se muestran en la Figura 3. Todos los difractogramas revelan el pico característico de la sílica amorfa. A medida que se incrementa el contenido de sodio, se observa la aparición de pequeños picos a valores de 2θ de 22°, 30°, 37° y 65°; lo que se atribuye a especies cristalinas de sodio en los poros y la superficie del material.

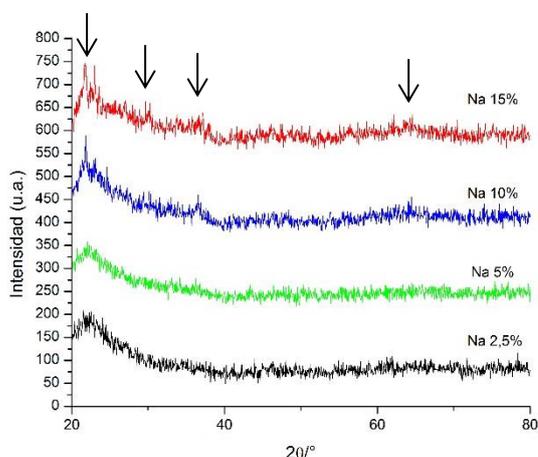


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo de los sólidos modificados con sodio.

Los gráficos de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (DTP CO₂) se exponen en la Figura 4. La incorporación de sodio en el tamiz molecular mesoporoso proporciona la fuerza básica a los catalizadores. La desorción en el rango de 100°C a 300°C se atribuye a sitios básicos débiles, mientras que la aparición de un nuevo pico alrededor de los 800°C evidencia la presencia de sitios de elevada fuerza básica. Como es de esperar, el crecimiento de estos picos se da con el incremento de la concentración de sodio impregnado en el soporte.

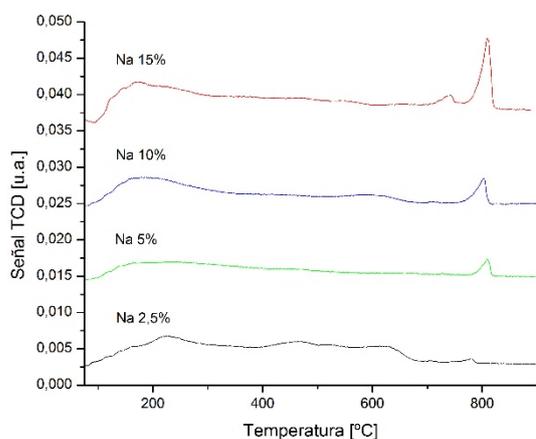


Figura 4. Desorción a temperatura programada de dióxido de carbono de Na/SBA-15 (2,5), Na/SBA-15 (5), Na/SBA-15 (10), Na/SBA-15 (15).

Actividad catalítica

Los catalizadores sólidos preparados mostraron ser activos en la transesterificación de aceite de girasol con metanol para generar biodiesel.

Como se puede observar en la Figura 5, un mayor contenido de sodio produce un mayor rendimiento a FAME, y por ende, una mayor conversión de triglicéridos. Esto puede atribuirse a la presencia una mayor cantidad de sitios básicos fuertes como se evidenció en los patrones de desorción de CO₂.

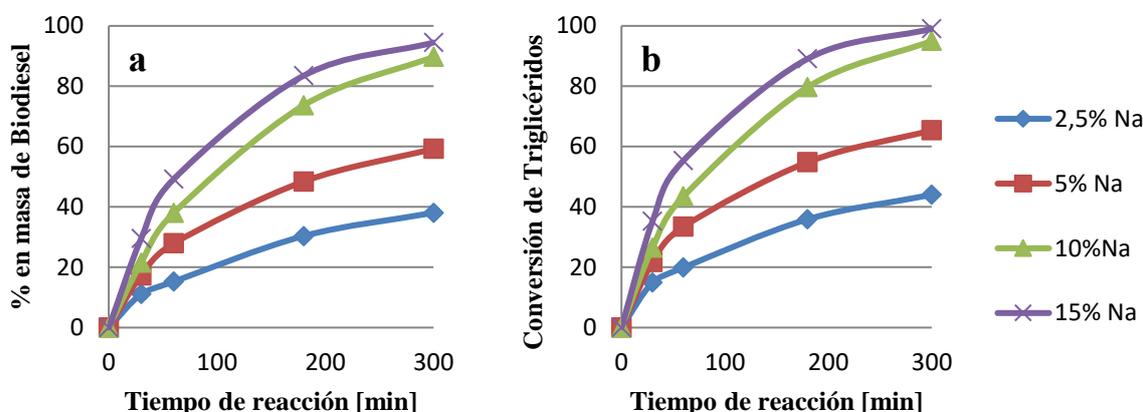


Figura 5. (a) Porcentajes en masa de biodiesel obtenidos y (b) conversión de triglicéridos en 5 hs de reacción, a 60°C, con 2% de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 14:1.

Na/SBA-15 (15) mostró la mejor actividad, alcanzando un 94% en masa de FAME a las 5 horas de reacción. Este comportamiento se debe a la mayor fuerza básica del catalizador al incrementarse el contenido de sodio soportado y, por ende, la cantidad de sitios activos.

La Tabla 1 expone los resultados de las reacciones llevadas a cabo con los cuatro catalizadores.

Tabla 1. Resultados de las reacciones de transesterificación a las 5 horas.

Catalizador	% en masa de biodiesel	Conversión de triglicéridos (%)	Rendimiento de triglicéridos a biodiesel (%)
Na/SBA-15 (2,5)	38,1	44,0	80,5
Na/SBA-15 (5)	59,3	65,4	87,1
Na/SBA-15 (10)	89,7	95,0	92,4
Na/SBA-15 (15)	94,5	99,0	93,5

La conversión de triglicéridos ($X_{\text{Triglicéridos}}$) se calculó como el cociente entre la diferencia de su concentración final e inicial, y la concentración final como se puede ver a continuación.

$$X_{\text{Triglicéridos}} = \frac{C_{\text{Triglicéridos final}} - C_{\text{Triglicéridos inicial}}}{C_{\text{Triglicéridos final}}} \cdot 100$$

En tanto, el rendimiento de triglicéridos a biodiesel ($R_{\text{Biodiesel}}$) se calculó como la concentración final de biodiesel dividido por la diferencia de las concentraciones final e inicial de triglicéridos:

$$R_{\text{Biodiesel}} = \frac{C_{\text{Biodiesel final}}}{C_{\text{Triglicéridos final}} - C_{\text{Triglicéridos inicial}}} \cdot 100$$

Conclusiones

Una familia de catalizadores sólidos de carácter básico se preparó incorporando sodio al soporte mesoporoso SBA-15. La estructura de la matriz mesoporosa se evidenció por dispersión de rayos X a



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

bajo ángulo, mientras que por difracción de rayos X a alto ángulo se observó la aparición de especies de sodio a medida que se incrementó el contenido del metal en el soporte.

La basicidad de los catalizadores se estudió mediante desorción de CO₂ a temperatura programada, mostrando la presencia de sitios básicos tanto débiles como fuertes. El incremento de la fuerza básica se dio con el aumento de sodio en el tamiz molecular.

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 incorporó mayor porcentaje de sodio en la SBA-15. Los datos de rendimiento de triglicéridos a biodiesel muestran una alta selectividad del material ya que, en todos los casos, más del 80% de los triglicéridos que reaccionan, dan como producto ésteres metílicos de ácidos grasos.

Así, estos sólidos modificados con sodio se presentan como catalizadores heterogéneos prometedores para la producción de biodiesel.

Referencias

- [1] T.L. Chew, S. Bhatia; *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7911-7922.
- [2] S. Yan, C. Dimaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng; *Top. Catal.* 53 (2010) 721-736.
- [3] A. Corma; *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373-2420.
- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [5] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo; *Adv. Colloid Interface Sci.* 142 (2008) 67-74.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *Science* 279 (1998) 548-552.
- [7] M. S. Carvalho, M. A. Mendonça, D. M. M. Pinho, I. S. Resck, P. A. Z. Suarez; *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 763-769.