

Preparación y Caracterización de Materiales Catalíticos para ser Empleados en la Producción de Biodiesel

Sebastián D. Sesin^{1*}, María S. Renzini¹, Silvina Gómez^{1,2} y Liliana B. Pierella²

1: Grupo Zeolitas-CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Maestro López esquina Cruz Roja Argentina S/N - (5016) Córdoba-Argentina.

2: CONICET.

*e-mail: ssesin@quimica.frc.utn.edu.ar

Resumen. La obtención de biodiesel a partir de catálisis heterogénea permite simplificar la separación de los productos deseados y reduce la cantidad de efluentes líquidos generados en el proceso. Además protege a los equipos e instalaciones del ataque de los ácidos o bases convencionales empleados como catalizadores. Para tal fin se prepararon catalizadores zeolíticos del tipo ZSM-5 y ZSM-11 modificados mediante la incorporación de diferentes metales. Los distintos materiales se caracterizaron mediante diversas técnicas fisicoquímicas: la estructura y cristalinidad se determinó por DRX y FTIR, el área superficial por el método BET, la acidez se obtuvo por FTIR de absorción de piridina y el porcentaje de catión metálico efectivamente incorporado en cada una de las muestras se determinó por AA.

Palabras clave: Biodiesel; Catálisis heterogénea; Zeolitas.

“Preparation and Characterization of Catalytic Materials to be used in the Biodiesel Production”

Abstract. The production of biodiesel from heterogeneous catalysis to simplify the separation of the desired products and reduces the amount of wastewater generated in the process. Also protects the equipment and facilities from attack by acids or bases conventionally used as catalysts. To this end zeolitic catalysts were prepared from ZSM-5 and ZSM-11 modified by the incorporation of different metals. The various materials were characterized by different physicochemical techniques: structure and crystallinity was determined by XRD and FTIR, the surface area by method BET, the acidity was obtained by FTIR absorption pyridine and the percentage of metal cation effectively incorporated in each of the samples was determined by AA.

Keywords: Biodiesel; Heterogeneous catalysis, Zeolites.

INTRODUCCIÓN

En los últimos siglos, el hombre ha buscado maneras de poder realizar diversas actividades con menor esfuerzo. Durante el siglo XIX, se desarrollan los motores a explosión interna, y con su implementación el consumo de combustibles líquidos derivados del petróleo comenzó a crecer de manera muy importante. Dichos motores se dividieron en dos grandes grupos:

Ciclo Otto: cuyo combustible más utilizado es la nafta.

Ciclo Diesel: cuyo combustible más utilizado es el gasoil.

El petróleo, el carbón y el gas forman lo que denominamos combustibles fósiles. Dichos combustibles

se formaron hace millones de años y su característica principal es que no son renovables.

Si bien el petróleo se utiliza como materia prima para la producción de plásticos, lubricantes, fertilizantes, pinturas, entre otros; su principal uso es para la producción de combustibles.

La reducción de las reservas petroleras mundiales y el incremento de los problemas ambientales han estimulado el desarrollo de combustibles alternativos ampliando la matriz energética como una necesidad, entre ellos aquellos provenientes de fuentes renovables (Clark et al., 1984; Huber et al., 2006).

Si bien en un comienzo los motores de ciclo Diesel utilizaban aceite vegetal como combustible, pronto adoptaron al gasoil por sus propiedades. Si hoy se quisiera utilizar aceites vegetales nuevamente, sería

imposible debido a que los motores actuales no están preparados para utilizar aceites de tan alta viscosidad. Una solución a este problema es la transesterificación de los aceites vegetales, proceso que disminuye su viscosidad. A este combustible se lo denomina biodiesel.

En los últimos años el biodiesel (ésteres metílicos/etílicos de ácidos grasos) ha adquirido relevancia debido a su uso como combustible alternativo obtenido a partir de recursos renovables (Xie et al., 2006).

Por otra parte, la ley nacional N° 26.093 del 1/01/2010, establece que todos los combustibles que se comercialicen dentro del territorio argentino sean mezclados con un 5% de biocombustibles como mínimo, sobre la cantidad total del producto a comercializar. Posteriormente, en julio del 2010, se firmó la Resolución 554/10 que eleva de 5 a 7 el porcentual obligado de corte de gasoil con biodiesel.

En el 2010 Argentina se convirtió en el quinto productor de biodiesel del mundo en términos de capacidad según datos reportados en <http://biodiesel.com.ar/3366/evolucion-de-la-produccion-argentina-de-biodiesel>.

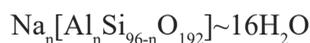
La reacción de transesterificación comúnmente, se realiza con catalizadores básicos y en fase homogénea. Sin embargo en estas condiciones existe una reacción secundaria indeseable que es la saponificación de los ésteres producidos, la cual es aún más favorecida cuando se utilizan aceites con alto contenido de ácidos grasos libres. No obstante, la alcoholisis o transesterificación puede llevarse a cabo por medio de una catálisis ácida para evitar la saponificación; además una catálisis en fase heterogénea presentaría la ventaja de una fácil separación del catalizador de los productos de reacción, la reducción de la corrosión de los distintos equipos y cañerías y la menor generación de efluentes líquidos (Shu et al., 2007).

Por lo anteriormente expuesto, proponemos a las zeolitas como sólidos ácidos que podrían ser usadas como catalizadores para esta reacción. Las zeolitas son materiales sólidos microporosos conocidos desde hace más de 250 años, ya que en muchos casos se trata de minerales naturales tales como la mordenita, clinoptilonita, heroinita y ofertita, entre otros.

Las zeolitas ZSM-5 (Kokotailo et al., 1978) y ZSM-11 (Kokotailo et al., 1978) se encuentran dentro del grupo conocido como zeolitas de “poro medio” y su nombre proviene de las siglas de Zeolite Synthetic Mobil. A esta familia de estructuras de armazón tridimensional se le ha dado el nombre genéri-

co de pentasil, ya que se encuentran conformadas por unidades pentasil, cadenas o láminas. Las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 corresponden a estructuras discretas tipo MFI y MEL. Se caracterizan por poseer un elevado porcentaje de silicio (relación Si/Al entre 15 e infinito), siendo la silicalita totalmente silícea. Esta elevada relación Si/Al es responsable de propiedades como la estabilidad térmica y el carácter hidrófobo, aunque desde el punto de vista industrial resultan más interesantes las relacionadas con su utilización como catalizador ácido (actividad, selectividad y resistencia a la desactivación).

La fórmula empírica por celda unidad es la siguiente:



con $n < 27$ para la ZSM-5 y

$n < 16$ para la ZSM-11.

La agrupación de estas estructuras por sus bordes conduce a cadenas, las cuales al combinarse generan láminas características de la zeolita pentasil. Por último, estas láminas al interrelacionarse producen las estructuras de redes tridimensionales, las cuales describen un sistema de intersección de canales que si bien no conectan a grandes cavidades, sí contienen numerosos espacios libres donde se pueden llevar a cabo las interacciones moleculares. Los dos conjuntos de canales (horizontales y verticales) de la ZSM-11 son rectos, mientras que en la ZSM-5 un conjunto de canales es recto y el otro senoidal. Invariablemente, los canales paralelos a las capas son rectos.

En este trabajo se sintetizan, modifican y caracterizan zeolitas del tipo ZSM-5 y ZSM-11 modificadas mediante la incorporación de cationes H^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{+2} , además de TiO_2 . Estos materiales serán aplicados en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de soja.

EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de los catalizadores

Las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 se obtuvieron por el método hidrotérmico. El procedimiento consiste en la despolimerización de la sílice activa para formar aniones silicato monoméricos (paso limitante de la reacción), originando un pequeño número de monómeros cargados negativamente. Estos condensan con las especies aluminato para formar complejos aluminosilicatos o interaccionan directamente con los iones TAA^+ (tetra alquil amonio). Más tarde se produce

un reordenamiento alrededor del silicato tetraédrico (rico en silicio) para formar núcleos estables. El crecimiento de los cristales de las ZSM se va generando con incorporación de aluminio, que es un proceso más dificultoso. Por lo tanto, la cristalización de los núcleos ricos en silicio ocurre más rápidamente que las nucleaciones posteriores, por lo cual el número de cristales iniciales permanece casi constante durante el proceso de síntesis. Las partículas crecerán con una velocidad relativamente lenta, a expensas del gel aluminosilicato presente que se iría incorporando en el crecimiento del cristal. A medida que las especies de silicato disponibles en solución se consuman, el gel continuará disolviéndose y brindando progresivamente especies ricas en aluminio soluble, para otra etapa del crecimiento de la partícula. En definitiva, por esta técnica se obtienen cristales grandes y bien definidos de zeolita ZSM, con una distribución radial de aluminio no homogénea.

La síntesis consistió en agregar una solución acuosa de aluminato de sodio a una solución de sílice (anhidra, pura), que previamente se disolvió en forma parcial en una solución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio TPAOH (para la zeolita ZSM-5) o tetrabutilamonio TBAOH (para la zeolita ZSM-11) al 25% en agua, con agitación magnética suave para homogeneizar la mezcla.

La composición molar de la mezcla resultante fue:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	(TBA) ₂ O; (TPA) ₂ O	H ₂ O
33.9	1	1.25	3.2	700

El gel obtenido alcanzó un pH entre 10 – 11 y se colocó en un reactor de acero inoxidable con camisa de teflón. Se calentó en estufa en forma estática a 150 °C y presión autogenerada de aproximadamente 4 atm durante 12-16 días. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y los productos de la reacción fueron extraídos, lavados con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado no muestre más variación y secados a 110 °C durante 12 h.

El agente plantilla ocluido en los poros se desorbió bajo atmósfera de N₂ con un flujo de 20 ml/min desde 110 °C a 500 °C a temperatura programada (10 °C/min) y luego se calcinó en atmósfera estática y oxidante (mufla) a 500 °C durante 12 h para obtener la expresión sódica de las zeolitas: Na-ZSM-5 y Na-ZSM-11. La forma amonio del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con una

solución de cloruro de amonio 1 M a 80 °C durante 40 h.

La forma protónica de los materiales (H-ZSM-5 y H-ZSM-11) se obtuvo luego de desorber durante 12 h en un flujo de 20 ml/min de N₂ a 500 °C a las zeolitas previamente intercambiadas con amonio. Finalmente se las calcinó en mufla a 500 °C durante 12 h.

Los catalizadores metálicos son comúnmente utilizados como fases bien dispersas de pequeños cristallitos de estos metales sobre amplias superficies de soporte y su actividad depende principalmente de la extensión y estado de la superficie activa. La técnica de incorporación del metal, así como los pasos normalmente seguidos en la preparación del catalizador (secado, calcinación, reducción, etc.) afectan en gran manera la distribución final, el tamaño de partícula y las propiedades del catalizador preparado. Por lo tanto, la técnica de preparación no sólo determina el grado de dispersión inicial, sino que también su estabilidad durante los consiguientes pasos (tratamientos térmicos). Este punto es considerablemente significativo ya que la movilidad del metal o catión y su aglomeración durante los tratamientos térmicos modificarán su estado y, consecuentemente, sus propiedades catalíticas. Algunas de las técnicas más comúnmente utilizadas que favorecen una elevada dispersión inicial son: intercambio iónico e impregnación por vía húmeda.

Los materiales catalíticos Zn-ZSM-11, Ni-ZSM-11, Co-ZSM-5 y TiO₂-ZSM-11 se obtuvieron por impregnación de las muestras NH₄-Zeolitas con una solución acuosa del elemento correspondiente (nitrato de zinc, cloruro de níquel, cloruro de cobalto y tetraisopropóxido de titanio) con la cantidad de metal que se desea incorporar en la matriz, a 80°C y en un evaporador rotatorio al vacío hasta que la muestra se encuentre seca.

Posteriormente se secaron a 110°C durante 12 h, se activaron en corriente de nitrógeno y más tarde en mufla entre 400 y 500°C durante 8 h.

Caracterización de los catalizadores

Las matrices zeolíticas ZSM-11 y ZSM-5 y sus expresiones modificadas fueron caracterizadas a través de diversas técnicas. AA por atomización de llama con un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 800 usando el método de la curva de calibrado con estándares acuosos certificados, previa digestión de las muestras por microondas en un digestor Milestone ETHOS 900. DRX en un difractor Phillips PW-1700 con contador de centelleo, (I=25mA, V=40kv), radiación monocromática CuK α de 1.54 Å de longi-

tud de onda, barriendo desde 5 a 60 grados (2θ) con un ancho de paso de 0.2 grados. La determinación del área superficial se realizó por el método BET utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2000. Análisis IR en un espectrómetro JASCO 5300. A los fines de confirmar estructura por FTIR se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, barriendo en la región de vibración de la red zeolítica ($400-1800\text{ cm}^{-1}$). Por otra parte se efectuaron análisis de determinación de acidez por adsorción de piridina al vacío a temperatura ambiente y desorción a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatzada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío, a los efectos de identificar y cuantificar los sitios ácidos de los materiales catalíticos.

RESULTADOS

En la Tabla I se muestra la caracterización fisicoquímica de los materiales zeolíticos.

Catalizador	M (%p/p)	Area Superficial (m^2/g)	Cristalinidad (%)	
	AA	BET	XRD	FTIR ^a
Zn-ZSM-11	2.83	378	>98.5	>97
Co-ZSM-5	0.64	377	>98	>97
Ni-ZSM-11	1.4	380	>98	>97
H-ZSM-11	---	392	100	>99
TiO ₂ -ZSM-11	10	365	>98	>96

^aFTIR en la zona de huella dactilar de los materiales ($400-1400\text{ cm}^{-1}$)

Tabla I: Caracterización de los catalizadores

Como se puede observar en las Figuras 1, 2 y 3 los materiales continúan conservando su estructura y cristalinidad luego de los tratamientos químicos y térmicos realizados sobre los mismos. En los difractogramas se pueden ver las señales características de las matrices ZSM-11 y ZSM-5:

$2\theta = 23$ y 24 grados y $2\theta = 7$ y 9 grados, apareciendo inalterables luego de la incorporación de las diferentes especies activas.

El agregado de TiO_2 tampoco alteró la cristalinidad de las matrices. Se observa por DRX (Figura 3) una ligera evidencia (debido al escaso porcentaje depositado) de la presencia de TiO_2 anclado en la zeolita.

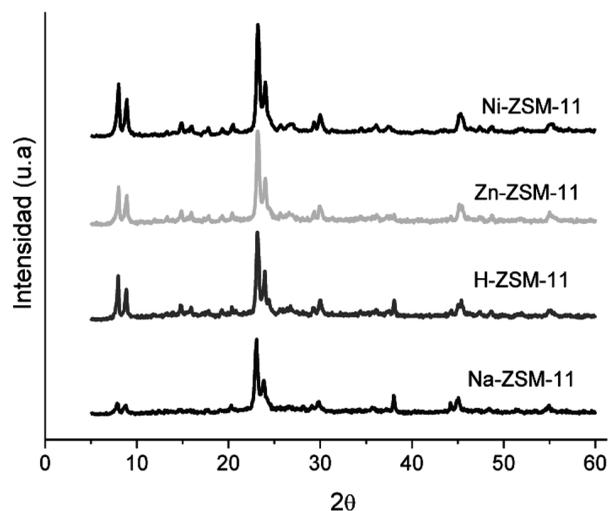


Figura 1: Patrones de DRX de la matriz zeolítica ZSM-11 y sus expresiones modificadas.

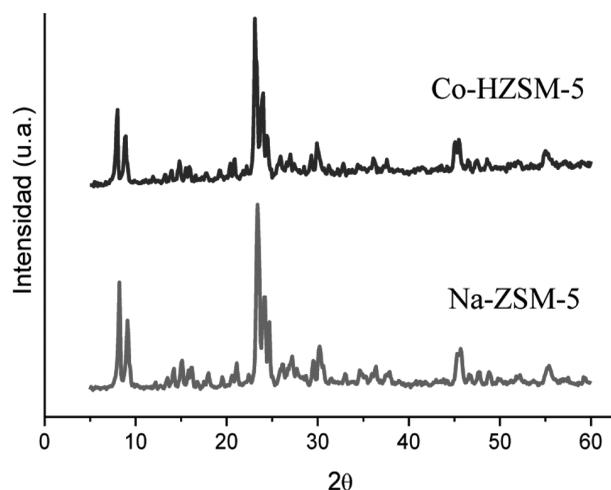


Figura 2: Patrones de DRX de la matriz zeolítica ZSM-5 y sus expresión modificada.

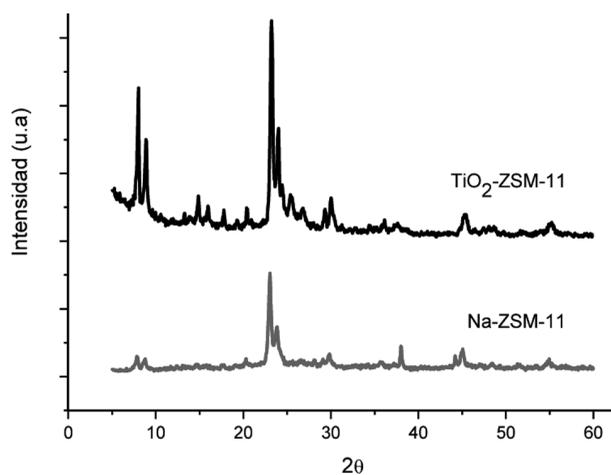


Figura 3: Patrones de DRX de la matriz zeolítica ZSM-11 y su expresión modificada con TiO_2 .

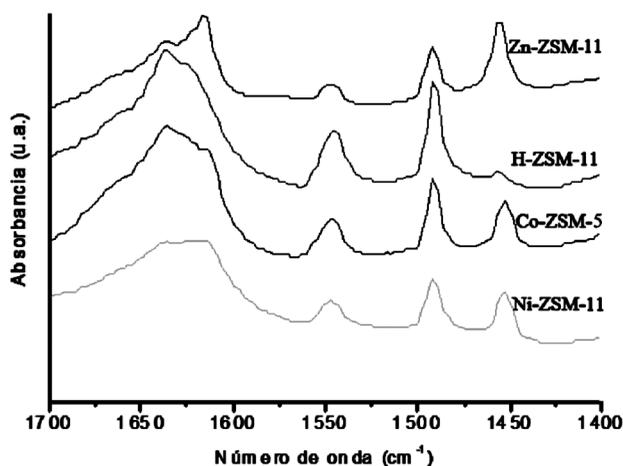


Figura 4: Bandas de FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 400°C y 10⁻⁶ Torr. Zona de 1400-1700 cm⁻¹.

La Figura 4 presenta señales de adsorción de piridina en la zona de 1400-1700 cm⁻¹. Como se puede observar la señal que aparece a ~1634-1636 cm⁻¹ es común para las cuatro muestras, adjudicada por algunos autores a la vibración de los iones OH- estructurales. La muestra H-ZSM-11 presenta una señal a 1620-1622 cm⁻¹, relacionada a especies Piridina-sitios ácidos de Lewis de aluminio de red. Las muestras Zn-ZSM-11, Ni-ZSM-11 y Co-ZSM-5 presentan una señal muy definida que aparece a ~1612-1616 cm⁻¹. Esta señal estaría relacionada con los nuevos sitios de Lewis (sitios aceptores de electrones) generados por la incorporación de Zn²⁺, Ni²⁺ y Co²⁺ en las matrices. En la Tabla II se presenta la cuantificación de sitios ácidos presentes en las distintas muestras.

Catalizador	Cantidad de sitios Ácidos (mmol/g)		Lewis/Bronsted (mmol/g)
	FTIR ^a Bronsted	FTIR ^a Lewis	FTIR ^a
Zn-ZSM-11	0.0097420	0.0256236	2.64
Co-ZSM-5	0.0214844	0.0208654	0.98
Ni-ZSM-11	0.0139650	0.0092608	0.66
H-ZSM-11	0.0112896	0.0016429	0.14

^aRelación Bronsted/Lewis calculada por FTIR de piridina (mmol/g) retenida a 400°C y 10⁻⁴ Torr.

Tabla II: Cuantificación de los sitios ácidos presentes en los materiales zeolíticos.

La determinación del band gap por la técnica de UV-visible por reflectancia difusa es un método alternativo para estudiar la modificación de las propiedades electrónicas de las especies modificadas con TiO₂. En el caso de la TiO₂-ZSM-11 al 10% el band gap fue de 3.25 eV (Figura 5).

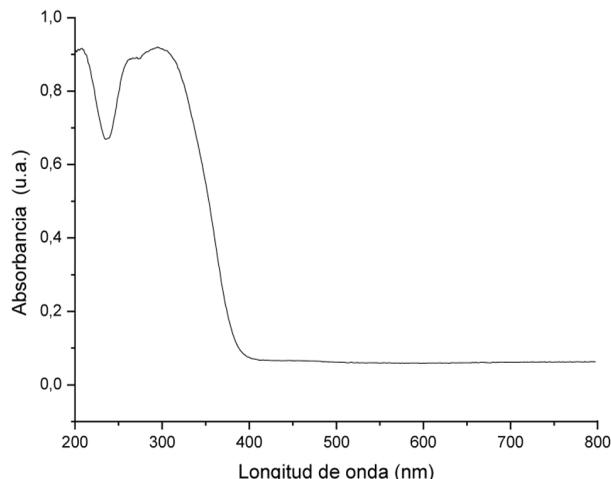


Figura 5: Espectro UV-visible Reflectancia difusa para TiO₂-ZSM-11

CONCLUSIONES

Todas las muestras catalíticas preparadas, al ser evaluadas por difracción de rayos X (DRX) confirmaron la simetría ortorrómbica o tetragonal, según se tratase de zeolitas tipo ZSM-5 o ZSM-11, y una elevada cristalinidad. El agregado de TiO₂ y los distintos cationes no alteró la cristalinidad de las matrices. En el caso de la zeolita modificada con TiO₂ se observó por DRX una ligera evidencia (debido al escaso porcentaje depositado) de la presencia de TiO₂ anclado en las zeolitas. El área superficial de las matrices osciló entre 370 y 380 m²/g. Además, se pudo determinar y cuantificar la presencia de sitios ácidos de Bronsted y Lewis. La incorporación de los distintos cationes metálicos a las matrices zeolíticas genera nuevos sitios ácidos de Lewis (sitios aceptores de electrones).

Los materiales estudiados en este trabajo representan una interesante alternativa de catalizadores heterogéneos aplicados a reacciones de producción de biodiesel a partir de aceite de soja.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero a partir del convenio que el Grupo Zeolitas del CITEQ-UTN-FRC posee con la empresa ASIGNA S.R.L. de la ciudad de Córdoba, el cual a su vez forma parte un subsidio FONTAR-ANPCyT convocatoria 2009.

REFERENCIAS

Clark, S. J., Wagner, L., Schrock, M. D., Pinnaar, P. G. and Am J., (1984). "Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines", *Oil Chem.Soc.*; 61, 1632-1638.

Huber G., Iborra S. and Corma A.V., (2006). "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chem.Rev.* 106, 4044-4098.

Kokotailo O. T., Lawton S. L., Olson D. H. and Meier W. M., (1978). "Structure of synthetic zeolite ZSM-5", *Nature*, 272, 437-43.

Kokotailo O. T., Chu P., Lawton S.L. and Meier W. M., (1978). "Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11", *Nature*, 275, 119-120.

Shou Q., Yang B., Yuan H., Qing S. and Zhu G., (2007). "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺", *Catalysis Communications*, 8, 2158-2164.

Xie W., Peng H. and Chen L., (2006). "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst" *Applied Catalysis*, 300, 67-74.