



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Transesterificación de aceites vegetales con butanol sobre óxidos de Mg y/o Zn

Navas, Marisa B., Ruggera, José F., Casella, Mónica L.*

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CCT CONICET-La Plata y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP) calle 47 n° 257, (1900), La Plata, Argentina

*casella@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Transesterificación, Aceites vegetales, Óxidos Mixtos, Butanol, Biodiesel

Resumen

Con el fin de estudiar la reacción de transesterificación de aceite de soja y aceite de ricino empleando butanol, se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en γ -Al₂O₃, y mezclas de ambos óxidos en proporciones 0.25, 0.5, 1 y 5 Zn/Mg. Los mismos fueron caracterizados empleando difracción de rayos X, fisisorción de N₂ y microscopía de barrido electrónico. Los resultados fueron acordes en todos los casos a sólidos mesoporosos con alta superficie específica, exhibiendo la fase cristalina óxido. En la transesterificación de aceite de ricino se obtuvieron en todos los casos conversiones mayores al 85% y selectividades de prácticamente el 100% hacia FABE. Las mezclas poseen las propiedades básicas del MgO, y simultáneamente las propiedades anfotéricas del ZnO, que permiten que tanto los triglicéridos como los ácidos grasos libres del aceite sean convertidos en ésteres.

Abstract

In order to study the transesterification reaction of soybean oil or castor oil using butanol, it were prepared catalysts of MgO and ZnO supported oxides, and mixtures of them, in proportions of 0.25, 0.5, 1 and 5 Zn/Mg. They were characterized using X-ray diffraction, N₂ physisorption and scanning electron microscopy (SEM). The results were consistent in all cases to mesoporous solids, with large surface area, exhibiting the crystalline oxide phase. In the transesterification between castor oil and butanol, selectivity was practically 100% to fatty acid butyl esters (FABE), and conversion percentages were over 85%. The mixtures possess the basic properties of MgO, and simultaneously the amphoteric properties of ZnO, which allow both the triglycerides and the free fatty acids of the oil to be converted to esters



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Los biocombustibles son actualmente la mejor vía para reemplazar gran parte de los combustibles fósiles. Pueden ser clasificados en tres categorías: de primera generación, aquellos producidos desde fuentes comestibles altamente disponibles; de segunda generación, aquellos generados empleando materias primas no comestibles o con tecnologías avanzadas, y finalmente, de tercera generación, incluyendo los biocombustibles provenientes de algas [1]. Entre ellos, el biodiesel es la opción más prometedora, debido a que puede producirse a partir de una gran variedad de fuentes renovables, y genera una menor cantidad de material particulado y gases nocivos para el medio ambiente [2].

El biodiesel se define como un biocombustible compuesto por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga. Para su producción industrial, ha sido ampliamente utilizada la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, con alcoholes de cadena corta –por ejemplo, metanol, etanol o butanol-. La reacción de transesterificación involucra tres pasos consecutivos y reversibles. En cada paso, se genera una molécula de éster alquílico de ácido graso por cada molécula de alcohol consumido. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos y monoglicéridos, y finalmente en glicerol, el principal producto secundario [3]. Para llevar a cabo esta reacción, es necesaria la presencia de un catalizador. Los catalizadores básicos sólidos son los más escogidos, debido a su buena recuperación y reutilización; además requieren condiciones más suaves de reacción que los catalizadores homogéneos [4]. La catálisis heterogénea, dependiendo del tipo de catalizador que se emplee, es además relativamente tolerante a un alto contenido de ácidos grasos libres y agua en los aceites vegetales [5].

Los catalizadores de óxidos metálicos son escogidos en este tipo de reacciones orientadas a la producción de biodiesel, debido a su basicidad, que puede ser modificada de acuerdo a la composición química del óxido u óxidos presentes [6]. El MgO ha sido testeado como catalizador, presentando la desventaja de una débil fuerza básica y alta solubilidad en metanol (con lo cual no actuaría como un catalizador heterogéneo). Para mejorar su actividad catalítica, una opción es formar un sistema binario con otra especie, por ejemplo, otros óxidos. Se ha reportado en bibliografía que la adición de ZnO puede incrementar la actividad del MgO, dadas sus propiedades anfotéricas, sobre todo en aceites con mayor cantidad de ácidos grasos libres [7].

En el presente trabajo, se analizaron catalizadores a base de mezclas de distintas proporciones de óxidos de Mg y Zn, en la reacción de transesterificación entre aceites vegetales de soja y ricino, y butanol. El aceite de ricino fue elegido por ser un aceite proveniente de una materia prima no comestible, y por lo tanto permite obtener biodiesel de segunda generación. El butanol, por otra parte, fue escogido debido a su procedencia desde biomasa.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de MgO y ZnO soportados en γ -Al₂O₃ de 60-100 mesh, puros y mixtos en relación molar Zn/Mg de 0.25, 0.5, 1 y 5. La síntesis se realizó mediante precipitación de carbonatos en medio alcalino, y posterior calcinación para obtener los óxidos. Inicialmente se disolvió la cantidad necesaria del nitrato correspondiente en una suspensión acuosa de alúmina. Luego se agregó lentamente, y bajo agitación continua, una solución de (NH₄)₂CO₃ como precipitante y se utilizó NH₄OH para controlar el pH. Se dejó decantar una semana, se filtró en frío y se secó en estufa a 60°C durante un día. Finalmente los sólidos fueron calcinados durante 2h a 500°C para obtener los óxidos [8].

Caracterización de los catalizadores



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Las características superficiales de las muestras se determinaron por fisisorción de N_2 a $-196^\circ C$ en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La morfología fue determinada por microscopía de barrido electrónico (SEM), empleando un microscopio Phillips SEM 505. Se corroboraron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=0,154$ nm) y un difractor Phillips PW 1390. El escaneo se realizó de 5° a 75° , y luego los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standars).

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de transesterificación entre dos tipos distintos de aceite vegetal: aceite de soja y aceite de ricino, empleando butanol. La reacción se llevó a cabo en un reactor de 250 cm^3 con condensador de reflujo y agitación mecánica. La temperatura de reflujo del butanol fue de $80^\circ C$. En todos los casos, la relación alcohol:aceite fue de 6:1 y se utilizó un 5% p/p de catalizador [9]. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa, empleando un cromatógrafo de gases de alta sensibilidad GC-2010 Plus Tracera equipado con un detector BID-2010 Plus, y una columna capilar MEGA-Biodiesel 105 ($15\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.10\text{ }\mu\text{m}$). El análisis de los productos se realizó en base a los métodos EN 14105 y ASTM D6584 [10,11].

Resultados y discusión

Caracterización morfológica y textural

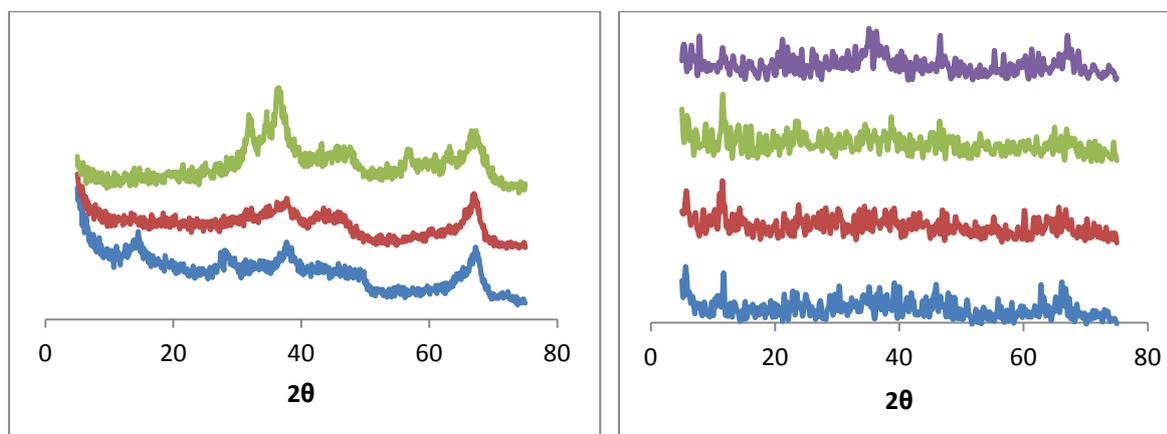
En la tabla 1 se observan las características texturales de los catalizadores preparados, determinadas por fisisorción de N_2 .

Tabla 1. Características texturales de los catalizadores

Catalizador	$S_{BET}(\text{cm}^2/\text{g})$	$V_{\text{poro}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$d_{\text{poro}}(\text{Å})$
MgO/Al ₂ O ₃	223	0,43	77
0,25 Zn/Mg	168	0,32	76
0,5 Zn/Mg	237	0,35	60
1 Zn/Mg	271	0,41	60
5 Zn/Mg	186	0,39	84
ZnO/Al ₂ O ₃	173	0,42	98
Al ₂ O ₃	252	0,36	58

En la mayoría de los casos, la superficie específica disminuye con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dicha superficie, dentro de la serie de catalizadores mixtos, aumenta al incrementarse la cantidad de Zn; el efecto contrario que se esperaría al observar los valores de superficie para los óxidos puros. Esto es un indicio de una interacción existente entre el Mg y el Zn en el catalizador. Las isotermas obtenidas, en todos los casos fueron de tipo III, con histéresis H3, eso corresponde a sólidos macro y mesoporosos, sin adsorción en mono capa identificable [12].

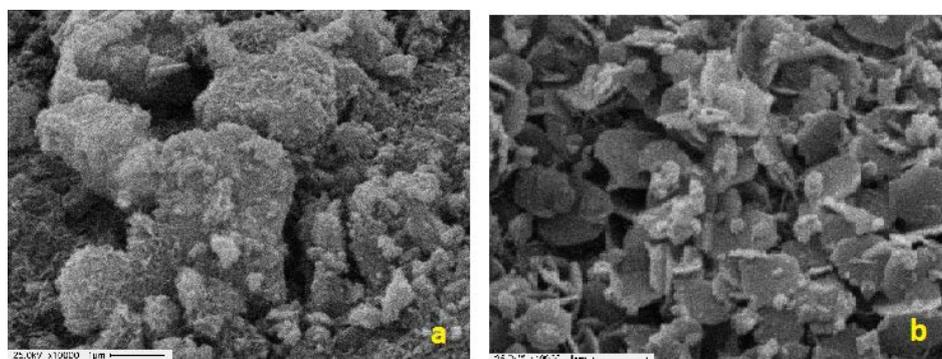
Los patrones obtenidos por difracción de rayos X se muestran en la figuras 1a y 1b.



Figuras 1a y 1b. Patrones de difracción obtenidos para los catalizadores preparados. 1a: γ - Al_2O_3 (—), MgO/γ - Al_2O_3 (—) y ZnO/γ - Al_2O_3 (—). 1b: 0.25 Zn/Mg (—), 0.5 Zn/Mg (—), 1 Zn/Mg (—) y 5 Zn/Mg (—)

En todas las muestras pueden observarse los picos anchos pertenecientes a la γ - Al_2O_3 , ubicados en 37° , 45° y 66° (tarjeta JCPDS n°29-1480). Para la muestra de MgO puro, no fue posible identificar picos atribuibles a una fase cristalina; se puede inferir que los cristales son demasiado pequeños como para ser detectados mediante la difracción. La muestra de ZnO puro presentó picos en 31° , 34° y 36° , todos ellos pertenecientes a la fase ZnO zincita (tarjeta JCPDS n°36-1451). Las muestras mixtas también poseen, posiblemente, cristales demasiado pequeños para ser determinados por la técnica de difracción. Solo el catalizador 5 Zn/Mg presentó un pequeño pico en 36° , perteneciente a la fase ZnO.

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido electrónico, para los óxidos puros pueden observarse en las figuras 2a y 2b.



Figuras 2a y 2b. Micrografías con magnificación 10000X obtenidas para los catalizadores MgO/γ - Al_2O_3 (2a) y ZnO/γ - Al_2O_3 (2b)

Si bien en ambos casos, la superficie se presenta muy porosa y con algunas aglomeraciones, las partículas poseen una morfología algo diferente entre sí: las partículas de MgO poseen pequeños filamentos en su superficie, mientras que las de ZnO presentan forma de pequeñas láminas muy parecidas a “hojuelas”.

Actividad catalítica

La figura 3 presenta los porcentajes de conversión de triglicéridos alcanzados para la reacción de transesterificación con butanol, tanto de aceite de soja como de aceite de ricino, una vez concluidas 6h de reacción

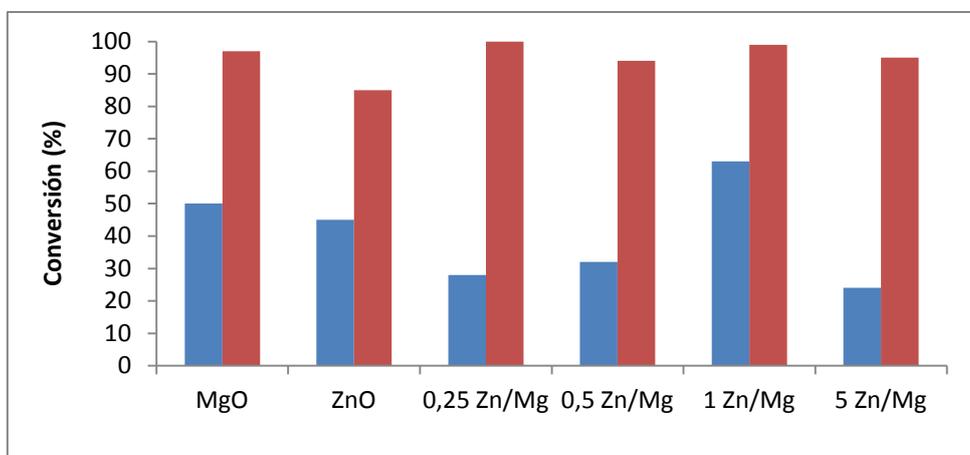


Figura 3. Porcentajes de conversión de triglicéridos obtenidos para la transesterificación entre aceite de soja y butanol (■), y aceite de ricino y butanol (■), pasadas 6h de reacción

La selectividad en todos los casos fue prácticamente del 100%, para los dos aceites y todos los catalizadores testeados. Cuando se empleó como reactivo el aceite de soja, se encontró la mayor conversión al utilizarse el catalizador 1 Zn/Mg (63%), seguido por el óxido puro de Mg (50%). Dentro de la serie de mezclas, se observa que la conversión aumenta conforme se agrega mayor proporción de Zn, exceptuando el 5 Zn/Mg. Esto puede ser atribuido a que la superficie específica de la serie de catalizadores se incrementa, y no específicamente al agregado de la especie Zn. Una mayor superficie específica favorece la catálisis en la reacción de transesterificación, dado que esta ocurre superficialmente.

Para la reacción con aceite de ricino, los porcentajes de conversión en todos los casos fueron mayores al 85%. En particular, el catalizador 0,25 Zn/Mg presentó la mayor conversión, aun exhibiendo la menor superficie específica, lo que lo convierte en el mejor catalizador entre los testeados en esta reacción. En líneas generales, los catalizadores presentaron una mejor actividad en la transesterificación de aceite de ricino con butanol. Esto se debe a que dicho aceite contiene una mayor cantidad de ácidos grasos libres. En las mezclas, el MgO brinda la basicidad necesaria para llevar a cabo la reacción de transesterificación, debido a su alta densidad de sitios básicos activos; y el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, permite llevar a cabo simultáneamente la esterificación de los ácidos grasos libres [13]. El aceite de ricino posee aproximadamente un 1.2% de FFA (ácidos grasos libres) que pueden ser esterificados [14]. Esto explicaría además por qué al emplear aceite de soja, los rendimientos hallados no son tan altos: el aceite de soja no posee una notoria acidez, y por ende, la débil fuerza básica del MgO no es suficiente para obtener altos porcentajes de conversión.

Estos resultados son prometedores para la producción de biodiesel de segunda generación, dado que el aceite de ricino es una materia prima no comestible, a diferencia del aceite de soja. Por otra parte, el butanol presenta la ventaja de ser un alcohol que puede obtenerse de biomasa, una fuente renovable [15].

Conclusiones

Los catalizadores evaluados en este trabajo demostraron ser activos en ambas reacciones, presentando mejores actividades catalíticas en la transesterificación de aceite de ricino con butanol, obteniéndose muy buenos porcentajes de conversión de triglicéridos, en todos los casos superiores al 85%.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Para la transesterificación empleando aceite de soja, dentro de la serie de catalizadores mixtos, se observaron mayores conversiones al incrementarse la superficie específica. Para la transesterificación empleando aceite de ricino, la actividad catalítica se ve favorecida por la alta superficie de adsorción de los catalizadores, junto con las propiedades que brinda la mezcla binaria de óxidos. El MgO aporta la basicidad necesaria para la transesterificación, y el ZnO, gracias a sus propiedades anfotéricas, permite la simultaneidad en las reacciones de transesterificación de triglicéridos, y esterificación de ácidos grasos libres, presentes en el aceite de ricino.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con el aporte financiero de CONICET (PIP 0276) y la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X700 y X757).

Referencias

- [1] S. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan. *Renew. And Sust. Energy Ver.* 16 (2012) 143-169
- [2] M.Y. Koh; T.I.M. Ghazi, *Renew. And Sust. Energy Reviews*, 15 (2011) 2240-2251
- [3] T. Issariyakul; A.K. Dalai, *Renew. And Sust. Energy Reviews*, 31 (2014) 446-471
- [4] M. K. Lam; K. T. Lee; A. R. Mohamed, *Biotechnology Advanced.* 28 (2010) 500-518
- [5] A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi. *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3787-3809
- [6] S. Limmanee, T. Naree, K. Bunyakiat, C. Ngamcharussrivichai, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 616-624
- [7] H.V. Lee; Y.H. Taufiq-Yap; M.Z. Hussein; R. Yunus, *Energy*, 49 (2013) 12-18
- [8] C. Ngamcharussrivichai; P. Totarat; K. Bunyakiat, *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 77-85
- [9] M. Sanchez; M. Navas; J. F. Ruggera; M. L. Casella; J. Aracil; M. Martinez, *Energy*, 73 (2014) 661-669
- [10] EN 14105: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, tri-glyceride content.
- [11] ASTM D6584: Standars Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography.
- [12] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10), 1051–1069
- [13] M. Olutoye, B. Hameed, *Bioresource Technology*, 132 (2013) 103-108
- [14] S. Meneghetti, m. Meneghetti, C. Wolf, E. Silva, G. Lima, L. Silva, T. Serra, F. Cauduro, L. Oliveira, *Energy and Fuels*, 20 (2006) 2262-2265
- [15] M. Sanchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martinez, J. Aracil, *Fuel*, 143 (2015) 183-188