

Influencia de las condiciones de reacción en la hidrogenación selectiva de Biodiesel a alcoholes utilizando catalizadores de Rh-Sn-B/Al₂O₃

Fonseca, Cristhian A., Sánchez, María A., Vicerich, María A., Passamonti, Francisco J., Mazzieri, Vanina A. *, Pieck, Carlos L.

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (UNL-CONICET), Colectora Ruta Nac. 168- Km 0 – Paraje el Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina. *E-mail: vmazzier@fiq.unl.edu.ar*

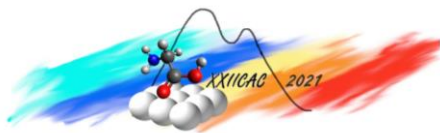
Palabras Claves: Hidrogenación selectiva, Biodiesel, Alcoholes Grasos.

Resumen

Se estudió la hidrogenación selectiva de biodiesel a alcoholes grasos (alcohol oleico y estearílico) usando catalizadores de RhSn₂-B/Al₂O₃ y RhSn₄-B/Al₂O₃. Los ensayos de hidrogenación se realizaron en un reactor discontinuo a tres temperaturas (270, 290 y 320 °C) y a tres presiones de operación (2.04, 4.76, 6.12 MPa). Los resultados de hidrogenación de biodiesel muestran que el catalizador más activo y selectivo para la formación de alcohol oleico es de RhSn₂-B/Al₂O₃. Esto se atribuye a su óptima relación Sn/Rh y a una fuerte interacción entre el Rh y el Sn que favorece la reacción. Se encontró que la temperatura óptima para la obtención de alcoholes grasos fue 270 °C mientras que la presión óptima fue 4.76 MPa.

Abstract

The selective hydrogenation of biodiesel to fatty alcohols was studied using RhSn-B/Al₂O₃ catalysts. The hydrogenation tests were carried out in a batch reactor at three temperatures (270, 290 and 320 °C) and at three operating pressures (2.04, 4.76, 6.12 MPa). The results of hydrogenation of biodiesel show that the most active and selective catalyst for the formation of oleyl alcohol was RhSn₂/Al₂O₃. This is attributed to its optimal Sn/Rh ratio and a strong interaction between Rh and Sn that favors the reaction. It was found that the optimum temperature for obtaining fatty alcohols was 270 °C while the optimum pressure was 4.76 MPa.



Introducción

Los alcoholes grasos se utilizan como emulsificante en la industria de cosméticos, intermediarios en la producción de detergentes y como aditivos en la síntesis de gran cantidad de productos químicos. Los alcoholes insaturados son usados para introducir grupos funcionales, por ejemplo, en la producción de poliuretano [1, 2]. Por este motivo los alcoholes insaturados poseen un mayor valor económico que se traduce en un gran interés en preservar su doble enlace C=C. Se producen industrialmente mediante la hidrogenación de ácidos y ésteres grasos. La reacción se lleva a cabo a alta presión utilizando catalizadores de cromito de cobre. Debido a problemas ambientales causados por Cr^{6+} se han desarrollado catalizadores alternativos, como CuZn, CuMn y CuFe [3]. Los catalizadores de metales nobles soportados son muy activos para la hidrogenación, pero tienen una selectividad inferior a alcoholes insaturados. A fin de aumentar su selectividad se ha propuesto el uso de un metal noble cuya actividad es modificada por promotores metálicos. Algunos de estos catalizadores son del tipo Ru-Sn/ Al_2O_3 y Co-Sn/ Al_2O_3 [5-8]. Los catalizadores Re/ TiO_2 también se utilizaron con éxito para producir alcohol mediante hidrogenación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos a una temperatura (180 °C) y una presión más baja (5 MPa) [9, 10].

El Rh posee una buena actividad de hidrogenación y puede ser utilizado en varias aplicaciones [11, 12], sin embargo, hay muy pocos trabajos sobre catalizadores heterogéneos de Rh para la hidrogenación selectiva a alcoholes grasos [9].

En trabajos previos reportamos el estudio de la hidrogenación de oleato de metilo y ácido oleico (reactivos puros) a alcohol oleico usando catalizadores de Ru-Sn-B/ Al_2O_3 y Rh-Sn-B/ Al_2O_3 . Se analizó la influencia de la relación Ru/Sn y Rh/Sn y del método de preparación de los catalizadores en la actividad y selectividad [14-18]. Los resultados de TPR, FTIR-CO y XPS mostraron que la incorporación de borohidruro de sodio en la preparación conduce a una mayor interacción Ru-Sn en comparación con los catalizadores preparados por coimpregnación sin B [10].

En el presente trabajo se estudia la actividad y selectividad a alcoholes grasos de catalizadores Rh-Sn-B/ Al_2O_3 utilizando como alimentación biodiesel producido en la región de Santa Fe. Se busca encontrar las condiciones óptimas de la reacción (presión y temperatura) y la relación Rh/Sn que favorecen la producción de alcoholes grasos.

Experimental

Preparación de los catalizadores

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, superficie específica = $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 35-80 mesh) fue utilizada como soporte, la cual fue previamente calcinada 4 h a 500 °C en aire. Los catalizadores fueron preparados acorde al método descrito por Shoenmaker-Stolk et al. [15]. Luego de ser impregnados con los metales precursores (RhCl_3 y SnCl_2) fueron reducidos con una solución de borohidruro de sodio. Finalmente, fueron activados por reducción en hidrógeno a 300 °C por 2 h. Los catalizadores fueron denominados RhSnx, donde x es el porcentaje de Sn (2 y 4 %), siendo el porcentaje de Rh 1 % en ambos catalizadores.

Determinación del contenido de Rh, Sn y B.

La composición de la fase metálica se determinó por espectroscopía de emisión de plasma óptico de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 2100 DV) después de su digestión y solución. El equipo utilizado fue ARL model 3410.

2.3 Superficie específica (BET):

La superficie específica de todos los sólidos fue determinada a -196 °C en el equipo Micromeritics ASAP-2000. El método BET [16] fue utilizado en el rango of $0.05 < P/P_0 < 0.27$.

2.4 Hidrogenación de FAME:

Las experiencias se realizaron en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (280 cm³ de capacidad). Las condiciones de reacción se modificaron de acuerdo a la variable de reacción que se quería analizar manteniendo todas las otras condiciones constantes. 1g de catalizador y 20 g de biodiesel fueron utilizados en cada experiencia. El reactivo (biodiesel) fue provisto por una industria de la zona de Santa Fe. Se estudió la influencia de la temperatura de reacción (270 °C, 290 °C y 320 °C) y de la presión de hidrógeno (2.04, 4.76, 6.12 MPa). El reactivo y los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando un equipo Shimadzu GC-2014 con una columna Zebtron ZB-FFAP. La identificación de los productos de reacción fue hecha por GC/MS (EI) usando un equipo Shimadzu QP-5000 GC/MS equipado con una fuente de impacto electrónico a 260 °C, operando con una corriente de emisión de 0.7 mA y una energía de 70 eV. La columna de GC fue idéntica a la usada previamente para los análisis cuantitativos.

Resultados y discusión

Los catalizadores fueron caracterizados por XPS, reducción a temperatura programada (TPR), deshidrogenación de ciclohexano (DCH) e hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) (resultados no mostrados) [17]. Por TPR se encontró que parte del Sn se deposita en interacción con el Rh y otra parte se encuentra segregada sobre la alúmina. Se pudo evidenciar que, a medida que aumenta el contenido de Sn, la relación superficial de Sn obtenida por XPS aumenta y modifica las especies de Rh superficiales y su reducibilidad. Comparando los valores obtenidos por XPS e ICP, se concluyó que existe un enriquecimiento superficial de Sn y de Rh. Las reacciones de DCH e HCP mostraron que el Sn es inactivo en ambas; por lo tanto, la actividad catalítica solo se debe al Rh. Aumentar la carga del promotor (Sn), produce una disminución de la actividad de la función metálica en ambas reacciones, debido a la fuerte interacción entre el Rh y Sn. Se concluye el Sn por efecto geométrico o electrónico modifica las propiedades catalíticas del Rh.

Tabla 1: Composición de los catalizadores

Catalizador	% Rh	% Sn	% B	BET
RhSn2	1.05	1.90	0.58	181
RhSn4	1.10	3.95	0.36	181

La Tabla 1 muestra el contenido metálico obtenido por ICP-OES y el área superficial específica (BET) de los catalizadores estudiados. Los contenidos de metales obtenidos por ICP-OES son similares a los teóricos. Además, se puede observar que el

valor de la superficie específica del soporte (180 m² g⁻¹) no varía con el agregado de metales.

La composición del biodiesel depende del aceite que se utilice como materia prima para su obtención, en este caso se usó el aceite de soja. Por cromatografía se determinó que su composición molar es la siguiente: linoleato de metilo (53,59%), oleato de metilo (26,08%), palmitato de metilo (9.91 %) y estearato de metilo (3.17 %) y linoleniato de metilo (7.35 %).

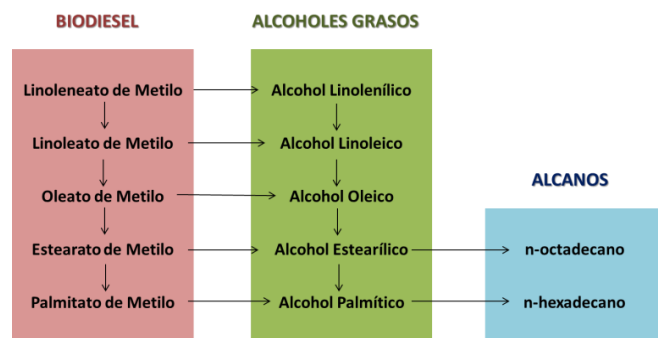


Figura 1: Esquema de reacción simplificado. Las flechas verticales corresponden a la hidrogenación C=C y las flechas horizontales corresponden a la hidrogenación C=O.

Fig 1. Como se puede observar el producto deseado (alcohol oleico) es un producto intermediario de la

Para el estudio de la reacción de hidrogenación selectiva del biodiesel a alcoholes grasos, en primer lugar, se llevaron a cabo una serie de experiencias con el fin de determinar si el sistema opera en condiciones de control químico o si existen limitaciones de difusión externa. Las experiencias llevadas a cabo a diferentes velocidades de agitación dieron los mismos rendimientos a los productos de reacción, lo que indica la ausencia de problemas difusivos. Para analizar los resultados de la hidrogenación, se muestra el esquema de reacción simplificado en la

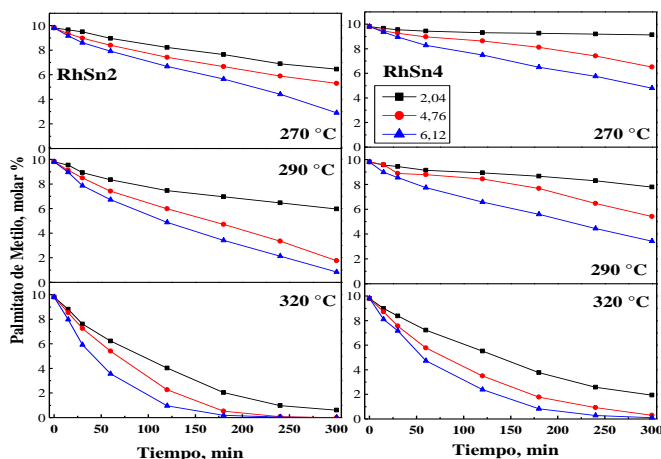


Figura 2 Concentración molar de palmitato de metilo en función del tiempo de reacción.

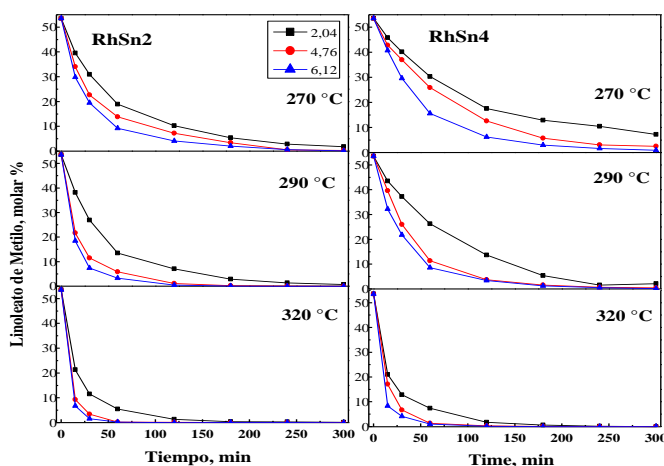


Figura 3 Concentración molar de linoleato de metilo en función del tiempo de reacción.

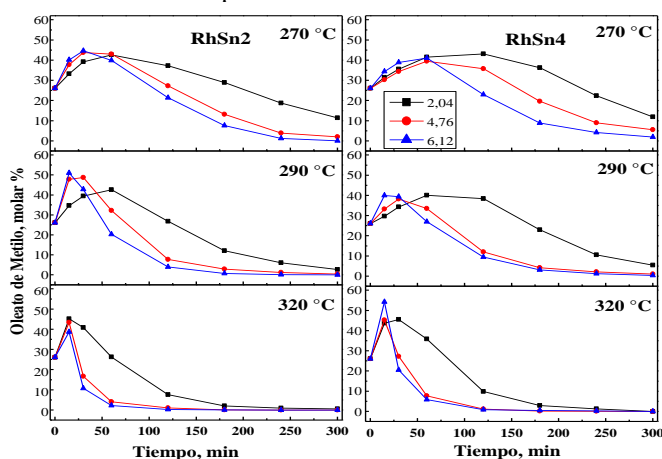


Figura 4 Concentración molar de oleato de metilo en función del tiempo de reacción.

reacción, por lo cual las condiciones de reacción y la relación Rh-Sn deberá ser la adecuada para obtener la mayor cantidad posible de alcoholes grasos.

Se observa en la Fig 2 que a medida que aumenta el tiempo de reacción, la temperatura y la presión de trabajo, el palmitato de metilo disminuye debido a que es un reactivo fácil de hidrogenar. La disminución de palmitato de metilo es levemente mayor en el catalizador RhSn2 que en RhSn4.

Por otro lado, a medida que la temperatura y presión aumentan, el n-hexadecano (producto de reacción final) aumenta en ambos catalizadores, siendo mayor su producción en el catalizador RhSn2 (resultados no mostrados).

El linoleniato de metilo disminuye muy rápidamente con el tiempo de reacción (resultados no mostrados), este éster tiene tres dobles enlaces C=C en su estructura que pueden hidrogenarse fácilmente a linoleato de metilo o alcohol linolenílico (no detectado). Por lo tanto, solo puede desaparecer durante la reacción. Condiciones más drásticas de reacción (presión y temperatura elevadas) favorecen su desaparición (resultados no mostrados).

El linoleato de metilo puede hidrogenarse a oleato de metilo y alcohol linoleílico (no detectado). También puede formarse por hidrogenación del linoleniato de metilo. En condiciones drásticas de reacción (320 °C y 6,12 MPa) el linoleato de metilo se hidrogena totalmente en los primeros minutos de reacción (Fig 3). El linoleato de metilo es más rápidamente transformado con el catalizador RhSn2.

La Fig 4 muestra la evolución del oleato de metilo en función del tiempo de reacción. Este compuesto es simultáneamente un reactivo y un producto intermediario de reacción (ver Fig. 1). Por esta razón presenta un máximo en el tiempo de reacción. Sin embargo, a alta temperatura y presión de trabajo se consume en los primeros minutos. Se observó un comportamiento similar para la evolución de estearato de metilo (resultados no mostrados).

La Fig. 5 muestra la evolución del alcohol oleico en función del tiempo de reacción. Se puede observar que el catalizador RhSn2 es más selectivo que el catalizador RhSn4. A 270 °C y 4.76 MPa, se detecta la máxima producción con el catalizador RhSn2, por lo tanto se pueden considerar a éstas, como las condiciones óptimas de reacción. A mayor temperatura de reacción (320 °C), la fracción molar de alcohol oleico tiene un máximo entre 30 y 60 min de reacción. Esto se debe a que este alcohol se transforma en n-octadecano y alcohol estearílico. La formación de alcohol estearílico tiene una evolución similar a la de la formación de alcohol oleico, pero obteniéndose un rendimiento menor (Fig. 6).

La reacción de transesterificación entre un ácido graso y un alcohol podría conducir a la formación de un éster pesado durante la reacción de hidrogenación. En trabajos previos se ha informado la presencia de ésteres pesados, estos productos intermediarios se transforman rápidamente en alcoholes [6, 18, 19]. Sin embargo, a pesar de su formación, no contribuyen como intermediarios del mecanismo principal [20].

El Rh posee una alta actividad hidrogenante, saturando los dobles enlaces C=C, reduciendo el grupo carbonilo o hidroxilo según el caso, formando octadecano. La adición de Sn limita la capacidad hidrogenante del Rh y crea especies Rh^0-SnO_x que son sitios activos para la hidrogenación de grupos carbonilos. Como se observa en la tabla 3 el catalizador RhSn2 produce mayor cantidad de alcoholes y alcanos. En trabajos previos estudiando la hidrogenación de ácido oleico encontramos que el catalizador óptimo que favorece la formación de alcohol insaturado es RhSn4 [20]. Sin embargo, la Tabla 3 muestra que el catalizador RhSn2 tiene mejor rendimiento a alcohol oleico que el catalizador RhSn4, en biodiesel. Esto puede deberse a la distinta reactividad de los compuestos usados como alimentación. El ácido oleico es más fácil de hidrogenar que los ésteres metílicos presentes en el biodiesel [20]. En consecuencia, los ésteres necesitan catalizadores que posean mayor cantidad de sitios activos. Si el Rh está cubierto o bloqueado por átomos de Sn pierde actividad hidrogenante. A mayor cantidad de Sn, menor actividad hidrogenante [17].

Es importante mencionar que se detectó la formación de ácidos oleico, esteárico, linoleico y palmítico pero en cantidades que no son significativas (<6% molar). Todos los ácidos formados

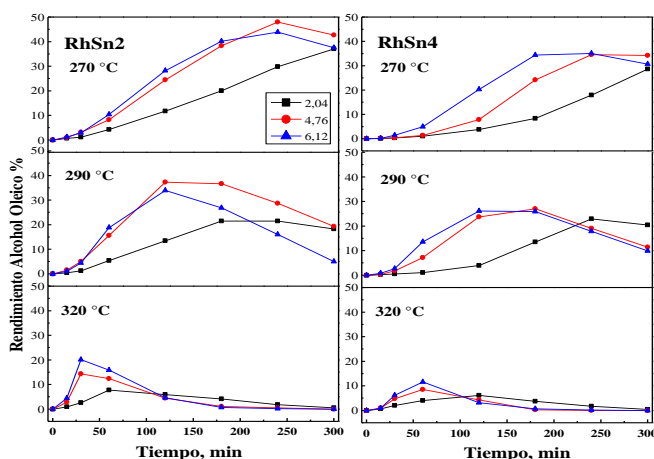


Figura 5 Rendimiento de alcohol oleico en función del tiempo de reacción.

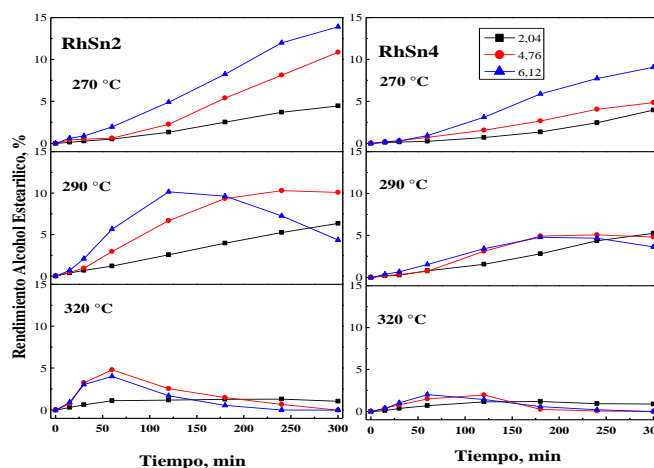
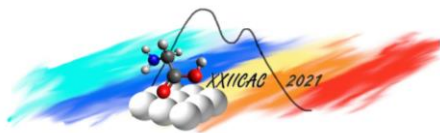


Figura 6 Rendimiento de alcohol estearílico en función del tiempo de reacción.

Tabla 3: Rendimiento a alcoholes y alcanos obtenidos con los catalizadores estudiados.

Catalizador	% AIO	% AIE	% AIP	C ₁₈	C ₁₆
RhSn2	47.99	8.13	1.08	20.85	1.61
RhSn4	34.61	4.07	0.67	15.69	0.72

ALO: Alcohol oleico, ALE: alcohol estearílico, AIP: alcohol palmítico, C₁₈: n-octadecano.



muestran un máximo a un tiempo de reacción menor que el máximo del alcohol oleico. Este hecho muestra que la formación de ácido se produce antes o simultáneamente con la formación de los alcoholes.

Conclusiones

Se encontró que el catalizador más activo y selectivo para la formación de alcoholes grasos (alcohol oleico y estearílico) por hidrogenación de biodiesel es el catalizador $\text{RhSn}_2\text{-B/Al}_2\text{O}_3$. Esto se atribuye a un equilibrio adecuado entre Rh y Sn. Si la cantidad de Sn es alta (4% en peso), el catalizador tiene una menor actividad porque los átomos de Rh están bloqueados o alterados electrónicamente por especies de Sn. Con una cantidad menor de Sn (2% en peso) se observa un incremento en la selectividad para hidrogenar el grupo carbonilo de los ésteres presentes en el biodiesel, produciéndose así un mayor rendimiento a alcoholes grasos. Además, se encontró que la temperatura óptima para la reacción es 270 °C mientras que la presión óptima es 4.76 MPa. La temperatura de reacción más alta condujo a la pérdida de selectividad debido a la formación de n-octadecano y n-hexadecano.

Referencias

- [1] R.R. Egan, G.W. Earl, J. Ackerman; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 324–329.
- [2] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz; *Polym.* 2 (2010) 440–453.
- [3] D.S. Thakur, A. Kundu; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 93 (2016) 1575–1593.
- [4] M.A. Sánchez, G.C. Torres, V.A. Mazzieri, C.L. Pieck; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017) 27–42.
- [1] S.I. Taniguchi, T. Makino, H. Watanuki, Y.U. Kojima, M. Sano, T. Miyake; *Appl. Catal. A General* 397 (2011) 171–173.
- [2] V.O. Rodina, D.Y. Ermakov, A.A. Saraev, S.I. Reshetnikov, V.A. Yakovlev; *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 611–620.
- [3] K. De Oliveira, Y. Pouilloux, J. Barrault; *J. Catal.* 204 (2001) 230–237.
- [4] Y. Pouilloux, F. Autin, J. Barrault; *Catal. Today* 63 (2000) 87–100.
- [5] T. Toyao, S.M.A.H. Siddiki, A.S. Touchy, W. Onodera, K. Kon, Y. Morita, T. Kamachi, K. Yoshizawa, K. Shimizu; *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 1001–1006.
- [6] T. Toyao, S.M.A.H. Siddiki, Y. Morita, T. Kamachi, A.S. Touchy, W. Onodera, K. Kon, S. Furukawa, H. Ariga, K. Asakura, K. Yoshizawa, K. Shimizu; *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 14848–14859.
- [7] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel; *Chem. Rev.* 114 (2014) 1827–1870.
- [8] A.N.K. Lupa, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua; *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2017) 1–34.
- [9] T. Turek, D.L. Trimm, N.W. Cant; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 645–683.
- [10] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, R. Grau, C.L. Pieck; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 447–453.
- [11] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, C.L. Pieck; *React Kinet, Mechan and Catal* 107 (2012) 127–139.
- [12] M.A. Sánchez, Y. Pouilloux, V.A. Mazzieri, C.L. Pieck; *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 552–558.
- [13] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.A. Vicerich, C.R. Vera, C.L. Pieck; *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6845–6854.
- [14] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, S. Pronier, M.A. Vicerich, C. Especel, F. Epron, C.L. Pieck; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 982–991.
- [15] M.C. Schoenmaker-Stolk, J.W. Verwijs, J.J.F. Scholten; *Appl. Catal.* 30 (1987) 339–352.
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *J. of the Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [17] C.A. Fonseca Benítez, V.A. Mazzieri, M.A. Sánchez, V.M. Benitez, C.L. Pieck; *Appl. Catal. A: General* 584 (2019) 117149.
- [18] K. Sagata, M. Hirose, Y. Hirano, Y. Kita; *Appl. Catal. A General* 523 (2016) 85–91.
- [19] D.A. Echeverri, J.M. Marín, G.M. Restrepo, L.A. Rios; *Appl. Catal. A General* 366 (2009) 342–347.
- [20] C.A. Fonseca Benítez, V.A. Mazzieri, R. Vera, V.M. Benitez, C.L. Pieck; *Reac. Chem. & Eng.* 6 (2021) 726–746.
- [21] C.A. Fonseca Benítez, V.A. Mazzieri, M.A. Sánchez, V.M. Benitez, C.L. Pieck; *Appl. Catal. A: General* 584 (2019) 117149.