

Estudio de la estabilidad y reutilización de un catalizador sólido bimetálico Na/Ce/SBA-15 para la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura

Sánchez Faba, Edgar M.*; Vaschetto, Eliana G.; Benzaquén, Tamara B.; Carraro, Paola M.; Ferrero, Gabriel O.; y Eimer, Griselda A.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina. Correo electrónico: esanchez@frc.utn.edu.ar

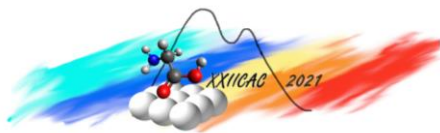
Palabras Claves: biodiesel, materiales mesoporosos, catalizador bimetálico alcalino, aceite de fritura, regeneración

Resumen

En el presente trabajo se estudió la actividad de un catalizador mesoporoso bimetálico de sodio y cerio soportados sobre SBA-15 para la producción de biodiesel de segunda generación a partir de aceite residual de fritura y metanol absoluto. Bajo condiciones de reacción optimizadas (10% p/p de catalizador, relación molar de metanol a aceite 40:1, 60 °C y agitación magnética vigorosa), se superó el contenido mínimo de ésteres metílicos requerido por el estándar EN 14214 en 3 h. Al momento de evaluar la reutilización del catalizador, se consideraron tres métodos posibles, llegando a la conclusión de que es necesario lavar el catalizador con acetona y recalinarlo entre cada ciclo para que recupere su actividad. De esta forma, se obtuvieron contenidos de FAME superiores a 87% p/p en cinco ciclos de reacción. Adicionalmente, se evaluaron algunas propiedades de calidad claves del biocombustible producido y se comprobó que cumplían con los estándares internacionales.

Abstract

In the present work, the activity of a bimetallic mesoporous catalyst (sodium and cerium supported on SBA-15) for the production of second-generation biodiesel from waste frying oil and absolute methanol was studied. Under optimized reaction conditions (10 wt% of catalyst, methanol to oil molar ratio 40:1, 60 °C, and vigorous magnetic stirring), the minimum content of methyl esters required by the EN 14214 standard was achieved in 3 h. When evaluating the reuse of the catalyst, three possible methods were considered, concluding that it is necessary to wash the catalyst with acetone and calcinate it between each cycle to recover its activity. In this way, FAME contents higher than 87 wt% were obtained in five reaction cycles. Additionally, some key quality properties of the produced biofuel were evaluated and found to comply with international standards.



Introducción

En las últimas décadas, la creciente demanda de recursos por parte de la humanidad y la disminución de las reservas de la Tierra se han convertido en un tema relevante. En este escenario, los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) siguen siendo el núcleo del sistema energético actual, satisfaciendo alrededor del 88% de la demanda mundial [1]. No obstante, es sabido que estos recursos son finitos y eventualmente se agotarán [2]. En consecuencia, nuevas fuentes de energía renovables y ambientalmente benignas están siendo investigadas. Entre ellas se destaca el biodiesel, una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, utilizado frecuentemente con fines de transporte [3]. Este biocombustible se produce comúnmente por esterificación/transesterificación catalítica de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales (comestibles y no comestibles) y las grasas animales, con un alcohol de cadena corta (generalmente, metanol) [4].

En publicaciones anteriores, se demostró que la co-impregnación de sodio y cerio sobre SBA-15 resulta eficaz para la transesterificación de aceite de girasol refinado con metanol. Después de 5 h, se obtuvieron contenidos de FAME que cumplían con la norma EN 14214, a 60 °C y presión atmosférica, con una carga de catalizador del 10% p/p y una relación molar de metanol a aceite de 40:1. Además, el catalizador con 5% p/p de Na y 20% p/p de Ce se regeneró y reutilizó durante cinco ciclos, produciendo contenidos de FAME superiores al 90% p/p en cada uno de ellos debido a la interacción entre las especies de sodio y cerio que evitarían su lixiviación [5].

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de este catalizador a base de sodio y cerio soportado en SBA-15 para la transesterificación de aceite residual de fritura con metanol para producir biodiesel de segunda generación. Para ampliar la investigación previa, se estudiaron diferentes métodos de regeneración del material a la hora de reutilizarlo, además de evaluar los parámetros de calidad claves del biodiesel producido para verificar que cumplían con los estándares internacionales para su comercialización y uso para fines de transporte e industrial.

Experimental

Síntesis y caracterización del catalizador

El soporte mesoporoso SBA-15 (sintetizado por el método sol-gel [6,7]) fue modificado por impregnación húmeda, con una solución acuosa de nitratos de sodio y cerio (Mallinckrodt y Aldrich, respectivamente) para obtener un catalizador con 5% p/p de Na y 20% p/p de Ce. El material resultante se calcinó a 550 °C durante 5 h, con una rampa de calentamiento de 8 °C/min, y se denominó 5Na/20Ce/SBA-15.

El catalizador fue caracterizado por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), difracción de rayos X a alto ángulo (DRX), método BET para determinar el área específica, y desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO₂-TPD) para caracterizar sus propiedades básicas.

Producción de biodiesel

Las reacciones se llevaron a cabo a partir de una mezcla molar 40:1 de metanol absoluto (Sintorgan) y aceite de fritura, en un reactor discontinuo y bajo agitación magnética 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, y la carga de catalizador del 10% en base a la masa de aceite utilizada (5 g). Al finalizar, la mezcla de reacción se filtró para separar el catalizador y se llevó a un evaporador rotatorio para recuperar el exceso de metanol. El glicerol formado se separó por decantación en una ampolla por toda una noche.

Método de cuantificación

Los productos de reacción (biodiesel y lípidos) se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), de acuerdo al método descrito por Mahamuni et al. [8]. Se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10, con accesorio ATR (reflectancia total

atenuada) horizontal. Las medidas se hicieron en el rango de 650 a 4000 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} y 50 escaneos por muestra.

Caracterización del biodiesel producido

El índice de acidez del biodiesel se determinó mediante titulación volumétrica según la norma EN 14104 (2003). El contenido de agua se midió por la técnica de titulación de Karl Fischer, siguiendo la norma EN ISO 12937 (2003) y empleando un coulómetro Metrohm 899. La viscosidad cinemática se midió a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, según la norma ASTM D 445-06, haciendo uso de un viscosímetro de rutina de vidrio IVA Cannon-Fenske serie 100. El contenido de sodio en el biodiesel se midió mediante cromatografía líquida iónica, en un cromatógrafo Thermo Scientific Dionex ICS-1100 equipado con una columna Dionex IonPac™ CS12A RFIC (4x250 mm). Las muestras se prepararon por disgregación con ácido nítrico concentrado (Cicarelli) [9].

Resultados y Discusión

El catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 posee un ordenamiento hexagonal de poros unidireccionales ($p6mm$). Como se observa en la Figura 1-a, su patrón de SAXS exhibe tres picos bien resueltos, indexados a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), típicos del soporte [6,7]. El área específica arrojada por el método BET fue de $263\text{ m}^2/\text{g}$. Por su parte, el patrón de difracción de rayos X a alto ángulo (Figura 1-b) presenta los picos característicos de una estructura cúbica del tipo fluorita $Fm\bar{3}m$ (JCPDS no. 034-0394) del óxido de cerio (IV) [10,11]; fase que podría estar mayormente segregada en la superficie de soporte. No se observan picos correspondientes a las especies de sodio, indicando que podrían estar finamente dispersas en los canales del soporte silíceo [12]. Al ser analizado por desorción de dióxido de carbono a temperatura programada, este material presentó una alta basicidad ($1,04\text{ mmolCO}_2/\text{g}_{\text{catalizador}}$), con una fuerza básica mayormente media (73% de sitios), hecho que resulta relevante en este estudio ya que la reacción considerada sigue un mecanismo que implica un catalizador básico de Lewis [13].

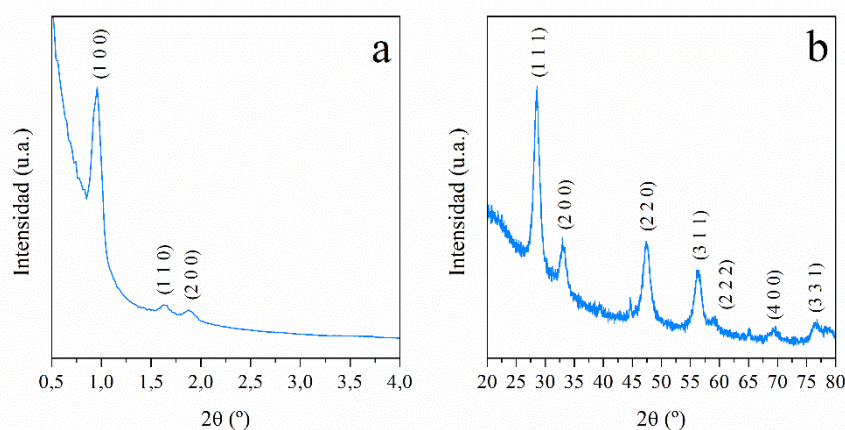


Figura 1: Patrón de SAXS (a) y de DRX a alto ángulo (b) del catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15.

La actividad de este catalizador se evaluó en la transesterificación de aceite residual de fritura con metanol absoluto para producir biodiesel, de acuerdo con las condiciones óptimas de reacción previamente establecidas y publicadas [5]. El perfil de contenido de FAME en función del tiempo puede verse en la Figura 2 (perfil turquesa). Como es evidente, el catalizador produjo un alto contenido de ésteres metílicos después de 5 h; además, se superó el contenido mínimo exigido por la norma EN 14214 (96,5% p/p) en 3 h de reacción. Este hecho podría reducir sustancialmente el tiempo de producción y, por tanto, la energía consumida.

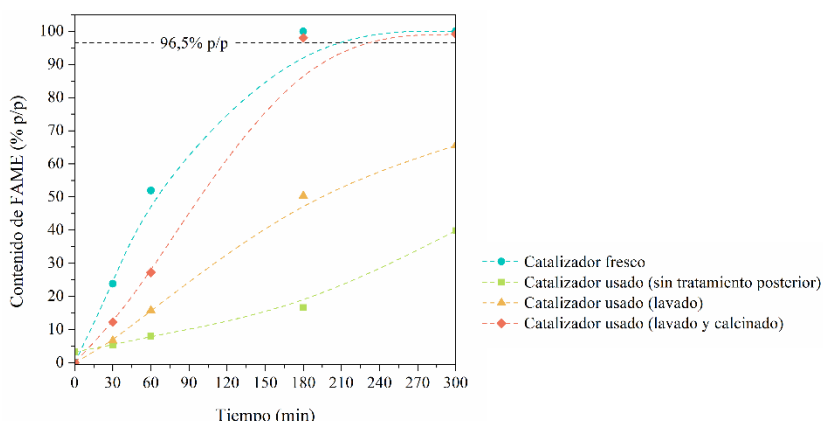


Figura 2: Contenido de FAME vs. tiempo para el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 fresco y el usado, con y sin regeneración.

Como puede verse, la actividad del catalizador sin tratamiento adicional disminuye marcadamente respecto a la del primer ciclo de reacción (el contenido de FAME alcanzado después de 5 h fue inferior al 40% p/p). Esto podría deberse a la materia orgánica adsorbida sobre la superficie del sólido (algunos intermedios, glicerol y ésteres metílicos), que podría estar bloqueando los sitios activos [14]. Kowthaman y col. señalaron recientemente que el glicerol no sólo puede bloquear los sitios activos de un catalizador de nanohidroxiapatita dopado con Na^+ , sino que también puede aglomerar sus partículas, reduciendo así el contenido de éster metílico después de varios ciclos consecutivos [15].

El lavado del catalizador con acetona mejoró su actividad en la reutilización (casi 65% p/p de FAME en 5 h); sin embargo, el resultado no fue comparable con el del primer ciclo. Por lo tanto, el procedimiento de lavado no eliminaría toda la materia orgánica adsorbida en la superficie del catalizador, que aún podría estar cubriendo parte de los sitios activos y dando lugar a un contenido de FAME más bajo que en el primer ciclo de reacción. Chen y col. reportaron el mismo efecto al trabajar con un catalizador Na/Zr-SBA-15 lavado con benceno [16].

En consecuencia, fue necesario un método de regeneración más intensivo para recuperar la actividad inicial del catalizador. Por este motivo, el sólido se sometió a un lavado con acetona seguido de una calcinación en las mismas condiciones de síntesis recomendadas por Malhotra y Ali [17]. Luego, como se observa en la Figura 2, el perfil obtenido al utilizar el catalizador lavado y calcinado (rojo) muestra el mejor desempeño de los tres métodos probados: un 98% p/p de FAME se produjo en 3 h, superando el contenido mínimo requerido por la norma europea EN 14214 al mismo tiempo que el catalizador fresco. Por lo tanto, lavar y calcinar el catalizador parece ser el método más adecuado para que recupere su actividad inicial.

Este catalizador recuperado se sometió a tres ciclos de reacción adicionales, continuando con su regeneración por el método tres entre cada ciclo. Como se observa en la Figura 3, el catalizador regenerado produjo altos contenidos de FAME (más del 87% p/p) en los cinco ciclos de reacción, con 98% y 97% p/p de FAME en el segundo y tercer ciclos de reacción. Estos resultados confirman la buena estabilidad del catalizador, que puede usarse al menos durante cinco ciclos sin una pérdida significativa de la actividad cuando se emplea aceite residual de fritura como materia prima. Este material había mostrado un rendimiento similar al utilizar aceite de girasol refinado como materia prima [5]. Así, la posibilidad de aprovechar una materia prima de bajo valor

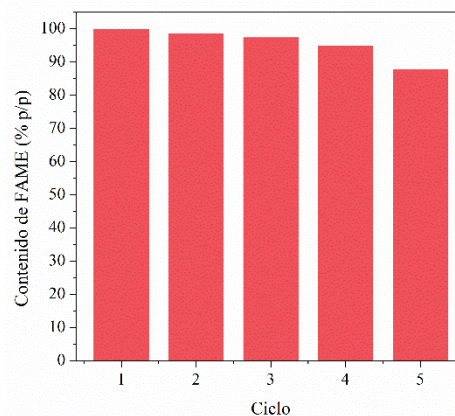


Figura 3: Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 regenerado por el tercer método (lavado y calcinado).

El siguiente paso en esta investigación fue estudiar la posibilidad de reutilizar el catalizador. Para ello, se consideraron tres alternativas diferentes: reutilizar el catalizador sin algún tratamiento (1), lavar el catalizador con acetona después del primer ciclo de reacción (2) y el lavado seguido de una calcinación después del ciclo número uno (3). Los perfiles de contenido de FAME en función del tiempo para los tres

económico evidencia el potencial de este catalizador bimetálico sólido para producir biodiesel.

La lixiviación de sodio en el biodiesel producido en cada ciclo se determinó mediante cromatografía líquida iónica. Como se esperaba, el valor más alto (8,4 $\text{mg}_{\text{Na}}/\text{kg}_{\text{biodiesel}}$) se obtuvo en el primer uso del catalizador; sin embargo, después del segundo ciclo, se encontró que el contenido de Na estaba por debajo del máximo permitido por la norma europea EN 14214 (5 $\text{mg}_{\text{Na}}/\text{kg}_{\text{biodiesel}}$) y disminuyó significativamente en los siguientes usos (menos de 0,1 $\text{mg}_{\text{Na}}/\text{kg}_{\text{biodiesel}}$ después del quinto ciclo), manteniendo altos contenidos de FAME (más del 87% p/p) hasta el quinto ciclo de reacción (Figura 4). Esto demuestra la estabilización del Na en el catalizador heterogéneo. Es importante mencionar que, dado que la materia prima para este estudio fue el aceite residual de fritura, que ha estado en contacto con alimentos, su contenido de Na fue distinto de cero (6,8 $\text{mg}_{\text{Na}}/\text{kg}_{\text{aceite}}$). Sin embargo, este sodio proveniente de la sal de mesa (NaCl) no resultó activo cuando se llevó a cabo una reacción sin catalizador.

Finalmente, se evaluaron los parámetros de calidad clave del biodiesel producido. Esta caracterización es indispensable cuando existen posibilidades de corrosión, obstrucción del filtro, problemas de inyección de combustible y riesgo en su almacenamiento y uso [15,18–21]. La Tabla 1 ilustra las principales propiedades de la mezcla de ésteres metílicos obtenida. El rendimiento de la inyección del biocombustible se ve afectado tanto por su densidad como por su viscosidad cinemática. Es sabido que el biodiesel presenta mayor viscosidad que el diésel obtenido de fuentes fósiles; sin embargo, los glicéridos sin reaccionar pueden aumentarla aún más. Es por eso que la viscosidad también es un indicador de la conversión efectiva del aceite en FAME. Además, los valores altos conducen a la deposición de carbono durante la atomización del combustible y reducen la eficiencia de la combustión. Como se ve en la Tabla 1, los resultados de densidad y viscosidad cinemática del biodiesel producido se encuentran entre los rangos deseables. Por otro lado, la estabilidad del biocombustible se ve afectada por la presencia de altos niveles de ácidos grasos libres (FFA) y humedad. En particular, el exceso de humedad es perjudicial para los motores diésel y también afecta la estabilidad oxidativa del biodiesel; en consecuencia, es importante medir el contenido de agua para determinar la vida útil del combustible. Tanto el índice de acidez como el contenido de humedad del biodiesel obtenido de la reacción en condiciones optimizadas están dentro de los límites y, por lo tanto, cumplen con la norma.

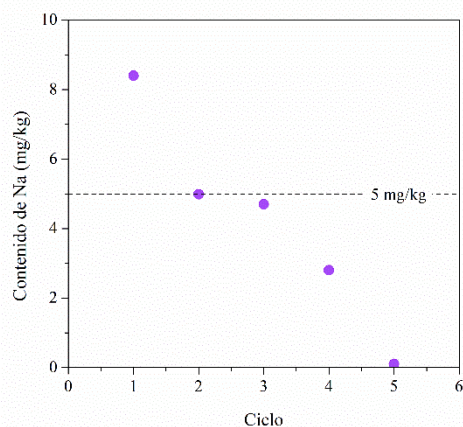
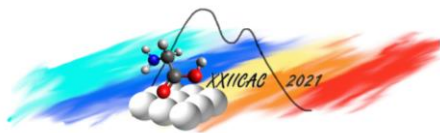


Figura 4: Contenido de Na en el biodiesel producido en cada ciclo de reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del biocombustible producido.

Propiedad	Límites EN 14214		Resultado
	Mínimo	Máximo	
Contenido de FAME (% p/p)	96,5	-	96,5
Densidad a 15 °C (kg/m^3)	860	900	893
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm^2/s)	3,50	5,00	4,29
Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$)	-	0,50	0,16
Contenido de agua (% p/p)	-	0,05	0,05
Contenido de Na (mg/kg)	-	5,0	4,2



Conclusiones

El catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 se preparó con éxito mediante el método de impregnación húmeda. La carga de 5% p/p de sodio y 20% p/p de cerio resultó efectiva para lograr un material con buena estructura y propiedades básicas para llevar a cabo la transesterificación del aceite residual de fritura con metanol absoluto. En condiciones de reacción optimizadas (10% p/p de catalizador, relación molar de metanol a aceite 40:1, 60 °C y agitación magnética vigorosa), se superó el contenido de ésteres mínimo requerido por la norma EN 14214 en 3 h. Además, este material se reutilizó con éxito en cinco ciclos consecutivos sin mayor pérdida de su actividad catalítica (contenidos de FAME > 87% p/p) cuando se lo regeneró mediante un lavado con acetona seguido de una calcinación. Adicionalmente, se caracterizó el biodiesel obtenido por esta vía, verificando que cumple con los requisitos de propiedades clave como densidad, viscosidad cinemática, índice de acidez, humedad y contenido de Na para su comercialización como combustible alternativo. Por lo tanto, el catalizador sólido sintetizado 5Na/20Ce/SBA-15 puede ser adecuado para la producción de biodiesel a gran escala. En futuros experimentos se evaluará la concentración de catalizador en la mezcla de reacción para alcanzar el contenido de FAME exigido por la norma en mayores ciclos de uso.

Referencias

- [1] I.W. Khan, A. Naeem, M. Farooq, I.U. Din, Z.A. Ghazi, T. Saeed, *Energy Convers. Manag.* 231 (2021) 113854.
- [2] H.M. Khan, T. Iqbal, S. Yasin, M. Irfan, M. Kazmi, H. Fayaz, M.A. Mujtaba, C.H. Ali, M.A. Kalam, M.E.M. Soudagar, N. Ullah, *Alexandria Eng. J.* 60 (2021) 5831–5849.
- [3] A.T. Hoang, *Fuel Process. Technol.* 218 (2021) 106840.
- [4] A.L. de Lima, C.M. Ronconi, C.J.A. Mota, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2877–2891.
- [5] E.M. Sánchez Faba, G.O. Ferrero, J.M. Dias, G.A. Eimer, *Appl. Catal. A Gen.* 604 (2020) 117769.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552.
- [7] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [8] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, *Energy & Fuels* 23 (2009) 3773–3782.
- [9] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J.D. Méndez Díaz, M. Sánchez Polo, J. Rivera Utrilla, *Energy Convers. Manag.* 65 (2013) 647–653.
- [10] E.-B. Cho, S. Yim, D. Kim, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12595–12605.
- [11] R. Malhotra, A. Ali, *Renew. Energy* 119 (2018) 32–44.
- [12] E.M. Sánchez Faba, G.O. Ferrero, J.M. Dias, G.A. Eimer, *Mol. Catal.* 481 (2020) 110171.
- [13] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3787–3809.
- [14] T.M. Albayati, A.M. Doyle, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 1–10.
- [15] C.N. Kowthaman, A.M.S. Varadappan, *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 3182–3200.
- [16] W.K. Chen, H.H. Tseng, M.C. Wei, E.C. Su, I.C. Chiu, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 19555–19562.
- [17] R. Malhotra, A. Ali, *Renew. Energy* 133 (2019) 606–619.
- [18] I. Ambat, V. Srivastava, E. Haapaniemi, M. Sillanpää, *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 2464–2474.
- [19] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, *Fuel* 87 (2008) 3572–3578.
- [20] G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 823–833.
- [21] C.V.K. de Oliveira, R.F. Santos, J.A.C. Siqueira, R.A. Baricatti, N.B.G. Lenz, G.S. Cruz, L.K. Tokura, F.F. Klajn, *Ind. Crops Prod.* 123 (2018) 192–196.