

Síntesis y caracterización de materiales catalíticos ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na para el proceso de transesterificación

CRUZ-NETRO, Liz del Carmen*†, SILVA-RODRIGO, Rebeca, MELO-BANDA, José Aarón, GARCIA-ALAMILLA, Ricardo, NAVARRETE-BOLAÑOS, Juan y LUGO-DEL ÁNGEL, Erika

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1o. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos C.P.89440 Cd. Madero Tamaulipas, México

Recibido Enero 4, 2017; Aceptado Marzo 5, 2017

Resumen

Los catalizadores ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na se sintetizaron mediante el método sol-gel para utilizarse en el proceso de transesterificación. La caracterización fue por: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Fisisorción de N_2 , Espectroscopia de FTIR (Piridina, CO_2). Los catalizadores mostraron la presencia de la fase tetragonal, que es considerada como la fase más activa del ZrO_2 para el proceso de transesterificación. En cuanto a las propiedades texturales, el área específica varió entre 26 y 113 m^2/g y el tamaño de partícula entre 44 y 48 nm, siendo valores adecuados para asegurar la mejor interacción en el proceso de metanólisis. Los espectros de FTIR mostraron los grupos funcionales característicos del ZrO_2 y los iones sulfatos, así como la reducción de grupos funcionales atribuidos a la presencia de humedad (OH^-) en las muestras después del proceso de calcinación. Las pruebas de adsorción de piridina revelaron sitios ácidos Brönsted y Lewis en los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2 , donde la adición del ion sulfato contribuye a ambos sitios. Se estableció la fuerte basicidad del catalizador ZrO_2-Na por FTIR de CO_2 . Los sitios activos de los materiales permiten simultáneamente una reacción de esterificación y transesterificación.

Sol-Gel, ZrO_2-Na , ZrO_2-SO_4 , catalizadores heterogéneos

Citación: CRUZ-NETRO, Liz del Carmen, SILVA-RODRIGO, Rebeca, MELO-BANDA, José Aarón, GARCIA-ALAMILLA, Ricardo, NAVARRETE-BOLAÑOS, Juan y LUGO-DEL ÁNGEL, Erika. Síntesis y caracterización de materiales catalíticos ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na para el proceso de transesterificación. Revista de Sistemas Experimentales 2017, 4-10: 17-24

Abstract

Catalysts ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 and ZrO_2-Na were synthesized through sol-gel method, for their use in the transesterification process. X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), N_2 Physisorption, Pyridine Adsorption, and CO_2 Infrared Spectroscopy techniques analyzed these catalysts. Catalysts shows the presence of tetragonal phase, considered like the most active phase of ZrO_2 to transesterification process. In texturals properties, the specific area oscillates among 26 and 113 m^2/g , and crystal size were between 44 and 48 nm, those being valid numbers to ensure the better interaction in methanolysis process. FTIR spectrum shows the characteristics bands of catalysts; functional groups attributed to the presence of humidity (OH^-) were eliminated after the calcination process. Brönsted and Lewis acid sites in catalyst ZrO_2-SO_4 improved with the addition of sulfate ion in ZrO_2 catalyst. A strong basicity was proven for catalyst ZrO_2-Na through. The active sites for the materials allow simultaneous reactions of esterification and transesterification.

Sol-Gel, ZrO_2-Na , ZrO_2-SO_4 , heterogeneous catalysts

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: atenea_lcn@hotmail.com)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

El proceso de transesterificación se realiza en presencia de un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final [1,2]. El catalizador utilizado tiene un efecto determinante sobre la reacción; este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla y genera costos adicionales por su consumo; debido a esto, las catálisis se clasifican en cuatro tipos: ácida, básica, enzimática y heterogénea [3]. En la catálisis heterogénea, los precursores que reaccionan químicamente se encuentran en fase líquida o gaseosa mientras que una superficie sólida actúa como catalizador. Los catalizadores son capaces de absorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y este queda libre para seguir actuando [3].

Los catalizadores heterogéneos con óxido de circonia como base sintetizados por el método tradicional, llaman la atención debido a que su carácter ácido y básico permite una mejor orientación de la superficie del catalizador [4-6], causando reacciones selectas y una larga vida catalítica [4]. Estas características dependen del tratamiento previo del catalizador [6]. La circonia sulfatada resulta un catalizador prometedor porque su actividad catalítica es muy alta, obteniéndose conversiones de 98% en el proceso de metanólisis [7]. Así mismo, dopar con el ion Na^+ al ZrO_2 , muestra una alta selectividad, sitios básicos Fuertes [8], alta estabilidad en la fase tetragonal y una proporción de la fase monoclinica extremadamente baja después de la calcinación a 600°C [9].

Por todo esto, la finalidad del presente trabajo se enfoca específicamente a la síntesis de los óxidos de circonia (ZrO_2) puro, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ por el método sol-gel y su caracterización para su aplicación en la transesterificación. El uso del óxido de circonia sulfatada ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$) como catalizador ácido y el óxido de circonia dopada con hidróxido de sodio ($\text{ZrO}_2\text{-Na}$) como catalizador alcalino. La nomenclatura que se utilizará para los catalizadores será: ZP para el catalizador ZrO_2 puro, ZS para el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y ZN para el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-Na}$.

Metodología de Investigación

Síntesis del ZP, ZS y ZN

La síntesis de los catalizadores se realizó vía sol-gel [10], con butóxido de circonio ($\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) y alcohol terbutílico ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) como materiales precursores. Para la catálisis ácida (ZS) se añadió H_2SO_4 (20% en peso del ion SO_4^{2-}) y para la catálisis básica (ZN) NaOH (20% en peso del ion Na^+). La síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 70°C mediante agitación constante por 2 horas y se dejó reposar a temperatura ambiente. Finalmente se secó por 24 horas a 120°C y calcinó por 3 horas a 600°C .

Caracterización del ZP, ZS y ZN

Difracción de rayos X (DRX). Un gramo de muestra se usó aproximadamente para este análisis, colocándolo en el porta muestra del equipo. El equipo utilizado fue un Difractómetro de Rayos X Bruker AXS D8 Advance en un rango de 2θ de 10° a 80° .

Espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Se usó un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, con transformada de Fourier. Una pequeña porción en polvo fino se colocó en el porta muestra del infrarrojo y se analizó con intervalo de número de onda de 4000 a 350 cm^{-1} .

Fisisorción de N_2 (BET). Las propiedades texturales, como el área específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, de los soportes y catalizadores fueron determinados mediante la fisisorción de N_2 (BET) utilizando un Analizador de Adsorción Física marca Quantachrome modelo QI tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de nitrógeno líquido, 77 K.

Espectroscopia de IR con Adsorción de piridina. Para la determinación de la acidez total y sitios ácidos de las muestras catalíticas ZS y ZP se utilizó un espectrómetro Nicolet 710SX. Las muestras se desorben a 400°C por 2 horas y se enfría a medio ambiente. Se introduce la piridina y se mantiene en contacto por 30 minutos a 200°C , se elimina el exceso de piridina en vacío y la desorción de piridina se realiza hasta 400°C .

Espectroscopia de infrarrojo con adsorción de CO_2 . La determinación de sitios básicos y basicidad total en la muestra catalítica ZN fue determinada en el espectrómetro Nicolet 710SX. Después de la desorción a 400°C , la muestra fue enfriada a -100°C usando N_2 líquido. El CO_2 (a 30 Torr) fue añadido dentro de la celda. Después de 15 minutos en contacto con la muestra, el exceso de CO_2 fue evacuado obteniendo el espectro.

Resultados

Difracción de rayos X.

En todos los catalizadores ZP, ZS y ZN, la fase cristalina encontrada corresponde a un arreglo tetragonal. Los picos importantes, indicando la fase cristalina tetragonal para los materiales, en la escala 2θ , aparecen en 30.2° , 35.1° , 50.5° y 60.03° y son correspondientes para los planos cristalinos (101), (110), (112) y (211) respectivamente [11-13].

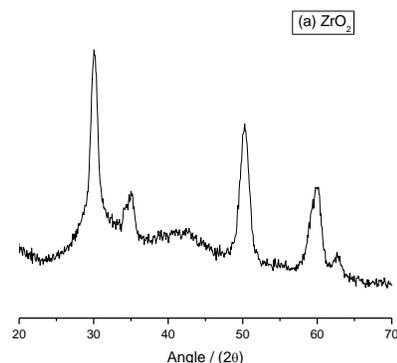


Figura 1 Difractograma del catalizador ZP

El ZP y ZS (fig. 1 y 2) presentan la fase cristalina tetragonal en plano cristalino (202). Las fases cristalinas para el ZN (fig. 3) tienen una menor intensidad debido a la adición del ion Na^+ a la circonia. Esto induce a un estado de cuasi nucleos, facilitando la cristalización del gel a bajas temperaturas [11-13].

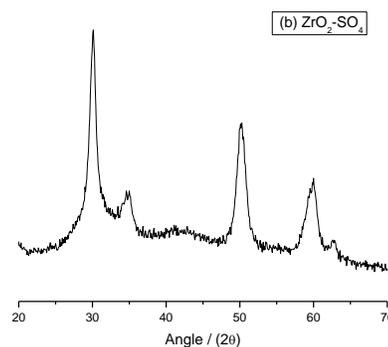


Figura 2 Difractograma del catalizador ZS

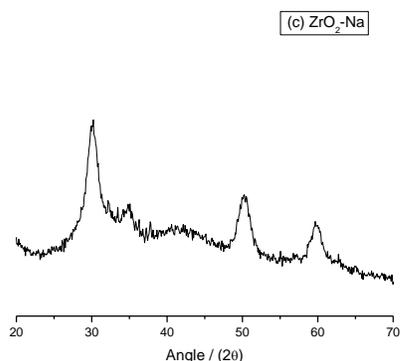


Figura 3 Difractograma del catalizador ZN.

La circonia, cuando se sintetiza mediante el método sol-gel, la fase tetragonal puede ser estabilizada a bajas temperaturas [11-13].

Espectroscopia de infrarrojo

La figura 4 presenta los espectros correspondientes del catalizador ZP antes y después de la calcinación, mostrando la reducción de bandas OH; además, muestra el enlace Zr-O indicando la presencia de ZrO^2 a baja intensidad entre las bandas 500 cm^{-1} y 750 cm^{-1} .

En el catalizador ácido ZS antes de calcinar mostró bandas de grupos OH entre los $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (figura 5). Después de calcinar la muestra, las bandas OH se redujeron de manera importante. De 1000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} mostró bandas de enlaces S=O correspondiente al ion sulfato, mismas que después de la calcinación siguen presentes en la muestra.

La figura 6, corresponde al catalizador básico dopado con sodio. Las bandas OH se hacen presentes entre 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , con la calcinación se redujeron notablemente. Entre 750 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} aparecen bandas C-O que también se redujeron con la calcinación. Para ambas muestras, entre los 500 cm^{-1} y 750 cm^{-1} mostró la banda de ZrO_2 de menor intensidad después de calcinarse.

Es importante que los catalizadores mantengan un estado anhidro, evitar el contacto prolongado con el aire para que no disminuya su efectividad por la interacción con la humedad y el dióxido de carbono (CO_2) [14].

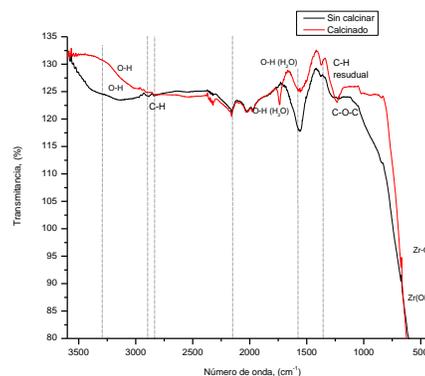


Figura 4 Espectro FTIR del catalizador ZP

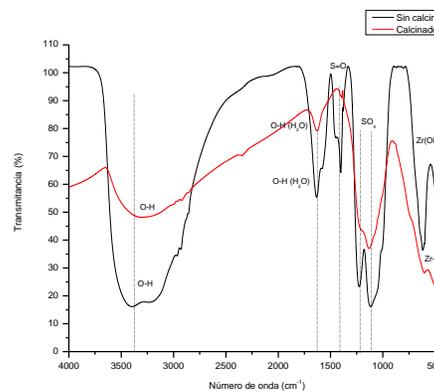


Figura 5 Espectro FTIR del catalizador ZS

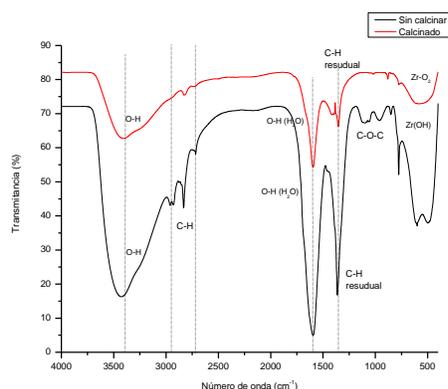


Figura 6 Espectro FTIR del catalizador ZN.

Fisorción de N₂ (BET)

Las propiedades texturales de los catalizadores se muestran en la tabla 1, en donde se aprecia que el catalizador ZP presenta un área superficial significativa a diferencia de la circonia pura (ZP), lo que indica que puede existir mayor interacción al tener un área activa superior y favorecer la interacción del aceite y del alcohol en la producción de biodiesel [15]. En el caso del catalizador ZN, su área superficial específica se reduce en 50% debido al incremento gradual en la temperatura de calcinación. Los catalizadores amorfos tienen alta área superficial que su contraparte cristalina; la cristalización del catalizador a una alta temperatura de calcinación da como resultado el decremento del área superficial [18].

Material	As (m ² /g cat)	Vp (cm ³ /g cat)	Dp (Å)	Tamaño de partícula (Å)
ZP	51	0.09	69	69
ZS	113	0.27	95	79
ZN	26	0.06	89	43

Tabla 1 Propiedades Texturales de los catalizadores.

Nourredine (2010) estudió el efecto de la concentración del NaOH (0.5M, 1.0M y 1.5M) y el efecto de la temperatura de calcinación (400°C, 500°C y 600°C) en un soporte de ZrO₂, encontrando que al incrementar la temperatura de calcinación (600°C) con una concentración de 1.0 M, el ZrO₂-Na presenta una mejor área superficial y mejores rendimientos en la reacción de transesterificación. Esto indica que, durante el proceso de transesterificación se requiera una mayor cantidad de este catalizador para llevar a cabo el proceso a una mayor efectividad [18] o se requerirá de una mayor concentración de NaOH al sintetizar el catalizador para que el proceso de transesterificación sea efectivo [6]. El tamaño de cristal fue calculado mediante la fórmula de Sherrer, donde se aprecia que el catalizador ZN tiene un tamaño mayor a los dos catalizadores, por lo que puede favorecer la reacción de transesterificación.

Adsorción de piridina

Los catalizadores ZP y ZS (figura 7 y figura 8) muestran sitios Lewis en la región 1445 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ respectivamente.

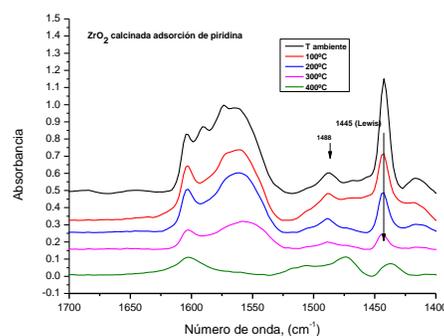


Figura 7 Espectro FTIR con adsorción de Piridina del catalizador ZP

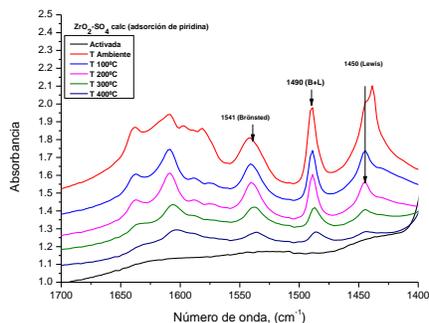


Figura 8 Espectro FTIR con adsorción de Piridina del catalizador ZS

El catalizador ZP mantiene una acidez total promedio y no aparecen sitios Brønsted (ver tabla 2).

Temp °C	Acidez Intercambiable (meq/100gr)	□ moles de piridina/g	
	Lewis	Sitios Lewis	Acidez Total
50	5.70	183	183
100	2.60	83	83
200	2.30	74	74
300	0.80	26	26

Tabla 2 Resultados de acidez total, acidez Lewis y acidez Brønsted en el catalizador ZP.

Al agregar el ion SO_4^{2-} al material ZP, este presentó un incremento en la acidez total, la cual se ve favorecida al presentar sitios Brønsted y Lewis hasta 400°C (tabla 3), la presencia de catalizadores con una fuerte acidez o basicidad, acelera considerablemente el ajuste del equilibrio [16].

Temp °C	Acidez Intercambiable (meq/100gr)		□ moles de piridina/g		
	Brønsted	Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Lewis	Acidez Total
50	3.70	3.30	226	187	413
100	2.60	1.50	159	85	244
200	2.60	1.10	159	62	221
300	1.40	0.60	86	34	120
400	0.70	0.30	43	17	60

Tabla 3 Resultados de acidez total, acidez Lewis y acidez Brønsted en el catalizador ZS.

Una catálisis ácida en el proceso de transesterificación, favorece la aparición de los sitios Brønsted [16, 17], lo que contribuye al alto rendimiento de los alquil ester [6].

Espectroscopia de infrarrojo de CO_2

El catalizador básico ZN (figura 4), expone una banda a los 1507 cm^{-1} , muestra especies de carbonatos bidentados lo que indica una fuerte basicidad.

Al incrementar la temperatura, la intensidad de la banda 1507 cm^{-1} disminuye. En el catalizador ZN, una basicidad elevada indica que el catalizador favorece la conversión de los ácidos carboxílicos a biodiesel [18].

Conclusiones

Los catalizadores ZP, ZS y ZN muestran un arreglo tetragonal en la fase cristalina, el proceso de calcinación redujo los grupos funcionales respectivos a la presencia de humedad en la muestra, lo que ayudaría a que el proceso de transesterificación se realice de manera efectiva. Los espectros muestran que el enlace Zr-O prevalece después del proceso de calcinación en el catalizador ácido y básico, la reducción de bandas C-O después de la calcinación permite tener un material apto para el proceso de transesterificación.

El catalizador ZS incrementa el área superficial después de la impregnación con el ion sulfato, lo que favorece la interacción del aceite con el metanol en la elaboración del biodiesel. La temperatura de calcinación influye en el área superficial del catalizador ZN disminuyéndolo, sin embargo, esto no afecta el rendimiento de la reacción en el proceso de transesterificación. El ion sulfato mejora la acidez total en la circonia y permite una mejor resistencia térmica al tener sitios Brønsted y Lewis hasta 400°C. La presencia del carbonatos bidentados en el catalizador ZN mejoran sus sitios básicos y las propiedades del catalizador, una basicidad elevada indica que el catalizador favorece la conversión de los ácidos carboxílicos a biodiesel.

Agradecimiento

Agradecimiento al apoyo del proyecto DGEST no. 4518.12-P y a CONACYT no. 170020

Referencias

- [1] Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego, Erika; Torres Castañeda, Harlen Gerardo. *Revista Ingeniería e Investigación* Vol. 29 No. 3, diciembre de 2009 (17-22)
- [2] Carballo Abreu, Leila R; Zanzi Vigouroux, Rolando; Arteaga Crespo, Yasiel (2009). *Biodiesel: una alternativa energética ecosostenible*. Universidad de Pinar del Rio. Cuba, 2009
- [3] Valenzuela Leyva, Mara A (2010). *Catálisis*. Instituto Tecnológico de los Mochis. Trabajo de investigación de la asignatura de Fisicoquímica II. Mayo, 2010.
- [4] Tanabe, K; Yamaguchi, T. *Catalysis Today* 20 (1994) 185-198
- [5] Arregoitia Quezada M. I., García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval J. G. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío* 26(I) 13-17 marzo 2013
- [6] Amin, Saidina; Nor Nadyaini, Wan; Omar, Wan; Aishah, Nor. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405
- [7] Morales, Walter G.; Sequeira, Alfredo; Chamorro, Ester; Braga, Mara; Sobral, Abilio; De Sousa, Herminio; Herrero, Eduardo R. *Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 16, 2012. ISSN 0329-5184
- [8] Ono, Yoshio; Hattori; Hideshi (2011). *Solid Base Catalyst*. Springer Series in Chemical Physics. ISBN 978-4-7692-0492-3
- [9] Hleis, D.; Labakib, M; Laversina, H.; Courcota, D.; Aboukaïsa, A. (2008). *Comparison of alkali-promoted ZrO₂ catalysts towards carbon black oxidation*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008) 193–200
- [10] F.E. Lugo Del Ángel, R. Silva-Rodrigo, A. Vázquez Rodríguez, R. García Alamilla, J. Navarrete Bolaños, A. Castillo Mares, J. A. Melo Banda, E. Torres Rojas, J. L. Rivera Armenta. *Advanced Materials Research* Vol. 132 (2010) 149-161
- [11] López Goerne, Tessy Maria. *Nanotecnología y nanomedicina: la ciencia del futuro... Hoy*. Ediciones Arkhe. Pag 152. 2011. ISBN 6077781207, 9786077781202.
- [12] G. Sandoval Flores, R. Silva Rodrigo, J. M. Domínguez Esquivel, M. T. Ramírez. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 3, núm. 2, 2004, pp. 177-180

[13] Hernández Enríquez, Juan Manuel; García Alamilla, Ricardo; Páramo García, Ulises; Silva Rodrigo, Rebeca; García Serrano, Luz Arcelia. *Revista Quím. Nova*, Vol. 36, No. 7, 937-941, 2013

[14] Valenzuela Leyva, Mara A (2010). *Catálisis*. Instituto Tecnológico de los Mochis. Trabajo de investigación de la asignatura de Fisicoquímica II. Mayo, 2010.

[15] Rojas, Hugo A.; Serrano, Claudia C.; Vivas, Laura V. *Ingeniería y Competitividad*, Volumen 14, No. 1, p. 121 - 135 (2012) [18] Konstantin Pokrovski, Kyeong Taek Jung, and Alexis T. Bell. Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia. *Langmuir* 2001, 17, 4297-4303

[16] Schuchardt, Ulf; Serchelia, Ricardo; Vargas, Rogério Matheus. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998. Printed in Brazil.

[17] Montiel Ortega, Luis Alberto (2008). *Metanólisis de grupos carbamato y transesterificaciones utilizando t-BuNH₂*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

[18] Abdoulmoumine, Nourredine. *Sulfate and Hydroxide Supported on Zirconium Oxide Catalysts for Biodiesel Production*. Tesis to obtain Master of Science in Biological Systems Engineering, June 18th, 2010, pp42