

SnO₂ COMO CATALIZADOR Y SOPORTE DE Ni Y Sn EN LA ALCOHOLISIS DEL ACEITE DE PALMA

SnO₂ AS CATALYST AND SUPPORT OF Ni AND Sn IN THE PALM OIL ALCOHOLYSIS

CARLOS E. ARARAT

Grupo de Investigación en CATALISIS, Universidad del Cauca

JORGE E. RODRÍGUEZ

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC, Universidad del Cauca Popayán, Colombia

LUIS A. VARGAS

Grupo de Investigación en CATALISIS, Universidad del Cauca

ALFONSO E. RAMIREZ

Grupo de Investigación en CATALISIS, Universidad del Cauca

JULIÁN D. URRESTA

Laboratorio de Investigación en Catálisis y Procesos LICAP, Universidad del Valle jurresta@univalle.edu.co

Recibido para revisar junio 11 de 2009, aceptado marzo 2 de 2010, versión final marzo 16 de 2010

RESUMEN: El óxido de estaño en forma de SnO₂ (casiterita) ha sido usado como catalizador en diferentes procesos de interés de la industria química, tales como la de deshidrogenación, cracking, isomerización y oxidación de hidrocarburos. En este trabajo se estudió la aplicación de SnO₂ como catalizador y como soporte de especies de níquel y estaño, en la alcoholisis del aceite de palma. La obtención del SnO₂ se realizó por el método de precipitación y la incorporación de níquel y estaño, al soporte, por el método de impregnación. Se determinó que el SnO₂ presentaba una mayor actividad frente a la reacción de alcoholisis en comparación con otros óxidos, tal como el MgO, y que esta actividad era afectada por la adición de níquel y estaño en su superficie. Se utilizó cromatografía de gases CG para el seguimiento de las reacciones, así como la espectroscopia FT-IR para realizar el análisis de los productos obtenidos después del proceso. Los catalizadores fueron analizados por DRX para la determinación de las fases cristalinas presentes y del análisis de área superficial, volumen y tamaño de poro, para determinar las propiedades texturales de los catalizadores.

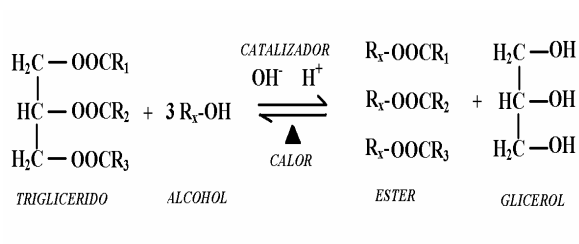
PALABRAS CLAVE: Óxido de estaño, alcoholisis, catalizadores soportados.

ABSTRACT: Tin oxide in the form of SnO₂ (cassiterite) was used as catalyst in various processes of interest in the chemical industry, such as dehydrogenation, cracking, isomerization and oxidation of hydrocarbons. In this paper, it was study the application of SnO₂ as catalyst and as support of nickel and tin species in the alcoholysis of palm oil. SnO₂ was obtained by precipitation method and the incorporation of tin and nickel to the support, by the impregnation method. SnO₂ was found that showed greater activity against the alcoholysis reaction in comparison with other oxides, such as MgO, and that this activity was affected by the addition of nickel and tin on the surface. Gas chromatography was used for monitoring GC reactions and FT-IR spectroscopy for the analysis of products obtained after processing. The catalysts were analyzed by XRD to determine the crystalline phases present and the analysis of surface area, pore volume and size, to determine the textural properties of the catalysts.

KEY WORDS: Tin oxide, alcoholysis, supported catalysts.

1. INTRODUCCIÓN

La industria oleoquímica desde hace unas décadas ha tenido un gran desarrollo debido a la diversidad de productos que se pueden obtener a partir de grasas y aceites de origen animal y vegetal [1]. Existen diversas formas de procesar esta materia prima en derivados de alto valor y su utilización en la industria de cosméticos, farmacéutica, textil, alimentos [2]. El éster del ácido graso, en especial el metilester, es de gran importancia a nivel industrial en la actualidad ya que es la base del biodiesel [3] y son producidos por medio del proceso de transesterificación del aceite [4], Figura 1.



$\text{OOCR}_1, -\text{OOCR}_2, -\text{OOCR}_3 =$ Palmitato, Estearato, Linoleato, etc.

$\text{R}_x\text{-OH} =$ Metanol, Etanol, Butanol, etc.

Figura 1. Reacción de transesterificación
Figure 1. Transesterification reaction

En este proceso se produce la reacción de las tres cadenas de ácidos grasos ($-\text{R}_1, -\text{R}_2, -\text{R}_3$) de cada molécula de triglicérido que conforman al aceite o la grasa, con un alcohol (HO-R), produciéndose una molécula de glicerol y tres de ésteres alquílicos. Dicho proceso se realiza a nivel industrial en presencia de catalizadores homogéneos de carácter ácido o básico [5]. Este proceso está asociado a problemas de separación del catalizador y corrosión de los reactores de procesamiento; de allí la necesidad en la síntesis de catalizadores heterogéneos que presenten una alta actividad frente a estas reacciones ya que su recuperación del medio de reacción es más fácil y controlada y esto conlleva a disminuir gastos en la operación. En este sentido se pueden mencionar los catalizadores con base en óxidos como una buena alternativa en la transformación de la materia prima [6]. En este trabajo, se hizo énfasis en la obtención de ésteres de ácido graso por medio de reacciones de transesterificación

del aceite de palma catalizadas por SnO_2 y SnO_2 dopado con níquel y estaño.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de SnO_2

El óxido de estaño se obtuvo por el método de precipitación controlada MPC, empleando SnCl_2 (Mallinckrot) como material de partida; utilizando un proceso ya referenciado [7].

2.2 Síntesis de los sistemas catalíticos

La preparación de los catalizadores se realizó por el método de impregnación por vía húmeda adicionando una disolución 0,1 M de cloruro de níquel (98%, Merck) o cloruro de estaño (II) (100%, Mallinckrodt), bajo agitación magnética (200 rpm) hasta obtener sólidos con los contenidos requeridos en peso. Se evaporó a 60°C en plancha de calentamiento (Corning) con agitación y luego a 105°C en un horno (WTC Binder) por 24 horas. En el caso del catalizador bimetalico la impregnación fue sucesiva, incorporando primero el estaño y luego el níquel. Posteriormente se realizó una calcinación a 400°C con un flujo de aire de 10 mL/min en un horno de flujo continuo Sicotemp provisto de controlador de temperatura y termocupla tipo-J durante 8 horas. En esta etapa se asegura que la interacción entre el metal y el soporte no sea una simple interacción electrostática si no que se busca fijar el metal al soporte mediante fuertes enlaces, además de eliminar el ión cloruro del precursor. En la Tabla 1 se indican los sistemas catalíticos estudiados.

Tabla 1. Sistemas catalíticos utilizados en la alcoholisis del aceite de palma

Table 1. Catalytic system used in palm oil alcoholysis

catalizador	% Ni	% Sn
SnO_2	-	-
Ni 2%/ SnO_2	2	-
Ni 3%/ SnO_2	3	-
Sn 2%/ SnO_2	-	2
Sn 3%/ SnO_2	-	3
Sn 2%- Ni0.5%/ SnO_2	0.5	2

2.3 Caracterización de los sólidos

Para determinar las fases cristalinas presentes se utilizó Difracción de Rayos X (DRX), Difractómetro RIGAKU 2200 con radiación $\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ a un paso de 0.02 grados y un tiempo fijo de 0.3 segundos, en un rango de $20 - 80^\circ$. Para determinar el área superficial de los sólidos se usó un Micromeritics ASAP 2010 y se calculó por el método BET a partir de las isothermas de adsorción – desorción de N_2 a 77K.

2.4 Caracterización de los productos

Se utilizó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier IR-FT para realizar el análisis de los productos obtenidos después de la reacción de transesterificación. Las muestras se mezclaron con KBr a una concentración aproximada de 2% para formar una pastilla delgada y translúcida sobre la cual se hizo incidir un haz de radiación infrarroja en un rango de frecuencia de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. El equipo fue un Termo Electronic modelo IR200.

2.5 Reacción de Transesterificación

Para realizar esta reacción se mezcló el aceite, el catalizador (2% másico de la mezcla total) y el alcohol (etanol y propanol en relación aceite alcohol 1:3; metanol 1:6) dentro de un reactor tipo Parr a presión autógena del alcohol, a una temperatura de trabajo de 220°C , durante un tiempo de 12 horas. Figura 2.

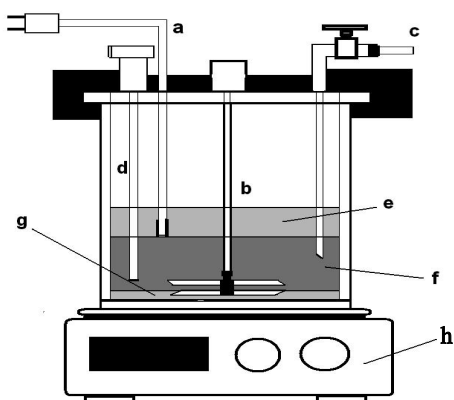


Figura 2. Montaje para realizar la reacción de transesterificación

a) Termocupla, b) Agitador, c) Válvula de muestreo, d) Medidor de presión, e) Alcohol, f) Aceite, g) Catalizador, h) Plancha de calentamiento.

Figura 2. Assembly for transesterification reaction

a) Termocuple, b) Stir, c) Sampling valve, d) Pressure valve, e) Alcohol, f) Oil, g) Catalyst, h) Heating stove.

El aceite de palma empleado posee una composición en triglicéridos de los ácidos grasos: Mirístico ($\text{C}_{14:0}$) 1%, Palmítico ($\text{C}_{16:0}$) 43%, Esteárico ($\text{C}_{18:0}$) 4%, Oleico ($\text{C}_{18:1}$) 37%, Linoléico ($\text{C}_{18:2}$) 9% y Linolénico ($\text{C}_{18:3}$) 3%. Para determinar el porcentaje de rendimiento, se tuvo en cuenta la producción de los ésteres alquílicos correspondientes a los ácidos palmítico, oleico y linoléico. Para ello, durante la reacción se hizo un muestreo cada 2 horas. Para la derivatización de las muestras se utilizó KOH metanólico y etanólico; método ampliamente descrito en la literatura [9]. Para el análisis se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-14B equipado con un detector FID, columna BPX 5 (15 m, 0.25 mm diámetro) y N_2 como gas de arrastre.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los sólidos

Los resultados de difracción de rayos X para los sistemas realizados a partir del SnO_2 mostraron que la fase rutilo es la fase principal. Figura 3.

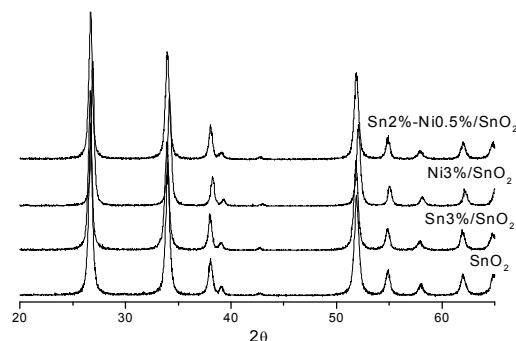


Figura 3. Difractogramas correspondientes a los catalizadores

Figura 3. XRD patterns for catalysts

De la misma forma, como ya se ha mostrado [8] la presencia de níquel y estaño conlleva a algunas alteraciones en las propiedades texturales del SnO_2 . La Tabla 2 resume las principales características texturales de los sólidos. Para el SnO_2 su volumen de poro fue

cercano a los 0.067 cm³/g con un diámetro de 139Å. Igualmente, se puede observar que la impregnación de níquel o estaño sobre SnO₂ no conlleva a grandes cambios en su área superficial pero si en su volumen y en el diámetro de poro.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores
Tabla 2. Textural properties of catalysts

Sistema	Area S _{BET} m ² /g	V de poro BJH cm ³ /g	Diámetro de poro (Å)
SnO ₂	20.1	0.066361	139.2
Sn2%/SnO ₂	20.2	0.067168	141.9
Ni2%/SnO ₂	18.9	0.055388	119.1
Sn2%Ni0.5/SnO ₂	19.5	0.060626	129.7

3.2 Reacción de transesterificación

A. Efecto del Catalizador. La Figura 4 muestra el porcentaje de rendimiento a éster etílico luego de la reacción de alcoholisis del aceite de palma en ausencia y en presencia de catalizador. En primer lugar, se puede notar que en ausencia de catalizador se obtiene un bajo porcentaje de rendimiento, cerca del 2%, mientras que el empleo de un catalizador aumentó el porcentaje.

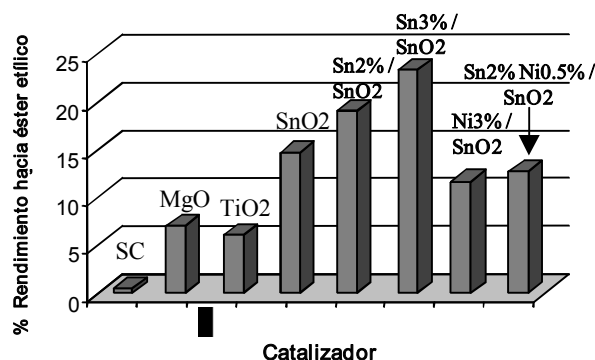


Figura 4. Porcentaje de rendimiento a éster etílico después de 12 horas de reacción (relación aceite / alcohol 1:3)

Figura 4. Percentage of yield to ethyl ester after 12 hours of reaction (oil / alcohol 1:3)

Al comparar el comportamiento catalítico de los sólidos con base en SnO₂, se puede destacar que el SnO₂ sintetizado presenta un porcentaje de rendimiento (16%) muy superior respecto a catalizadores heterogéneos convencionales tales

como el MgO (6%) y el TiO₂ (5%). Por otro lado, la incorporación de estaño al soporte aumenta el porcentaje de rendimiento (a un 18%) y al aumentar la cantidad de estaño incorporado, este se aumenta (a 22%). El efecto contrario se observa al incorporar níquel, ya que su presencia disminuye el porcentaje de rendimiento (11%) respecto al del SnO₂. El sistema de Sn2%-Ni0.5%/SnO₂ aunque presenta un porcentaje de conversión (12,5%), más bajo que la del soporte, este es mayor que los catalizadores impregnados con níquel.

Durante el desarrollo de la reacción se pudo observar que la producción de éster etílico se incrementó en función del tiempo. Una leve tendencia a permanecer constante se observa entre 4 y 6 horas de reacción, pero vuelve a incrementarse rápidamente. Por otro lado, los sistemas que contienen níquel tienden a mantenerse constantes después de 6 horas de reacción, Figura 5.

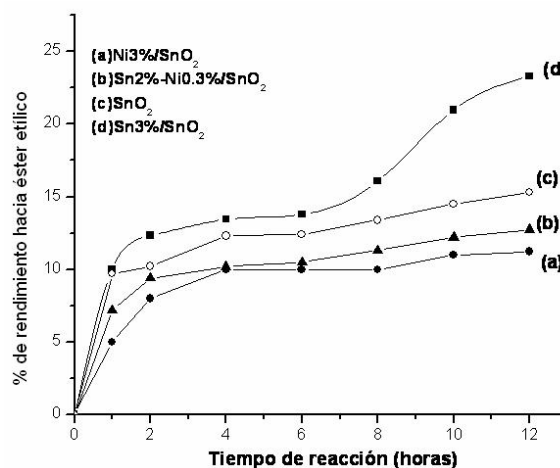


Figura 5. Formación de éster etílico en función del tiempo en presencia de catalizadores tipo SnO₂

Figura 5. Ethyl ester formation in function of time in the presence of catalysts such SnO₂

De acuerdo con los resultados, aparentemente la presencia del estaño tiende a incrementar la actividad del sistema, esto puede ser explicado por la mayor afinidad del estaño frente al níquel de fijar el grupo carboxilo del triglicérido, dada por la migración del par electrónico del oxígeno hacia los orbitales *p* vacíos del estaño; esto debería activar el grupo carboxilo generando una

carga parcial sobre dicho carbono o formando un carbocatión intermediario activo que pueda ser atacado de manera nucleofílica por el par electrónico del grupo -OH del alcohol y favoreciendo de esta manera la transesterificación. Figura 6.

Por otro lado, la presencia del níquel en la superficie del sólido no facilita la transesterificación debido tal vez, a que el NiO, disperso en la superficie del catalizador, cubre los átomos de estaño y esto aumenta el grado de coalescencia entre las partículas (generación de “cuellos” y por lo tanto la formación de aglomerados), por la presencia de vacancias de oxígeno [8], ocasionando la disminución de sus propiedades texturales y por lo tanto disminuye la difusión de los reactivos para su adsorción y activación en este tipo de reacciones.

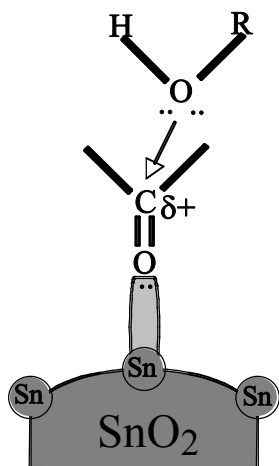


Figura 6. Activación del grupo carboxilo del triglicérido en la alcoholólisis del Aceite de Palma utilizando Sn/SnO₂

Figura 6. Carboxyl group activation from triglyceride in the palm oil alcoholysis using Sn/SnO₂

B. Efecto de la incorporación de estaño al SnO₂ y la variación del alcohol. El aumento en el porcentaje de rendimiento al incorporar estaño al SnO₂, se pudo verificar por medio de la transesterificación en presencia de diferentes alcoholes; los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de rendimiento a éster metílico, etílico y propílico después de 12 horas de reacción con catalizadores a base en SnO₂ impregnados con estaño

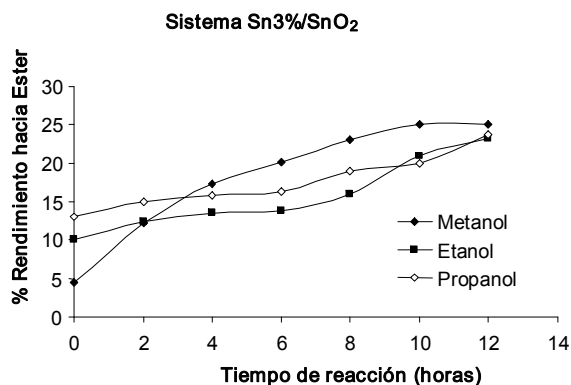
Tabla 3. Percentage yield of methyl, ethyl and propyl ester reaction after 12 hours with catalysts based on tin-impregnated SnO₂

Sistema	Metanol	Etanol	Propanol
Sn2%/SnO ₂	16.1	19.2	23.4
Sn3%/SnO ₂	25.0	23.3	24.9

En todos los casos al aumentar el porcentaje de estaño se obtuvo un mayor rendimiento a éster. Se confirma que el mejor sistema es el que presenta un mayor contenido de estaño, tanto para metanol, etanol y propanol y la Figura 7(a) muestra el comportamiento de este sólido.

C. Efecto de la variación del alcohol en catalizadores impregnados con níquel al 3%.

La Figura 7(b) muestra el comportamiento del catalizador Ni3%/SnO₂ frente a los diferentes alcoholes en función del tiempo. En términos generales se observa un comportamiento similar para los tres alcoholes, aunque la producción de éster metílico es siempre menor y solo al final de la reacción se logra obtener un porcentaje de rendimiento igual al del propanol.



(a)

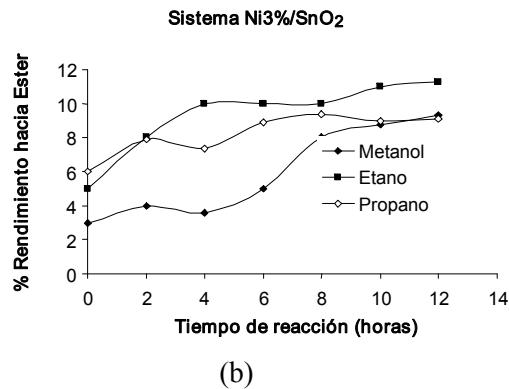


Figura 7. Desarrollo de la formación de ésteres alquílicos en función del tiempo en presencia de algunos catalizadores (relación aceite / alcohol 1:3): (a) impregnados con estaño y (b) impregnados con níquel

Figura 7. Progress in alkyl ester formation in function of time in the presence of some catalysts (oil / alcohol 1:3): (a) impregnated with tin and (b) impregnated with nickel

D. Caracterización del crudo de la reacción. Al realizar el análisis de IR-FT del aceite de palma y del producto de la reacción, en presencia de SnO_2 (Figura 8), se puede observar las bandas características de los ésteres: $\text{C}=\text{O}$ a 1743 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ a 1175 cm^{-1} y 1243 cm^{-1} . Además están las bandas para el enlace $\text{C}-\text{H}$ a 1460 cm^{-1} y bandas para $\text{C}=\text{C}$ a 1640 cm^{-1} y 860 cm^{-1} correspondientes a los ésteres insaturados. La transformación del aceite se hace evidente por la presencia de una banda ancha a 3463 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace $\text{O}-\text{H}$ y otra a 1053 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional $-\text{OH}$ de los di- y monoglicéridos formados después de la reacción.

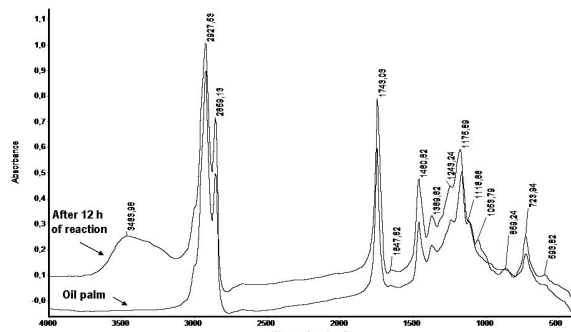


Figura 8. FT-IR del aceite de palma antes y después de 12 horas de reacción

Figura 8. IR-FT palm oil before and after 12 hours of reaction

4. CONCLUSIONES

El óxido de estaño presenta una actividad catalítica mucho mayor, en la reacción de alcoholisis del aceite de palma, al compararlo con otros óxidos comúnmente utilizados como el MgO y el TiO_2 .

La incorporación de estaño y de níquel sobre nanopartículas de SnO_2 causa efectos tanto en las propiedades texturales del soporte como en la actividad hacia la reacción de transesterificación. Se puede observar que con los sistemas a base de Ni/SnO_2 se obtienen porcentajes de rendimiento más bajos que los obtenidos con el soporte y no son buenos catalizadores para la reacción; en contraste, con los sistemas a base de Sn/SnO_2 se obtienen porcentajes de rendimiento más altos que los obtenidos con el soporte y sí promueven la conversión del aceite de palma. Este efecto es proporcional a la concentración del estaño incorporado, dando a entender que el estaño es el responsable del proceso catalítico. En la actualidad se están realizando investigaciones sobre los sistemas a base de estaño para mejorar sus propiedades y de esta manera hacer más eficiente el proceso.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a COLCIENCIAS, a la Vicerrectora de Investigaciones (VRI) de la Universidad del Cauca por la financiación económica de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] CORMA A., IBORRA S., VELTY A., *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411-2502. "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals".
- [2] BOGAERTS L., *Proceedings of the World conference on oleochemicals into the 21st century.* Ed by T.H. APPLEWHITE, American Oil Chemists Society. 2000, 251-255. "Esters: performance oleochemicals for food and industrial usage".

- [3] AUGUSTINE S.H., HAMIRIN K., HAZIMAH, A., *Proceedings of the world conference on oleochemicals into the 21st century*. Ed by T.H. APPLEWHITE, American Oil Chemists Society. 2000, 81-87. "Palm oil as oleochemical raw materials".
- [4] URRESTA J., RAMÍREZ A., MARTÍNEZ C., VARGAS, L.A., *Palmas*. 2000, Vol. 21 No. Especial, 376. "Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de Sn y Ni".
- [5] DI SERIO M., TESSER R., DIMICCOLI M., CAMMAROTA F., NASTASI, SANTACESARIA M. E., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, Vol. 239, 111–115. "Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst"
- [6] CENTI G., PERATHONER S., *Catalysis Today*. Vol. 138, No. 1-2. 2008, 69–76. "Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges".
- [7] ARARAT C.E., MOSQUERA A., CASTRO A., PARRA M.S., RODRÍGUEZ, J.E., *Mat. Chem. Phys.* 2007, Vol. 101, 433-440. "Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route".
- [8] ARARAT C.E., URRESTA J.D., TORRES G.A., RAMIREZ A.E., RODRÍGUEZ J.E., *Rev. Fac. Ingeniería*. Aceptado, febrero de 2010. "Determination of the effect of Ni and Sn impregnation in the surface of SnO₂"
- [9] SKIRK R., SAWYER R., *Composición y análisis de alimentos*, Pearson. Ed Continental. México. 1987, 697.