



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química Física Aplicada

**NUEVOS PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A  
PARTIR DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS**

Memoria para aspirar al grado de  
DOCTOR

**Ana Carolina Alba Rubio**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2011





**Ana Carolina Alba Rubio**

**NUEVOS PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A  
PARTIR DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS**

**Memoria para aspirar al grado de  
DOCTOR**

**Director:**

**Dr. D. Manuel López Granados**

**Investigador Científico**

**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Dpto. Química Física Aplicada**

**Madrid, 2011**



## Agradecimientos

*Cuatro años, cuatro. Cuatro años dan para mucho, dan para desarrollar una Tesis Doctoral en compañía de mucha gente que te ayuda, que te hace la vida más fácil. Tengo muchísimo que agradecer a todos aquellos que me han acompañado en el camino.*

*En primer lugar quiero agradecer al Dr. D. Manuel López Granados toda su dedicación en el desarrollo de esta Tesis. Agradezco tus enseñanzas, tu tiempo invertido, la ilusión que me has inyectado siempre. Dices que “el desarrollo del concepto de biorefinería está aún en su infancia”, para mí ha sido un placer ver crecer a este niño desde tu punto de vista, desde tu experiencia. Tu manera de trabajar ha hecho que me sienta orgullosa de la calidad de nuestros trabajos. Espero seguir con la calidad científica inculcada para intentar no defraudarte. GRACIAS por todo.*

*Me gustaría dar las gracias al Dr. D. Rafael Mariscal López por sus aportaciones y sugerencias, así como por su constante preocupación porque no me faltara financiación para continuar con mi Tesis Doctoral.*

*Agradezco al Dr. D. José Luis García Fierro la oportunidad brindada de formar parte de su grupo de trabajo y la atención prestada durante estos años.*

*Deseo expresar mi gratitud a la Dra. Dña. Mônica C. G. Albuquerque y al Dr. D. Célio Cavalcante Jr. por la posibilidad que me dieron de realizar una estancia de investigación en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Federal de Ceará (Fortaleza, Brasil). Por su apoyo científico y por ponerme todos los recursos a mi entera disposición. Quiero agradecer de manera especial el trato personal recibido por parte de Mônica y su familia, que me acogieron en su casa e hicieron que me sintiera en ella como en la mía propia. No me olvido de todos los compañeros que se desvivieron porque llegara a entender el idioma, porque no me faltara nada y porque mi estancia fuera provechosa. A todos vosotros, OBRIGADA.*

*Asimismo quiero agradecer al Dr. D. Ignacio V. Melián-Cabrera la oportunidad de desarrollar parte de mis experimentos bajo su supervisión en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Groningen (Países Bajos), por su apoyo científico y por su preocupación por hacer mi estancia más agradable. Agradezco el gran apoyo personal brindado por mis compañeros de trabajo. Estar tan lejos de casa resultó ser muy fácil a vuestro lado. Ha sido un placer conocerlos y poder compartir tantos buenos momentos con vosotros.*

*Agradezco al Dr. D. José Manuel López Poyato por aceptar ser el Tutor de este trabajo.*

*A la Dra. Dña. María Cruz Sánchez-Sánchez perteneciente al Departamento de Química Inorgánica del Instituto Fritz Haber (Berlín, Alemania) y a la Dra. Dña. María Elena Rivas Velazco perteneciente a University Research Centre in Catalysis and Intensified Processing School of Chemical Engineering and Advanced Materials de la Universidad de Newcastle (Reino Unido) por aceptar amablemente evaluar esta Tesis Doctoral permitiéndome optar al Grado de Doctor con Mención Europea.*

*A los doctores D. José Santamaría González y D. Pedro Maireles Torres, por ser los artífices de que hoy esté aquí. Por haber creído en mí, por haber creído que esta era mi vocación, por haberme apoyado tanto, por haberme mostrado por primera vez, con tanto atino y motivación, esta opción profesional. GRACIAS.*

*Quiero dar las gracias al personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), cuya eficiencia en el trabajo han hecho mi estancia más cómoda y productiva: Bea, Nuria, Alberto, Rosa, Chema, Enrique, Patricio, Armando, Ramón, Paloma, M<sup>a</sup> Cruz, Eduardo, Jose, Andrés, Paco, Gema, Amparo, Javier Agúndez, Conchi...*

*Quiero dar las gracias a Luis, nuestro mejor conserje, porque su “buenos días” ha iluminado muchos días que prometían no ser tan buenos.*

*A Paco (PID) por ahorrarme tantas noches de insomnio, por la tranquilidad que te da la ayuda de un gran profesional. Por estar siempre que se te necesita y siempre con tan buena cara. Espero que tu trabajo sea reconocido del modo que se merece y entre todos consigamos poner una estatua tuya en la puerta del centro.*

*A todos los integrantes del grupo de Energía y Química Sostenibles, por vuestra ayuda, por vuestro compañerismo, por lo divertido y productivo que es trabajar en un grupo con tantas bellas personas. El hecho de ser tantos me impide citaros a todos, pero quiero aprovechar la ocasión para decir que ha sido un gran placer conoceros y poder trabajar con vosotros. GRACIAS a todos.*

*A María José, Inma y Noelia, por vuestro compañerismo y buen humor. A aquellos que pasaron fugazmente por el ICP dejando un pedacito de ellos en mí: Cristian y Andrés. A Rosa, Juanma, Cristina, Cova, Patri, Silvia... por vuestra alegría matutina, porque siempre he podido sentir vuestro apoyo, por compartir mi visión de la vida, por vuestra energía... soy muy feliz por haberos conocido, GRACIAS.*

*Para Irantzu, Fran y David me faltan líneas para poder agradecerles el haber sido mi familia en Madrid. Por vuestro compañerismo, por vuestra ayuda en el laboratorio, por nuestros debates científicos y existenciales, por vuestra alegría, por vuestros cuidados, por vuestra complicidad, porque me hacéis saber que estáis ahí, porque sois de lo mejorcito que me he encontrado en la vida, GRACIAS. Os llevo en mi corazón. Ha sido una suerte encontraros y haber podido disfrutar de vosotros en tantas ocasiones.*

*Quiero expresar mi gratitud a M<sup>a</sup> José Valero, por el aguante que ha mostrado tener, por ser capaz de soportarme no sólo en el trabajo, sino también en casa. Porque nunca me dejas estar triste, porque me cuidas, porque me escuchas, porque haces que sienta nuestro piso como mi hogar, porque eres una buena amiga... GRACIAS.*

*A los amigos de siempre: Manolo Alonso, Raquel, M<sup>a</sup> Mar, Gabriel, Cristina García, Gustavo... por vuestro apoyo desde hace tantos años. Porque 500 Km no consiguen distanciar a las verdaderas amistades. Os he podido sentir aquí conmigo en todo momento. GRACIAS.*

*A toda mi familia, y en especial a mis abuelos, por vuestro cariño y apoyo incondicional.*

*A mis padres y a mi hermano, por quererme tanto, por apoyarme en mis decisiones, por vuestro cariño y dedicación, por recordarme siempre quien soy, por vuestra comprensión y por la confianza que habéis depositado en mí durante toda la vida, OS QUIERO. Sólo quiero que entendáis que el logro mío, es el logro vuestro, que mi esfuerzo está inspirado en vosotros, y que sois mi referencia en la vida.*

*A mis padres*  
*A mi hermano*



*“Yo sé bien que tengo que luchar para sobrevivir,  
que nadie será el dueño de mi porvenir,  
tan sólo yo puedo saber que quiero ser, y proceder.  
Puede ser que viva de ilusiones que yo fabriqué,  
que tenga en los bolsillos sólo arena y fe,  
pero del aire no me puedo alimentar y esa es la verdad”*

*(Los Aslánticos)*



## **Estructura de la Tesis Doctoral**

Con objeto de facilitar la lectura de la presente memoria de Tesis Doctoral, se ha considerado oportuno incluir una breve descripción de la distribución y del contenido de la misma.

En cuanto a la distribución, la memoria comienza con un listado de los **acrónimos** empleados en este manuscrito. Asimismo se recoge la relación de los encabezamientos de las **tablas** y los pies de las **figuras** para su rápida localización en la memoria. Tras el **índice general** del manuscrito, la Tesis Doctoral comienza con un **resumen** que pretende dar una idea general del contenido de la misma. A continuación se desarrollan los **seis capítulos** que la componen. Cada capítulo comienza con un índice propio de los apartados que lo configuran y finaliza con una relación de la **bibliografía** empleada para la redacción del mismo. Finalmente se incluye un breve **Currículum Vitae** de la autora de este trabajo y un listado de las **publicaciones** y solicitudes de patentes derivadas de la presente Tesis Doctoral.

En cuanto al contenido, el **primer capítulo** consiste en una **introducción**, en la que se expone la importancia de la temática y la actual situación del sector, tratando de justificar el planteamiento del problema que se quiere abordar con esta investigación. En el **segundo capítulo** se recoge el **objetivo principal** de esta Tesis Doctoral. El **tercer capítulo** recoge los aspectos relacionados con el desarrollo **experimental** de este trabajo, esto es una descripción de los equipos de reacción y las técnicas de caracterización empleadas. El fin último de este capítulo es que los experimentos realizados se puedan reproducir de manera efectiva en otros laboratorios. En este capítulo no se ha incluido información acerca de los catalizadores empleados ni tampoco de las condiciones experimentales seleccionadas para los ensayos, ya que se ha considerado más oportuno incluir esta información en sus correspondientes capítulos cuarto y quinto. Éstos últimos constituyen el verdadero núcleo de esta Tesis Doctoral.

En el **capítulo cuarto** se estudian nuevos desarrollos que mejoran la obtención de biodiésel mediante el empleo de **óxido de calcio** como catalizador, esto es mediante la promoción química superficial del mismo (subcapítulo 4.1.) y mediante la optimización del proceso de lavado del biodiésel que se obtiene con este catalizador (subcapítulo 4.2.). Sin embargo, el proceso de obtención de biodiésel mediante catálisis básica es viable únicamente si se parte de materia prima de calidad. Los catalizadores ácidos posibilitan la síntesis de biodiésel a partir de aceites vegetales o grasas animales de baja calidad, los cuales son muy baratos pero contienen una elevada concentración de ácidos grasos libres y agua. En este marco se constituye el **capítulo quinto** de esta Tesis Doctoral, que hace referencia al empleo de **catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos**. Cabe destacar el hecho de que el subcapítulo 5.2. se encuentra redactado en inglés por ser uno de los requisitos para poder optar a la Mención de Doctorado Europeo.

La Tesis Doctoral finaliza con un **séptimo capítulo** en el que se recogen las principales **conclusiones** derivadas del trabajo desarrollado.

### **Lista de acrónimos**

MITy C	Ministerio de Industria, Turismo y Comercio
IDAE	Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
AIE	Agencia Internacional de la Energía
OPEP	Organización de Países Exportadores de Petróleo
PER	Plan de Energías Renovables
IEH	Impuesto especial de hidrocarburos
UE	Unión Europea
bioETBE	Bioetil ter-butil éter
bioMTBE	Biometil ter-butil éter
B100	Biodiésel puro
B20	Mezcla que contiene 20% en volumen de biodiésel
AGL/ FFA	Ácidos grasos libres/ <i>Free fatty acids</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i>
BD	Biodiésel
TG	Triglicérido
DG	Diglicérido
MG	Monoglicérido
BAME	<i>Butyric Acid Methyl Esters</i>
TB	Tributirina
DB	Dibutirina
MB	Monobutirina

HDAV	Hidrodiésel de aceite vegetal
PAH	Hidrocarburos poliaromáticos
HC <sub>nq</sub>	Hidrocarburos no quemados
MP	Materia particulada
GEI	Gases de efecto invernadero
BSFC	<i>Brake specific fuel consumption</i>
CFI	<i>Cold Flow Improver</i>
NMWLCO	<i>Nominal Molecular Weight Limit Cut-off</i>
PS	<i>Polystyrene</i>
PSSA	<i>Poly-(styrenesulphonic) acid</i>
PSSS	<i>Poly-(sodium-4-styrenesulphonate)</i>
FETFE	<i>Fluoroelastomer with Tetrafluoroethylene Additives</i>
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>
MPTS	3-mercaptopropiltrimetoxisilano
GC	<i>Gas Chromatography</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier transform spectroscopy</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
EGA-MS	<i>Evolved gas analysis-Mass Spectrometry</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OFC	<i>Oxygen Flask Combustion</i>
AAS-AES	<i>Atomic absorption/ emission Spectrometry</i>

## Índice de tablas

### **Capítulo 1:**

<i>Tabla 1.1. Emisiones de gases de efecto invernadero en el ciclo de vida</i> _____	31
<i>Tabla 1.2. Propiedades químico-físicas y de comportamiento como carburante del diésel convencional y del biodiésel</i> _____	33
<i>Tabla 1.3. Estándares de calidad del biodiésel</i> _____	34
<i>Tabla 1.4. Oferta y demanda de petróleo en el mundo. Cuota de mercado de los biocarburantes</i> _____	36
<i>Tabla 1.5. Catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiésel</i> _____	63
<i>Tabla 1.6. Catalizadores sólidos ácidos para la producción de biodiésel</i> _____	73

### **Capítulo 4:**

<i>Tabla 4.1. Asignación y número de onda de las principales bandas DRIFTS mostradas en las Figuras 4.11-4.13.</i> _____	162
<i>Tabla 4.2. Asignación y número de onda de las principales bandas de transmisión IR del metanol líquido, y bandas DRIFTS del óxido de Ca, glicerol, biodiésel, miristato de metilo, MG y DG fisisorbidos sobre KBr</i> _____	177
<i>Tabla 4.3. Valores de los parámetros de calidad seleccionados de la regulación EN 14214 para las muestras BD-Na-W y BD-Ca-W</i> _____	193
<i>Tabla 4.4. Contenido en FAME y <math>Ca^{2+}</math> de BD-Ca-WW, BD-Ca-WWA y BD-Ca-WA</i> _____	195
<i>Tabla 4.5. Contenido en FAME, índice de acidez y contenido en <math>Ca^{2+}</math> de BD-Ca-W y BD-Ca-DOWEX</i> _____	196
<i>Tabla 4.6. Contenido en FAME, <math>Na^+</math> y <math>Ca^{2+}</math> de BD-Ca-1CAR, BD-Ca-5CAR, BD-Ca-10CAR y BD-Ca-SIM</i> _____	198

## **Capítulo 5:**

<i>Tabla 5.1. Área superficial específica y diámetro medio de poros del catalizador fresco y de los catalizadores usados durante cuatro ciclos catalíticos consecutivos a las distintas temperaturas de reacción ensayadas</i> _____	215
<i>Tabla 5.2. Análisis químico elemental (S y C) del catalizador fresco, de los catalizadores usados en cuatro ciclos catalíticos consecutivos y del catalizador fresco puesto en contacto con metanol, glicerol, biodiésel y aceite de girasol a 423 K durante 5 h</i> __	217
<i>Tabla 5.3. Análisis químico elemental (S y C) del catalizador fresco y de los catalizadores usados después de cada ciclo catalítico a 423 y 473 K</i> _____	219
<i>Table 5.4. S content and number of acidic sites for PSSA precursor</i> _____	241

## **Índice de figuras**

### **Capítulo 1:**

<i>Figura 1.1. Evolución de la Producción Interior de Energía y del Grado de Autoabastecimiento</i>	18
<i>Figura 1.2. Consumo final bruto de energía en 2010</i>	19
<i>Figura 1.3. Reducción de las emisiones contaminantes por el empleo de biodiésel</i>	24
<i>Figura 1.4. Ciclo de vida del biodiésel</i>	24
<i>Figura 1.5. Capacidad instalada (ktep) y número de plantas de producción de biocarburos</i>	38
<i>Figura 1.6. Disponibilidad potencial de aceite y posibles aplicaciones</i>	40
<i>Figura 1.7. Reacción de transesterificación de triglicéridos</i>	42
<i>Figura 1.8. Estructura de costes de una planta de 24.000 t/año</i>	45
<i>Figura 1.9. Esquema de reacción de transesterificación mediante catálisis homogénea básica</i>	48
<i>Figura 1.10. Esquema de reacción de transesterificación mediante catálisis homogénea ácida</i>	48
<i>Figura 1.11. Esquema del proceso de producción industrial de biodiésel mediante catálisis homogénea básica</i>	49
<i>Figura 1.12. Mecanismo de reacción para la esterificación de ácidos grasos</i>	50
<i>Figura 1.13. Acondicionamiento de aceite de baja calidad antes de la obtención de biodiésel</i>	70

### **Capítulo 3:**

<i>Figura 3.1. Equipo de activación en atmósfera controlada</i>	103
<i>Figura 3.2. Esquema del programa de control remoto, software ADKIR, del equipo de activación en atmósfera controlada</i>	104
<i>Figura 3.3. Sistema de reacción para medir actividad catalítica</i>	105
<i>Figura 3.4. Reactor Autoclave Bolted Closure</i>	107

<i>Figura 3.5. Proceso de separación y purificación de las muestras (básicos)</i>	108
<i>Figura 3.6. Cromatograma correspondiente al análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos según la norma EN 1410</i>	110
<i>Figura 3.7. Línea de vacío empleada en la activación del catalizador</i>	111
<i>Figura 3.8. Proceso de separación y purificación de las muestras (ácidos)</i>	112
<i>Figura 3.9. Celda de ultrafiltración Amicon 400 mL modelo 8400</i>	113
<i>Figura 3.10. Reactor de mezcla perfecta Ace pressure tube</i>	116
<i>Figura 3.11. Tubo de diálisis</i>	118
<i>Figura 3.12. Micromeritics TRISTAR 300</i>	120
<i>Figura 3.13. Espectrómetro FTIR NICOLET 5700 y detalle de la celda DRIFT</i>	123
<i>Figura 3.14. Mettler Toledo TGA/SDTA 851</i>	124
<i>Figura 3.15. Espectrómetro Bruker Avance 500</i>	126
<i>Figura 3.16. Analizador elemental LECO CHNS-932</i>	127
<i>Figura 3.17. Matraz de combustión para el análisis de S</i>	129
<i>Figura 3.18. Espectrómetro SpectrAA 50 Varian</i>	130

#### **Capítulo 4:**

<i>Figura 4.1. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido en la transesterificación de aceite de girasol con metanol cuando el catalizador de CaO activado se pone en contacto con 1 g de aceite de girasol, metanol o biodiésel</i>	141
<i>Figura 4.2. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido en la transesterificación de distintos aceites vegetales con metanol usando KOH y CaO activado como catalizador</i>	142
<i>Figura 4.3. Efecto de la cantidad inicial de biodiésel usado para empapar el catalizador en el rendimiento a ésteres metílicos</i>	143
<i>Figura 4.4. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K del catalizador CaO activado</i>	145
<i>Figura 4.5. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido con CaO protegido con 3% en peso de biodiésel sin ponerlo en contacto con el aire ambiental y poniéndolo en contacto con el aire durante 1 h y 24 h</i>	148
<i>Figura 4.6. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido con el catalizador CaO activado previamente protegido con biodiésel (3% en peso) después de cinco ciclos consecutivos</i>	149

<i>Figura 4.7. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de aceite de girasol, metanol, biodiésel y miristato de metilo y después se pretrata con metanol a 323 K durante 15 min antes de proceder con la reacción</i>	155
<i>Figura 4.8. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de miristato puro sin MG, con 10 mg de MG, con 20 mg de MG y 30 mg de MG</i>	156
<i>Figura 4.9. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de miristato puro sin DG, con 10 mg de DG y con 20 mg de DG</i>	157
<i>Figura 4.10. Rendimiento a ésteres metílicos obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de metanol sin glicerol, con 10 mg de glicerol, 40 mg de glicerol y 60 mg de glicerol</i>	158
<i>Figura 4.11. Espectros DRIFT del CaO mezclado con (a) metanol y (b) miristato de metilo</i>	160
<i>Figura 4.12. Espectros DRIFT del CaO puesto en contacto con (a) miristato de metilo y metanol, (b) miristato de metilo, MG y metanol, (c) miristato de metilo, DG y metanol, y (d) miristato de metilo y DG</i>	167
<i>Figura 4.13. Espectro DRIFT del CaO puesto en contacto con una mezcla de metanol y 10 mg de glicerol</i>	171
<i>Figura 4.14. (a) Espectro DRIFT del óxido de Ca, (b) Espectro de transmisión IR del metanol líquido, (c) Espectro DRIFT del glicerol mezclado con KBr</i>	175
<i>Figura 4.15. Espectro DRIFT de KBr mezclado con (a) biodiésel, (b) miristato de metilo, (c) MG y (d) DG</i>	176
<i>Figura 4.16. Espectro IR del precipitado blanco obtenido por filtración del BD-Ca envejecido</i>	190
<i>Figura 4.17. Cinética de la formación de FAME y de la formación de jabones cálcicos empleando CaO como catalizador</i>	192

## **Capítulo 5:**

<i>Figura 5.1. Sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos (SiliaBond® Tosic Acid)</i>	210
<i>Figura 5.2. Análisis termogravimétrico del catalizador (SiliaBond® Tosic Acid)</i>	211

<i>Figura 5.3. Rendimiento a FAME obtenido mediante el empleo de sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos como catalizador en la transesterificación de aceite de girasol con metanol a 423 K, durante cuatro ciclos catalíticos</i>	213
<i>Figura 5.4. Efecto de la temperatura en el rendimiento a FAME obtenido a los 15 min con sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos durante cuatro ciclos catalíticos</i>	214
<i>Figura 5.5. Espectros DRIFT registrados a 423K del catalizador fresco y los catalizadores usados en cuatro ciclos catalíticos a 373, 423 y 473 K</i>	221
<i>Figura 5.6. Espectros DRIFT registrados a 423 K obtenidos después del contacto del catalizador fresco con metanol, biodiésel, glicerol y aceite de girasol a 423 K durante 5 h</i>	224
<i>Figura 5.7. Perfiles EGA-MS del catalizador fresco, del catalizador usado en cuatro ciclos a 423 K y del catalizador puesto en contacto con metanol, biodiésel, glicerol y aceite de girasol a 423 K durante 5 h</i>	227
<i>Figura 5.8. Perfiles EGA-MS del fragmento <math>m/z=44</math> (<math>\text{CO}_2^+</math>) para el catalizador fresco y los usados a 373, 423 y 473 K después de cuatro ciclos catalíticos</i>	229
<i>Figura 5.9. Representación de Arrhenius de la velocidad de formación de FAME a los 15 min para los distintos ciclos catalíticos a las distintas temperaturas (373, 423 y 473 K)</i>	233
<i>Figure 5.10. Thermal stability studies of the PSSA precursor in air: (A) TGA, (B) EGA-MS</i>	243
<i>Figure 5.11. (A) <math>^1\text{H}</math> NMR spectra and (B) <math>^{13}\text{C}</math> NMR spectra of the PSSA catalyst and of the PSSA catalyst subjected to treatment with methanol at 403 K</i>	245
<i>Figure 5.12. Kinetics of tributyrin methanolysis using PSSA catalysts</i>	248
<i>Figure 5.13. Kinetics of tributyrin conversión using different catalysts: PSSA, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, Amberlyst 70 and Amberlyst 36</i>	249
<i>Figure 5.14. TOF numbers for TB conversión for reaction time <math>\leq 120</math> min for <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> and the rest of the sulphonic catalysts studied in this chapter</i>	250
<i>Figure 5.15. TOF numbers for the methanolysis of TB in five consecutive runs</i>	251
<i>Figure 5.16. Kinetics of FAME formation from TG catalysed by PSSA catalyst</i>	253
<i>Figure 5.17. TOF numbers for different catalysts in sunflower oil methanolysis</i>	255
<i>Figure 5.18. TOF numbers for FAME formation by methanolysis of sunflower oil for five consecutive runs</i>	256
<i>Figure 5.19. Kinetics of FAME formation from TG catalysed by the synthesized PSSA catalyst and the previous PSSA catalyst</i>	260

## **Contenido**

0. Resumen/ Summary _____	3
1. Introducción _____	11
2. Objetivos _____	91
3. Experimental _____	95
4. Obtención de biodiésel empleando CaO como catalizador _____	133
5. Obtención de biodiésel con catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos ____	203
6. Conclusiones/ Conclusions _____	267
7. Publicaciones y solicitudes de patentes derivadas de esta Tesis Doctoral _____	273
8. Currículum Vitae _____	283





## *0. Resumen/ Summary*



*“Hoy puedo, hoy el premio me lo llevo,  
hoy me sobra la energía, es el punto de partida”*

*(Los Aslándticos)*



**Resumen**

El modelo energético actual presenta una serie de inconvenientes que podrían paliarse mediante la introducción de fuentes renovables, tales como los biocarburantes. Esta Tesis Doctoral se desarrolla en este marco, y en ella se estudian diferentes catalizadores que pueden emplearse para la producción de biodiésel, un combustible renovable procedente de la biomasa, que puede sustituir al diésel de origen fósil empleado actualmente en los motores de combustión interna.

El óxido de calcio ha mostrado ser uno de los catalizadores sólidos básicos más prometedores para la sustitución del actual proceso catalítico homogéneo que emplea la industria. El uso de este catalizador, sin embargo, posee una serie de dificultades que se han abordado en esta tesis. Uno de los problemas que más condicionan el empleo de este tipo de catalizadores a nivel industrial es el inevitable envenenamiento de los centros básicos superficiales por el contacto con el CO<sub>2</sub> y el agua ambiental. Se ha desarrollado un procedimiento que protege al catalizador activado del aire ambiente, lo que facilita su manipulación y almacenamiento una vez activado y la transferencia hasta el reactor donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación. Este procedimiento consiste en mezclar el CaO con una pequeña cantidad de biodiésel, lo que permite la exposición de la mezcla al aire durante varias horas sin que tenga lugar la desactivación del catalizador. Para nuestra sorpresa, este procedimiento no sólo protegía al catalizador del envenenamiento, sino que además provocaba un aumento en la velocidad de reacción de transesterificación. En este trabajo se ha conseguido averiguar las causas de esta promoción catalítica.

Otro de los inconvenientes que presenta el empleo de CaO para la obtención de biodiésel es la lixiviación de Ca<sup>2+</sup> tanto en la fase alcohólica como en la propia fase éster (biodiésel), lo cual reduce el número de reutilizaciones a las que se puede someter el catalizador. La concentración de Ca<sup>2+</sup> en la fase alcohólica es inferior a la concentración metálica (Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>) encontrada cuando la reacción se lleva a cabo con catalizadores homogéneos básicos, que se disuelven totalmente en la fase alcohólica. Esto tiene

## Resumen

---

implicaciones positivas en el proceso de purificación del glicerol generado como subproducto. Sin embargo, la lixiviación de  $\text{Ca}^{2+}$  en el propio biodiésel genera un biocombustible que no cumple con las especificaciones de calidad en cuanto al contenido en  $\text{Ca}^{2+}$ . En este trabajo se ha desarrollado un eficaz procedimiento de lavado por el que se consiguen eliminar los jabones cálcicos que actualmente impedirían la comercialización del biodiésel.

Los catalizadores básicos no permiten el tratamiento de aceites vegetales y grasas animales de baja calidad, por su alto contenido en ácidos grasos libres y agua. El empleo de materias primas de baja calidad conseguiría reducir los costes de producción. Estas materias primas baratas sólo podrían aprovecharse mediante el empleo de catalizadores ácidos, los cuales son capaces de llevar a cabo, en una sola etapa, la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite de partida.

En este trabajo se ha evaluado la actividad catalítica de dos catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos: uno basado en sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos y otro en poliestireno sulfonado. Ambos catalizadores han resultado ser activos en la transesterificación de triglicéridos, pero el primero de ellos resultó no ser reutilizable, lo que motivó el estudio de las causas que provocaban la desactivación de este catalizador.

El catalizador basado en poliestireno sulfonado mostró ser activo en la obtención de biodiésel a partir de un aceite con un alto contenido en ácidos grasos libres. Este catalizador resulta especialmente interesante y prometedor debido a que, a su vez, posee las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea. Por una parte tiene la ventaja de ser soluble en el medio de reacción, lo que facilita la accesibilidad de los reactivos a los centros activos y por otra parte, debido a su naturaleza polimérica, ofrece la posibilidad de poder ser separado del medio mediante técnicas de ultrafiltración para su posterior reutilización. Este catalizador ha mostrado ser reutilizable, manteniendo la misma

actividad durante los distintos ciclos. Además ofrece la posibilidad de poder ser preparado a partir de residuos de poliestireno. En este trabajo se ha conseguido preparar un catalizador de este tipo a partir de envases de yogur, que ha mostrado una actividad similar a la obtenida con su homólogo comercial.



**Summary**

The current energy model has a number of drawbacks that could be alleviated by the introduction of renewable sources such as biofuels. This PhD thesis has been developed in this framework, and it discusses different catalysts that can be used to produce biodiesel, a renewable fuel from biomass that can replace fossil diesel currently used in internal combustion engines.

Calcium oxide has proven to be one of the most promising basic solid catalysts to replace the current homogeneous catalytic process used by the industry. Using this catalyst, however, comes with a number of difficulties that have been tackled in this thesis. One of the problems is the inevitable poisoning of the basic surface centers by contact with CO<sub>2</sub> and ambient water. We have developed a procedure that protects the activated catalyst, which facilitates handling and storage after activation and the transfer to the reactor where the transesterification reaction is carried out. This procedure consists in mixing the CaO with a small amount of biodiesel, which allows exposure of the mixture to air for several hours without catalyst deactivation. Moreover it was discovered that this procedure not only protects the catalyst from poisoning, but also causes an increase in the transesterification reaction rate. In this work, we have also found out the causes behind this catalytic promotion.

Another disadvantage of the use of CaO in the production of biodiesel is the leaching of Ca<sup>2+</sup> both in the alcoholic phase and ester phase (biodiesel), which reduces the number of the reuses. Ca<sup>2+</sup> concentration in the alcoholic phase is lower than the metal concentration (Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup>) found when the reaction is carried out with homogeneous catalysts that dissolve completely in the alcoholic phase. This has positive implications for the purification of the glycerol generated as a byproduct. However, the leaching of Ca<sup>2+</sup> in biodiesel produces a biofuel that does not meet quality specifications concerning the content in Ca<sup>2+</sup>. In this thesis an efficient washing procedure to remove Ca<sup>2+</sup> below the level specified in the EU regulation has been developed.

## Summary

---

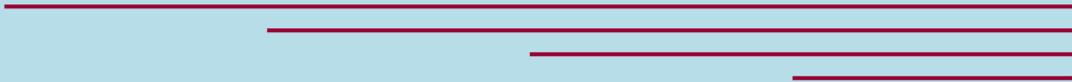
The basic catalysts do not allow the treatment of low-quality vegetable oils and animal fats, because their high content of free fatty acids and water. The use of low-quality raw materials results in lower production costs. These inexpensive raw materials could be used by using acid catalysts, which are capable of carrying out, in one step, transesterification of triglycerides and esterification of free fatty acids contained in the starting oil.

In this thesis, we have evaluated the catalytic activity of two catalysts based on sulfonic groups: one based on silica functionalized with organosulfonic groups and other in sulfonated polystyrene. Both have proven to be active catalysts in the transesterification of triglycerides but the first proved not to be reusable, which prompted the study of the causes of catalyst deactivation.

The sulfonated polystyrene-based catalyst was found to be active in the production of biodiesel from oil with a high content of free fatty acids. This catalyst is especially interesting and promising because, in turn, has the advantages of homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis. On the one hand has the advantage of being soluble in the reaction medium, which facilitates the accesibility of reactants to active sites and on the other hand, due to their polymeric nature, offers the possibility of being separated from reaction mixture by using ultrafiltration techniques. This permits the reutilization of this soluble polymer. This catalyst has proven to be reusable, mantaning the same activity for a number of batch cycles. It also offers the possibility of being made from polystyrene waste. We have succeeded in preparing a catalyst of this type from yogurt packaging, which showed a similar activity to that obtained with the commercial counterpart provided by a chemicals supplier.



## *1. Introducción*



*“De todo se aprende cuando no se sabe ná,  
nadie sabe donde va uno a terminar”*

*(Los Aslándticos)*



<b>1.1. Situación energética en España</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Biocarburantes</b>	<b>20</b>
<b>1.3. Aspectos generales del biodiésel</b>	<b>21</b>
1.3.1. Definición de biodiésel	21
1.3.2. Origen histórico del biodiésel	22
1.3.3. Ventajas e inconvenientes del empleo generalizado de biodiésel	23
1.3.4. Análisis del ciclo de vida del biodiésel	29
1.3.5. Propiedades químico-físicas y como carburante del biodiésel	32
1.3.6. Situación actual y perspectivas a nivel mundial, europeo y nacional del sector del biodiésel	35
<b>1.4. Proceso industrial de síntesis de biodiésel</b>	<b>41</b>
1.4.1. Transesterificación de triglicéridos para la síntesis de biodiésel	41
1.4.2. Proceso catalítico convencional	46
1.4.3. Mejora del proceso catalítico convencional: catálisis heterogénea	55
1.4.3.1. <i>Transesterificación con catalizadores sólidos básicos: aceite crudo o refinado</i>	59
1.4.3.2. <i>Esterificación y transesterificación con catalizadores sólidos ácidos: aceite o grasa de baja calidad</i>	70
<b>1.5. Bibliografía</b>	<b>83</b>



### ***1.1. Situación energética en España***

Muy recientemente, el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (MITyC) junto con el Instituto de Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) han elaborado el *Plan de energías renovables 2011-2020* (PER 2011-2020), en el que se recogen datos actualizados hasta la fecha en materia de política energética, análisis por tecnologías, objetivos marcados para el periodo 2011-2020 y medidas para la consecución de los mismos, entre otros. A continuación, se resumen algunos de los aspectos más relevantes de este documento. Para ampliar la información consulte el documento [1].

El consumo energético ha crecido de manera constante en las tres últimas décadas, a lo largo de las cuales han tenido lugar cuatro crisis económico-energéticas (1973, 1979, 1993 y 2008) a nivel mundial, con un impacto negativo en la actividad económica y en la demanda energética de la mayoría de los países desarrollados. No obstante, al principio de la década de los 70, esta circunstancia sirvió para que la mayoría de los países occidentales acometieran políticas orientadas a la reducción de la dependencia energética y a la mejora de la eficiencia de los consumos. En España, esta reacción se manifestó con casi una década de retraso y repercutió en la reconversión industrial de mediados de los 80.

La posterior expansión económica de nuestro país, desde nuestra incorporación a la Unión Europea (UE), trajo como consecuencia un incremento en la capacidad de poder adquisitivo, que se reflejó en un mayor equipamiento automovilístico y doméstico así como en un fuerte desarrollo del sector inmobiliario, factores, entre otros, que han sido decisivos en las tendencias al alza del consumo energético. Al inicio de la década de los 90, una nueva crisis de carácter financiero provocó una leve atenuación de la demanda energética. La evolución posterior mantuvo una tendencia ascendente hasta el año 2004, iniciándose a partir de entonces una nueva etapa en la evolución de la demanda energética, propiciada, entre otros, por la puesta en marcha de actuaciones al amparo de la *Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética 2004-2012*. Este punto de inflexión marca una divergencia en la evolución del Producto Interior Bruto y en los consumos energéticos

## Introducción

---

necesarios para el sostenimiento de la actividad económica. Estos rasgos se mantienen en la actualidad, si bien se han visto reforzados por el efecto de la crisis financiera internacional iniciada en el segundo semestre del año 2008.

De manera más reciente, la UE ha insistido en la necesidad de un avance coordinado en la liberalización de los mercados, la garantía del suministro, el desarrollo de las infraestructuras de interconexión y la reducción de emisiones contaminantes. La política energética en España ha avanzado a lo largo de estos ejes comunes de manera armonizada con los países europeos y al mismo tiempo se ha singularizado para dar respuesta a los principales retos que han caracterizado tradicionalmente el sector energético español: un consumo energético por unidad de producto interior bruto más elevado, elevada dependencia energética y elevadas emisiones de gases de efecto invernadero. Para dar respuesta a estos retos, la política energética española se ha dirigido, de manera prioritaria, hacia la liberalización y el fomento de la transparencia en los mercados, el desarrollo de las infraestructuras energéticas y la promoción de las energías renovables y del ahorro y la eficiencia energética.

El desarrollo de las energías renovables constituye una apuesta prioritaria de la política energética española. Las energías renovables tienen múltiples efectos positivos sobre el conjunto de la sociedad; entre otros, la sostenibilidad de sus fuentes, el cambio tecnológico, la posibilidad de avanzar hacia formas de energía más distribuidas, la reducción de la dependencia energética y del déficit de la balanza comercial, el aumento del nivel de empleo y el desarrollo rural. Cabe destacar que además, el uso de energías renovables constituye una parte fundamental del paquete de medidas necesarias para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y para cumplir con el Protocolo de Kioto y otros compromisos internacionales.

Poco después de producirse la segunda crisis internacional del petróleo, la promulgación de la *Ley 82/1980*, sobre conservación de energía, representó el punto de partida para el desarrollo de las energías renovables en nuestro país. La *Ley 54/1997*, del

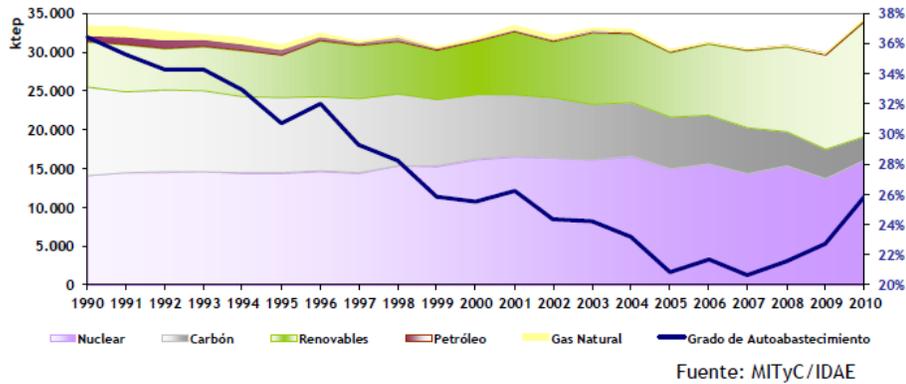
*Sector Eléctrico*, estableció la liberalización del sector de la electricidad en España y fijó como objetivo para 2010 alcanzar un 12% del consumo de energía primaria a partir de fuentes renovables. Posteriormente, se elaboró un *Plan de Fomento de las Energías Renovables*, que se aprobó en diciembre de 1999, que analizaba la situación y el potencial de estas energías y fijaba objetivos concretos para las diferentes tecnologías.

En 2005, cuando se estaba alejando la posibilidad de cumplir ese objetivo, el Gobierno aprobó un nuevo *Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010* y un *Plan de Acción para la mejora de la eficiencia energética*, con la intención de aumentar la velocidad de implantación de estas fuentes y moderar el aumento de la demanda de energía. El *PER 2005-2010* mantuvo el objetivo del 12% de energías renovables en el consumo de energía primaria para 2010 e incorporó dos nuevos objetivos para ese año: 5,83% de biocarburantes en el consumo de gasolina y gasóleo en el transporte y una contribución mínima de las fuentes renovables al consumo bruto de electricidad del 29,4%. Así, durante la última década, pero especialmente desde 2005, la aportación de las energías renovables no ha dejado de crecer en España, apoyadas por un marco regulatorio que ha aportado estabilidad a su desarrollo.

Como se mencionó anteriormente, España se caracteriza por poseer una elevada dependencia energética, del orden del 80%, superior a la media europea (55%), que se traduce en un reducido grado de autoabastecimiento.

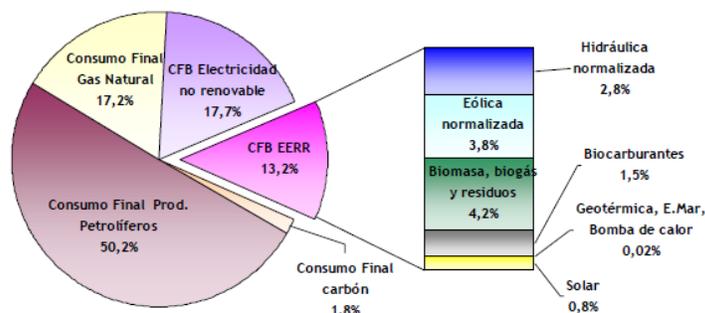
La *Figura 1.1.* muestra la evolución de la producción interior de energía y del grado de autoabastecimiento en las dos últimas décadas.

## Introducción



**Figura 1.1. Evolución de la Producción Interior de Energía y del Grado de Autoabastecimiento**

Esta situación presenta un cierto cambio de tendencia a partir del año 2005, debido a las políticas actuales de planificación en materias de energías renovables y de eficiencia energética. La mayor penetración de las energías renovables en la cobertura a la demanda interior, ha provocado un aumento en el grado de autoabastecimiento, que en el año 2010 nos lleva a recuperar la situación existente en 1999, registrando un incremento en términos absolutos del 11,8% en la producción interior de energía, lo que ha ido de la mano de la aportación renovable, que en dicho periodo ha experimentado un crecimiento del 137%, concentrándose la mitad de este crecimiento en los últimos cinco años. Así, durante 2010, las tecnologías renovables supusieron alrededor del 32,3% de la generación eléctrica total y representaron un 13,2% de la energía final bruta consumida en España (*Figura 1.2.*).



FUENTE: IDAE

**Figura 1.2. Consumo final bruto de energía en 2010**

A nivel medioambiental, cabe destacar que las emisiones de CO<sub>2</sub> evitadas en el año 2010 han sido 35,3 Mt de CO<sub>2</sub> (frente a los 27,3 previstos en el *PER*) y a lo largo de todo el periodo de vigencia del plan han sido más de 87 Mt de CO<sub>2</sub> (frente a los 77 Mt previstos).

En junio de 2009 entró en vigor la *Directiva 2009/28/CE* relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. La Directiva forma parte del paquete de medidas propuestas por la Comisión Europea en enero de 2008, ratificadas luego por el Consejo y Parlamento europeos, y que incluía como objetivos para el año 2020 el aumento de la contribución de las energías renovables hasta alcanzar un 20% con respecto a los niveles de 1990. Y estos objetivos existen en el contexto de una mejora del 20% de la eficiencia energética hasta el año 2020. Es el llamado *paquete 20-20-20*, que integra diferentes medidas para reducir la dependencia energética exterior de la Unión Europea y luchar contra el cambio climático. Por todo ello, los expertos consideran la Directiva de extraordinario valor para que las renovables sigan creciendo y ganando cuota de mercado.

Con el fin de alcanzar los objetivos marcados, una de las medidas que ha tomado el Gobierno de España es la obligación del uso de los biocarburantes en el transporte. Esta

medida, recogida en la modificación de la *Ley de Hidrocarburos* en el año 2007 y desarrollada posteriormente en el año 2008, establece la obligación para todos los operadores y distribuidores de productos petrolíferos de incorporar biocarburantes en un porcentaje mínimo de sus ventas. La obligación de uso ha permitido incrementar significativamente la contribución de los biocarburantes al consumo en el transporte durante los últimos años. Recientemente, el *Real Decreto 459/2011, de 1 de abril*, fija los objetivos obligatorios de biocarburantes vendidos o consumidos para los años 2011, 2012 y 2013. Este fija un objetivo global de biocarburantes de 6,2, 6,5 y 6,5% para los años 2011, 2012 y 2013. También establece un objetivo mínimo de biocarburante en diésel de 6,0, 7,0 y 7,0%, respectivamente; y un objetivo mínimo de biocarburante en gasolinas de 3,9, 4,1 y 4,1%, respectivamente.

Este nuevo escenario europeo alienta una política energética que en España se plasma en el *Plan de Energías Renovables 2011-2020* y en la futura *Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables*, en proceso de elaboración, que junto con la *Ley 2/2011, de 4 de marzo*, de Economía Sostenible, configuran los tres pilares básicos en los que se asienta el futuro del sector.

### **1.2. Biocarburantes**

La *Directiva Europea 2003/30/CE* entiende por biocarburantes aquellos biocombustibles líquidos o gaseosos para el transporte producidos a partir de biomasa. En dicha directiva se establecen diez tipos de biocarburantes que son: bioetanol, bioetil ter-butyl éter (bioETBE), biodiésel, biocarburantes sintéticos, biometanol, biometil ter-butyl éter (bioMTBE), aceite vegetal puro, biodimetiléter, biogás y biohidrógeno. De entre ellos, el biodiésel y el bioetanol son los más comercializados y sus procesos de producción se encuentran bien establecidos.

### ***1.3. Aspectos generales del biodiésel***

#### ***1.3.1. Definición de biodiésel***

La *Directiva Europea 2003/30/CE* define al biodiésel como una mezcla de ésteres metílicos (FAME, *Fatty Acid Methyl Esters*) procedentes de los aceites vegetales o grasas animales de calidad similar al gasóleo para su uso como biocarburante. La *Norma americana ASTM D6751* ofrece una definición de biodiésel más amplia ya que incluye los ésteres metílicos, etílicos (FAEE, *Fatty Acid Ethyl Esters*), isopropílicos, butílicos, etc. para su uso en motores de ignición por compresión (diésel) o en calderas de calefacción.

Este biodiésel se obtiene por la transesterificación de los triglicéridos del aceite vegetal (o grasa animal) y presenta características similares al diésel convencional. Este proceso se describirá con más detalle en el *apartado 1.4*.

Existe otra forma de “biodiésel”, denominado comúnmente Hidrodiésel de Aceite Vegetal (HDAV) obtenido por hidrotratamiento de aceites vegetales [2]. La hidrogenación de aceites vegetales y grasas animales produce un biocarburante diésel parafínico que puede mezclarse en cualquier proporción con el diésel mineral. El proceso de hidrotratamiento tiene la ventaja de poder llevarse a cabo en las unidades de hidrotratamiento de las refinerías petrolíferas donde actualmente se reduce el contenido de azufre de los combustibles diésel, donde deben hacerse diversas adaptaciones. El proceso de hidrotratamiento consiste en hacer reaccionar el aceite vegetal o la grasa animal con hidrógeno (generalmente procedente de la propia refinería) en presencia de un catalizador. Existen dos tipos de plantas de hidrogenación: (a) independientes, que incluyen su propio equipo de hidrogenación, en la que el biodiésel producido puede ser mezclado con gasóleo convencional posteriormente en refinería, y (b) de co-procesamiento, en las que el aceite vegetal se mezcla con el diésel mineral (pretratado o no) para su tratamiento posterior con hidrógeno en las plantas situadas en las refinerías de petróleo convencional, para así producir una única salida de diésel combinado [3]. La primera refinería en Europa en

demostrar la viabilidad técnica de la producción de HDAV mediante el co-procesamiento de aceites vegetales fue la que posee Repsol en Puertollano (Ciudad Real). La investigación que se llevó a cabo allí dio como resultado la fabricación de 300000 litros de biodiésel procedente de aceite de soja [4]. Posteriormente, se ha realizado una segunda prueba en la refinería de Cartagena, con la que han conseguido avanzar en su reconocimiento como biocarburante [5]. Su empleo posee ciertas ventajas con respecto al biodiésel obtenido por transesterificación como es el aprovechamiento de las refinerías existentes o la poca influencia que tiene la calidad y el origen del aceite empleado; sin embargo posee una serie de desventajas como son un menor poder lubricante, un peor comportamiento en climas fríos y la imposibilidad de reducir las emisiones de CO y partículas [6, 7]. Además, debido al elevado índice de acidez de los aceites vegetales y grasas, deben tenerse en cuenta los costes adicionales para mejorar la sección de reacción si el procesado de estas corrientes es importante. Esto unido al hecho de que el hidrógeno es caro y a que no es atractiva la construcción de unidades exclusivamente para el procesado de aceites y grasas por su alto coste, hace que este proceso no resulte tan atractivo y su uso no esté tan extendido como lo es el de transesterificación.

### ***1.3.2. Origen histórico del biodiésel***

Muchas publicaciones “históricas” informaron del comportamiento satisfactorio de los aceites vegetales como combustibles, aunque el alto coste de estos en comparación con los de origen fósil, hizo que su uso no se extendiera [8]. Rudolf Diesel, el inventor del motor que lleva su nombre, ya mostró interés por este tipo de combustible. De hecho en la Exposición de París de 1900 se presentó un motor diésel fabricado por la empresa *French Otto Company* que operaba con aceite de cacahuete, a petición del Gobierno Francés, sin necesidad de modificaciones. Posteriormente, en la Segunda Guerra Mundial también se emplearon aceites vegetales para su uso como combustible de emergencia. El problema que tienen los aceites vegetales es que su viscosidad cinemática es de un orden de magnitud superior a la del diésel convencional, lo cual repercute en una pobre atomización en las cámaras de combustión, lo cual se ve reflejado en problemas operacionales tales

como la formación de depósitos en el motor. Tras la crisis energética acontecida en los 1970s, se impulsó la investigación para la reducción de la viscosidad del aceite vegetal para un uso más eficiente de estos como combustibles. Para ello, se emplearon varias alternativas: (i) Mezcla de aceites vegetales con diésel convencional (origen fósil), (ii) Microemulsiones de los aceites con alcoholes, (iii) Craqueo térmico (pirólisis) con o sin catalizador y (iv) Transesterificación. De todas ellas, la transesterificación se perfila como la vía con la que se obtienen mejores resultados.

### *1.3.3. Ventajas e inconvenientes del empleo generalizado de biodiésel*

El uso generalizado del biodiésel como combustible alternativo para automoción tiene una serie de ventajas, que podemos agrupar en tres categorías: medioambientales, técnicas y socioeconómicas.

En cuanto a las **ventajas medioambientales**, el biodiésel, por obtenerse de la biomasa, es un combustible renovable, por lo que no existe riesgo de agotamiento por su uso como ocurre con los combustibles fósiles. Tiene la ventaja de ser biodegradable, por lo que presenta muy baja agresividad al ambiente, siendo una ventaja su rápida degradación en casos de vertido. Cuando para su producción se emplea aceite usado en fritura, también se elimina un residuo altamente contaminante de las aguas.

Cuando se tiene en cuenta las emisiones generadas en la combustión del diésel de origen fósil, el empleo de biodiésel reduce las emisiones de hidrocarburos aromáticos (75-90%), CO (50%), hollín (MP, 20%), óxidos de azufre (100%), hidrocarburos poliaromáticos (PAH, 80%), hidrocarburos sin quemar (HCnq 90%) e hidrocarburos oxigenados, responsables del smog (50%). Como punto negativo, cabe destacar que las emisiones de NO<sub>x</sub> se ven incrementadas en un 15%. En la *Figura 1.3.* se presentan los porcentajes de reducción de emisiones para el biodiésel y para un diésel con un 20% de biodiésel (B20).

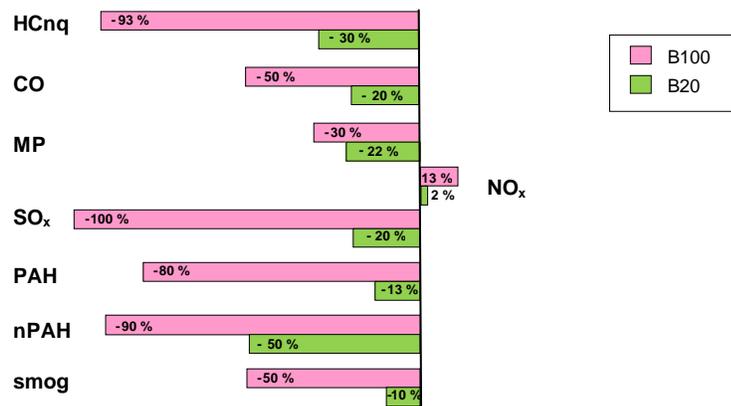


Figura 1.3. Reducción de las emisiones contaminantes por el empleo de biodiésel [9]

En lo que respecta al análisis de las emisiones totales de gases de efecto invernadero generados a lo largo de todo el ciclo de vida, el consenso general es que es muy favorable. Se puede considerar que el CO<sub>2</sub> emitido durante la combustión entra a formar parte del ciclo del carbono lo que hace que el balance neto de CO<sub>2</sub> sea muy bajo (Figura 1.4.), tal y como se detalla en el análisis del ciclo de vida del biodiésel, recogido en el apartado 1.3.4.

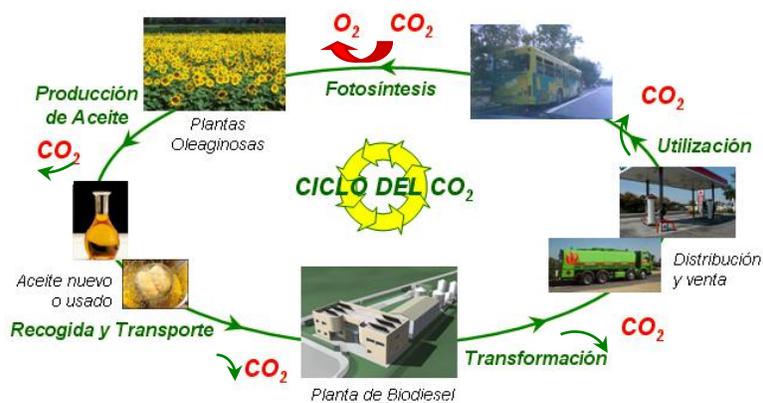


Figura 1.4. Ciclo de vida del biodiésel

En cuanto a las **ventajas técnicas** que ofrece el uso del biodiésel se pueden destacar las que se describen a continuación.

La incorporación del biodiésel al sistema actual de almacenamiento, distribución y venta es fácil porque sus características son muy similares a las del diésel convencional. Por lo tanto es posible utilizar la infraestructura actual, a diferencia de lo que ocurre con otros combustibles alternativos como es el  $H_2$ , lo que facilita su introducción en el mercado.

El biodiésel presenta una mayor lubricidad que el gasóleo, lo que implica que su uso disminuye el envejecimiento y desgaste del motor, prolongando su vida útil. Además su uso no requiere mayores modificaciones en los motores actuales, lo que posibilita la vuelta al carburante tradicional cuando se desee. Otra ventaja técnica es su mayor índice de cetano, lo cual se refleja en una mayor eficiencia en el motor. El biodiésel obtenido a partir de aceite de soja presenta aproximadamente diez puntos de cetano más que el diésel convencional, posee un valor de 47,0 frente a 37,9 del gasóleo [8]. Su mayor punto de inflamación (temperatura mínima a la cual un combustible líquido por evaporación puede formar mezclas explosivas con el aire) aumenta la seguridad en el almacenamiento y transporte. El biodiésel tiene menor contenido energético que el diésel convencional (12,5% inferior en base másica). El biodiésel obtenido a partir de aceite de soja posee un calor de combustión de 39,6 MJ/kg frente a 45,3 MJ/kg que posee el gasóleo [8]. Debido a la mayor densidad del biodiésel, el contenido energético es sólo un 8% menor en base volumétrica. Dado que en el motor se inyectan idénticos volúmenes de combustible, los operadores han observado una pérdida de potencia del 8% con el empleo de B100 (biodiésel puro) [10]. En algunos casos esta pérdida de potencia puede ser menor. La mayor viscosidad del biodiésel puede disminuir la cantidad de combustible que se escapa de los émbolos del motor de inyección, por lo que se aumenta el volumen real de inyección y se compensaría parte de la pérdida de potencia. Distintas pruebas han demostrado que la eficiencia de la conversión de la energía contenida en potencia es la misma para el biodiésel que para el diésel. Por ello, el consumo específico de combustible al freno

## Introducción

---

(BSFC, *Brake specific fuel consumption*), que se define como el cociente del consumo de combustible y la potencia generada, que es el parámetro que emplean los fabricantes de motores para caracterizar la economía del combustible, será al menos de un 12,5% más alto para el biodiésel [10].

En cuanto a las **ventajas socioeconómicas**, cabe destacar que el uso generalizado del biodiésel promueve la economía rural, manteniendo el empleo en el sector agrícola mediante el aprovechamiento de los excedentes de granos. Además mejora el autoabastecimiento de combustible y diversifica el origen de las materias primas energéticas, lo que implica una menor dependencia energética del petróleo y una mayor seguridad en el suministro. Finalmente, reduce las importaciones de crudo, ayudando a equilibrar la balanza de pagos.

Sin embargo, y a pesar de sus beneficios, el uso generalizado del biodiésel presenta una serie de **inconvenientes**, que son precisamente los que hay que superar para romper las barreras existentes para su comercialización. Desde el **punto de vista ambiental** existen críticas en relación a tres temas muy importantes, como son: (i) la provisión de materia prima en abundancia, que no sea competitiva con los cultivos para alimentación humana o animal; y que no suponga la destrucción de bosques o selva tropical ni zonas con alto valor ecológico y/o con diversidad biológica, (ii) el elevado volumen de efluentes acuosos residuales asociados al proceso de producción industrial convencional mediante catálisis homogénea; y (iii) el ligero aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno.

En lo referente a la primera objeción, las críticas están relacionadas con que en las actuales condiciones, para satisfacer la demanda de biodiésel, se ha generado una competencia con el cultivo para alimentos y por las áreas cultivables. El aumento de zonas de cultivo se ha producido en algunos casos a costa de sacrificar zonas de bosque primario o secundario, como ya ha ocurrido con los cultivos de soja y palma. Por ello la solución debe venir de la obtención de aceite desde fuentes no tradicionales como es el cultivo de algas [11] y plantas cuyo aceite no se comercializa para el consumo humano y que utilicen

tierras no aptas para el cultivo y la producción de aceites comestibles, como puede ser el aceite procedente del cardo y de la *Jatropha curcas*.

En cuanto a los volúmenes de efluentes acuosos residuales generados en el proceso convencional de producción de biodiésel, donde se utiliza un catalizador homogéneo, se requiere desarrollar un proceso de producción de biodiésel que permita eliminar pasos de neutralizado y/o lavado del catalizador disuelto. El desarrollo de un proceso catalítico heterogéneo eficaz podría solventar este problema.

Con respecto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, éstas aumentan ligeramente, como consecuencia de las mayores presiones y temperaturas que se alcanzan en la cámara de combustión y debido al tiempo de retraso que se observa en el proceso de combustión. Este inconveniente se puede mitigar con un reglaje específico de la inyección o mediante el empleo de catalizadores específicos de eliminación selectiva de NO<sub>x</sub>.

Desde el punto de **vista técnico y socioeconómico** las principales críticas son las que se recogen a continuación:

- (i) su elevado coste de producción, actualmente es muy superior al coste del diésel convencional, incluso con el elevado precio actual del barril de petróleo. Las medidas fiscales transitorias que incentivan su empleo inciden positivamente en este aspecto;
- (ii) su limitada operatividad en climas fríos, debido a que tiene mayor viscosidad, punto de vertido y punto de niebla que el diésel convencional [10]. En este sentido, el problema se agrava aún más cuando se utilizan grasas animales como materia prima para producir biodiésel debido al mayor contenido de ácidos grasos saturados en su composición. En climas fríos, se pueden obturar las conducciones y los filtros llegando a impedir que el combustible llegue al motor. Este problema puede solventarse mediante distintas estrategias: mezclándolo con diésel de origen fósil,

- tratándolo con los aditivos convencionales CFI (*Cold Flow Improver*) con los que se trata al diésel en climas fríos, desarrollando nuevos aditivos específicos para biodiésel, obteniendo biodiésel con alcoholes de cadena larga o ramificados, y por fraccionamiento de la cristalización;
- (iii) su efecto disolvente elimina los depósitos acumulados en las paredes de los tanques y canalizaciones que previamente han sido utilizados con diésel convencional, pudiendo taponar el filtro del combustible [12]. A lo largo del tiempo el biodiésel puede también ablandar y degradar ciertos elastómeros y compuestos de caucho natural. Por ello es necesario tomar ciertas precauciones cuando se usan mezclas con alto contenido de biodiésel con el fin de que el sistema de combustible y sus sellados no contengan elastómeros incompatibles. Los fabricantes recomiendan que las gomas naturales y butílicas no estén en contacto con el biodiésel puro porque podrían degradarse, por lo que es necesario que sean reemplazados por otros elastómeros como el Vitón B [13]. En el caso de utilizar mezclas, estas modificaciones no son necesarias. Los automóviles fabricados con posterioridad al año 1995 están preparados para operar con B100 sin necesidad de hacer modificaciones [12];
  - (iv) su menor estabilidad a la oxidación en comparación con la del diésel convencional. La oxidación es debida a la formación de peróxidos en los dobles enlaces de la cadena alquímica de los ésteres. De cualquier manera, esta deficiencia técnica puede prevenirse añadiendo bajas concentraciones de antioxidantes, tanto naturales como sintéticos [8];
  - (v) desde 2009, la Unión Europea ha suprimido la obligatoriedad de asignar un determinado porcentaje de tierra de cultivo a tierras de retirada, por lo que parece difícil poder abordar el enorme crecimiento en la demanda de cultivos energéticos que se está produciendo.

De entre todos los inconvenientes anteriores el que constituye la principal barrera para su comercialización es el **coste de producción del biodiésel**. Para facilitar el despegue de la industria del biocarburante han implantado incentivos fiscales por parte de las instituciones nacionales pertinentes. Este incentivo en Europa se otorga generalmente en forma de exención sobre el Impuesto Especial de Hidrocarburos (IEH) que en el caso de España ha adoptado la forma de impuesto de 0 € revisable en el año 2012. Se trata de una ayuda sustancial, permitiendo que el biodiésel resulte un carburante competitivo frente al gasóleo convencional, hasta el punto de que la financiación por parte de varias entidades para proyectos de biocarburantes sólo se extiende hasta el año 2012, con posibilidad de prórroga sólo en caso de que se modifique la Ley. En este sentido existe una petición expresa por parte de la industria del biodiésel de extender la exención del IEH de manera indefinida; con ello se pretende reducir el impacto de la incertidumbre relacionada tanto con la subida de precios del aceite vegetal como con el descenso del precio del barril de crudo, por lo menos hasta consolidar el mercado de biodiésel en España.

#### ***1.3.4. Análisis del ciclo de vida del biodiésel***

En el año 2006, el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) realizó el **análisis del ciclo de vida (ACV)** del biodiésel para el caso de España. El estudio hace un ACV comparativo del biodiésel obtenido a partir de aceites vegetales crudos, de aceites vegetales usados y del diésel derivado del petróleo EN-590 del año 2005. El biodiésel producido, tanto a partir de aceites vegetales crudos como de aceites vegetales usados, se usó mezclado con el diésel derivado del petróleo en una proporción del 5% y 10% (v/v). También se analizó el uso de estos dos tipos de biodiésel pero puros (B100). El horizonte temporal de este análisis es el año 2006. El informe incluye también el gasto de energía en las etapas de producción y distribución en los balances energéticos [14]. La unidad funcional elegida para el estudio fue la cantidad de combustible expresada en MJ de cada tipo de combustible necesaria para conducir un kilómetro en un vehículo de combustible diésel (Ford Focus 1.8 Tddi 90 CV) circulando según el ciclo de conducción definido en la *Directiva 98/69/CE*. El biodiésel obtenido de

## Introducción

---

aceites vegetales crudos estaba compuesto de aceite de soja importada (40%), girasol de producción nacional (10%), palma importada (25%) y colza (25%), un 5% de producción nacional y un 95% importada. Según la información recibida de ACCIONA Biocombustibles y MOYRESA, los porcentajes y orígenes de los aceites en el proceso de transformación a biodiésel son variables, dependiendo de los precios de los distintos aceites y semillas en el mercado, pero una distribución representativa de la situación actual podría ser la mencionada anteriormente. En el caso de la producción de biodiésel a partir de aceites usados, el sistema de referencia incluye las actividades de gestión del aceite como un residuo, que sería la situación que se produciría si este aceite no se empleara para la producción de biodiésel. El diésel EN-590 año 2005 analizado en este estudio tenía un contenido máximo de 50 ppm de S según obliga el *RD 1700/2003* de 15 de diciembre.

De este se derivan las conclusiones que se exponen a continuación. El biodiésel obtenido a partir de aceite vegetal crudo supone un 45% de ahorro de energía primaria y un 75% de energía fósil por Km recorrido frente al diésel. Este porcentaje aumenta hasta el 69% y el 96% respectivamente en caso de que el biodiésel sea obtenido a partir de aceites usados de fritura. La eficiencia del ciclo de vida se ha definido como el ratio entre la energía del producto (en términos de poder calorífico inferior) y la energía primaria total necesaria para producir y distribuir el producto. Para el diésel la eficiencia tiene un valor de 0,965, mientras que para el biodiésel es de 1,746 cuando se obtiene a partir de aceites crudos y 3,149 cuando se obtiene a partir de aceites usados. En todos los casos la energía primaria que hay en el combustible es mayor que la energía primaria total necesaria para producirlo y distribuirlo, salvo para el diésel convencional.

En este mismo informe se muestra un balance medioambiental. Los resultados obtenidos para las emisiones de CO<sub>2</sub> y gases de efecto invernadero (GEI) de las diferentes mezclas biodiésel: diésel analizadas se resumen en la *Tabla 1.1.*, donde BX es la nomenclatura que indica el % en volumen de biodiésel en la mezcla, seguido del tipo de aceite del cual se ha obtenido ese biodiésel.

*Tabla 1.1. Emisiones de gases de efecto invernadero en el ciclo de vida (g CO<sub>2</sub> equiv./Km) [14]*

	CO <sub>2</sub>	eq. N <sub>2</sub> O	eq. CH <sub>4</sub>	Total eq. GEI
Diésel EN-590	157,92	4,45	0,875	163
B5 crudo	151,76	5,62	1,01	158
B10 crudo	145,60	6,80	1,15	154
B100 crudo	38,06	29,2	3,59	71
B5 usado	150,06	4,45	0,849	156
B10 usado	143,19	4,45	0,823	149
B100 usado	14,31	4,46	0,237	19

Se observa como el biodiésel obtenido a partir de aceites vegetales crudos supone un ahorro de 120 g de CO<sub>2</sub> por Km recorrido (76% frente al diésel), mientras que este ahorro es de 144 g CO<sub>2</sub> por Km recorrido (91% frente al diésel) para el caso del biodiésel obtenido a partir de aceites vegetales usados. Para los gases de efecto invernadero totales el ahorro se ha cifrado en 92 g de CO<sub>2</sub> equiv. (57%) por Km recorrido para el biodiésel proveniente de aceite crudo, mientras que para el biodiésel obtenido a partir de aceites usados el ahorro es de 144 g de CO<sub>2</sub> equiv. (88%) por Km recorrido.

En este estudio también se han elegido una serie de variables sobre las que se ha realizado un análisis de sensibilidad de los resultados del ACV: origen de la semilla de colza, consumo energético del proceso de extracción de aceite, origen de los aceites para producción de biodiésel de aceites vegetales crudos, reglas de asignación entre los distintos co-productos y saturación del mercado de glicerina. Respecto a las emisiones de gases de efecto invernadero, se observa que el parámetro que más afecta a los resultados es el porcentaje de cada tipo de aceite que entra en la mezcla, especialmente el porcentaje de aceite de palma. El uso de aceite de palma en la mezcla empeora de forma muy importante los resultados en cuanto a emisiones evitadas. Otro parámetro que afecta negativamente a

los resultados es el uso de semilla de colza nacional, seguido del uso del método de asignación por valor económico y la saturación del mercado de la glicerina.

Como consecuencia de sus balances netamente positivos tanto desde el punto de vista energético como medioambiental, resulta especialmente interesante el fomento en la producción, el uso y comercialización del biodiésel.

### ***1.3.5. Propiedades químico-físicas y como carburante del biodiésel***

En la *Tabla 1.2.* se comparan las propiedades químico-físicas de interés para un combustible diésel convencional con las de un biodiésel.

Comparando la composición química de ambos combustibles se observa que el biodiésel tiene un 11% de oxígeno lo cual se traduce en una disminución de potencia en el motor cercana al 5% respecto al diésel, pero esto se ve compensado porque el número de cetano es más elevado ya que la combustión del biodiésel es mejor (más completa y por tanto menores emisiones contaminantes). Además en el biodiésel el contenido en azufre e hidrocarburos aromáticos es prácticamente nulo, con lo que se reducen las emisiones de estos compuestos. El contenido en agua para el biodiésel está muy limitado con objeto de evitar el crecimiento bacteriano debido su origen biológico.

El principal inconveniente es que el B100 (biodiésel puro) tiene un punto de niebla y de vertido más elevado que el diésel, lo que puede presentar problemas cuando se emplea en climas fríos, pero esto se puede solventar utilizando aditivos o con mezclas más o menos diluidas con el diésel. De cualquier manera centrándonos en sus propiedades químico-físicas y como combustible podemos decir que las propiedades de los ésteres metílicos (biodiésel) son muy parecidas a las del gasóleo, lo que en principio permite mezclarlos en cualquier proporción y utilizarse en los vehículos diésel convencionales sin necesidad de introducir importantes modificaciones en el motor.

**Tabla 1.2. Propiedades químico-físicas y de comportamiento como carburante del diésel convencional y del biodiésel [15-18]**

Propiedad	Diésel	Biodiésel
Fórmula	C <sub>10</sub> -C <sub>21</sub> HC	C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub> FAME
Composición (% peso)	C 85-88 % H 12-15 %	C 77 % H 12 % O 11 %
Azufre (% peso)	0,05 máx.	0,0-0,0024
Aromáticos (% peso)	30	0
Agua, (ppm)	500 máx.	500 máx.
Poder calorífico inferior (MJ/L)	36,6	32,6
Viscosidad cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	1,3-4,1	1,9-6,0
Densidad (kg/L) a 15°C	0,88	0,85
Punto de ebullición, °C	188-343	182-338
Punto de inflamación, °C	60-80	100-170
Punto de niebla, °C	-15/5	-3/12
Punto de vertido, °C	-35/-15	-15/10
Índice de cetano	40-55	48-65
Relación estequiométrica (aire/combustible en peso)	15	13,8

Las normas de calidad del biodiésel más relevantes a escala internacional son la europea *EN 14214* y la norteamericana *ASTM D6751*. En la *Tabla 1.3.* se detallan y comparan las especificaciones técnicas que exigen ambas normativas para que un biodiésel pueda comercializarse.

## Introducción

**Tabla 1.3. Estándares de calidad del biodiésel [18, 19]**

	EN 14214	Valores permitidos	ASTM D 6751	Valores permitidos
Contenido de ésteres, % (m/m)	EN 14103	96,5 (mín.)		
Densidad a 15°C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900		
Viscosidad a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	3,5-5,0	D445	1,9-6,0
Punto de inflamación, °C	ISO 3679	120	D93	>130
Contenido de Azufre, mg/kg	EN ISO 20846 EN ISO 20884	10 (máx.)	D5453	15 (máx.)
Residuo de carbón (en 10% de residuo de destilación) % (m/m)	EN ISO 10370	0,3 (máx.)		
Índice de cetano	EN ISO 5165	51,0 (mín.)	D613	47 (mín.)
Cenizas sulfatadas, % (m/m)	ISO 3987	0,02 (máx.)	D874	0,02 (máx.)
Carbón Conradson, % (m/m)			D4530	0,05 (máx.)
Contenido de agua, mg/kg	EN ISO 12937	500 (máx.)	D2709	<0,05 (% vol.)
Contaminación total, mg/kg	EN 12662	24 (máx.)		
Corrosión Cu (3 h a 50 °C)	EN ISO 2160	Clase 1	D130	N°3 (máx.)
Estabilidad oxidación 110°C, h	EN 14112	6		
Índice de acidez, mg KOH/g	EN 14104	0,5 (máx.)	D664	0,8 (máx.)
Índice de Yodo (g yodo/100g)	EN 14111	120 (máx.)		
Metiléster ácido linolénico, % (m/m)	EN 14103	12 (máx.)		
Metilésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces), % (m/m)	-	1 (máx.)		
Contenido de metanol, % (m/m)	EN 14110	0,2 (máx.)		
Contenido monoglicéridos, % (m/m)	EN 14105	0,8 (máx.)		
Contenido diglicéridos % (m/m)	EN 14105	0,2 (máx.)		
Contenido triglicéridos % (m/m)	EN 14105	0,2 (máx.)		

Glicerol libre, % (m/m)	EN 14105 EN 14106	0,02 (máx.)	D6584	0,02 (máx.)
Glicerol total, % (m/m)	EN 14105	0,25 (máx.)	D6584	0,24 (máx.)
Metales grupo I (Na+K), mg/kg	EN 14108	5 (máx.)		
Metales grupo II (Ca+Mg), mg/kg	EN 14109 EN 14538	5 (máx.) 5 (máx.)		
Contenido de fósforo, mg/kg	EN 14107	10 (máx.)	D4951	10 (máx.)

Para que el biodiésel pueda utilizarse como carburante debe cumplir todos estos parámetros, bastante estrictos, recogidos en las normas de calidad establecidas. Al tratarse de un combustible novedoso, el cumplimiento de estas normas de calidad es fundamental para mantener la integridad de los motores tal y como se observó en un estudio realizado en Alemania, el principal consumidor de biodiésel en Europa [20].

### ***1.3.6. Situación actual y perspectivas a nivel mundial, europeo y nacional del sector del biodiésel***

De acuerdo con los datos de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), los biocarburantes cubrieron en 2010 el 2,08% de la oferta mundial de petróleo (entendida ya como suma de petróleo y biocarburantes), porcentaje que ascendió en el conjunto de países no pertenecientes a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) al 3,44% [1]. Para 2011 se espera que esos porcentajes sigan subiendo, confirmando la tendencia de crecimiento que muestra la *Tabla 1.4.* para el periodo 2005-2011.

**Tabla 1.4. Oferta y demanda de petróleo en el mundo. Cuota de mercado de los biocarburantes (Fuente: AIE).**

<b>Oferta y demanda de petróleo en el mundo</b>							
En millones de barriles diarios							
	2011	2010	2009	2008	2007	2006	2005
Demanda total	89,1	87,7	85,0	86,1	86,7	85,3	84,1
Oferta total	n.d.	87,3	85,2	86,4	85,5	85,4	84,7
Oferta: países OPEP	n.d.	34,5	33,5	35,6	34,6	35,0	34,9
Oferta: países NO OPEP	53,4	52,8	51,7	50,8	50,9	50,4	49,8
De éstos son biocarburantes:	2,0	1,8	1,6	1,4	1,1	0,9	0,7
Bioetanol EEUU	0,9	0,9	0,7	0,6	0,4	0,3	0,3
Bioetanol Brasil	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Otros	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1
<b>Cuota de mercado de los biocarburantes</b>							
Sobre la oferta total	n.d.	2,08	1,83	1,64	1,28	1,00	0,77
Sobre la oferta de los países NO OPEP	3,74	3,44	3,02	2,80	2,14	1,69	1,32

El crecimiento del sector a escala global no habría sido posible sin el impulso decidido de muchos gobiernos, que han visto en él un instrumento para aumentar la independencia energética, luchar contra el cambio climático y generar riqueza, tanto dentro como fuera de sus fronteras. Entre los instrumentos desarrollados para dar ese impulso se encuentran los incentivos fiscales, principalmente reducciones o exenciones de los impuestos aplicados a los carburantes, un mecanismo eficaz a la hora de abrir el mercado, pues el incentivo actúa compensando el mayor coste de producción del biocarburante. Trasladar éste al consumidor final es el objetivo de las obligaciones de uso, instrumento que en muchos casos ha servido para consolidar el mercado, y que se concibe como un paso posterior al que representa el incentivo fiscal, aunque en muchos casos conviva con este. Actualmente existen obligaciones de uso en muchos mercados, aunque algunas de las más representativas son las vigentes en Estados Unidos en el marco de la *Energy Independence and Security Act*, la obligación que se deriva de la *Directiva 2009/28/CE* en la Unión Europea o los esquemas de apoyo al bioetanol y al biodiésel en Brasil [8].

Dentro de ese marco, el escenario internacional sobre el que se ha movido el sector durante 2009 y 2010 ha estado marcado, por una parte, por las consecuencias de la crisis económica global, que se ha traducido en cierres de plantas y demora o abandono en la

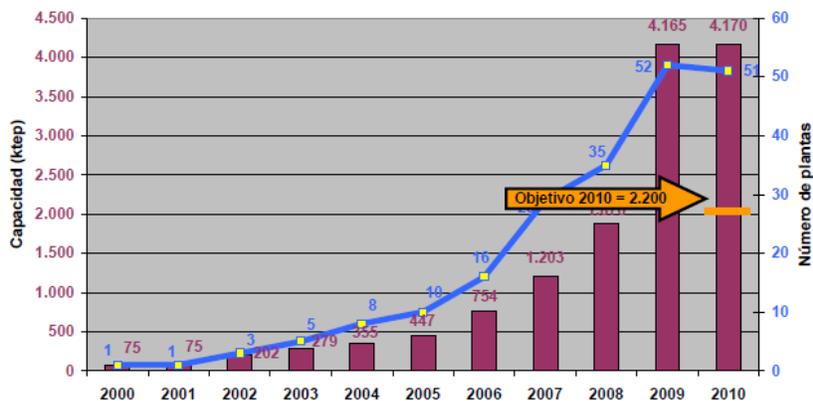
decisión de acometer nuevos proyectos, y por otra, por las primeras señales de recuperación económica ligadas al consumo de combustibles, en especial en mercados como el asiático.

En términos exclusivamente de producción de biodiésel, la Unión Europea, con casi 9 millones de toneladas, supera ampliamente el volumen producido por Estados Unidos en 2010 (algo más de 1 millón de toneladas). Brasil y Argentina en América Latina, e Indonesia y Malasia en Asia completan el dibujo de la distribución geográfica mundial de los principales actores de este mercado [1].

Entre los hechos que marcarán el futuro inmediato del mercado internacional del biodiésel cabe destacar la aprobación de la revisión del *National Renewable Fuel Standard* (RFS-2) que establece el objetivo marcado por tipo de biocombustible para 2022 en Estados Unidos o la implantación del control de la sostenibilidad en la Unión Europea. Otros factores que pueden ser determinantes son la expansión de un mercado orientado a la exportación en Estados Unidos, Argentina o el Sudeste Asiático, o el papel que pueda jugar en los próximos años Brasil, que por el momento ha decidido acompañar el crecimiento del sector a los ritmos de una obligación de uso que es ya de B5 desde el 1 de enero de 2010.

En España, la capacidad de producción de biocombustibles instalada a finales de 2010, de acuerdo con los datos del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), ascendió a 464.000 t de bioetanol (4 plantas), y 4.318.400 t de biodiésel (47 plantas). En términos energéticos, la capacidad instalada a finales de 2010 superaba ya los 4 millones de tep, una cifra muy superior al objetivo de 2.200 ktep establecido por el *PER 2005-2010*, si bien éste se estableció en términos de consumo, no de capacidad de producción.

En la *Figura 1.5.* se muestra la evolución de la capacidad instalada de biocombustibles en España durante los últimos años.



FUENTE: IDAE

*Figura 1.5. Capacidad instalada (ktep) y número de plantas de producción de biocarburantes.*

A pesar de lo que pudiera parecer por la evolución de las cifras de capacidad de producción, el sector de los biocarburantes, y en especial el del biodiésel, ha atravesado durante estos últimos años una delicada situación. Las causas de ello van más allá del contexto marcado por la crisis económica internacional, incluyendo aspectos específicos como la competencia desleal del biodiésel importado de EE.UU. (un tema parcialmente resuelto por los Reglamentos de la Comisión Europea 193 y 194 de 2009) [21] o el desarrollo de prácticas comerciales que distorsionan el mercado, en particular las Tasas Diferenciales a la Exportación aplicadas por países como Argentina e Indonesia [22].

Resultado de esta situación ha sido un volumen de producción muy por debajo de la capacidad instalada y una alta penetración de las importaciones en el mercado del biodiésel. En los últimos tres años la capacidad de fabricación de biodiésel instalada ha aumentado notablemente, pasando de 907 ktep/año en 2007 a 3.874 ktep/año a finales de 2010. Sin embargo, ni la producción real ni el consumo de biodiésel han seguido esa tendencia. El consumo ha crecido únicamente en los términos obligatorios establecidos por la legislación vigente, alcanzando un total de 1.217 ktep en 2010, esto es, un 31,4% de la capacidad instalada. Y la producción de las plantas españolas alcanzó tan sólo las 502 ktep,

es decir, un 41,2% del consumo y un 12,9% de la capacidad total; cubriéndose el resto con importaciones.

Teniendo en cuenta que la capacidad de producción de biodiésel se encuentra sobredimensionada con respecto a las necesidades reales de consumo, se puede asumir que en el horizonte de 2020 no se iniciarán más proyectos de construcción de plantas. Además, actualmente, muchas de las plantas construidas se encuentran paradas, debido a la mala situación que sufre el sector. Tal vez lo más paradójico de esta situación es que se produce en un momento en el que el marco normativo nacional promueve activamente el empleo de biocombustibles.

Uno de los principales problemas que se encuentra la industria española del biodiésel es la falta de cultivos oleaginosos que suministren el volumen de aceite necesario. La mayoría de las plantas de producción de biodiésel que operaron en 2010 lo hicieron con aceite vegetal importado, si bien el aceite vegetal usado de procedencia nacional tuvo una presencia notable entre las materias primas utilizadas [1].

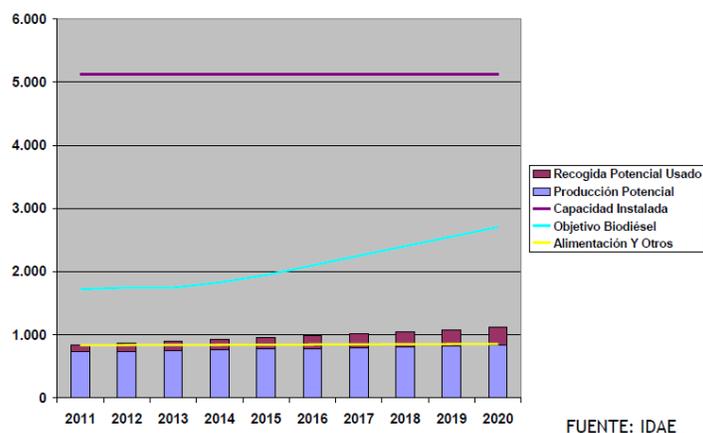
Según la *Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino* (ESYRCE 2009), las áreas de barbecho que podrían aprovecharse para incrementar la producción de oleaginosas (cubierta vegetal espontánea y sin mantenimiento) ascenderían a 900.424 ha en 2020. Por otro lado, y según los datos de la Asociación Nacional de Gestores de Residuos de Aceites y Grasas Comestibles (GEREGRAS), el potencial de recogida de aceites vegetales usados en España sería de unas 280.000 t en 2020. De ellas, algo más de 120.000 t procederían del sector hostelero e instituciones y unas 160.000 t del sector doméstico. Esto supondría un notable aumento teniendo en cuenta que actualmente la recogida de aceite usado asciende a 90.000 Ton/año.

En la *Figura 1.6.* se compara esta disponibilidad total de aceite de procedencia nacional con la que se necesitaría para las distintas aplicaciones posibles. Se observa que no se cubriría la demanda prevista para alimentación ni siquiera dedicando la producción

## Introducción

nacional íntegra en ello. Aunque todo el aceite disponible se dedicara a la producción de biodiésel, se requeriría la importación de aceites (o materias primas para la producción de estos) para poder cumplir los objetivos previstos. Si se quisiera abastecer a la industria nacional de fabricación de biodiésel de modo que se aprovechara el 100% de la capacidad instalada, el aceite de origen nacional apenas alcanzaría para cubrir la quinta parte de lo necesario. El resto debería importarse.

Se deduce entonces que será necesario cubrir parte del consumo nacional de biodiésel con importaciones (515 ktep en 2011 y 310 ktep en 2020) y aunque el potencial de recogida de aceites fuera mayor, sólo se aprovecharía una parte para la fabricación de biodiésel.



**Figura 1.6. Disponibilidad potencial de aceite y posibles aplicaciones (kt)**

La sostenibilidad y la evolución de este mercado vendrán dadas por el cumplimiento de las medidas que recoge la Plataforma Tecnológica Europea de los Biocarburantes, que son: incremento del rendimiento por hectárea de los cultivos y desarrollo de una logística de suministro, una gestión eficiente de la tierra, optimización del funcionamiento del combustible y del motor tanto en términos energéticos como ambientales y un desarrollo

de procesos eficientes, eficaces y estables que permitan el uso de de diversas materias primas generando productos de gran calidad [1].

En este último punto se esperan muchas mejoras. Cabe esperar que se sustituya el proceso catalítico homogéneo convencional por otro que emplee catalizadores heterogéneos (con las ventajas que esto conlleva). Es previsible también que el etanol sustituya al metanol actualmente empleado. Asimismo, las tecnologías de pretratamiento de aceites vegetales y grasas animales se harán cada vez más eficientes para poder absorber materias primas más complejas de gestionar pero mucho más baratas, como las grasas de gran acidez. Y al final de la cadena cabe esperar también que los nuevos desarrollos optimicen las posibilidades comerciales del subproducto, el glicerol. Estos dos últimos avances contribuirían de manera muy importante al abaratamiento del coste de producción del biodiésel y a la mayor competitividad del mismo en el mercado de los combustibles.

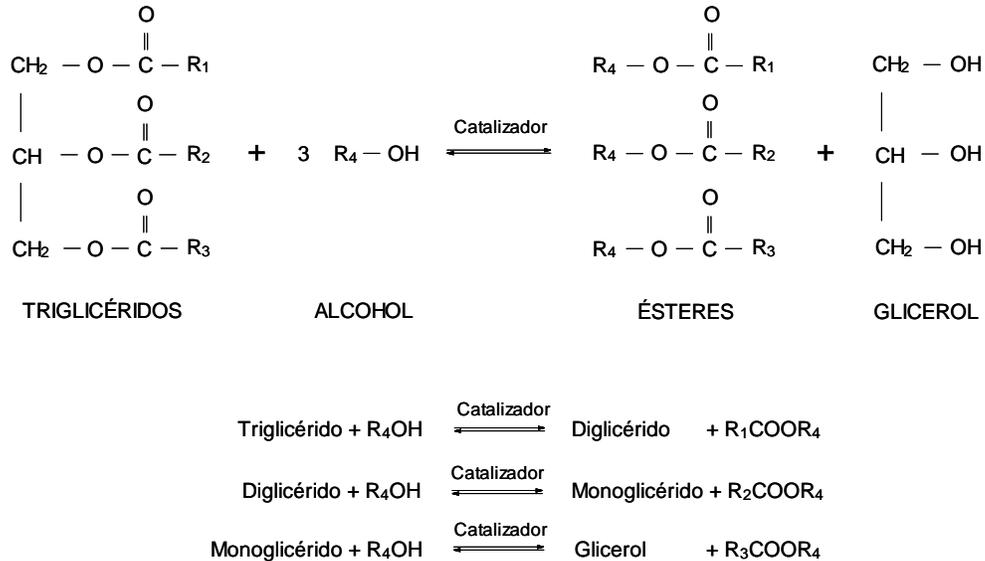
#### ***1.4. Proceso industrial de síntesis de biodiésel***

##### ***1.4.1. Transesterificación de triglicéridos para la síntesis de biodiésel***

La transesterificación de triglicéridos es el procedimiento más empleado para la síntesis de biodiésel. En la transesterificación, los triglicéridos de un aceite vegetal o una grasa animal reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador para dar lugar a la formación de ésteres alquílicos (biodiésel) y a glicerol como subproducto de la reacción.

La reacción de transesterificación es reversible pero se utiliza un exceso de alcohol con respecto al estequiométrico para desplazar el equilibrio hacia los productos. En la *Figura 1.7.* se muestra la reacción global y las reacciones parciales que tienen lugar.

## Introducción



**Figura 1.7. Reacción de transesterificación de triglicéridos**

Las principales diferencias en las propiedades químico-físicas y como combustible entre el aceite y el biodiésel derivado de su transesterificación son una gran disminución en el valor de la viscosidad (un orden de magnitud, desde un valor de 33 a 3,2 mm<sup>2</sup>/s), una mejora de la fluidez en climas fríos y un aumento de su número de cetano [16-18].

El biodiésel se puede obtener a partir de los triglicéridos contenidos en distintas materias primas:

- Aceites vegetales convencionales: girasol, colza, soja, coco, palma...
- Aceites vegetales alternativos: *Brassica Carinata*, *Cynara Cardunculus*, *Camelina Sativa*, *Jatropha Curcas*...
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: girasol alto oleico...
- Grasas animales: sebo de vacuno, grasa de pollo...
- Aceites de fritura usados.
- Aceites de otras fuentes: producción microbiana y de microalgas.

Los aceites vegetales son la principal fuente de triglicéridos empleada en la producción de biodiésel. La elección del tipo de aceite varía según la localización geográfica. Los aceites refinados tienen un alto coste en comparación con los combustibles fósiles y la elección del aceite para la obtención de biodiésel depende de la disponibilidad local y del acceso que se tenga a ellos. Por ello, en la Unión Europea predomina el uso de aceites de colza y girasol para la obtención de biodiésel, el aceite de palma en los países tropicales, y el aceite de soja y las grasas animales son las materias primas más empleadas en Estados Unidos [8].

Las decisiones gubernamentales pueden también afectar a la elección de la materia prima, ya que los programas de subsidio pueden favorecer el empleo de una u otra fuente de triglicéridos. Por ejemplo, en Estados Unidos existen programas que favorecen el uso de aceite de soja refinado como materia prima para la obtención de biodiésel. Sin embargo, Brasil, aún siendo el segundo mayor productor mundial de soja, está haciendo un esfuerzo por la promoción de la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino, ya que consideran que existe un mercado adecuado de soja en el país. De esta manera, podría favorecerse el cultivo del ricino en regiones empobrecidas donde el cultivo de soja no es viable.

Con objeto de que la producción de biodiésel no compita con la alimentación humana por el empleo de aceites comestibles en su obtención, se está prestando especial interés al cultivo de especies alternativas como la *Brassica carinata*. La producción de biodiésel a partir de sus semillas ha alcanzado especial interés en el sur de España, ya que proporciona mayores rendimientos por hectárea que las cosechas tradicionales. El aceite vegetal obtenido de *Brassica carinata* se caracteriza por tener una alta concentración de ácido erúico, el cual se considera dañino para el consumo humano.

Los aceites vegetales difieren ampliamente en sus propiedades físicas, debido a las distintas proporciones de cadenas de ácidos grasos en los triglicéridos. Algunas de estas distintas propiedades se asocian a su diferente grado de insaturación. Un alto contenido en

## Introducción

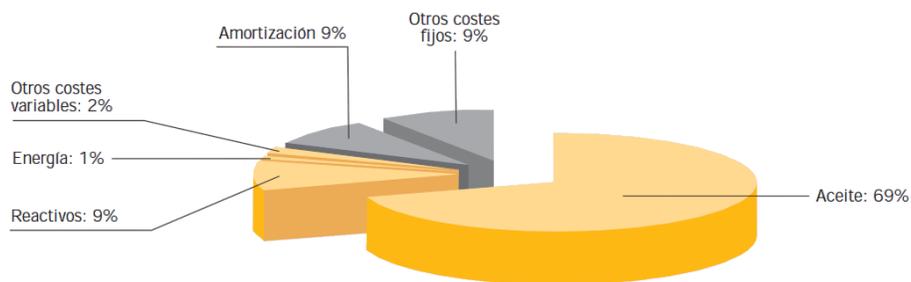
---

ácidos grasos insaturados en los ésteres mejora la operatividad del biodiésel a bajas temperaturas, pero disminuye su estabilidad frente a la oxidación. Por esta razón, los materiales de partida apropiados para la producción de biodiésel son los aceites con una alta proporción de ácidos grasos insaturados, lograda en algunos casos mediante modificación genética. Un ejemplo de ello es el aceite de girasol alto oleico.

Puesto que las tierras aptas para la siembra son limitadas, las cosechas están sujetas a variables climáticas y no es razonable, ante el incremento de la población mundial, utilizar alimentos en la producción de combustibles, actualmente se está mostrando especial interés en la obtención de biodiésel a partir de aceite de microalgas. Algunas microalgas como la *Botryococcus braunii*, la *Nannochloropsis sp.* y la *Schizochytrium sp.*, en determinadas condiciones producen más de un 65% de aceite, y su cultivo puede realizarse en fotobiorreactores en zonas geográficas con escasos recursos naturales. Una superficie de una hectárea, puede producir anualmente el equivalente a 136.900 litros de aceite con microalgas cuya biomasa seca contenga un 70% de aceite. En cambio una hectárea de suelo fértil para cultivo de soja produciría 446 litros/año, para cultivo de maíz 172 litros/año y para el cultivo de palma 5950 litros/año [23]. Si bien existen aspectos tecnológicos a desarrollar para abaratar costes, las microalgas ofrecen muchas posibilidades. Una vez extraído el aceite, el resto de la biomasa, rica en proteínas e hidratos de carbono, podría utilizarse como compost, fertilizante o en productos alimenticios. Por fermentación podría obtenerse bioetanol a partir de los hidratos de carbono. La ingeniería genética permitiría modificar el genoma de las microalgas para aumentar su velocidad de crecimiento, incrementar la cantidad de aceite producido o incorporar genes para obtener algún principio farmacéutico de alto valor comercial que contribuya a disminuir los costes del proceso. La materia prima fundamental es el dióxido de carbono, el agua y ciertos nutrientes minerales. Están en su etapa final proyectos integrados en los cuales el agua se recicla, los nutrientes minerales, tanto nitratos como fosfatos se obtienen agregando en el agua un 2% de orina humana y el dióxido de carbono se obtiene de las chimeneas de las compañías generadoras de electricidad. Un inconveniente que tiene el empleo de aceite de microalgas para la producción de biodiésel

es el alto porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados que posee. Esto se traduce en una mejor operatividad del mismo a bajas temperaturas, pero también en una menor estabilidad a la oxidación y un mayor índice de yodo, que dificultan el cumplimiento de las especificaciones de las normas de calidad de biodiésel [8].

Teniendo en cuenta que aproximadamente el 70% del coste de producción del biodiésel corresponde al aceite vegetal de partida (*Figura 1.8.*), se han estudiado fuentes más baratas para la producción de biodiésel. El aceite usado en fritura parece ser alternativa prometedora. España es un gran consumidor de aceites vegetales, principalmente de oliva y girasol, y éstos no son, en general, reutilizados. En consecuencia, la calidad de los aceites no se ve afectada de manera significativa, haciendo que sean muy adecuados para la producción de biodiésel. Este tipo de materia prima también tiene la ventaja de no competir con la alimentación humana. El volumen generado de aceites usados no es suficiente para producir todo el biodiésel necesario para satisfacer la demanda, pero su empleo resulta de gran importancia por su contribución a la eliminación de un residuo altamente contaminante.



**Figura 1.8. Estructura de costes de una planta de 24.000 t/año [24]**

Otra manera de conseguir reducir el coste de producción del biodiésel sería mediante la conversión del glicerol obtenido como subproducto de la reacción en otros productos de mayor valor añadido. El mercado no es capaz de absorber el volumen de glicerina generada en la producción de biodiésel, disminuyendo el precio de venta de esta a mínimos

históricos. Su valorización en productos de mayor valor añadido repercutiría en el precio de venta del biodiésel.

Además del aceite, para que tenga lugar la transesterificación de los triglicéridos también se necesita un alcohol. El metanol es el alcohol más empleado en la producción mundial de biodiésel por ser el más barato; en Estados Unidos, por ejemplo, su precio es la mitad que el del etanol, que es su competidor más cercano. Sin embargo, en otras regiones, como en Brasil, disponen de una producción económica de etanol por fermentación haciendo que este sea más barato que el metanol. En estas regiones, se obtiene biodiésel con etanol (FAEE). La tecnología química empleada en la producción de biodiésel con metanol se puede aplicar también para la obtención de FAEE, aunque hay revisiones que advierten de que su recuperación después de la purificación con agua es más complicada [8]. También se han empleado en la producción de biodiésel otros alcoholes de cadenas más largas, ramificados o no, y los ésteres obtenidos han mostrado tener menores puntos de congelación que los ésteres metílicos [25, 26]. Esta mejora de las propiedades en frío facilitaría el uso de combustibles obtenidos a partir de sebo de ternera a bajas temperaturas sin temer por la solidificación del mismo. Sin embargo, el elevado precio de los alcoholes de cadena larga hace que la obtención de biodiésel con estos no sea rentable, por lo que resulta preferible la adición de aditivos comerciales más económicos [27].

### ***1.4.2. Proceso catalítico convencional***

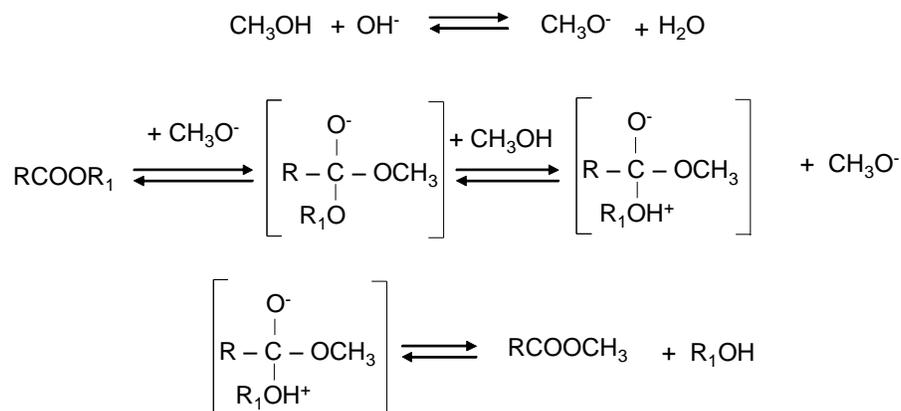
En cuanto a los catalizadores empleados para la producción de biodiésel a nivel industrial, los hidróxidos y alcóxidos sódico y potásico son los más habituales. El hidróxido potásico no se emplea normalmente en Estados Unidos, sin embargo su uso en la Unión Europea es más extendido que el del hidróxido sódico. Este catalizador tiene la ventaja de que el residuo podría valorizarse como fertilizante debido a su contenido en potasio. Sin embargo, tiene la desventaja de que su precio es mayor que el del hidróxido sódico. Las disoluciones de alcóxidos metálicos, tales como metóxido de sodio y metóxido de potasio también catalizan la transesterificación de manera eficaz. Estos catalizadores

son más caros que los hidróxidos pero ofrecen ventajas en cuanto a la seguridad y facilidad de manipulación, además de generar un glicerol de mayor pureza. Este es el tipo de catalizador elegido por las mayores plantas de producción (> 19 millones de L/año) europeas y americanas [28]. El empleo de disoluciones de los alcóxidos en alcohol (preparadas a partir de la reacción directa del metal con el alcohol o por electrolisis de las sales y la subsecuente reacción con el alcohol [28]) tiene la ventaja de no formar agua según la reacción:



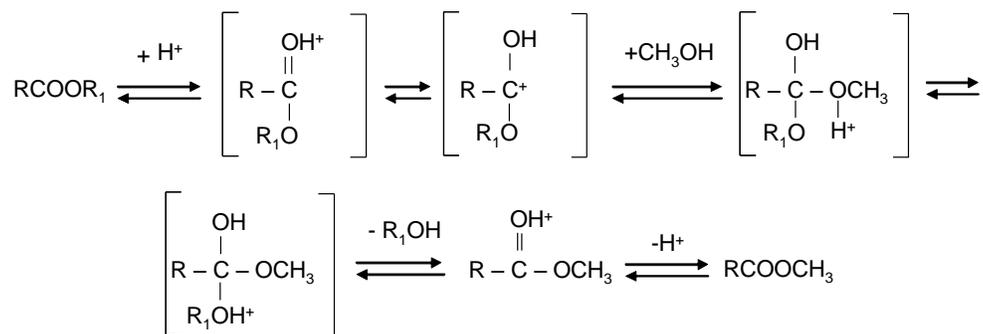
De esta manera se puede asegurar que la reacción de transesterificación tiene lugar en ausencia de agua. Sin embargo, esta es la única reacción por la que pueden formarse los alcóxidos cuando se emplea NaOH o KOH como catalizador. Estos catalizadores son higroscópicos, por lo que debe prevenirse en todo momento su contacto con la humedad ambiente mediante su almacenamiento en atmósfera inerte.

Mediante el empleo de catalizadores básicos, la velocidad de reacción es mayor en comparación con la obtenida con catalizadores ácidos [29]. Esto se debe a que el mecanismo de reacción es diferente. Cuando se utiliza un catalizador básico la reacción ocurre cuando el metanol es activado por la base formando un grupo metóxido  $CH_3O^-$  que es la verdadera especie catalítica (*Figura 1.9*).



**Figura 1.9. Esquema de reacción de transesterificación mediante catálisis homogénea básica [30]**

Como se ha comentado anteriormente, la reacción de transesterificación también puede llevarse a cabo mediante el empleo de catalizadores ácidos. En el caso de la catálisis ácida, donde normalmente se utiliza ácido sulfúrico, es el triglicérido el que una vez activado reacciona con el metanol (*Figura 1.10.*).

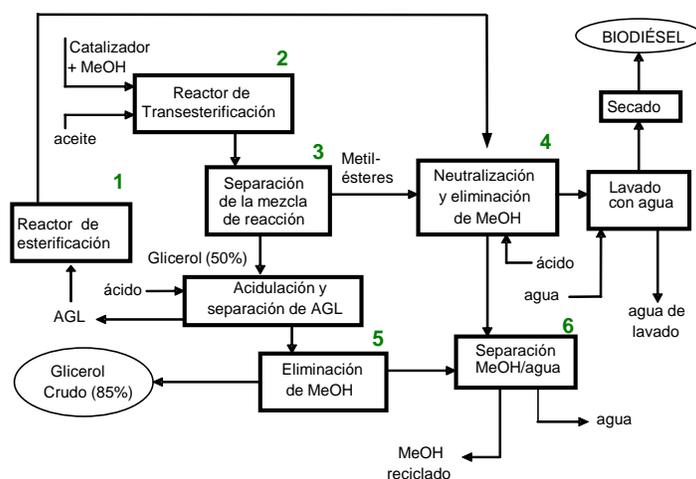


**Figura 1.10. Esquema de reacción de transesterificación mediante catálisis homogénea ácida [31]**

En la *Figura 1.11.* se representa el diagrama del proceso integral de producción de biodiésel actual mediante catálisis básica homogénea, aplicado en este caso a un aceite con bajo contenido en ácidos grasos libres que no requiere pretratamiento. Básicamente se distinguen seis unidades dentro del proceso integral: reacción de esterificación, reacción de transesterificación, separación de fases, purificación de biodiésel, purificación de glicerol y recirculación de metanol.

En cuanto a la **unidad de esterificación (1)** se puede decir que es casi imprescindible en cualquier planta de producción de biodiésel debido a que tiene una doble importancia:

En el proceso industrial convencional de producción de biodiésel a partir de aceite crudo con bajo contenido de ácidos grasos libres, como vemos en la *Figura 1.11.*, su presencia está encaminada a aumentar el rendimiento a biodiésel con los mono, di y triglicéridos contenidos en la fase alcohólica procedente de la reacción de transesterificación.



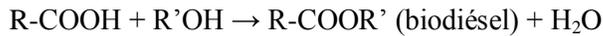
*Figura 1.11. Esquema del proceso de producción industrial de biodiésel mediante catálisis homogénea básica [32]*

## Introducción

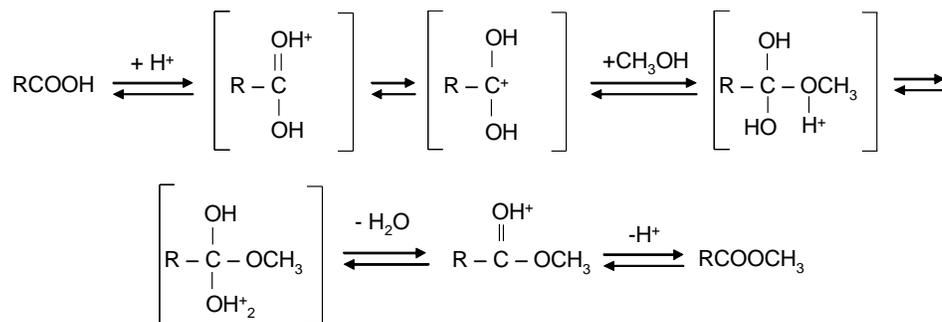
---

Por otro lado si se parte de materia prima de baja calidad (contenido en ácidos grasos libres > 5%), mucho más baratos que el aceite crudo y que el refinado, es una unidad necesaria para el acondicionamiento de este aceite convirtiendo dichos ácidos grasos libres (AGL) en ésteres metílicos para que, una vez eliminada la acidez, el aceite pueda ser tratado en una segunda etapa de transesterificación básica.

La reacción de esterificación se lleva a cabo mediante catálisis homogénea con catalizadores ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) para obtener ésteres metílicos y agua, según la reacción:



El mecanismo de reacción es similar al de transesterificación con catalizadores ácidos. En primer lugar se produce la activación del ácido graso mediante la adición de un protón al oxígeno carbonílico del grupo carboxílico. Después, se produce un ataque nucleofílico del alcohol al ácido protonado obteniendo como productos el éster, agua y un protón (catalizador), tal como se muestra en la *Figura 1.12*.



*Figura 1.12. Mecanismo de reacción para la esterificación de ácidos grasos [33]*

El proceso se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa. Empleando una relación molar metanol: ácido de 6, un 5% en peso de catalizador, a 333K, en 2 horas se consigue rebajar el índice de acidez por debajo de 1 mg KOH/g [34].

Con respecto a la **unidad de transesterificación (2)**, el catalizador se alimenta disuelto en metanol, mientras que el aceite se añade en otra corriente. La reacción de transesterificación es un proceso discontinuo que tiene lugar en un reactor de mezcla completa. El reactor consta de una camisa para su calefacción y de un sistema de condensación y reflujo para el metanol. Generalmente, mediante el empleo de un catalizador básico, las condiciones óptimas de operación son 328-338 K, una relación molar metanol:triglicérido de 6 con un 1% en peso de catalizador referido al aceite [35, 36]. La duración de esta etapa varía entre 1 y 8 horas y tiene lugar bajo una agitación vigorosa para que el aceite y el metanol se mezclen adecuadamente.

La siguiente unidad es la de **separación de fases (3)** al término de la reacción. En un decantador se separa la fase éster de la fase alcohólica, que al tener el glicerol es la más pesada y va al fondo. La mezcla reactiva es algunas veces neutralizada antes de la separación de fases pero no es lo normal. Se puede utilizar una centrífuga para separar las dos fases de manera más rápida.

En la unidad de **purificación del biodiésel (4)**, la fase éster se trata en una columna de destilación para eliminar y recuperar el metanol que acompaña a dicha fase, puesto que por normativa el biodiésel prácticamente no puede contener alcohol. Después se pasa a una etapa de lavado en la que se neutraliza el catalizador con un ácido y los ésteres se lavan con una corriente de agua. Por último tiene lugar una etapa de secado o purificación obteniéndose el biodiésel.

En relación a la unidad de **purificación de la glicerina (5)**, la fase alcohólica se trata con una disolución acuosa ácida para separar los jabones y neutralizar el catalizador. Después de la acidulación, se deja decantar y la fracción rica en ácidos grasos libres (insoluble en la glicerina) se recoge por la parte superior, pudiéndose llevar a la unidad de

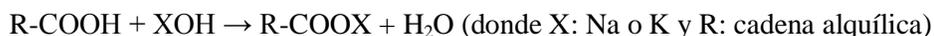
## Introducción

---

esterificación. Finalmente se elimina el metanol de la fase alcohólica y se recicla junto con el metanol eliminado de la fase éster. De esta manera se obtiene como subproducto glicerina de una pureza considerable (85%).

La unidad de **recuperación y reciclado del metanol (6)**, es necesaria pues el metanol se encuentra en exceso con objeto de desplazar el equilibrio termodinámico de la reacción de transesterificación. Una vez que las dos fases (glicerina y biodiésel) se han separado, el exceso de alcohol en cada fase se elimina con un proceso de evaporación flash o por destilación. El metanol y el agua acidulada se introducen en una columna de rectificación donde ambos se separan: el metanol se reutiliza en la etapa de esterificación y transesterificación, mientras que el agua se trata antes de su vertido. Se necesita tener especial cuidado en que el metanol recuperado no contenga agua.

Si bien la catálisis básica tiene múltiples ventajas como son la alta velocidad de reacción y la simplicidad del proceso, presenta también algunas limitaciones e inconvenientes propios del proceso. Su principal limitación viene derivada de su elevada sensibilidad a las impurezas de la materia prima utilizada, destacando el agua y sobre todo la presencia de AGL. Cuando se añade un catalizador básico a estas fuentes de triglicéridos, los AGL reaccionan con el catalizador para formar jabones y agua según la reacción:



Hasta con un contenido en AGL del 5%, la reacción puede catalizarse con catalizadores básicos, pero es necesario añadir una cantidad mayor de este para compensar la pérdida por la formación de jabones. El jabón formado se retira en mayor medida junto con la fase glicerol y en la etapa de lavado con agua. Cuando el contenido en AGL es mayor del 5%, los jabones dificultan enormemente la separación del glicerol de los ésteres metílicos por la formación de emulsiones en la etapa de lavado.

Cuando la materia prima de partida tiene un contenido en agua importante, se favorece además la reacción de hidrólisis de los ésteres formados a AGL según la reacción:



Del mismo modo, los triglicéridos pueden reaccionar con el agua para formar AGL.

Cuando se utiliza un catalizador ácido, como puede ser el ácido sulfúrico [29] o ácido sulfónico [37], la presencia de AGL no es un problema. Sin embargo es necesario emplear concentraciones elevadas de catalizador, y aumentar el tiempo de reacción y la relación metanol: aceite para conseguir conversiones >99% [38]. Además los catalizadores homogéneos ácidos son corrosivos por lo que su uso no es una alternativa muy favorable. Esto hace que sea aconsejable emplear aceites crudos o refinados y catalizadores básicos para que el proceso tenga un rendimiento adecuado sin necesitar emplear largos tiempos de reacción. Este hecho implica un encarecimiento del proceso por el coste de las materias primas y resta una ventaja a la producción de biodiésel como es la utilización de aceites usados. Una solución para utilizar materia prima de baja calidad y aceites usados es utilizar un proceso en dos etapas. Primeramente se eliminan el agua y los ácidos grasos libres, estos últimos mediante la reacción de esterificación con metanol de manera que se maximice el rendimiento global del proceso a ésteres metílicos. Posteriormente tiene lugar la etapa de transesterificación, previa eliminación del agua generada en la etapa de esterificación. Este procedimiento en dos etapas es por tanto aconsejable aunque signifique un aumento de la complejidad del proceso de obtención de biodiésel.

El proceso tiene un importante inconveniente medioambiental, que es la producción de una gran cantidad de efluentes acuosos residuales que se generan debido a que son necesarias las etapas de neutralizado y lavado para eliminar todos los restos de catalizador de manera que el biodiésel cumpla las especificaciones de la normativas de calidad. Se estima que se necesitan de 1 a 3 litros de agua de lavado por litro de biodiésel [39]. Pero sin lugar a dudas el principal inconveniente del proceso es su elevado coste de producción.

## Introducción

---

Por este motivo, se está trabajando en todas las etapas del proceso, con el objetivo de lograr un proceso industrial de producción más competitivo y que a la vez sea sostenible.

Actualmente se está investigando en la mejora del proceso global mediante el empleo de condiciones supercríticas. Otra alternativa que ha demostrado su viabilidad técnica es el proceso desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), como se explicará en el *apartado 1.4.3*. Pero sin duda, uno de los puntos críticos del proceso es la elección del catalizador empleado en la etapa de esterificación y sobre todo en la de transesterificación.

En la actualidad, se están estudiando múltiples catalizadores sólidos con el propósito de sustituir el proceso actual de catálisis homogénea por heterogénea. Estos catalizadores sólidos podrían recuperarse y reutilizarse, eliminando las etapas de neutralización y reduciendo enormemente las etapas de lavado, simplificando y reduciendo el coste del proceso y haciéndolo más sostenible. Esta estrategia incide sobre los dos aspectos más críticos del proceso industrial con catalizadores homogéneos como son: coste de producción y la generación de grandes volúmenes de efluentes acuosos residuales. Aunque el coste del proceso representa un porcentaje entre el 15-25% (el resto es el coste de la materia prima), el objetivo final del proceso heterogéneo contempla el uso de materias primas baratas de baja calidad sin que disminuya el rendimiento del proceso. Estos aspectos pueden ser abordados con éxito si se consigue un catalizador sólido suficientemente activo que haga el proceso más competitivo. Por tanto, parece razonable que en el siguiente apartado de esta introducción se haga una revisión general de la aplicación de catalizadores sólidos a la producción de biodiésel, de manera que se pueda valorar mejor la originalidad y la importancia de los logros alcanzados en esta Tesis Doctoral.

### ***1.4.3. Mejora del proceso catalítico convencional: catálisis heterogénea***

Existen diversos procesos alternativos al convencional que se mostró en el apartado anterior. Aunque alguno de ellos ya se lleva a cabo a escala industrial, la mayoría se encuentran en fase de planta piloto o incluso a nivel de investigación. Todos estos procesos se pueden clasificar en función de las condiciones de operación y de los catalizadores empleados.

En primer lugar, se pueden destacar los procesos realizados en ***condiciones de presión y temperatura elevadas***. A su vez podemos distinguir aquellos procesos en *condiciones supercríticas* para el metanol, principalmente no catalíticos [40, 41]. La principal ventaja que tienen estos procesos es que los tiempos de reacción son cortos (5-15 minutos, dependiendo de las condiciones de operación) y además no necesitan un catalizador, con lo que los procedimientos de purificación de los productos son más sencillos y se generan bajos volúmenes de efluentes residuales. En algún caso se han empleado condiciones supercríticas para el metanol utilizando también un catalizador [42] pero no es lo más habitual. El principal inconveniente que presentan estos procesos son las elevadas temperaturas y presiones que se requieren (623-673 K y >8,1 MPa), lo cual encarece enormemente el coste del proceso. Otro inconveniente es que se requiere trabajar con relaciones molares MeOH: aceite muy elevadas, superiores a 30. Este sistema se emplea en algunas plantas europeas, pero su implementación no está muy extendida debido a los inconvenientes que presenta.

Por otro lado el *Instituto Francés del Petróleo* ha desarrollado un proceso en continuo en el que se utiliza un catalizador heterogéneo basado en un aluminosilicato de zinc obteniéndose buenos resultados. El catalizador se puede utilizar en un reactor de mezcla completa en batch o en continuo, o también en un reactor de lecho fijo. El principal inconveniente que presenta este proceso son las elevadas temperaturas (443-523 K) y presiones (1-6 MPa) requeridas para que el proceso sea tan competitivo como el homogéneo. La principal ventaja que tiene este proceso frente al proceso homogéneo es

que el catalizador es estable y puede funcionar durante largos periodos de tiempo y obtener un biodiésel y un glicerol de elevada pureza, que no necesitan de ninguna etapa de purificación para su comercialización [43, 44]. Esta es una tecnología patentada de aplicación industrial, pero su penetración en el mercado es prácticamente testimonial. En España existe una única planta con esta tecnología con una capacidad de 50.000 t/año en Tarancón (Cuenca).

Otros catalizadores sólidos ácidos también necesitan de altas temperaturas y presiones para poder ser tan competitivos como sus semejantes básicos (véase *apartado 1.4.3.2.*).

En segundo lugar tenemos los *procesos enzimáticos* realizados en **condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente** [45, 46]. Las lipasas obtenidas de microorganismos como *Mucor miei*, *Rhizopus oryzae*, *Candida antártica* y *Pseudomonas cepacia* son adecuadas para la producción de biodiésel [47]. La principal ventaja de estos procesos es precisamente las condiciones a las que tienen lugar. Además las enzimas son resistentes al agua y a los ácidos grasos, por lo que el tipo de materias primas que se pueden utilizar es muy amplio. Entre sus inconvenientes tenemos el elevado coste de las enzimas y el manejo de las mismas, ya que hay que inmovilizarlas de manera efectiva para que sean más estables, además de que su velocidad de reacción es baja y requieren trabajar con relaciones molares metanol: aceite inferiores a la estequiométrica. Partiendo de lipasas inmovilizadas, y después de obtener buenos resultados durante un año en una planta piloto de 200 kg/día, se construyó la primera planta de obtención biodiésel mediante un proceso enzimático en Hunan (China) con una capacidad de 20000 t/año. Esta empezó a funcionar en diciembre de 2006. Tras un año de operación de forma continuada, la actividad residual de la lipasa era del 85% de su actividad inicial. Posteriormente, en 2009 se construyó en Singapur la segunda planta de biodiésel que operaba con esta tecnología, con una capacidad de producción muy superior (200000 t/año) [47].

En tercer lugar están los procesos que se realizan en las *condiciones del proceso catalítico convencional (333 K y presión atmosférica)* mediante el empleo de *catalizadores sólidos básicos y ácidos*. En principio, existe una gran cantidad de catalizadores con potencial, lo cual aporta flexibilidad a la hora de seleccionar las condiciones de operación o de alimentación con las que se desea trabajar. Debido a las condiciones de operación tan favorables, este tipo de catalizadores es el objeto de estudio de muchos grupos de investigación de todo el mundo, y también en ellos se ha centrado parte del desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Los **sistemas heterogéneos** ofrecen o podrían ofrecer varias ventajas frente al proceso de catálisis homogénea convencional, como son:

- (i) los catalizadores sólidos se pueden separar fácilmente de los productos de reacción. Esto supone un importante ahorro porque permite la recuperación del catalizador para que pueda ser reutilizado;
- (ii) al separar el catalizador del medio de reacción se reducen y simplifican las etapas de lavado;
- (iii) de la misma forma se reduce el volumen de agua que se necesita para lavar cada una de estas fases lo cual es una ventaja muy importante desde un punto de vista medioambiental;
- (iv) además los catalizadores heterogéneos se deben modular con el objetivo de hacerlos resistentes a las impurezas presentes en aceite de baja calidad.

Todas estas simplificaciones nos llevan a obtener biodiésel y glicerol de alta pureza, lo que facilita el cumplimiento de las especificaciones de las normativas de calidad del biodiésel y la rentabilización del glicerol como subproducto.

Las consideraciones anteriores son sólo correctas si el catalizador heterogéneo cumple las consideraciones que a continuación se presentan. La transesterificación de triglicéridos con metanol es una reacción en fase líquida donde los reactivos son inmiscibles entre sí. Al añadir un catalizador heterogéneo a esta mezcla, se obtendría un sistema trifásico. Para trabajar con él habrá que tener en cuenta, además de los problemas inherentes a un catalizador heterogéneo (tamaño de partícula, resistencia del catalizador, superficie específica [48]), los problemas asociados a una reacción líquida trifásica. Entre estos problemas se pueden destacar la posible lixiviación del catalizador al medio (lo que trae consigo problemas en las etapas de purificación posteriores y en pérdida de actividad puesto que se pierde catalizador); y los relacionados con la agitación para mantener al sólido en suspensión (puesto que debe existir una mezcla perfecta de las fases y que no exista un control difusional ni entre las interfases líquido-líquido ni entre las líquido-sólido). Por último el catalizador también debe ser estable y no desactivarse en las condiciones de reacción utilizadas.

En principio, el comportamiento de los catalizadores heterogéneos va a ser similar al de los catalizadores homogéneos en cuanto a las limitaciones de calidad del aceite de partida y velocidad de reacción para la transesterificación de triglicéridos. En general para los catalizadores sólidos básicos la velocidad de reacción es superior a la de los ácidos y por ello son los primeros que se van a revisar. Posteriormente se considerarán los trabajos realizados empleando catalizadores ácidos.

Por la relevancia que tiene este tema en nuestros días, el volumen de artículos al respecto no para de crecer. Existen excelentes revisiones [2, 49-55] que recogen los distintos tipos de catalizadores sólidos básicos y ácidos empleados en la transesterificación de los triglicéridos del aceite y en la esterificación de los AGL que puede contener el mismo. Cabe destacar que, en ocasiones, se estudia la actividad de los catalizadores en la transesterificación de moléculas modelo, tales como el butirato de etilo o la tributirina, que no conducen a la producción real de biodiésel, pero sirven para intuir el comportamiento catalítico de los sólidos.

#### 1.4.3.1. *Transesterificación con catalizadores sólidos básicos: aceite crudo o refinado*

El proceso de obtención de biodiésel mediante el empleo de catalizadores sólidos básicos presenta las mismas ventajas y limitaciones que el proceso catalítico homogéneo. Por ello, este sistema será viable si se emplea aceite de cierta calidad.

El mecanismo de reacción cuando se emplean catalizadores sólidos básicos no está tan estudiado como en el caso del catalizador homogéneo, sin embargo se acepta que progresa de manera similar [50], iniciándose con la formación de un grupo metóxido. Este metóxido se formaría en los centros básicos de la superficie del catalizador heterogéneo y reaccionaría con el triglicérido presente en el medio líquido, siguiendo un mecanismo tipo Eley-Rideal. Se ha considerado que el paso limitante de la reacción sería la adsorción del metanol [55, 56].

Se han estudiado muchos catalizadores sólidos con centros superficiales básicos de elevada fortaleza para la síntesis de biodiésel. Para que estos centros básicos estén disponibles para catalizar la reacción, es necesario eliminar el agua y el CO<sub>2</sub> ambiental que envenenan a los catalizadores. Esto se consigue mediante pretratamientos a alta temperatura y la naturaleza de estos centros básicos dependerá de la temperatura a la que se haga el pretratamiento [55].

Los catalizadores sólidos básicos se pueden agrupar en siete grandes familias [2, 50, 52-55]:

- (i) **Óxidos metálicos:** Se han estudiado ampliamente los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO, SrO y BaO). Los centros básicos de estos óxidos metálicos se generan por el ión metálico (catión) que posee acidez Lewis mientras que el O<sup>2-</sup> (anión) genera los centros básicos Brønsted.

Los óxidos de alcalinotérreos se producen por el tratamiento térmico de su carbonato o hidróxido. Son catalizadores prometedores porque son baratos, más insolubles en el metanol que los óxidos alcalinos y la mayoría no son tóxicos. En los óxidos de metales alcalinotérreos, el número de centros básicos disminuye en el orden  $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$  mientras que la fortaleza básica lo hace en el sentido contrario  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$  [53]. Estos catalizadores reaccionan rápidamente con el  $\text{CO}_2$  y el agua ambiental, por lo que necesitan ser pretratados a altas temperaturas y evitar su exposición posterior al ambiente para evitar la formación de carbonato. La actividad de los mismos en la transesterificación dependerá de la fortaleza básica de estos.

Patil *et al.* [57, 58] estudiaron el comportamiento de los óxidos de metales alcalinotérreos en la transesterificación de aceite de *Camelina sativa*. Encontraron que el rendimiento a FAME disminuía en el orden  $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ . El mayor rendimiento lo obtuvieron al emplear 1% en peso de BaO a 373 K a las 3 h de reacción. Sin embargo, el empleo de BaO tiene ciertas desventajas como son su toxicidad y su solubilidad en metanol. El SrO también es activo, pero es soluble en metanol y además reacciona rápidamente con el  $\text{CO}_2$  ambiental, por lo que su empleo no resulta conveniente.

El CaO es uno de los óxidos más estudiados. No es tóxico y posee la ventaja de ser barato ya que se obtiene de la caliza. Todo ello unido al hecho de que es uno de los catalizadores básicos más activos, lo convierte en un catalizador muy prometedor.

Los óxidos de metales alcalinotérreos han mostrado ser muy efectivos en la transesterificación de aceites con un bajo contenido en AGL bajo condiciones de reacción más suaves que las que necesitan la mayoría de los sólidos ácidos. Sin embargo, cabe destacar la importancia que tiene el método de preparación en la obtención de catalizadores de alta fortaleza básica y la elección de las mejores condiciones de calcinación para poder activar el catalizador sin reducir el área superficial del mismo.

- (ii) **Óxidos metálicos mixtos y dopados:** La idea de dopar y mezclar óxidos metálicos para la transesterificación es mejorar la basicidad y otras propiedades catalíticas para conseguir una mayor actividad y estabilidad.

En esta familia se encontraría el catalizador desarrollado por el *Instituto Francés del Petróleo* anteriormente descrito, basado en un óxido mixto de zinc y aluminio.

Los óxidos de metales alcalinotérreos dopados con metales alcalinos han mostrado ser activos en la transesterificación de triglicéridos. Además presentan una mayor tolerancia a los AGL y al agua que los sus homólogos puros. Sin embargo presentan el inconveniente de la lixiviación de los centros catalíticos activos. La mezcla de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos con óxidos de metales de transición también genera catalizadores activos en la transesterificación. Aún así, parece más importante avanzar en los métodos de preparación de óxidos de alcalinotérreos dopados con metales alcalinos debido a sus beneficios medioambientales y al bajo coste y accesibilidad a estos elementos y compuestos.

- (iii) **Catalizadores soportados:** Los metales alcalinos y alcalinotérreos son la fuente más común de superbasicidad y se suelen seleccionar como catalizadores activos para ser soportados. Así se suelen soportar Na, K, Li, Ba, Ca y Mg en sus formas metálicas o sus carbonatos, hidróxidos, halogenuros o nitratos sobre alúmina o sílice.

La actividad de los óxidos metálicos soportados en la transesterificación dependerá de la basicidad y de la estructura cristalina del catalizador. La basicidad de estos dependerá del tipo de soporte, del método de preparación y de la temperatura de calcinación.

Este tipo de catalizadores ha mostrado una alta actividad en la transesterificación de aceites vegetales, sin embargo se encuentra con el problema de la lixiviación de los centros activos que imposibilitan su reutilización. Además también son sensibles a pequeñas concentraciones de AGL y agua, que desactivan al catalizador y lo

consumen formando jabones. Si se consiguiera solventar este problema, se tendrían catalizadores con un gran potencial para la aplicación comercial debido a su buena actividad catalítica.

- (iv) **Zeolitas:** El intercambio catiónico es el método más común para la preparación de zeolitas básicas. La electropositividad del catión intercambiado determina la fortaleza básica de la zeolita. La descomposición térmica de la sal metálica alcalina impregnada en la zeolita crea un centro básico en el interior de la matriz. Se han empleado para la síntesis de biodiésel las zeolitas intercambiadas principalmente con sodio y potasio.

El principal inconveniente del empleo de estos materiales es la limitada difusión de los reactivos a su interior debido al pequeño diámetro de poros que poseen.

- (v) **Hidrotalcitas:** Las hidrotalcitas son un tipo de arcillas aniónicas y básicas con una fórmula general  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A_{x/n})^{n-} \cdot yH_2O$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son metales divalentes y trivalentes respectivamente,  $A^{n-}$  ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ) es un anión n-valente, y x normalmente tiene un valor entre 0,25 y 0,33 [52, 59]. Cuando son sintéticas se conocen con el nombre de hidróxidos dobles laminares formadas por laminas de brucita  $Mg(OH)_2$  conteniendo  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  coordinados de forma octaédrica.

Las hidrotalcitas se conocen por su actividad catalítica heterogénea para procesado de polímeros, farmacia, adsorbentes e intercambiadores aniónicos. El método de síntesis, la temperatura de activación y la estructura de la misma tienen una importante influencia sobre la basicidad final de esta [60, 61].

- (vi) **Bases orgánicas:** En esta familia se encuentran las guanidinas, que son compuestos orgánicos con una basicidad similar a los hidróxidos alcalinos. Se trata de compuestos puros cristalinos con una estructura general del tipo  $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=N-R^5$ .

Las guanidinas son una alternativa diferente a los catalizadores inorgánicos, pero la falta de estabilidad de estos compuestos y la dificultad que entraña trabajar con

compuestos orgánicos, ha provocado que estos catalizadores no hayan sido muy estudiados.

(vii) **Resinas aniónicas:** Las resinas aniónicas han mostrado actividad en la transesterificación de triglicéridos, pero es necesario cargar mucho catalizador debido a que su basicidad es inferior a la de los otros catalizadores.

A continuación la *Tabla 1.5.* presenta algunos de los resultados obtenidos al emplear estos catalizadores en la producción de biodiésel.

**Tabla 1.5. Catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiésel.**

Familia	Catalizador	Condiciones de reacción	Rendimiento a FAME (% peso)	Ref.
<i>Óxidos metálicos</i>	MgO	Metanólisis de aceite de soja. 5% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	98% (1 h)	[62]
	CaO	Metanólisis de aceite de girasol. 1% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: aceite= 13.	94% (1,5 h)	[63]
	BaO	Metanólisis de aceite de <i>Camelina sativa</i> . 1% m/m cat, 373 K, relación molar MeOH: aceite= 9.	83% (3 h)	[57]
<i>Óxidos metálicos mixtos y dopados</i>	Li-CaO	Metanólisis de aceite de <i>Karanja</i> (0,48% AGL). Metanólisis de aceite de <i>Karanja</i> (5,75% AGL). 2% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	94,9% (8 h) 90,3% (8 h)	[64]
		Metanólisis de aceite de girasol. 0,2% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: aceite= 14.	90,0% (3 h)	[65]

## Introducción

	Óxido MgCa Óxido MgAl	Metanólisis de aceite de girasol. 2,5% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: aceite= 12.  Relación molar Mg:Ca= 3,8. Relación molar Mg:Al= 5,8.	93,0% (3 h) 65,0% (3 h)	[66]
	Li-BaO Na-BaO K-BaO	Metanólisis de aceite de colza. 2% m/m cat, 323 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	96,7% (4 h) 97,5% (4 h) 96,9% (4 h)	[67]
	Li-ZnO	Metanólisis de aceite de soja. 5% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	96,3% (3 h)	[68]
	Na-Li-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite de soja. 2% m/m cat, 488 K, relación molar MeOH: aceite= 7.	99,0% (2 h)	[69]
<i>Catalizadores soportados</i>	KF/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite de soja. 2% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	99,0% (3 h)	[70]
	KNO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite de soja. 6,5% m/m cat, 342 K, relación molar MeOH: aceite= 15.	90,0% (7 h)	[71]
	Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite de soja. 2% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: aceite= 9.	90,0% (1 h)	[72]
	CaO/ZnO	Metanólisis de aceite de girasol. 1,3% m/m cat. (16% m/m CaO), 333 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	95,0% (2 h)	[73]
	CaO/SBA-15	1% m/m cat (14% m/m CaO), 333 K, relación molar MeOH: aceite= 12.  Metanólisis de aceite de ricino.  Metanólisis de aceite de girasol.	65,7% (1 h)  4,1% (1 h) 95,0% (5 h)	[74]

<i>Zeolitas</i>	KX CsX NaX NaO <sub>x</sub> /NaX	Metanólisis de aceite de soja. 10% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	10,3% (24 h) 7,3% (24 h) 6,8% (24 h) 82,0% (24 h)	[75]
	ETS-10	Metanólisis de aceite de soja. 10% m/m cat, 373 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	90% (3 h)	
<i>Hidrotalcitas</i>	Hidrotalcita MgAl	Metanólisis de aceite de soja. 7,5% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 15.	66,0% (12 h)	[76]
		Metanólisis de aceite de soja. 5% m/m cat, 453 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	>90,0% (1 h)	[62]
<i>Bases orgánicas</i>	Biguanidinas soportadas	Metanólisis de aceites vegetales. 0,02% molar cat, 343 K, relación molar MeOH: aceite= 6,9.	>90,0% (1 h)	[77]
<i>Resinas aniónicas</i>	A26 (Rohm%Hass) funcionalizada con amonios cuaternarios	Metanólisis de triacetina. 1,67% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH: triacetina= 6.	90% (4 h)	[78]

Como se indicó anteriormente, el CaO es uno de los catalizadores básicos más prometedores para la síntesis de biodiésel, debido a su alta fortaleza básica, su baja solubilidad en metanol [79] y su bajo coste.

La mitad de esta Tesis Doctoral se centra en este catalizador, es por ello que se ha considerado importante hacer una revisión más detallada de los trabajos publicados hasta la fecha en síntesis de biodiésel a partir de CaO.

López Granados *et al.* [63] emplearon CaO en la metanolisis de aceite de girasol e investigaron la influencia que tenía el agua y el CO<sub>2</sub> en el deterioro del comportamiento catalítico mediante la exposición del catalizador al ambiente durante diferentes periodos de tiempo. El estudio mostró que el CaO se hidrata y carbonata rápidamente al contactar con el aire. Un minuto es suficiente para que la superficie esté muy carbonatada. El CO<sub>2</sub> ambiental envenena los centros superficiales activos, que pueden estar también hidratados por el agua presente en el aire del ambiente. Con objeto de que el catalizador no viera reducida su actividad catalítica, realizaron un tratamiento térmico de la muestra a 973 K para que se descarbonatara antes de emplearlo en reacción. De esta manera obtuvieron conversiones del 94% a los 90 min de reacción, mediante el empleo de 1% en peso de CaO (referido al aceite) y una relación molar metanol:aceite de 13, a 333 K. En este trabajo también se informa de la lixiviación del catalizador en el medio de reacción, aunque esta es tan pequeña que permite reutilizar el catalizador durante 8 ciclos catalíticos.

Posteriormente, en otro trabajo [80], se centraron en estudiar la lixiviación del CaO en el medio de reacción y la contribución homogénea de este a la actividad total. Para ello evaluaron la solubilidad del catalizador en mezclas glicerol-metanol y biodiesel-glicerol-metanol mediante medidas de conductividad iónica. Concluyeron que en presencia de glicerol, el número de especies lixiviadas es mayor debido a la formación del digliceróxido de calcio, que es más soluble que el CaO. Sin embargo, observan que con una carga de catalizador superior al 1% en peso, el catalizador puede reutilizarse durante un número importante de ciclos. Informan también de que a pesar de que las especies lixiviadas tienen una mayor actividad intrínseca que los centros activos de la superficie del catalizador, la contribución homogénea sería mucho menor que la contribución heterogénea para cargas de catalizador superiores al 1% en peso.

Kouzu *et al.* [81] también estudiaron la lixiviación del CaO en el medio de reacción mediante análisis del contenido en Ca<sup>2+</sup> por espectrometría de absorción atómica. Los datos indican que en el primer ciclo catalítico se solubiliza un 10,5% en peso del catalizador empleado, y que una vez que se forma el digliceróxido de calcio, si este se

vuelve a emplear en un segundo ciclo, la solubilidad disminuye al 4% en peso. Este mismo grupo se ha encargado de caracterizar el digliceróxido de calcio que se forma por el contacto del CaO con el glicerol generado y las especies que se forman al tratar nuevamente este digliceróxido de calcio con metanol [82-84].

Martín Alonso *et al.* [85] estudiaron la relevancia de las propiedades fisicoquímicas de varios catalizadores de CaO obtenidos a partir de diversos precursores en la transesterificación de triglicéridos. Para ello obtuvieron CaO mediante el tratamiento térmico de diferentes precursores: CaCO<sub>3</sub>, acetato de calcio, oxalato de calcio, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub> preparado por la precipitación de acetato cálcico o por la precipitación del nitrato cálcico. Concluyeron que el mejor comportamiento catalítico se obtiene con el CaO derivado del CaCO<sub>3</sub>, y que la densidad superficial de los centros básicos de los diferentes catalizadores es el parámetro clave para explicar las diferencias en las velocidades de reacción obtenidas. Previamente, otros trabajos habían concluido que el tamaño de partícula y el proceso de activación influían significativamente en el comportamiento catalítico del CaO [86].

Debido a que el CaCO<sub>3</sub> ha mostrado ser uno de los mejores precursores para la obtención de biodiésel, diversos grupos de investigación han partido de fuentes naturales de CaCO<sub>3</sub>, tales como cáscaras de huevo o conchas de moluscos [87], para obtener CaO por la calcinación de las mismas, cuya actividad catalítica ha sido evaluada con éxito en la producción de biodiésel. Kouzu *et al.* [88] partieron de piedra caliza molturada (1-1,7 mm) como precursor para la obtención de CaO por calcinación a 1173 K y obtuvieron rendimientos del 96,5% a las 2 h de reacción, manteniendo la actividad catalítica durante 10 ciclos consecutivos.

También se conoce que pequeñas cantidades de agua pueden mejorar la actividad catalítica del CaO porque en presencia de agua, los O<sup>2-</sup> de la superficie del catalizador extraen los H<sup>+</sup> del agua para formar OH<sup>-</sup>, los cuales extraen H<sup>+</sup> del metanol para formar los iones metóxido, que son las verdaderas especies catalíticas [89]. Consiguen aumentar el

## Introducción

---

rendimiento a ésteres metílicos desde 80% (condiciones anhidras) a un 95% mediante la adición de un 2% en peso de agua (3 h de reacción, relación molar metanol: aceite de 12, 8% en peso de catalizador).

Demirbas *et al.* [42] estudiaron el efecto de emplear condiciones supercríticas en la metanólisis de aceite de girasol en presencia de un 3% en peso de CaO, empleando una relación molar metanol: aceite de 40, 525 K y 24 MPa. De esta manera obtuvieron un rendimiento a FAME del 98,9% a los 26 min de reacción.

En un intento de aumentar la fortaleza básica del CaO, se han hecho estudios en el que se le dopa con litio. Martín Alonso *et al.* [65] prepararon catalizadores con distintos contenidos en Li por impregnación húmeda del CaO mediante el empleo de nitrato de litio como sal precursora. Observaron que es necesario dopar al CaO con un contenido en Li superior al 4,5% en peso para observar un efecto promotor. Para observar actividad catalítica, el catalizador necesita ser activado a temperaturas superiores al punto de fusión del LiNO<sub>3</sub> (492 K). También descubrieron que la contribución homogénea y la cantidad de especies de Li lixiviadas dependen de la temperatura de activación: la lixiviación de Li y la contribución homogénea es importante para temperaturas de activación  $\geq 973$  K (87% en 3 h) cuando se ha formado óxido de Li por descomposición del LiNO<sub>3</sub>. Sin embargo, la contribución homogénea es menos relevante con temperaturas de activación  $\leq 773$  K, cuando no todo el LiNO<sub>3</sub> se ha descompuesto.

Debido al hecho de que el CaO se lixivia en el medio de reacción, se ha intentado aumentar su estabilidad soportándolo sobre soportes tales como sílice o sílices mesoporosas (SBA-15 y MCM-41) [74] o sobre otros óxidos, tales como el ZnO [73]. El uso de soportes facilitaría la dispersión y la interacción soporte-fase activa podría prevenir su lixiviación en el medio de reacción. La actividad de estos catalizadores se evaluó con éxito en la transesterificación de butirato de etilo y en la transesterificación de aceite de girasol. En ningún caso se detectó la lixiviación de las especies activas al medio de reacción, lo que demuestra la estabilización de esta sobre el soporte.

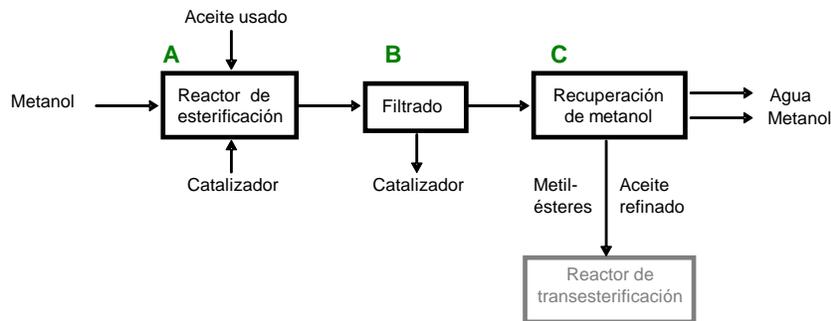
Se ha evaluado también la posibilidad de emplear zincato de calcio calcinado como catalizador básico para la metanólisis de aceite de girasol y aceite de soja [90]. El hecho de que sea tan básico y de que presente Ca en su estructura, lo convertía en un catalizador prometedor. Rubio-Caballero *et al.* consiguieron obtener un catalizador básico muy activo por el tratamiento térmico del precursor (zincato cálcico dihidratado) a 673 K. Este precursor tiene la ventaja de tener un contenido en carbonato despreciable después de mantenerlo en contacto con el aire durante dos semanas. Con este catalizador se han obtenido rendimientos superiores al 90% después de 2 h de reacción (333 K, relación molar metanol: aceite= 12, 4% en peso de precursor).

Como se ha puesto de manifiesto, se está investigando el comportamiento catalítico de numerosos catalizadores básicos de diferentes tipos, sin embargo todos estos catalizadores son mucho menos activos que los catalizadores homogéneos, lo cual hace poco atractiva su sustitución. En los catalizadores homogéneos, el 100% del catalizador participa en la reacción, mientras que en los heterogéneos sólo participan los centros superficiales. Una alternativa para conseguir rendimientos a FAME comparables con los obtenidos mediante catálisis homogénea sería aumentar la carga de catalizador. Puesto que estos catalizadores son reutilizables, aumentar su concentración no debería suponer un aumento en el coste del proceso. También hay que tener en cuenta que muchos de los catalizadores que se consideran activos deben su actividad a las especies lixiviadas en el medio. Este aspecto resulta de suma importancia y sin embargo al inicio de la tesis aún no se le había prestado toda la atención debida.

### 1.4.3.2. Esterificación y transesterificación con catalizadores sólidos ácidos: aceite o grasa de baja calidad

Como se mencionó anteriormente, el empleo de materia prima más barata (con elevados contenidos de AGL y agua) reduciría considerablemente el coste de producción del biodiésel, sin embargo la utilización directa de catalizadores básicos (homogéneos o heterogéneos) no es una aplicación técnicamente viable. Con objeto de solventar este problema se han propuesto dos vías alternativas:

- (i) un proceso en dos etapas con una preesterificación (con catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos) (véase *Figura 1.13.*) y una posterior etapa de transesterificación básica convencional,
- (ii) esterificación y transesterificación simultánea con catalizadores ácidos.



**Figura 1.13. Acondicionamiento de aceite de baja calidad antes de la obtención de biodiésel**

Mediante ambas estrategias se consigue el máximo rendimiento a biodiésel, ya que los ácidos grasos contenidos en el aceite también se transforman en ésteres metílicos.

Los catalizadores ácidos empleados en la preesterificación o en la esterificación y transesterificación simultánea son de la misma naturaleza. Existen excelentes revisiones de los catalizadores sólidos ácidos empleados para la producción de biodiésel [49, 51]. Estos se pueden englobar dentro de las siguientes familias:

- (i) **Óxidos metálicos sulfatados:** Son catalizadores que muestran propiedades superácidas por la interacción del grupo sulfato con los centros del óxido metálico (Zr, Ti, Sn...). Estos catalizadores se caracterizan por poseer centros ácidos Brønsted y Lewis.
- (ii) **Óxidos metálicos dopados y mixtos:** Debido a la baja estabilidad de los óxidos metálicos, se han estudiado estos otros materiales superácidos no sulfatados. Por ejemplo, en el caso de los catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  se ha descubierto que el wolframio ayuda a estabilizar la fase tetragonal de la zirconia aportándole estabilidad.
- (iii) **Heteropoliácidos soportados:** Los heteropoliácidos ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) son ácidos Brønsted muy fuertes. Presentan una gran estabilidad térmica y una alta fortaleza ácida. Aunque en general los heteropoliácidos funcionan como catalizadores homogéneos, se pueden soportar sobre diversos soportes o se pueden transformar en catalizadores sólidos mediante la combinación con cationes monovalentes como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Ag}^+$  [91].
- (iv) **Carbones activos sulfonados:** Los carbones se pueden obtener por la pirólisis de carbohidratos de distintas fuentes. Posteriormente, los catalizadores se preparan mediante el tratamiento de estos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Estos catalizadores han mostrado ser muy activos en la producción de biodiésel, pudiendo ser reutilizados sin que haya pérdida de actividad [92, 93].
- (v) **Resinas sulfónicas:** Suelen ser copolímeros de divinilbenceno y estireno que tienen grupos sulfónicos anclados al anillo bencénico. La actividad catalítica de estas depende de sus propiedades de hinchamiento, ya que estas determinarán la accesibilidad de los reactivos a los centros ácidos.

- (vi) **Sílices y sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos:** Se preparan por la incorporación de grupos organosulfónicos a la sílice o a sílices mesoporosas tales como SBA-15 o MCM-41. Estos materiales se caracterizan por poseer poros grandes y uniformes y una alta estabilidad térmica debido a su soporte silíceo. Además ofrecen la posibilidad de controlar su hidrofobicidad y la concentración de centros ácidos a través de su funcionalización organosulfónica [94].
- (vii) **Zeolitas ácidas:** Al igual que lo que ocurría con las zeolitas básicas, presentan el inconveniente de poseer poros pequeños que limitan la difusión de los reactivos a los centros ácidos [95].

A continuación, en la *Tabla 1.6.*, se presentan algunos de los resultados obtenidos al emplear estos catalizadores en la producción de biodiésel.

*Tabla 1.6. Catalizadores sólidos ácidos para la producción de biodiésel.*

Familia	Catalizador	Método de preparación	Condiciones de reacción	Rto. a FAME (% peso)	Ref.
<i>Óxidos metálicos sulfatados</i>	Zirconia sulfatada	$ZrO_2 + H_2SO_4$	Metanólisis de aceite de palma (AGL= 1,05%). Metanólisis de aceite de coco (AGL= 2,25%). 3% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	96% (2 h) 88% (2 h)	[32]
		$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + (NH_4)_2SO_4$	Metanólisis de aceite de soja (AGL= 0,09%). 5% m/m cat, 423 K, relación molar MeOH: aceite= 20.	>99% mol (2 h)	[96]
		Catalizador comercial	Etanólisis de tricaprilina. 5% m/m cat, 348 K, relación molar etanol: tricaprilina= 6.  Metanólisis de tricaprilina. Etanólisis de tricaprilina. Butanólisis de tricaprilina. 5% m/m cat, 393 K, relación molar alcohol: tricaprilina= 12.	10% mol (8 h)  84% (2 h) 45% (2h) 37% (2 h)	[97]  [98]

## Introducción

		Hidróxido de zirconio + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanólisis de aceite usado. 3% m/m cat, 393 K, relación molar MeOH: aceite= 9.	94% (3 h)	[99]
	Titania sulfatada	Ti(OiPr) <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HNO <sub>3</sub> +iPrOH	Metanólisis de aceite de soja. Metanólisis de aceite de ricino. 1% mol cat, 393 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	40% (1 h) 25% (1 h)	[100]
		SiO <sub>2</sub> + Ti(OiPr) <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanólisis de aceite de algodón. 3% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 9.	88% (6 h)	[101]
	SnO <sub>2</sub> sulfatada	Ácido metaestánnico+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanólisis de aceite de soja (lecho fijo). Flujo= 0,75g aceite/gcat·h, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 40.	10%	[102]
<i>Óxidos metálicos dopados y mixtos</i>	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Catalizador comercial	Etanólisis de tricaprilina. 5% m/m cat, 393 K, relación molar etanol: aceite= 12.	22% (8 h)	[97]
		Zirconia hidratada+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Metanólisis de aceite de soja (lecho fijo). Flujo= 0,75g aceite/gcat·h, relación molar MeOH: aceite= 40. 473 K 523 K	>90% >90%	[102] [103]

		Zirconia hidratada+ WO <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite usado (15% AGL). 3% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	67% (10 h)	[104]
	WO <sub>3</sub> /Zr-MCM-41	Carga de WO <sub>3</sub> por impregnación sobre MCM-41 dopada con Zr	Metanólisis de aceite de girasol. 10% m/m cat (15% m/m WO <sub>3</sub> ), 473 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	82% (2,5 h)	[105]
	Al-SBA-15	Aluminación post-síntesis de SBA-15	Metanólisis de aceite de girasol. 5% m/m cat (Si/Al mol= 20), 473 K, relación molar MeOH: aceite= 12.	96% (4 h)	[106]
	MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Zirconia hidratada+ WO <sub>3</sub>	Metanólisis de aceite usado (15% AGL). 3% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	71% (10 h)	[104]
	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Catalizador comercial	Metanólisis de aceite de soja (lecho fijo). Flujo= 0,75g aceite/gcat·h, 523 K, relación molar MeOH: aceite= 40.	>95%	[103]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Catalizador comercial	Metanólisis de aceite de soja (lecho fijo). Flujo= 0,75g aceite/gcat·h, 523 K, relación molar MeOH: aceite= 40.	>97%	[103]

## Introducción

<b>Heteropoliácidos soportados</b>	$H_3PW_{12}O_{40}$	$H_3PW_{12}O_{40} + ZrO_2$ hidratada	Metanólisis de aceite de colza (10% AGL). 3% m/m cat, 473 K, relación molar MeOH: aceite= 6.	77% (10 h)	[107]
		$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$	Metanólisis de aceite usado (15,65% AGL). 1% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 70.	87% (14 h)	[108]
		$H_3PW_{12}O_{40} +$ pentóxido de tántalo	Metanólisis de aceite de soja (20% AGL). 1% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 90.	75,8% (24 h)	[109]
	$Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$		Metanólisis de tripalmitina. 2% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: tripalmitina= 90.	51,4% (6 h)	
			Metanólisis de aceite de <i>Eruca sativa</i> (3,65% AGL). 2% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH: aceite= 5,3.	>96% (1 h)	[110]
<b>Carbones activos sulfonados</b>		Carbón de madera activado impregnado con una disolución acuosa de $H_2SO_4$ (Carga final de $H_2SO_4$ : 60% peso)	Metanólisis de aceite de ricino (2 mg KOH/g). 5% m/m cat, radiación microondas, relación molar MeOH:aceite= 12.	94% (1 h)	[111]

	Sulfonación de carbohidratos (almidón, celulosa, D-glucosa y sacarosa) carbonizados de forma incompleta con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> > 96%	Metanólisis de aceite usado (27,8% AGL). 10% m/m cat, 353 K, relación molar MeOH:aceite= 20.	92% (2 h)	[112]
<i>Resinas sulfónicas</i>	Poli (DVB) sulfonada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95-97% (1 h a 363 K)	Metanólisis de aceite de coco. 25% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 150.	99% mol (8 h)	[113]
		Metanólisis de aceite de soja. 50% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 300.	97% mol (8 h)	
	Amberlyst-15 (Rohm & Haas)	Metanólisis de aceite de coco. 25% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 150.	74% mol (8 h)	[113]
		Metanólisis de aceite de soja. 25% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 150.	56% mol (8 h)	
Amberlyst-35 (Rohm & Haas)	Metanólisis de aceite de coco. 25% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 150.	87% mol (8 h)	[113]	
	Metanólisis de aceite de soja. 50% m/m cat, 338 K, relación molar MeOH:aceite= 300.	30% mol (8 h)		

## Introducción

	Nafion SAC-13 (Nafion-SiO <sub>2</sub> )	Metanólisis de triacetina. 2% m/m cat, 333 K, relación molar MeOH:aceite= 6.	8% (2 h)	[97]
<i>Sílices y sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos</i>	SBA-15 funcionalizada con grupos propil-SO <sub>3</sub> H (vía co-condensación y oxidación <i>in-situ</i> de los grupos tioles)	Metanólisis de aceite de soja refinado. Metanólisis de aceite de soja crudo (0,96% AGL). Metanólisis de aceite de palma refinado. Metanólisis de aceite de palma crudo (5,6% AGL). 6% m/m cat, 453 K, relación molar MeOH:aceite= 10.	95,9% (8 h) 93,1% (8 h) 95,4% (8 h) 98,4% (8 h)	[114]
<i>Zeolitas ácidas</i>	ZSM-5 intercambiada con H <sup>+</sup>	Esterificación de ácido oleico contenido en aceite de soja con metanol. 333 K. >0,06 mmol H <sup>+</sup> /g	80% (1 h)	[115]

Esta Tesis Doctoral también presenta los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica de dos catalizadores ácidos: una sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos y una resina sulfónica. Por esta razón se ha considerado importante hacer una revisión más profunda de estas dos familias de catalizadores.

Las sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos organosulfónicos han mostrado ser catalíticamente activas en la producción de biodiésel. Una manera de funcionalizarlas es mediante el empleo de precursores que contengan grupos tioles –SH. De esta manera se han funcionalizado distintas sílices mesoporosas tales como SBA-15 o MCM-41 mediante

el empleo del precursor 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), ya sea vía post-síntesis o por co-condensación [114, 116-118]. Tras el anclaje del precursor, es necesario tratar los materiales con  $H_2O_2$  para oxidar los grupos tioles, hacer una acidulación con una disolución diluida de  $H_2SO_4$  y lavar para eliminar los restos de ácido. El inconveniente de preparar estos materiales por esta vía es que es necesario oxidar los grupos tioles, y si no se consigue hacer de manera eficaz, se forman puentes disulfuro catalíticamente inactivos. Además hay que tener cuidado con el tratamiento ácido para no dañar el agente director de estructura del material mesoporoso.

Por ello, lo más conveniente es funcionalizar empleando precursores que no necesiten una posterior oxidación; y además anclar a la superficie grupos con una alta fortaleza ácida. Una buena alternativa es funcionalizar las sílices mesoporosas con grupos perfluorosulfónicos. El F es un elemento altamente electronegativo y hace que aumente la fortaleza ácida de los grupos sulfónicos terminales. Las sílices funcionalizadas con estos grupos han mostrado ser muy activas en reacciones catalizadas por centros ácidos. Este tipo de materiales se ha preparado mediante 3 vías distintas: por co-condensación sol-gel [119], por impregnación de la sílice mesoporosa con Nafion [120] y vía post-síntesis mediante el empleo de 1,2,2-trifluoro-2-hidroxi-1-trifluorometil etano sulfónico  $\beta$ -sultona como precursor [121, 122].

Melero *et al.* [123] prepararon SBA-15 funcionalizada con grupos perfluorosulfónicos mediante el citado método post-síntesis. De esta manera obtuvieron un catalizador con gran fortaleza ácida que resultó ser muy activo en la metanólisis de aceite de palma, obteniendo rendimientos a FAME del 90% a las 2 h de reacción (413 K, relación molar MeOH: aceite de 20, 6% en peso de catalizador). Sin embargo, observaron que en un segundo ciclo catalítico, el rendimiento caía de manera notable (8%). Una posible explicación recaería en el enlace Si-O-C del anclaje cuya estabilidad se ve comprometida en disolventes polares [124]. Por ello el catalizador pierde su fracción activa al encontrarse en un medio con una alta concentración de metanol y elevada temperatura.

## Introducción

---

En ese mismo trabajo se muestra la actividad de una SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos (vía co-condensación con MPTS como precursor) y la de una SBA-15 funcionalizada con grupos arenosulfónicos. Este último catalizador se preparó vía co-condensación mediante el empleo de 2-(4-clorosulfonilfenil) etiltrimetoxisilano como precursor, que tiene la ventaja de contener la propia funcionalización sulfónica, de manera que no es necesario añadir  $H_2O_2$  durante la síntesis. Con ambos catalizadores obtuvieron buenos rendimientos a FAME: 72% (SBA-15-propilSO<sub>3</sub>H) y 78% (SBA-15-arenoSO<sub>3</sub>H). Y además estos catalizadores pudieron ser reutilizados sin pérdida de actividad, lo que los convierte en unos excelentes catalizadores para la síntesis de biodiésel.

Mbaraka *et al.* [125] prepararon varios catalizadores (vía co-condensación) basados en SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos y SBA-15 funcionalizada con grupos arenosulfónicos, con diferentes concentraciones superficiales, y valoraron la fortaleza ácida de estos mediante valoración potenciométrica. Descubrieron que al disminuir la distancia espacial entre los grupos sulfónicos, aumentaba la fortaleza ácida del catalizador por la cooperación de los centros ácidos. Sin embargo, al comparar estos resultados con los de actividad catalítica en la esterificación de ácido palmítico concluyeron que el comportamiento catalítico no está únicamente relacionado con la localización espacial de los centros ácidos. Una posible explicación a este hecho sería la disminución de la cooperación de los centros por la debilidad de los puentes de hidrógeno a altas temperaturas. Esta suposición la confirmaron posteriormente mediante medidas de  $pK_a$  de los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas, ya que observaron que a medida que aumentaba la temperatura, también lo hacía el valor de  $pK_a$ .

Como ya se indicó anteriormente, las resinas sulfónicas también han mostrado ser buenos catalizadores para la síntesis de biodiésel. Estas resinas de intercambio catiónico tienen una matriz polimérica entrecruzada en la que los centros activos se encuentran en los protones enlazados a los grupos sulfónicos [126]. El área superficial y la distribución del tamaño de poros de la resina vendrán dados por el grado de entrecruzamiento. Un

---

menor entrecruzamiento provoca un mayor hinchamiento de la resina, favoreciendo la accesibilidad de los reactivos y con ello la actividad catalítica de la misma.

Se ha evaluado con éxito la actividad catalítica de diversas resinas de intercambio catiónico comerciales (ver *Tabla 1.6.*). La resina D002, normalmente empleada para el tratamiento de agua ha resultado ser activa en la transesterificación de aceite de colza (48,8% AGL) obteniéndose un rendimiento a FAME del 96% a las 4 h de reacción (18% en peso de catalizador, relación molar alcohol:aceite= 9, 333 K). Este catalizador además pudo reutilizarse durante 10 ciclos catalíticos con rendimientos superiores al 88% [127].

Se ha comprobado que un catalizador sintetizado por el entrecruzamiento de alcohol de polivinilo (PVA) y ácido sulfosuccínico es más activo que las resinas comerciales tipo Nafion o Dowex. Su mejor comportamiento catalítico se debe al mayor contenido en grupos sulfónicos y a la elevada capacidad de hinchamiento que posee. En el *capítulo 5* de esta Tesis Doctoral, se muestra la actividad catalítica de una resina basada en poliestireno sulfonado soluble. Hay algunos ejemplos de aplicaciones de este material [128-133], pero en ninguno de estos casos el material era soluble en el medio debido a su baja carga de grupos sulfónicos. Soldi *et al.* [134] ya emplearon poliestireno con un alto grado de sulfonación en la síntesis de biodiésel a partir de aceite de soja y sebo de vacuno usando metanol y etanol. Sin embargo, según estos autores, el poliestireno sulfonado con el que trabajan es totalmente insoluble en la fase alcohólica (metanol y etanol). Estos autores no dan una explicación de por qué este polímero no es soluble en el medio de reacción, pero podría ser debido a que el poliestireno de partida estuviera parcialmente entrecruzado o que tenga lugar el entrecruzamiento durante la sulfonación (por ejemplo, por la formación de sulfonas). También se ha estudiado el comportamiento catalítico del poliestireno sulfonado soportado sobre sólidos inorgánicos en la esterificación de ácidos grasos [135, 136]. En estos casos el polímero estaba inmovilizado sobre el soporte, por lo que también era insoluble en el medio de reacción.

## Introducción

---

Resumiendo, se está estudiando el comportamiento catalítico de un gran número de catalizadores ácidos de diferentes tipos. Al igual que ocurría con los catalizadores básicos, la actividad de estos catalizadores heterogéneos es inferior a la de sus homólogos homogéneos. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos ácidos son mucho menos corrosivos que los homogéneos, por lo que la implantación de estos llevaría consigo un importante ahorro en el mantenimiento de las instalaciones. Esto unido a las ventajas que tienen los catalizadores heterogéneos y al hecho de que con estos catalizadores se puede obtener biodiésel a partir de materia prima de baja calidad y bajo coste (altas concentraciones de agua y AGL), hace pensar que, en el futuro, se tenderá a promover el estudio de este tipo de catalizadores en detrimento de los otros.

### 1.5. Bibliografía

- [1] Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). *Plan de Energías Renovables 2011-2020*, (2011).
- [2] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus; *ChemSusChem*, 2 (2009) 278-300.
- [3] D. Garraín, I. Herrera, C. Lago, Y. Lechón, R. Sáez; *XIV International Congress on Project Engineering*, (2010) 1027-1038.
- [4] <http://www.energiadiario.com/publicacion/spip.php?article12686>.
- [5] [http://www.repsol.com/es\\_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/energia-sostenible/nuestros-datos/objetivos.aspx](http://www.repsol.com/es_es/corporacion/responsabilidad-corporativa/energia-sostenible/nuestros-datos/objetivos.aspx).
- [6] F. Ganduglia, Equipo de Proyectos de Biocombustibles de ARPEL (Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el Caribe), *Manual de Biocombustibles*, ARPEL, (2009).
- [7] M.L. Núñez Isaza, L.P. Prada Villamizar; *Revista energética. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín.*, 38 (2007) 95-100.
- [8] G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, (2005).
- [9] Environmental Protection Agency (EPA). *Informe de Clean Air sección 211*, (2008).
- [10] J. Van Gerpen, R. Pruszco, D. Clements, B. Shanks, G. Knothe, *Building a Successful Biodiesel Business*, Biodiesel Basics, (2006).
- [11] X. Miao, Q. Wu; *Bioresource Technology*, 97 (2006) 841-846.
- [12] <http://biodiesel.com.ar/biodiesel-preguntas-frecuentes>.
- [13] [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/Materials\\_Compatibility.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Materials_Compatibility.pdf).
- [14] Y. Lechón, H. Cabal, C. de la Rúa, C. Lago, L. Izquierdo, R. Sáez, M.F. San Miguel; *Análisis de ciclo de vida comparativo de biodiésel y diésel*, (2006).
- [15] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 (2001) 405-416.
- [16] A. Srivastava, R. Prasad; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (2000) 111-133.
- [17] B.K. Barnwal, M.P. Sharma; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 363-378
- [18] U.S. Department of Energy. *BIODIESEL handling and Use guidelines*, (2004).
- [19] *Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR)*.
- [20] C.A. Boldo, J. Ullman; *Seminario Internacional de Biodiésel, Curitiba, Brasil*, (2002).

## Introducción

---

- [21] [http://www.appa.es/descargas/NP-Denuncia\\_Presiones\\_Argentina\\_Orden\\_Biodiesel-Junio\\_2011.pdf](http://www.appa.es/descargas/NP-Denuncia_Presiones_Argentina_Orden_Biodiesel-Junio_2011.pdf).
- [22] [http://www.appa.es/descargas/NP-Denuncia\\_Presiones\\_Argentina\\_Orden\\_Biodiesel-Junio\\_2011.pdf](http://www.appa.es/descargas/NP-Denuncia_Presiones_Argentina_Orden_Biodiesel-Junio_2011.pdf).
- [23] <http://biodiesel.com.ar/305/biodiesel-a-partir-de-aceite-de-microalgas>.
- [24] H. Lucas, Asociación Española para la Difusión de las Aplicaciones de la Biomasa (ADABE). *Taller sobre Biodiésel y Cooperación, Madrid, 2006*.
- [25] I. Lee, L.A. Johnson, E.G. Hammond; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 1155-1160.
- [26] T.A. Foglia, L.L. Nelson, R.O. Dunn, W.N. Marmer; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (1997) 951-955.
- [27] R.O. Dunn, M.W. Shockley, M.O. Bagby; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (1996) 1719-1728.
- [28] M. Markowitz; *Biodiesel Magazine*, 1 (2004) 20-22.
- [29] M. Canakci, J. Van Gerpen; *Transactions of the ASAE*, 42 (1999) 1203-1210.
- [30] F. Ma, M.A. Hanna; *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15.
- [31] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10 (2006) 248-268.
- [32] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul; *Chemical Engineering Journal*, 116 (2006) 61-66.
- [33] Y.J. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin; *Journal of Catalysis*, 243 (2006) 221-228.
- [34] M. Berrios, J. Siles, M.A. Martín, A. Martín; *Fuel*, 86 (2007) 2383-2388.
- [35] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil; *Bioresource Technology*, 92 (2004) 297-305.
- [36] M. Cetinkaya, F. Karaosmanoglu; *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1888-1895.
- [37] J. Lifka, B. Ondruschka; *Chemical Engineering & Technology*, 27 (2004) 1156-1159.
- [38] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 199-210.
- [39] F. Karaosmanoglu, K.B. Cigizoglu, M. Tuter, S. Ertekin; *Energy & Fuels*, 10 (1996) 890-895.
- [40] S. Saka, D. Kusdiana; *Fuel*, 80 (2001) 225-231.
- [41] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka; *Bioresource Technology*, 91 (2004) 283-287.

- 
- [42] A. Demirbas; *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 937-941.
- [43] R. Stern, G. Hillion, J.J. Rouxel, S. Leporq, **US 5,908,946**, (1999).
- [44] R. Stern, G. Hillion, J.J. Rouxel, **US 6,147,196**, (2000).
- [45] V. Dossat, D. Combes, A. Marty; *Enzyme and Microbial Technology*, 30 (2002) 90-94.
- [46] L.A. Nelson, T.A. Foglia, W.N. Marmer; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73 (1996) 1191-1195.
- [47] Y. Xu, H. Liu, W. Du, Y. Sun, X. Ou, D. Liu; *Biotechnology Letters*, 31 (2009) 1335-1341.
- [48] A.K. Khan, *Research into Biodiesel: KINETICS & CATALYST DEVELOPMENT*, (2002).
- [49] Y.C. Sharma, B. Singh; *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 5 (2011) 69-92.
- [50] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria; *Energy & Fuels*, 22 (2008) 207-217.
- [51] J.A. Melero, J. Iglesias, G. Morales; *Green Chemistry*, 11 (2009) 1285-1308.
- [52] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando; *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 1-10.
- [53] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua; *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 770-777.
- [54] R. Jothiramalingam, M.K. Wang; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 6162-6172.
- [55] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi; *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3787-3809.
- [56] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, G.B. Marin; *Applied Catalysis B: Environmental*, 6 (2005) 178-188.
- [57] P.D. Patil, S. Deng; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 4619-4624.
- [58] P.D. Patil, V.G. Gude, S. Deng; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10850-10856.
- [59] A. Brito, M.E. Borges, M. Garin, A. Hernández; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 2952-2958.
- [60] D. Tichit, M.H. Lhouty, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux; *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 50-59.
- [61] A.L. Mckenzie, C.T. Fishel, R.J. Davis; *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 547-561.
- [62] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3009-3014.

## Introducción

---

- [63] M. López Granados, M.D.Z. Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro; *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 317-326.
- [64] L.C. Meher, M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, S.N. Naik; *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108 (2006) 389-397.
- [65] D.M. Alonso, R. Mariscal, M.L. Granados, P. Maireles-Torres; *Catalysis Today*, 143 (2009) 167-171.
- [66] M.C.G. Albuquerque, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante, P. Maireles-Torres; *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 162-168.
- [67] A. D'Cruz, M.G. Kulkarni, L.C. Meher, A.K. Dalai; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84 (2007) 937-943.
- [68] W. Xie, Z. Yang, H. Chun; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7942-7949.
- [69] A.K. Singh, S.D. Fernando; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 5160-5164.
- [70] A. Teng, L. Gao, G. Xiao, H. Liu; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 4630-4634.
- [71] W. Xie, H. Peng, L. Chen; *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67-74.
- [72] H.J. Kim, B.S. Kang, M.J. Kim, Y.M. Park, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee; *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 315-320.
- [73] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaria-Gonzalez, J.M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martin-Alonso, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres; *Catalysis Today*, 149 (2010) 281-287.
- [74] M.C.G. Albuquerque, I. Jimenez-Urbistondo, J. Santamaria-Gonzalez, J.M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante, P. Maireles-Torres; *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 35-43.
- [75] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Duskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff; *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 213-223.
- [76] X. Wenlei, P. Hong, C. Ligong; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 24-32.
- [77] G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly; *Reactive & Functional Polymers*, 48 (2001) 65-74.
- [78] Y. Liu, E. Lotero, Goodwin, Jr., C. Lu; *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 428-433.
- [79] S. Gryglewicz; *Bioresource Technology*, 70 (1999) 249-253.
- [80] M.L. Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón; *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 265-272.

- [81] M. Kouzu, S.y. Yamanaka, J.s. Hidaka, M. Tsunomori; *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 94-99.
- [82] M. Kouzu, J. Hidaka, K. Wakabayashi, M. Tsunomori; *Applied Catalysis A: General*, 390 (2010) 11-18.
- [83] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka; *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 357-365.
- [84] M. Kouzu, M. Tsunomori, S. Yamanaka, J. Hidaka; *Advanced Powder Technology*, 21 (2010) 488-494.
- [85] D.M. Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M.L. Granados, J. Santamaría-González; *Catalysis Today*, 158 (2010) 114-120.
- [86] D. Beruto, L. Barco, A.W. Searcy; *Journal Of The American Ceramic Society*, 67 (1984) 512-515.
- [87] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat; *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3765-3767.
- [88] M. Kouzu, J. Hidaka, Y. Komichi, H. Nakano, M. Yamamoto; *Fuel*, 88 (2009) 1983-1990.
- [89] X.J. Liu, H.Y. He, Y.J. Wang, S.L. Zhu, X.L. Piao; *Fuel*, 87 (2008) 216-221.
- [90] J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres; *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 339-346.
- [91] A. Zieba, L. Matachowski, J. Gurgul, E. Bielanska, A. Drelinkiewicz; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316 (2010) 30-44.
- [92] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara; *Nature*, 438 (2005) 178-178.
- [93] M.H. Zong, Z.Q. Duan, W.Y. Lou, T.J. Smith, H. Wu; *Green Chemistry*, 9 (2007) 434-437.
- [94] E. Lotero, Y. Liu, D.E. López, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 5353-5363.
- [95] A. Kiss, F. Omota, A.C. Dimian, G. Rothenberg; *Topics in Catalysis*, 40 (2006) 141-150.
- [96] C. Martins García, S. Teixeira, L. Ledo Marciniuk, U. Schuchardt; *Bioresource Technology*, 99 (2008) 6608-6613.
- [97] D.E. López, J.G. Goodwin, D.A. Bruce, S. Furuta; *Applied Catalysis A: General*, 339 (2008) 76-83.
- [98] K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin, C. Lu; *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 279-286.
- [99] B. Fu, L. Gao, L. Niu, R. Wei, G. Xiao; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 569-572.

## Introducción

---

- [100] R.M. de Almeida, L.K. Noda, N.S. Gonçalves, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti; *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 100-105.
- [101] B.-X. Peng, Q. Shu, J.-F. Wang, G.-R. Wang, D.-Z. Wang, M.-H. Han; *Process Safety and Environmental Protection*, 86 (2008) 441-447.
- [102] S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata; *Catalysis Communications*, 5 (2004) 721-723.
- [103] S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata; *Biomass and Bioenergy*, 30 (2006) 870-873.
- [104] K. Jacobson, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai; *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (2008) 86-91.
- [105] A. Jiménez-López, I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335 (2011) 205-209.
- [106] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López; *Applied Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 199-205.
- [107] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai; *Green Chemistry*, 8 (2006) 1056-1062.
- [108] F. Cao, Y. Chen, F. Zhai, J. Li, J. Wang, X. Wang, S. Wang, W. Zhu; *Biotechnology and Bioengineering*, 101 (2008) 93-100.
- [109] L. Xu, Y. Wang, X. Yang, X. Yu, Y. Guo, J.H. Clark; *Green Chemistry*, 10 (2008) 746-755.
- [110] F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang, Z. Su; *Advanced Synthesis and Catalysis*, 349 (2007) 1057-1065.
- [111] H. Yuan, B.L. Yang, G.L. Zhu; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 548-552.
- [112] W.Y. Lou, M.H. Zong, Z.Q. Duan; *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8752-8758.
- [113] S.M. de Rezende, M. Castro Reis, M.G. Reid, P.L. Silva Jr., F.M.B. Coutinho, R.A. Silva San Gil, E.R. Lachter; *Applied Catalysis A: General*, 349 (2008) 198-203.
- [114] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, D. Briones; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 539-547.
- [115] K.H. Chung, B.G. Park; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (2009) 388-392.
- [116] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre; *Journal of Catalysis*, 193 (2000) 283-294.
- [117] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs; *Chemical Communications*, (1998) 317-318.
- [118] D. Das, J.F. Lee, S.F. Cheng; *Chemical Communications*, (2001) 2178-2179.

- [119] D.J. Macquarrie, S.J. Tavener, M.A. Harmer; *Chemical Communications*, (2005) 2363-2365.
- [120] F. Martínez, G. Morales, A. Martín, R. van Grieken; *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 169-178.
- [121] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. Garcia; *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 48-55.
- [122] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornés, H. García; *Chemical Communications*, 10 (2004) 956-957.
- [123] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sánchez-Vázquez; *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 323-331.
- [124] G. Blanco-Brieva, J.M. Campos-Martin, M.P.d. Frutos, J.L.G. Fierro; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 8005-8010.
- [125] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks; *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 78-85.
- [126] R. Tesser, L. Casale, D. Verde, M. Di Serio, E. Santacesaria; *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 539-550.
- [127] Y. Liu, L. Wang; *Chemical Engineering Process*, 48 (2009) 1152-1156.
- [128] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic; *Science*, 327 1110-1114.
- [129] R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, J.F. Izquierdo, F. Cunill, C. Fité, V.J. Cruz; *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 33-42.
- [130] M.A. Harmer, Q. Sun; *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 45-62.
- [131] S. Iimura, K. Manabe, S. Kobayashi; *Organic Letters*, 5 (2003) 101-103.
- [132] P.F. Siril, H.E. Cross, D.R. Brown; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279 (2008) 63-68.
- [133] C. Vieira Grossi, E. de Oliveira Jardim, M.H. de Araújo, R.M. Lago, M.J. da Silva; *Fuel*, 89 257-259.
- [134] R.A. Soldi, A.R.S. Oliveira, L.P. Ramos, M.A.F. César-Oliveira; *Applied Catalysis A: General*, 361 (2009) 42-48.
- [135] A. Martin, G. Morales, F. Martinez, R. van Grieken, L. Cao, M. Kruk; *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8026-8035.
- [136] G. Morales, R. van Grieken, A. Martín, F. Martínez; *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 388-396.





## *2. Objetivos*



*“Si vas deprisa, frena, no vale la pena,  
que a esta hora el Sol siempre llega a la acera”*

*(Los Aslándticos)*



El **objetivo principal** de este trabajo es **encontrar un catalizador activo y reutilizable que permita obtener biodiésel de manera eficiente y competitiva.**

El éxito de este trabajo no sólo resultaría de gran interés académico, sino que también aportaría importantes beneficios a nivel tecnológico, medioambiental y económico. El principal inconveniente para la comercialización del biodiésel es su elevado coste de producción en comparación con el del diésel convencional. Por este motivo, se requiere encontrar alternativas al proceso catalítico homogéneo implantado actualmente en la producción industrial de biodiésel. El impacto económico de los catalizadores reutilizables en el proceso de obtención de biodiésel no es despreciable ya que se disminuye el tiempo y el coste de las etapas de separación y purificación del biodiésel; y además se obtiene una glicerina de elevada pureza, lo cual repercute positivamente en la posterior valorización de la misma.

Para lograr el objetivo principal de la Tesis, se ha realizado una búsqueda entre dos familias de catalizadores: catalizadores de naturaleza básica y de naturaleza ácida,

1) Catalizadores básicos: se ha investigado para conseguir superar las dificultades que actualmente presenta el empleo de CaO como catalizador. El CaO es uno de los catalizadores sólidos básicos más prometedores y con más posibilidades de sustituir al actual proceso catalítico homogéneo implantado en la industria. El empleo de este catalizador presenta una serie de problemas a los que hay que dar solución. Así, resultaría interesante conseguir promover la velocidad de la reacción cuando se utiliza CaO como catalizador, proteger al catalizador del proceso de envenenamiento que sufre inevitablemente por el contacto con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ambiental y optimizar el proceso de purificación del biodiésel obtenido, fundamentalmente en lo que respecta a la eliminación del Ca<sup>2+</sup>.

2) Catalizadores ácidos: se han buscado catalizadores ácidos activos y reutilizables que nos permitan obtener biodiésel a partir de materia prima de baja calidad, esto es con un alto contenido en AGL y agua. Se ha investigado fundamentalmente entre los catalizadores

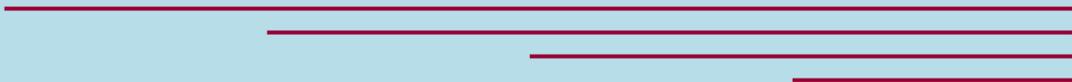
## Objetivos

---

con grupos sulfónicos. Se ha prestado especial atención a los posibles procesos de desactivación, a la posible lixiviación de las especies activas en el medio de reacción y a la consiguiente contribución homogénea de las mismas en la actividad total del catalizador.



### *3. Experimental*



*“Lánzate ya, para qué esperarse a otro día, manifiéstate,  
ahora mismo todo el Universo entero está dándote energía”*

*(Los Aslándticos)*



<b>3.1. Reactivos comerciales de partida</b>	<b>100</b>
<b>3.2. Actividad catalítica</b>	<b>102</b>
3.2.1. Reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol mediante el empleo de CaO como catalizador	102
3.2.1.1. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales	102
3.2.1.2. Reactor de mezcla perfecta de vidrio de 125 mL	104
3.2.1.3. Reactor de mezcla perfecta de acero de 500 mL	106
3.2.1.4. Análisis de los productos de reacción	107
3.2.2. Reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol mediante el empleo de sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos como catalizador	110
3.2.2.1. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales	110
3.2.2.2. Reactor de mezcla perfecta de acero para reacciones a presión	111
3.2.2.3. Análisis de los productos de reacción	112
3.2.3. Reacción de transesterificación de tributirina con metanol mediante el empleo de ácido poliestirensulfónico como catalizador	113
3.2.3.1. Acondicionamiento del catalizador mediante ultrafiltración	113
3.2.3.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales	113
3.2.3.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio de 125 mL	114
3.2.3.4. Análisis de los productos de reacción	114
3.2.4. Reacción de transesterificación de aceite de girasol (con un contenido en ácido mirístico del 5% en peso) con metanol mediante el empleo de ácido poliestirensulfónico como catalizador	115
3.2.4.1. Acondicionamiento del catalizador mediante ultrafiltración	115
3.2.4.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales	115
3.2.4.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio para reacciones a presión	115
3.2.4.4. Análisis de los productos de reacción	116
3.2.5. Reacción de transesterificación de aceite de cardo con metanol mediante el empleo de un catalizador de ácido poliestirensulfónico preparado por la sulfonación de poliestireno	117
3.2.5.1. Acondicionamiento del catalizador mediante diálisis y ultrafiltración	117
3.2.5.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales	118
3.2.5.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio para reacciones a presión	118
3.2.5.4. Análisis de los productos de reacción	118
<b>3.3. Técnicas de caracterización de los catalizadores</b>	<b>119</b>
3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub>	119
3.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	121
3.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	123
3.3.4. Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS)	124

## Experimental

---

3.3.5. Resonancia magnética nuclear (NMR) _____	125
3.3.6. Análisis elemental C, H, N, S _____	126
3.3.7. Análisis de S mediante el método de combustión en matraz de oxígeno (OFC)	128
3.3.8. Espectrometría de Absorción y Emisión atómica (AAS-AES) _____	129
<b>3.4. Bibliografía _____</b>	<b>131</b>

El presente capítulo se estructura en tres apartados: i) una relación de los **reactivos comerciales** de partida que se han empleado en esta memoria. Los catalizadores estudiados así como los diferentes métodos de preparación utilizados para obtenerlos se ha considerado oportuno llevarlos a los capítulos correspondientes para que sea más fácil su seguimiento; ii) descripción detallada de los **equipos de reacción** diseñados, montados, puestos a punto y utilizados, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Igualmente resulta esencial para reproducir los resultados, una descripción del proceso de separación, purificación y análisis de los productos y de los reactivos tras reacción. Con objeto de simplificar el seguimiento, se ha considerado oportuno incluir el procedimiento y las condiciones de reacción empleadas para las distintas reacciones en los capítulos correspondientes; y iii) enumeración de las **técnicas de caracterización** utilizadas, mencionando el propósito de su empleo así como un breve comentario sobre el fundamento teórico de la técnica. La descripción del procedimiento y de las condiciones experimentales empleadas en las distintas técnicas de caracterización se han recogido en los distintos capítulos.

En resumen, el objetivo perseguido en este capítulo no es otro que dar los detalles necesarios y suficientes, como para que con los medios adecuados, se puedan reproducir los datos de la presente memoria en cualquier otro laboratorio.

### 3.1. *Reactivos comerciales de partida*

En este subapartado se presentan los distintos reactivos de partida (sólidos, líquidos y gaseosos).

En cuanto a los **reactivos sólidos** adquiridos de casas comerciales, se indica la misma y su grado de pureza:

- $\text{CaCO}_3$  (Sigma Aldrich, A.C.S. Reagent)
- KOH (Panreac, 90%)
- NaOH (Panreac, >98%)
- NaCl (Panreac, 98%)
- Heptadecanoato de metilo (Fluka,  $\geq 99\%$ )
- 1-estearil-rac-glicerol (Sigma-Aldrich)
- 1,2-palmitoil-rac-glicerol (Sigma-Aldrich)
- KBr (SpectroGD Powder, Sigma-Aldrich)
- *Dowex DR 2030* (*Dowex ion Exchange resins*, en su forma seca)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro (Fluka,  $\geq 99,5\%$ )
- *SiliaBond Tosic Acid* (SiliCycle)
- *Amberlyst 70* (Amberlyst)
- *Amberlyst 36* (Amberlyst)
- *Nafion<sup>®</sup> - SAC13* (Aldrich)
- Ácido mirístico (Sigma,  $\geq 99\%$ )
- Pentóxido de fósforo (Sigma-Aldrich)

Los **reactivos líquidos** empleados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral han sido:

- Aceite de girasol grado alimenticio
- Aceite de soja refinado

- Aceite de cardo
- Metanol (anhidro, máx. 0,005% H<sub>2</sub>O, Scharlau)
- Heptano (Fluka, ≥99,5%)
- Glicerol (Sigma-Aldrich, ≥99%)
- Isopropanol (Sigma-Aldrich, ≥99,5%)
- Agua calidad Mili-Q
- Poly-(sodium-4-styrenesulphonate) (Aldrich, 25% m/m, M<sub>w</sub>~10<sup>6</sup> Da)
- Tributirina (Aldrich, 98%)
- Miristato de metilo (Fluka, ≥99%)
- 1,2,4-butanotriol (Aldrich, 98%)
- Caproato de metilo (Alfa Aesar, 99%)
- Butirato de metilo (Fluka, ≥99%)
- Queroseno (Alfa Aesar)
- Ciclohexano (Chromasolv<sup>®</sup> Plus, for HPLC, ≥99,9%)
- HNO<sub>3</sub> (Suprapur Merck)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Panreac, 96%)

Finalmente los **gases** utilizados, han sido suministrados por Air Liquid, y tienen la pureza (% en volumen) que se muestra a continuación:

- O<sub>2</sub> (N-40), 99.99 %
- N<sub>2</sub>(N-45), 99.995 %
- He (N-50), 99.999 %
- Ar (N-50), 99.999 %.

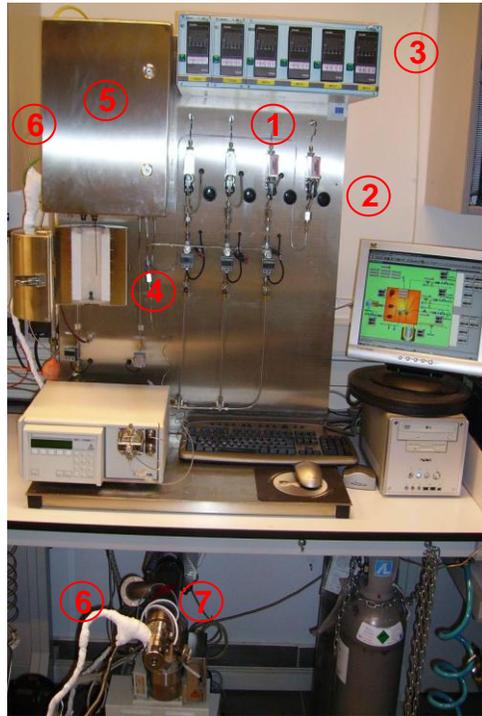
### **3.2. Actividad catalítica**

En este apartado se ha incluido la descripción de los equipos experimentales, condiciones de operación, separación y purificación además del sistema de análisis químico de los productos tras reacción empleados para realizar las medidas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación.

#### **3.2.1. Reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol mediante el empleo de CaO como catalizador**

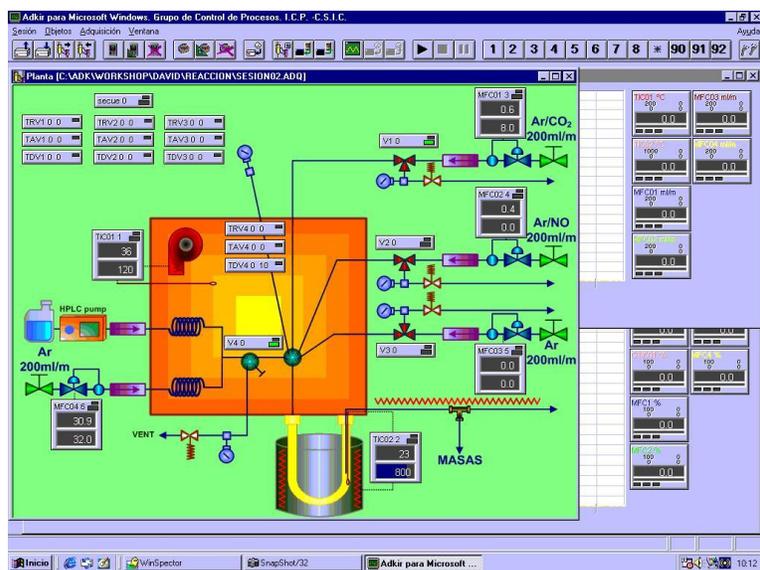
##### **3.2.1.1. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales**

El catalizador de CaO se obtuvo por la descomposición térmica de  $\text{CaCO}_3$  a 1073 K durante 1 h, con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , bajo un flujo de  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  con 20% vol. de  $\text{O}_2$ . El equipo empleado para ello es el que se muestra en la *Figura 3.1*. Este equipo está equipado con 4 líneas de gases (1), cada una de ellas tiene una válvula (2) y un controlador (3) independiente que permite regular de forma individual el flujo de gas y si el mismo pasa por el reactor o no. Esto permite introducir en el reactor la combinación de gases deseada en cada experimento. El equipo dispone de un horno vertical (4) para realizar tratamientos a temperatura controlada. Dentro de este se coloca un reactor de cuarzo con forma de U que posee un bulbo donde se coloca el catalizador que se desea tratar. A la salida del horno hay una caja caliente (5) y una conexión calefactada (6) a un espectrómetro de masas (7) que permite identificar los productos que aparecen durante la activación de los catalizadores.



*Figura 3.1. Equipo de activación en atmósfera controlada.*

El control de este equipo se puede hacer de forma manual mediante los controladores situados en la parte superior (3), o por control remoto utilizando el software ADKIR. Este software permite controlar totalmente el equipo a distancia y de manera programada, pudiendo realizar diferentes sesiones secuenciadas, modificando cualquier parámetro del equipo en cualquiera de ellas. En la *Figura 3.2.* se muestra el esquema de una sesión de este programa.

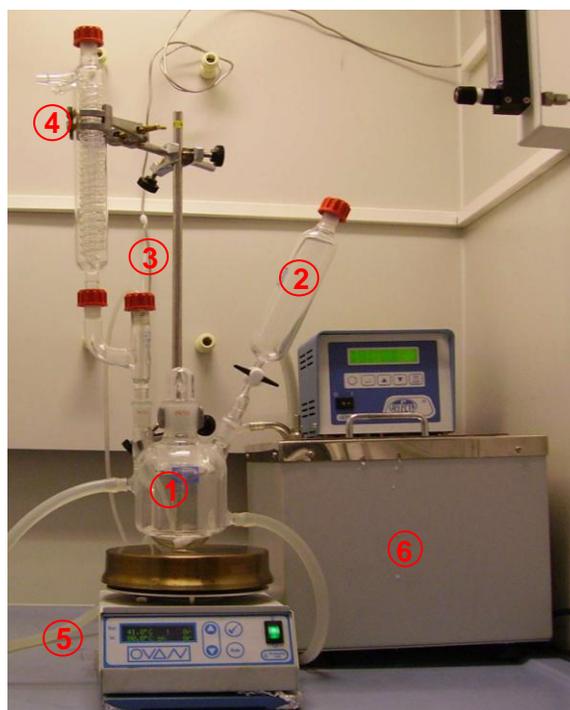


**Figura 3.2.** Esquema del programa de control remoto, software ADKIR, del equipo de activación en atmósfera controlada.

### 3.2.1.2. Reactor de mezcla perfecta de vidrio de 125 mL

Para llevar a cabo las medidas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación en condiciones suaves, 323 K y presión atmosférica, se ha empleado el equipo de reacción que aparece en la *Figura 3.3*. Se trata de un reactor discontinuo de mezcla perfecta. El sistema de reacción consta de un matraz de vidrio (1) de 125 mL encamisado, por donde se hace circular un flujo de agua con objeto de controlar la temperatura de la mezcla de reacción. Este recipiente dispone en su parte superior de tres bocas: una para un embudo de adición de reactivos (2), que también se puede utilizar para la toma de muestra con una jeringa. La segunda boca se utiliza para la entrada de gases (3), por ejemplo para introducir una atmósfera inerte de  $N_2$ . Esta entrada se utiliza también para introducir un termopar de control interno de la temperatura, para cerciorarse de que la temperatura de reacción es la adecuada. La tercera boca se habilita para un condensador de

reflujo (4), para evitar la pérdida de MeOH (punto de ebullición 341 K). El sistema dispone además de un agitador magnético (5) que permite alcanzar hasta 1250 rpm. Además se emplea un baño termostaticado (6) que suministra agua al encamisado del reactor permitiendo un control de la temperatura de  $\pm 0,1$  K. Esta medida puede comprobarse situando un termopar provisionalmente en la boca 3 del reactor como ya se mencionó. De esta manera, el equipo de reacción permite llevar a cabo reacciones en fase líquida bajo atmósfera controlada.



*Figura 3.3. Sistema de reacción para medir actividad catalítica.*

## Experimental

---

Las condiciones de reacción y los pasos seguidos para la realización de las medidas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol se recogen en el capítulo correspondiente.

### *3.2.1.3. Reactor de mezcla perfecta de acero de 500 mL*

Algunas reacciones con CaO se llevaron a cabo en un reactor de acero *Autoclave Bolted Closure* de 500 mL de *Autoclave Engineers* (Figura 3.4.), equipado con un agitador magnético MagneDrive<sup>®</sup> (1). Una manta calefactora controlada termostáticamente (2) permite que el reactor alcance la temperatura deseada. Este reactor tiene mayor capacidad que el de vidrio (descrito en el apartado 3.2.1.2.) y tiene la ventaja añadida de contar con un filtro de 2  $\mu\text{m}$  a la salida del mismo (3), que permite separar el catalizador de la mezcla de reacción, que se extrae a través de una válvula localizada en su base (4).



**Figura 3.4. Reactor Autoclave Bolted Closure.**

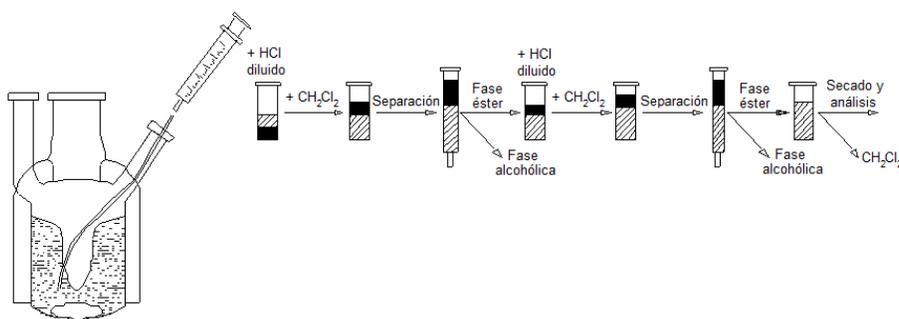
#### *3.2.1.4. Análisis de los productos de reacción*

Como se indicó anteriormente, por la boca 2 del reactor de vidrio (*Figura 3.3.*) se puede tomar muestra de la mezcla de reacción haciendo uso de una jeringa. Mediante la extracción de distintas alícuotas a distintos tiempos de reacción, se puede seguir la cinética de la reacción.

Antes del análisis cromatográfico de los productos de reacción, es necesario hacer una separación y purificación de las muestras.

## Experimental

Las alícuotas extraídas (metanol, fase éster y catalizador) se neutralizan con una disolución de HCl en cantidad doble a la estequiométrica necesaria para neutralizar el catalizador. La fase orgánica se separa de la fase acuosa añadiendo diclorometano y dejando decantar. Este proceso de neutralización y lavado con diclorometano se lleva a cabo dos veces con cada alícuota. Posteriormente por evaporación se elimina el diclorometano (*Figura 3.5.*).



**Figura 3.5. Proceso de separación y purificación de las muestras (básicos).**

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, con objeto de conocer el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), siguiendo la norma **EN 14103**. El análisis se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) (Agilent 6890 Plus), mediante una columna capilar HP-INNOWax (30 m × 320 μm × 0.50 μm) con fase estacionaria de polietilenglicol, conectada a un detector de ionización de llama.

Para realizar el análisis se disuelven 250 mg de la alícuota en 5 mL de una disolución de estándar interno (10 g/L de heptadecanoato de metilo en heptano). De esta disolución se inyecta 1 μL en el cromatógrafo. La temperatura del inyector y del detector es de 523 K, y la temperatura del horno del cromatógrafo es 473 K. Como gas portador se emplea He.

El rendimiento a ésteres metílicos (%) se determina utilizando la *Ecuación 3.1*.

$$R(\%) = \frac{(\sum A_i) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{W} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

donde:

$A_i$  = Área de cada éster metílico detectado

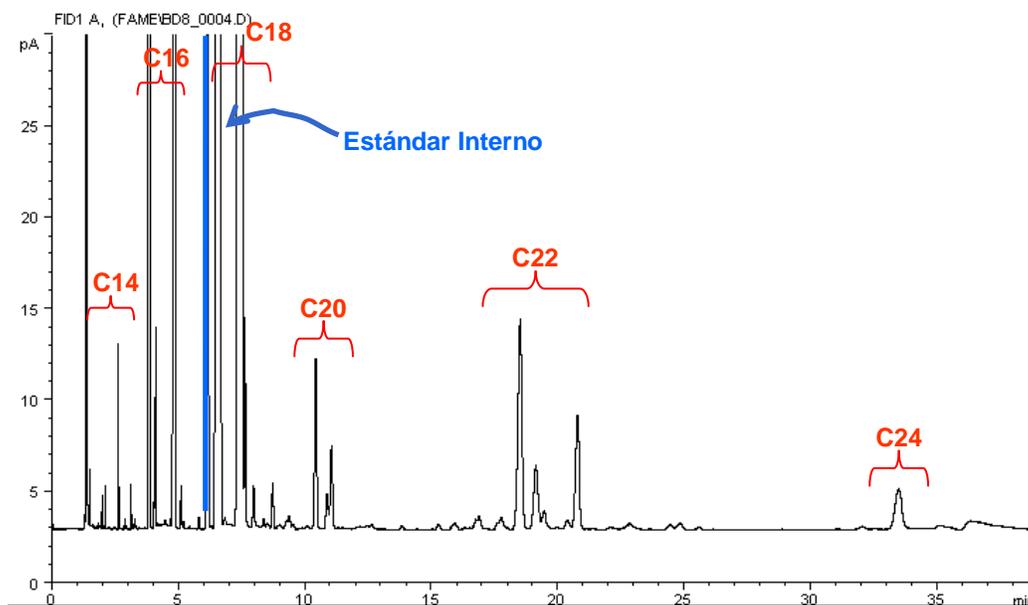
$A_{EI}$  = Área correspondiente al estándar interno (heptadecanoato de metilo, C17)

$C_{EI}$  = Concentración del estándar interno (mg/mL)

$V_{EI}$  = Volumen de estándar interno añadido a la muestra para su análisis (mL)

$W$  = Peso de muestra analizado (mg)

Para calibrar el sistema, se llevó a cabo un estudio de los tiempos de retención de los diferentes ésteres metílicos que se obtienen. La *Figura 3.6*. muestra un cromatograma típico, en el que se identifican los diferentes ésteres metílicos agrupados en función del número de átomos de carbono, y el pico correspondiente al heptadecanoato de metilo (C17) empleado como referencia.



**Figura 3.6. Cromatograma correspondiente al análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos según la Norma EN-14103.**

### ***3.2.2. Reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol mediante el empleo de sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos como catalizador***

#### ***3.2.2.1. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales***

Con objeto de eliminar el agua fisisorbida sobre el catalizador basado en sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos, el sólido se evacuó a 473 K durante 12 h. La activación a vacío se ha llevado a cabo en una línea de vidrio (*Figura 3.7.*) equipada con una trampa fría (1), una bomba rotatoria (2) y una bomba turbomolecular (3) en serie. Además dispone de un horno (4) para realizar la activación a la temperatura deseada.



*Figura 3.7. Línea de vacío empleada en la activación del catalizador.*

### *3.2.2.2. Reactor de mezcla perfecta de acero para reacciones a presión*

Es conocido que la velocidad de reacción de transesterificación es más lenta cuando se emplea catálisis ácida que básica. Por lo tanto es necesario utilizar temperaturas y presiones moderadas, para poder obtener altos rendimientos. Con este fin, se ha empleado el reactor descrito ya en el apartado 3.2.1.3. Este reactor permite trabajar en unas condiciones de operación más severas. Como se indicó anteriormente, dispone de una

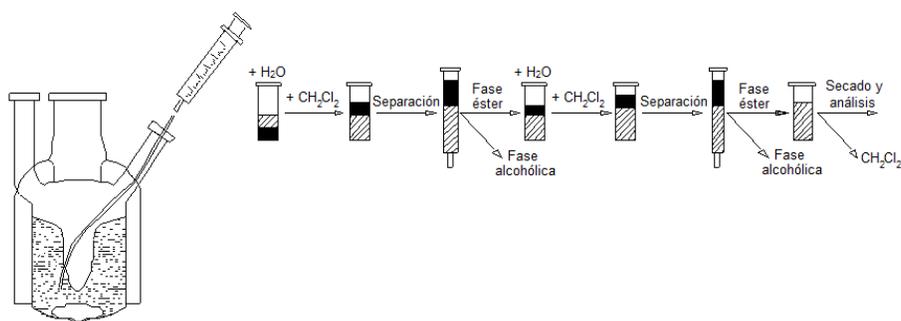
## Experimental

---

manta calefactora controlada termostáticamente y posee un medidor de presión, que nos permite conocer la presión del sistema a la temperatura seleccionada.

### 3.2.2.3. Análisis de los productos de reacción

Las alícuotas extraídas (metanol, fase éster y catalizador) se lavaron con el mismo volumen de agua calidad Mili-Q. La fase orgánica se separa de la fase acuosa añadiendo diclorometano y dejando decantar. Este proceso de lavado y separación con diclorometano se lleva a cabo dos veces con cada alícuota. Posteriormente por evaporación se elimina el diclorometano (*Figura 3.8.*).



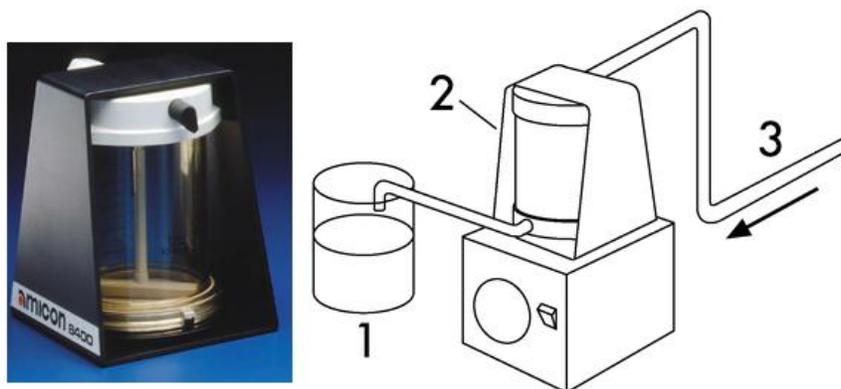
**Figura 3.8. Proceso de separación y purificación de las muestras (ácidos).**

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, siguiendo la norma **EN 14103**, del modo descrito en el apartado 3.2.1.4.

### 3.2.3. Reacción de transesterificación de tributirina con metanol mediante el empleo de ácido poliestirensulfónico como catalizador

#### 3.2.3.1. Acondicionamiento del catalizador mediante ultrafiltración

Con objeto de desechar las moléculas de polímero de menor peso molecular, el precursor se ultrafiltró empleando membranas de ultrafiltración que se insertan en una celda de ultrafiltración Amicon 400 mL modelo 8400 (*Figura 3.9.*). Estas membranas se emplean también para la retención del catalizador en los experimentos de reutilización del mismo. Esta celda (2) se sitúa sobre una placa agitadora para el funcionamiento de la barra de agitación contenida en el interior. La celda va conectada a una toma de gas inerte (3) que confiere presión al interior de la celda para que se lleve a cabo la ultrafiltración de la disolución, recogiendo en el exterior la fracción de polímero no retenida (1).



*Figura 3.9. Celda de ultrafiltración Amicon 400 mL modelo 8400.*

#### 3.2.3.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales

Antes de evaluar la actividad catalítica de los catalizadores (ácido poliestirensulfónico, Amberlyst 36 y Amberlyst 70) en la reacción de transesterificación de

## Experimental

---

tributirina con metanol, estos se secaron en el equipo descrito en el *apartado 3.2.1.1.* a 393 K bajo un flujo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de Ar durante 14 h.

### *3.2.3.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio de 125 mL*

Las reacciones de transesterificación de tributirina mediante el empleo de ácido poliestirensulfónico como catalizador se llevaron a cabo en el reactor de vidrio descrito en el *apartado 3.2.1.2.*

### *3.2.3.4. Análisis de los productos de reacción*

Con ayuda de una jeringa se extraen alícuotas ( $\sim 0,5 \text{ mL}$ ) a distintos tiempos de reacción. A cada alícuota se le añade 30-40 mg de ambos estándares internos (1,2,4-butanotriol para el análisis del glicerol y los glicéridos y caproato de metilo para el análisis del butirato de metilo). Debido a la falta de disponibilidad comercial de mono- y dibutirina, se consideró el mismo factor cromatográfico que para la tributirina.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) (Agilent 6890 Plus), mediante una columna capilar HP-INNOWax ( $30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 0.50 \mu\text{m}$ ) con fase estacionaria de polietilenglicol, conectada a un detector de ionización de llama. De la alícuota de reacción con los estándares internos añadidos se inyecta  $1 \mu\text{L}$  en el cromatógrafo. Como gas portador se emplea He. La temperatura del inyector y del detector es de 523 K, y la temperatura del horno del cromatógrafo sigue una programación, que permanece 5 min a 333 K, sigue una rampa de calentamiento de  $40 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 433 K donde se mantiene constante durante 10 min antes de seguir una nueva rampa de calentamiento de  $40 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta 513 K donde se mantiene constante durante 10 min.

La conversión de tributirina se calcula por la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad final de tributirina dividida por la cantidad inicial de la misma.

El rendimiento a butirato de metilo (% en peso) se calcula por el cociente entre la masa de butirato de metilo y la inicial de tributirina, suponiendo que por cada molécula de tributirina se obtienen tres de butirato de metilo.

***3.2.4. Reacción de transesterificación de aceite de girasol (con un contenido en ácido mirístico del 5% en peso) con metanol mediante el empleo de ácido poliestirensulfónico como catalizador***

*3.2.4.1. Acondicionamiento del catalizador mediante ultrafiltración*

El catalizador se acondiciona según el procedimiento descrito en el *apartado 3.2.3.1.*

*3.2.4.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales*

Antes de evaluar la actividad catalítica de los catalizadores (ácido poliestirensulfónico, Amberlyst 70 y Nafion<sup>®</sup>- SAC13) en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol, estos se secaron en el equipo descrito en el *apartado 3.2.1.1.* a 393 K bajo un flujo de 50 mL·min<sup>-1</sup> de Ar durante 14 h.

*3.2.4.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio para reacciones a presión*

Como se indicó anteriormente, para la transesterificación llevada a cabo mediante catálisis ácida, es necesario emplear condiciones de operación más severas.

Para las medidas de actividad de este capítulo no se ha empleado el reactor de mezcla perfecta de acero mostrado anteriormente, debido a que su elevado volumen hace necesario el empleo de una cantidad elevada de catalizador.

Para estas medidas de actividad catalítica se ha empleado un reactor de mezcla perfecta de vidrio, que tiene unas paredes gruesas capaces de aguantar las altas presiones interiores que se alcanzarán al emplear elevadas temperaturas de reacción. Este reactor (*Ace Pressure tube*) suministrado por Sigma-Aldrich (*Figura 3.10.*) y aguanta presiones de hasta 10 bares. Tiene un volumen de 15 mL y dispone de un tapón de PTFE con una junta de FETFE®. Este reactor se introduce en un baño de aceite a la temperatura de reacción seleccionada y se agita con un agitador magnético a 1000 rpm. Por la imposibilidad de tomar muestras en el transcurso de la reacción, se ha seguido la cinética de la reacción mediante el empleo de un reactor distinto para cada tiempo de reacción ensayado.



**Figura 3.10.** Reactor de mezcla perfecta *Ace Pressure tube*.

#### 3.2.4.4. Análisis de los productos de reacción

El análisis del contenido en FAME en la fase orgánica se hizo según el siguiente procedimiento. Una vez terminada la reacción, el reactor se saca del baño de aceite para su enfriamiento. Una vez que se encuentra a temperatura ambiente, se añaden 2 g de heptano a la mezcla de reacción, se agita durante varios minutos y se deja decantar. Una vez separadas las fases, se toma una alícuota de la fase heptano (~250 mg) y se le añade 25 mg de heptadecanoato de metilo, que se emplea como estándar interno.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) (Agilent 6890 Plus), mediante una columna capilar HP-INNOWax (30 m × 320 μm × 0.50 μm) con fase estacionaria de polietilenglicol, conectada a un detector de ionización de llama. De esta disolución se inyecta 1 μL en el cromatógrafo. La temperatura del inyector y

del detector es de 523 K, y la temperatura del horno del cromatógrafo es 473 K. Como gas portador se emplea He.

Para monitorizar la reacción de esterificación del ácido mirístico añadido al aceite, se calcula la conversión del ácido (%) como la diferencia entre la cantidad inicial de ácido mirístico y la cantidad que permanece tras reacción, dividida entre la cantidad inicial de ácido mirístico.

Para monitorizar la reacción de transesterificación, se calculó el % en peso de FAME obtenido a partir del aceite. Este es el resultado de dividir el peso de FAME formado, excluyendo al miristato de metilo, entre el peso inicial de aceite de girasol.

***3.2.5. Reacción de transesterificación de aceite de cardo con metanol mediante el empleo de un catalizador de ácido poliestirensulfónico preparado por la sulfonación de poliestireno.***

***3.2.5.1. Acondicionamiento del catalizador mediante diálisis y ultrafiltración***

La disolución del polímero preparado en agua tiene un pH superácido que imposibilita su separación directa mediante membranas de ultrafiltración (inestables a  $\text{pH} < 2$ ). Por este motivo, es necesario bajar el pH de la disolución mediante un tubo de diálisis (*Figura 3.11.*) que se sumerge en un baño de agua. Es necesario cambiar esta agua frecuentemente hasta que el pH de la misma permanezca constante.



**Figura 3.11. Tubo de diálisis.**

Una vez que se obtiene una disolución con  $\text{pH} > 2$ , se ultrafiltra con el sistema descrito en el *apartado 3.2.3.1.* para la retención del catalizador.

### *3.2.5.2. Activación del catalizador: equipo y condiciones experimentales*

Antes de evaluar la actividad catalítica del catalizador, este se secó en el equipo descrito en el *apartado 3.2.1.1.* a 393 K bajo un flujo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de Ar durante 14 h.

### *3.2.5.3. Reactor de mezcla perfecta de vidrio para reacciones a presión*

Las reacciones se llevaron a cabo en el reactor de vidrio descrito en el *apartado 3.2.4.3.*

### *3.2.5.4. Análisis de los productos de reacción*

El análisis de los productos de reacción se hizo según el procedimiento descrito en el *apartado 3.2.4.4.*

### ***3.3. Técnicas de caracterización de los catalizadores***

En este apartado se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas en esta Tesis Doctoral, que han servido para completar la información sobre los catalizadores empleados, con objeto de explicar su comportamiento catalítico. En primer lugar se explica la importancia de la técnica aplicada y la información que nos proporciona, para a continuación hacer una breve descripción del fundamento teórico y del equipo empleado. Con objeto de simplificar el seguimiento de esta memoria, se ha considerado oportuno llevar a cada capítulo la descripción del procedimiento experimental seguido para la obtención de los resultados.

Finalmente se hace una descripción de la técnica de espectrometría de absorción y emisión atómica, que se emplea para la determinación del contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en el biodiésel.

#### ***3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$***

El procedimiento más extendido para analizar la estructura meso y microporosa de un catalizador sólido se basa en la determinación de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K) [1]. Se representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de catalizador frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $\text{N}_2$  a 77 K. El análisis de la morfología de las ramas de adsorción-desorción da información acerca de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [2].

Esta técnica se empleó para la caracterización de dos de los catalizadores empleados. Se utilizó con el objetivo de evaluar el efecto de la textura mesoporosa del CaO en el comportamiento catalítico del mismo. También sirvió para comprobar si el

## Experimental

---

catalizador basado en sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos perdía actividad en la reutilización por la modificación de su estructura porosa.

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo TRISTAR 3000 de Micromeritics (*Figura 3.12.*). Las muestras se desgasificaron previamente a 393 K durante 12 h en un sistema de vacío para la eliminación de contaminantes gaseosos y/o líquidos físicamente adsorbidos en poros y superficie externa. Para la adquisición y análisis de los datos se emplearon las aplicaciones ASAP 2010 y Tristar 3000 respectivamente.

La muestra de CaO es muy higroscópica y sensible al CO<sub>2</sub> atmosférico, formando hidróxidos y carbonatos de calcio estables, que sólo se descomponen a elevadas temperaturas. Debido a que en el sistema de vacío acoplado al equipo de medición de áreas no se pueden alcanzar estas temperaturas, el catalizador se activó *ex-situ* en una atmósfera controlada (mezcla 80% Ar y 20% de O<sub>2</sub>) a 1073 K durante 1 h. Para evitar la rehidratación o carbonatación del catalizador debido al contacto con la humedad o el CO<sub>2</sub> atmosféricos, una vez activado el catalizador, se introdujo en un reactor lleno de N<sub>2</sub>, que se empleó posteriormente para realizar la isoterma de adsorción.



***Figura 3.12. Micromeritics TRISTAR 3000.***

### 3.3.2. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una herramienta útil para identificar especies químicas, para entender la interacción de las moléculas orgánicas con los centros superficiales de los catalizadores [1].

La espectroscopía infrarroja, estudia la interacción de la materia con la región del espectro electromagnético que incluye la radiación a longitudes de onda comprendidas entre 2,5 y 25  $\mu\text{m}$  o, en número de ondas, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . En esta región del espectro se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula. El espectro infrarrojo de una molécula se origina por la absorción de fotones en la región de infrarrojo, que se corresponde con las transiciones entre niveles vibracionales de una molécula en estado electrónico fundamental. El conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula. La espectroscopia infrarroja es una técnica que permite identificar especies químicas a través de la posición (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de IR. El modo más común y sencillo de medir el espectro de una muestra es por transmisión, tanto para muestras gaseosas, líquidas y sólidas. Sin embargo, a veces no es posible el experimento de transmisión porque la muestra dispersa la radiación o porque está depositada sobre un soporte que absorbe la radiación infrarroja. En estos casos se usan metodologías de reflectancia externa (reflectancia especular, reflectancia difusa, elipsometría), reflectancia interna (ATR) o detección fotoacústica.

Para obtener los espectros de infrarrojo se empleó un espectrómetro NICOLET 5700 de transformada de Fourier (*Figura 3.13.*), equipado con fuente Global y un detector tipo MTC (Mercurio-Telurio-Cadmio) de recuperación rápida en respuesta, refrigerado con  $\text{N}_2$  líquido. Se ha empleado el programa OMNIC (versión 7.0) que dispone de todos los requisitos para la adquisición, procesamiento y almacenaje de los datos espectroscópicos. En este caso, la medida se realizó con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , con 256 acumulaciones

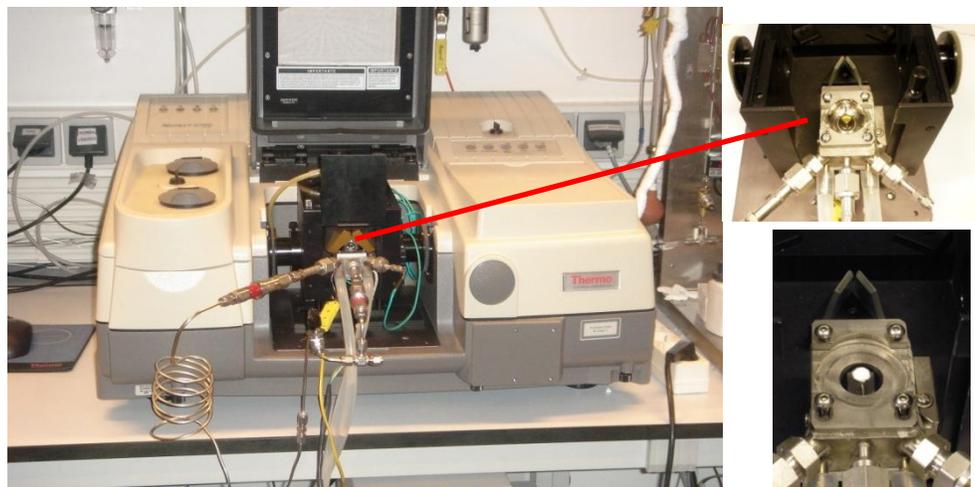
## Experimental

---

por espectro. El sólido se molturó en un mortero de ágata, se mezcló con KBr seco (10% m/m) y se prensó para obtener un disco que se colocaría en el portamuestras para registrar el correspondiente espectro a temperatura ambiente.

Se registró también el espectro de transmisión FT-IR del metanol líquido, y para ello se empleó el mismo espectrómetro, al que se le acopló una celda de transmisión de líquidos Sigma-Aldrich.

También se empleó el método de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa (DRIFTS). Este método se utiliza para medir espectros de sólidos en polvo. La radiación infrarroja se dirige sobre la muestra y la radiación se refleja especularmente en cada partícula, como las partículas están orientadas al azar, la radiación se dispersa en todas las direcciones. Mediante un espejo elipsoidal, la radiación dispersada se dirige hacia el detector. Para ello se empleó el espectrómetro FT-IR anteriormente descrito, al que se le acopló una cámara de reflectancia difusa de alta temperatura *in-situ* (Harrick Scientific Products, NY) con un sistema de espejos para el muestreo en modo DRIFT tipo “Praying mantis” (*Figura 3.13.*). Antes de registrar los espectros, se hacía pasar una corriente de gas inerte a través de la celda para retirar las moléculas de bajo punto de ebullición y las especies fisisorbidas. Las medidas se registraron a temperatura ambiente una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 128 acumulaciones por espectro.



*Figura 3.13. Espectrómetro FTIR NICOLET 5700 y detalle de la celda DRIFT.*

### **3.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico permite seguir las pérdidas de peso del catalizador con la temperatura [1]. Esta técnica permite hacer un estudio de la estabilidad térmica de los catalizadores, por lo que sirve de ayuda en la selección de la temperatura de activación óptima, a la que se pierde el agua fisisorbida sin que lo haga la fracción activa.

El procedimiento de análisis consiste en colocar la muestra en un platillo introducido en un horno de alta precisión dentro de una microbalanza. El estudio se lleva a cabo en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno. Los análisis termogravimétricos, se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 (*Figura 3.14.*). La cantidad de muestra empleada fue de 30-50 mg en polvo. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 773 o 873 K (rampa de calentamiento de  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) en atmósfera de nitrógeno o aire sintético.



*Figura 3.14. Mettler Toledo TGA/SDTA 851.*

### ***3.3.4. Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS)***

Esta técnica nos permite estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores y el patrón de descomposición de los depósitos hidrocarbonosos que se fijan sobre ellos en el transcurso de la reacción.

Esta técnica consiste en analizar los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura, mediante espectrometría de masas. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos sino que identifica la temperatura a la que una determinada masa se desprende. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas. Los distintos gases que se desprendan durante la descomposición de una muestra van a depender del tipo de atmósfera en que se haga el tratamiento.

La espectroscopia de masas se basa en la ionización, separación y detección de especies moleculares. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados [1].

Para hacer este análisis, se empleó el equipo mostrado en la *Figura 3.1*. La muestra (~100 mg) se carga en un reactor en forma de U conectado en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolar (BALTZER Prisma QMS 200) que se emplea como analizador (software BALTZER Quadstar™ 422). La línea de gases que va desde el reactor a la entrada del espectrómetro de masas permanece calefactada a 393 K para evitar la condensación de agua. El análisis se llevó a cabo bajo un flujo de 50 mL·min<sup>-1</sup> de Ar/20% vol. O<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente hasta 773 o 1100 K (rampa de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>). Los distintos fragmentos se registran de manera continua con el espectrómetro de masas. La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de 1,5·10<sup>-5</sup> mbar. La señal m/z=40 procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos m/z.

### **3.3.5. Resonancia magnética nuclear (NMR)**

Esta técnica tiene la ventaja de posibilitar el estudio de la estructura molecular de un catalizador polimérico.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con campos magnéticos [1]. La interacción de los momentos con los campos creados por otros átomos, produce una modificación de los niveles de energía, la cual produce variaciones en la posición y forma de las líneas que componen el espectro. Esto hace posible identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido. En particular, el efecto de apantallamiento producido por los electrones que rodean a cada núcleo, produce una variación de la frecuencia de resonancia que es característica del átomo en ese entorno. Esta variación es conocida como desplazamiento químico y viene expresada en partes por millón respecto a la posición de la línea de un compuesto tomado como referencia.

En esta Tesis Doctoral se recogen los espectros NMR de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de un catalizador polimérico, previamente disuelto en D<sub>2</sub>O. Los espectros se registraron en un espectrómetro

## Experimental

---

Bruker Avance 500 (*Figura 3.15.*) operando a 500 MHz. Los experimentos se llevaron a cabo a 298 K. Los espectros  $^1\text{H}$  NMR se adquirieron con una anchura espacial de 16 ppm, 32768 puntos de datos y 32 barridos y se registró con un tiempo de adquisición de 2,045 s y un tiempo de relajación de 3 s. Los espectros  $^{13}\text{C}$  NMR se adquirieron con una anchura espacial de 250 ppm, 65536 puntos de datos, con un ángulo de basculación de  $30^\circ$ , mediante 10000 barridos y se registró con un tiempo de adquisición de 1,04 s y un tiempo de relajación de 5 s.



*Figura 3.15. Espectrómetro Bruker Avance 500.*

### **3.3.6. Análisis elemental C, H, N, S**

Los compuestos orgánicos se caracterizan por estar compuestos de carbono e hidrógeno, por lo que es extremadamente importante la determinación precisa de estos elementos. Además, si el objeto de estudio son los catalizadores sulfónicos, resulta de gran

ayuda conocer el contenido en S de los mismos, ya que esto puede darnos idea del grado de sulfonación del compuesto.

El principal método para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, es la técnica de microcombustión [1]. Los analizadores elementales automatizados realizan la operación de manera programada para un carrusel de muestras y el seguimiento de la composición se hace con medidas *on-line* de los gases de combustión.

Los análisis se realizaron en un analizador elemental LECO CHNS-932 (*Figura 3.16*). El análisis consta de varias etapas: una etapa de desgasificación en la que se eliminan de la muestra, ya pesada, los gases que puedan interferir en la determinación; una etapa de combustión en flujo de oxígeno puro a 1173 K, donde la muestra se transforma en los productos de combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ ) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  por celdas de infrarrojo que aseguran una rápida medición libre de interferencias. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el  $\text{N}_2$  por termoconductividad diferencial.



*Figura 3.16. Analizador elemental LECO CHNS-932.*

### ***3.3.7. Análisis de S mediante el método de combustión en matraz de oxígeno (OFC)***

Se trata de otro método para la determinación del contenido en azufre de una muestra [3, 4]. Como se comentó anteriormente, en la caracterización de catalizadores sulfónicos resulta de gran importancia conocer el contenido en S de los mismos, ya que esto puede darnos idea del grado de sulfonación del compuesto.

En este análisis, la combustión de la muestra tiene lugar en un matraz de combustión (Aldrich) (*Figura 3.17.*) equipado con un crisol de platino que se encuentra suspendido de un gancho que está unido al tapón del matraz. Dentro del crisol, se introduce un papel de filtro libre de cenizas que contiene la muestra sólida o un papel impregnado con la muestra líquida a la que se le ha evaporado el disolvente. De este papel asoma una mecha por encima del crisol. El matraz se llena previamente con  $O_2$  y una disolución acuosa de  $H_2O_2$ . A continuación se prende fuego a la mecha e inmediatamente se cierra el matraz. Una vez que ha tenido lugar la combustión del papel, el matraz se agita suavemente, para que los gases de combustión pasen a la disolución de  $H_2O_2$ . A continuación la disolución se transfiere a un vaso de vidrio donde se evapora el agua hasta sequedad. Una vez seco, el residuo seco se disuelve en una disolución etanol-agua (10:50 v/v), y se lleva a cabo una valoración conductimétrica con una disolución de  $Ba(ClO_4)_2$ .



*Figura 3.17. Matraz de combustión para el análisis de S.*

### **3.3.8. Espectrometría de Absorción y Emisión atómica (AAS-AES)**

Esta técnica no se empleó para la caracterización de los catalizadores, sino para la caracterización del biodiésel, con objeto de averiguar el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  de las muestras [5].

Las técnicas de absorción y emisión atómica se basan en la absorción o generación de radiación, respectivamente, por parte de los átomos presentes en un material que es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental y excitación de esos átomos [1].

Un átomo que se encuentra en su estado fundamental ( $M^0$ ) se somete a la acción de una radiación electromagnética de manera que un electrón situado en un nivel energético  $E_0$  puede absorber la energía asociada a dicha radiación y desplazarse hasta un nivel energético superior  $E_1$ , quedando el átomo en un estado excitado electrónicamente ( $M^*$ ). Cuando el electrón pasa nuevamente del nivel energético  $E_1$  al  $E_0$ , esto es, cuando un átomo excitado vuelve de forma espontánea a su estado fundamental emite una radiación

## Experimental

---

cuya energía es exactamente la misma que la absorbida previamente, es decir  $E_1-E_0$ . Esas radiaciones absorbidas por los átomos en el proceso de excitación o emitidas en el proceso de relajación pueden cuantificarse para ser utilizadas con fines analíticos.

Los análisis, cuyos resultados se muestran en esta memoria, se realizaron en un espectrómetro SpectrAA 50 de Varian (*Figura 3.18.*), mediante el empleo de acetileno como gas combustible de la llama y aire como gas portador. Para medir el  $\text{Ca}^{2+}$  se usó una lámpara de cátodo hueco de Calcio (Photron) como fuente de radiación, operando a 8 mA. La longitud de onda seleccionada fue de 422,7 nm y una apertura de la rendija del monocromador de 0,5 nm. Para medir el  $\text{Na}^+$  se seleccionó una longitud de onda de 589 nm y una apertura de la rendija de 0,1 nm



*Figura 3.18. Espectrómetro SpectrAA 50 Varian.*

### **3.4. Bibliografía**

- [1] Técnicas de análisis y caracterización de materiales, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* ed., Madrid, 2002.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [3] B. Budesinski, L. Krumlová; *Analytica Chimica Acta*, 39 (1967) 375-381.
- [4] W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki; *Fuel*, 87 (2008) 559-564.
- [5] The Determination of Phosphorous, Sulfur, Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium in Biodiesel using Teledyne FuelPro. Application Note: 1050., *Teledyne Leeman Labs*.



#### *4. Obtención de biodiésel empleando CaO como catalizador*



*“Levántate de un salto de la cama, y con el pie que tú quieras, pero ponte ya a bailar, que se escapan las mañanas por detrás de la persiana y los días desaparecen sin más”*

*(Los Aslándticos)*



<b>4.1. Promoción química superficial de CaO por adición de biodiésel, monoglicéridos, diglicéridos y glicerol</b>	<b>138</b>
4.1.1. Promoción por adición de biodiésel	138
4.1.1.1. <i>Introducción</i>	138
4.1.1.2. <i>Procedimiento experimental</i>	138
4.1.1.3. <i>Actividad catalítica y caracterización del catalizador</i>	140
4.1.1.4. <i>Conclusiones</i>	150
4.1.2. Promoción con monoglicéridos, diglicéridos y glicerol	151
4.1.2.1. <i>Introducción</i>	151
4.1.2.2. <i>Procedimiento experimental</i>	152
4.1.2.3. <i>Actividad catalítica</i>	153
4.1.2.4. <i>Estudio mediante espectroscopia infrarroja de la interacción de los ésteres metílicos, glicéridos y glicerol con la superficie del CaO activado</i>	159
4.1.2.5. <i>Conclusiones</i>	173
<b>4.2. Calidad del biodiésel obtenido empleando CaO como catalizador: estudio de la etapa de lavado para la eliminación del Ca presente en el biodiésel</b>	<b>181</b>
4.2.1. Antecedentes	181
4.2.2. Procedimiento experimental	182
4.2.2.1. <i>Preparación de los distintos tipos de biodiésel</i>	182
4.2.2.2. <i>Lavado de biodiésel con agua y con disolución acuosa de HCl</i>	184
4.2.2.3. <i>Retirada de Ca<sup>2+</sup> en el biodiésel empleando una resina sulfónica</i>	185
4.2.2.4. <i>Lavado del biodiésel empleando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suspendido en metanol</i>	185
4.2.2.5. <i>Proceso simultáneo de reacción y lavado usando CaO y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el medio de reacción</i>	186
4.2.2.6. <i>Parámetros de calidad del biodiésel</i>	187
4.2.2.7. <i>Estudios mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	188
4.2.3. Naturaleza y origen del Ca <sup>2+</sup> presente en el biodiésel preparado con CaO como catalizador	189
4.2.4. Lavado de biodiésel con agua y disolución acuosa de HCl	192
4.2.5. Retirada de Ca <sup>2+</sup> en el biodiésel empleando una resina sulfónica	195
4.2.6. Lavado del biodiésel empleando Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> suspendido en metanol	196
4.2.7. Proceso simultáneo de reacción y lavado usando CaO y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en el medio de reacción	198
4.2.8. Conclusiones	199
<b>4.3. Bibliografía</b>	<b>200</b>



Hay dos importantes limitaciones para el empleo de catalizadores sólidos básicos desde un punto de vista industrial: (i) los catalizadores heterogéneos muestran menores velocidades de reacción que los homogéneos, y (ii) los centros activos superficiales se envenenan rápidamente al exponer el catalizador al aire ambiente. Esto se debe a la quimisorción del dióxido de carbono y del agua presente en el aire ambiente, formando carbonatos y grupos hidroxilo, respectivamente [1]. Por esta razón, es esencial que, una vez activado el catalizador, se evite la exposición directa de este al ambiente en el proceso de transferencia desde el lugar de activación hasta el reactor.

En este bloque se estudia la actividad del CaO en la transesterificación de triglicéridos con metanol para la obtención de biodiésel. De entre los diferentes catalizadores básicos que se han propuesto el CaO es uno de los catalizadores más activos [1-7]. En el *capítulo 4.1.* se muestra un procedimiento eficaz para proteger al CaO del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ambiental, que consiste en mezclar el CaO recién activado con una pequeña cantidad de biodiésel. Este procedimiento aporta una ventaja adicional ya que, además de conseguir promover la actividad del catalizador, aumenta también la velocidad de reacción. Posteriormente en la segunda parte de este capítulo (*apartado 4.1.2.*) se presentan los resultados de los experimentos realizados que nos llevaron a conocer las causas de esta promoción catalítica.

El empleo de CaO como catalizador para la transesterificación de triglicéridos tiene el inconveniente de que genera un biodiésel con un alto contenido en Ca<sup>2+</sup>. En el *capítulo 4.2.* se muestra una optimización de la etapa de lavado para obtener un biodiésel que cumple con las especificaciones que marca la normativa en lo que respecta al contenido en ésteres metílicos y al contenido en Ca<sup>2+</sup>.

#### ***4.1. Promoción química superficial de CaO por adición de biodiésel, monoglicéridos, diglicéridos y glicerol***

##### ***4.1.1. Promoción por adición de biodiésel***

###### ***4.1.1.1. Introducción***

En este apartado se muestra un procedimiento por el cual se promociona la actividad catalítica del CaO como catalizador básico activo en la transesterificación de triglicéridos. El método consiste en mezclar el catalizador con una pequeña cantidad de biodiésel. Además de conseguir aumentar la velocidad de reacción de transesterificación, el biodiésel añadido consigue proteger eficazmente al catalizador frente al envenenamiento por contacto con el H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> ambiental.

###### ***4.1.1.2. Procedimiento experimental***

La actividad catalítica del catalizador se midió en el reactor discontinuo mostrado en el *apartado* 3.2.1.2. Es un reactor de vidrio de 100 mL encamisado, con tres bocas. Por una se introdujo el termopar, otra se conectó a un condensador y en la otra se acopló un embudo de adición.

El catalizador activado CaO se obtiene por el tratamiento térmico del precursor CaCO<sub>3</sub> (178 mg) en un reactor de cuarzo en U a 1073 K durante 1 h (con una rampa de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>) bajo un flujo de 40 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar con 20 % vol. de O<sub>2</sub>. El CaO obtenido (100 mg) se enfría bajo el mismo flujo de gas y entonces se transfiere rápidamente a un vial que contiene el agente del que se pretende estudiar su efecto protector (aceite, metanol o biodiésel). La mezcla formada se transfiere al metanol anhidro contenido en el reactor y se calienta a 323 K. También nos servimos de este metanol para transferir la mezcla, siendo la cantidad de metanol final en el reactor de 27 g. Esta mezcla de metanol, sólido y agente protector se agita durante 15 min para equilibrar la temperatura

a 323 K. La reacción comienza cuando se añaden 50 g de aceite vegetal mediante el embudo de adición (relación molar metanol: aceite de 14) precalentado a 323 K y se agita la mezcla de reacción a 1000 rpm. Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica durante 3-5 h. La temperatura de reacción se fijó en 323 K. Se empleó tan sólo un 0,2 % en peso de catalizador (referido a la masa de aceite) para que las diferencias de actividad fueran más claras y para facilitar el espaciado de tiempo entre la toma de muestras. Una mayor temperatura o carga de catalizador sólo resultaría en unas cinéticas mucho más rápidas, lo cual no es necesario para el desarrollo de este estudio. Con objeto de poder ser comparados, se han realizado también experimentos catalíticos homogéneos empleando 0,2 % en peso de KOH disuelto en metanol empleando las mismas condiciones de operación que en los experimentos realizados con CaO.

Cada cierto tiempo, con ayuda de una jeringa, se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción y se lavaron según el procedimiento mostrado en el *apartado 3.2.1.4*. Una vez que la fase éster estaba purificada, se realizó el análisis cuantitativo para la determinación del contenido en FAME según el procedimiento que marca la norma europea EN 14103, el cual se detalló en el *apartado 3.2.1.4*.

Se emplearon tres aceites vegetales diferentes: aceite de girasol comercial, aceite de soja refinado y aceite de cardo. El aceite y el metanol empleados para la protección del catalizador son los mismos que se emplean como reactivos para las medidas de actividad. El biodiésel empleado para la protección del catalizador se preparó previamente por la metanólisis de aceite de girasol a 323 K durante 2 h usando 1 % KOH como catalizador y una relación molar metanol: aceite de 14 (se preparó con una carga mayor de catalizador para obtener biodiésel en poco tiempo). Este biodiésel se lavó según el procedimiento descrito en el *apartado 3.2.1.4*.

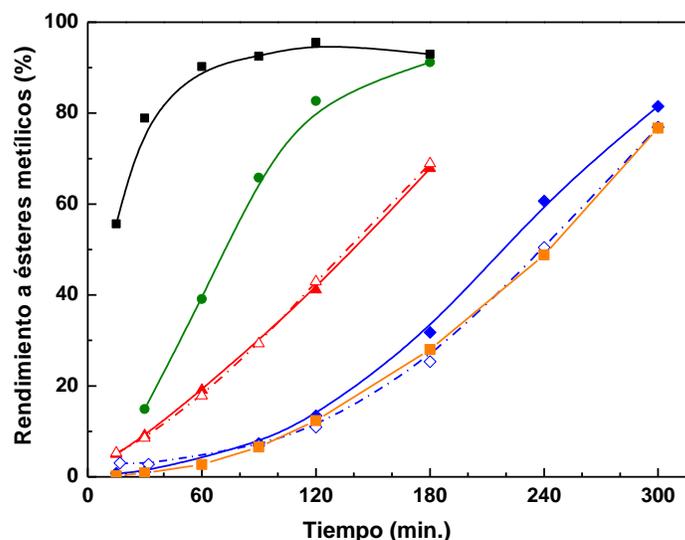
El CaO se caracterizó mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K después de la evacuación de las muestras a 363 K durante 20 h. Para este estudio, el CaO activado se

obtuvo por la descomposición térmica del precursor  $\text{CaCO}_3$  a 1073 K durante 2 h desgasificando en una línea de vacío en la misma celda usada para registrar las isotermas.

### *4.1.1.3. Actividad catalítica y caracterización del catalizador*

La exposición al ambiente del CaO activado produce una severa desactivación del catalizador debido al envenenamiento de los centros activos. Pensamos que este problema podría evitarse empapando el catalizador en una pequeña cantidad de aceite vegetal o biodiésel debido al carácter hidrofóbico de estos compuestos y al hecho de que llenar los poros del catalizador con estos líquidos previene la rápida difusión del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  a los centros activos. A efectos de comparación también se decidió explorar el efecto del metanol. Esta mezcla sólido-líquido, que se asemeja a una pasta, se puede añadir a la mezcla de reactivos para llevar a cabo la reacción. Un procedimiento de protección eficaz simplificaría mucho las medidas especiales que deben tomarse en el manejo, almacenamiento y transferencia del catalizador activado desde el equipo de activación hasta el reactor. La *Figura 4.1.* muestra el rendimiento a FAME obtenido en la transesterificación de aceite de girasol con metanol cuando el catalizador CaO activado se mezcla inicialmente con una pequeña cantidad (1 g) de aceite, metanol, o biodiésel (representando un 2 % en peso de agente protector con respecto al aceite). Con objeto de poder ser comparados, también se muestra el rendimiento obtenido en el proceso homogéneo (KOH). Se observa como la transesterificación depende de manera significativa de la sustancia con que se mezcla inicialmente el catalizador CaO (aceite, metanol o biodiésel). Para un tiempo de reacción específico, el menor rendimiento a FAME se obtiene cuando el catalizador CaO se mezcla con el aceite. Al mezclarlo con metanol se obtiene un mayor rendimiento a FAME pero todavía es considerablemente menor que el obtenido con el catalizador homogéneo. La *Figura 4.1.* también incluye los resultados obtenidos cuando el catalizador se incorpora directamente a la mezcla de reacción y la actividad es similar a la obtenida cuando el catalizador se protege con aceite. Cuando el sólido activado se empapa con biodiésel, sin embargo, hay una mejora significativa en el comportamiento catalítico, siendo mucho más cercano al rendimiento

obtenido en el proceso homogéneo. Este aumento en el rendimiento a FAME es mucho mayor que el 2 % en peso añadido. Los resultados representados con símbolos abiertos se discutirán más adelante.

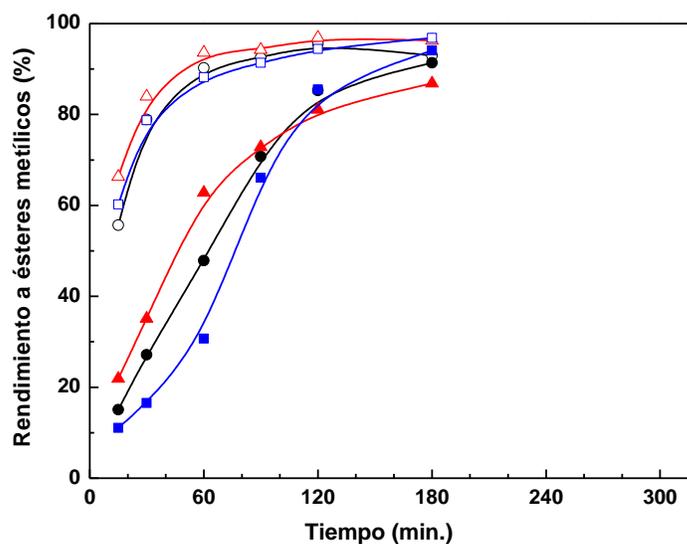


**Figura 4.1.** Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido en la transesterificación de aceite de girasol con metanol cuando el catalizador CaO activado se pone en contacto con 1 g de aceite de girasol (◆), metanol (▲), o biodiésel (●). También se muestra el rendimiento obtenido con un catalizador homogéneo (KOH) (■). El símbolo ■ representa el rendimiento obtenido cuando el catalizador se añade directamente a la mezcla de reacción aceite-metanol, y los símbolos abiertos representan el rendimiento obtenido cuando el catalizador activado se pone en contacto con aceite (◇) o metanol (△) y posteriormente se añade a una mezcla de reactivos que contiene 1 g de biodiésel. Condiciones de reacción: 50 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador, 323 K, 1000 rpm, y relación molar metanol:aceite de 14.

El efecto positivo de la adición de biodiésel al CaO en la velocidad de transesterificación se observa también con otros aceites vegetales. La *Figura 4.2.* compara los rendimientos a FAME obtenidos con aceite de girasol, de soja y de cardo empleando

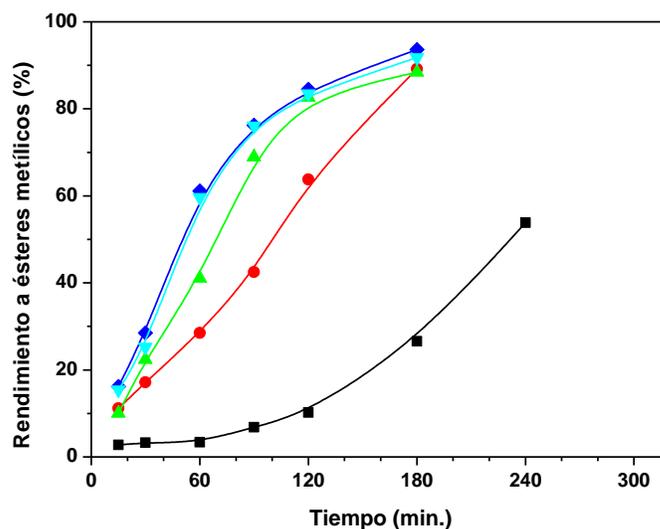
## Obtención de biodiésel con CaO

como catalizador CaO activado mezclado con 1 g de biodiésel. Las diferencias observadas en las velocidades de reacción con los tres aceites vegetales estudiados están más allá del error experimental que está en torno al 5 %. Estas diferencias se deben a la distinta composición de los aceites (contenido en agua y en ácidos grasos libres y diferente tipo de cadenas de ácidos grasos en los triglicéridos). Parecería razonable esperar que, por las mismas razones, el empleo de diferentes tipos de biodiésel obtenidos mediante distintos tipos de aceites como agente protector provocara variaciones del mismo orden que los mostrados en la *Figura 4.2*.



*Figura 4.2. Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido en la transesterificación de diferentes aceites vegetales con metanol usando KOH (símbolos abiertos) y CaO activado (símbolos cerrados) como catalizador. Condiciones de reacción: 50 g de aceite, 0,2 % en peso de catalizador, 323 K, 1000 rpm, y relación molar metanol: aceite de 14. El CaO fue previamente protegido con 1 g de biodiésel. Aceite de girasol (○ y ●), aceite de soja (△ y ▲) y aceite de cardo (□ y ■).*

La cantidad de biodiésel inicialmente añadida al catalizador de CaO activado también influye en la mejora de la actividad catalítica. Como se muestra en la *Figura 4.3.*, el rendimiento a FAME aumenta a medida que lo hace la cantidad de biodiésel añadido al CaO en el rango 0-3 % en peso (con respecto a la masa de aceite). La curva identificada como 0 % se corresponde con la adición directa del catalizador activado a la mezcla de los reactivos (debe tenerse en cuenta que en esta figura se ha extraído el contenido en FAME inicialmente añadido para obtener la velocidad de reacción real de producción de FAME). La adición de una cantidad de biodiésel superior al 3 % en peso no provoca un incremento adicional en la velocidad de reacción.



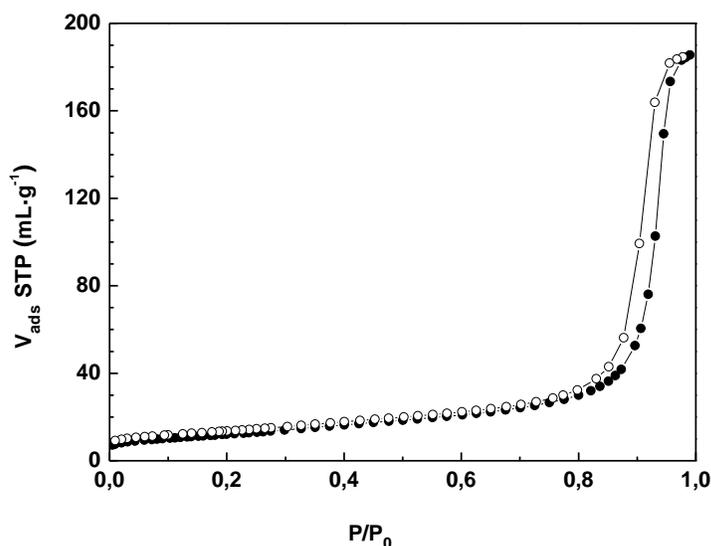
*Figura 4.3. Efecto de la cantidad inicial de biodiésel usado para empapar el catalizador en el rendimiento a ésteres metílicos. Condiciones de reacción: 50 g de aceite, 0,2 % en peso de catalizador, 323 K, 1000 rpm, relación molar metanol: aceite de 14 y porcentaje de biodiésel expresado respecto a la masa de aceite empleada: 0% (■), 1% (●), 2% (▲), 3% (◆) y 4% (▼).*

Una posible explicación al efecto promotor del biodiésel podría estar relacionada con la formación de microemulsiones que aumentarían la solubilidad del aceite en el

metanol y del metanol en el aceite. El biodiésel (una mezcla de ésteres metílicos) podría considerarse un surfactante [8, 9], por lo que fácilmente podrían formarse microemulsiones de los triglicéridos en metanol y del metanol en los triglicéridos. Dicho de otro modo, podría aumentarse la solubilidad del aceite en la fase metanol-FAME y también la del metanol en la fase aceite-FAME. La formación de estas microemulsiones, en las cuales los triglicéridos están mejor dispersos en la fase alcohólica (y el metanol en la fase aceite), mejoraría la accesibilidad y la difusión de las moléculas de reactivo a los centros activos. Esto sería posible siempre y cuando el tamaño de las micelas fuera mucho más pequeño que el tamaño de los poros del catalizador, lo que permitiría obtener mayores velocidades de reacción. Para comprobar esta hipótesis se realizaron los experimentos ( $\diamond$ ,  $\triangle$ ) incluidos en la *Figura 4.1.* que muestran el rendimiento obtenido cuando el catalizador de CaO se mezcla con 1 g de aceite ( $\diamond$ ) o 1 g de metanol ( $\triangle$ ) y luego esta pasta se añade a la mezcla de reacción que contiene además 1 g de biodiésel. Es evidente que la presencia de biodiésel en la mezcla de reacción no mejora el comportamiento catalítico y que sólo cuando el biodiésel se mezcla antes con el sólido y la pasta formada se utiliza como catalizador es cuando el biodiésel tiene este efecto promotor. Por lo tanto, se puede descartar la hipótesis de que la promoción se debe a la formación de microemulsiones promovidas por la presencia de biodiésel en la mezcla de reacción.

Una segunda hipótesis que explicaría el efecto positivo de mezclar el catalizador con el biodiésel antes de reacción podría ser que los poros se llenan de biodiésel en lugar de llenarse con metanol o aceite. Si el catalizador se empapa previamente con aceite y después se añade a la mezcla de reactivos, el metanol, debido a la baja solubilidad del aceite en el mismo, no podrá difundir a través del aceite que llena los poros ni acceder por tanto a los centros activos. Se puede proponer un argumento similar cuando el catalizador se empapa con metanol. El metanol no es soluble en el aceite, y los triglicéridos no pueden extraerlo de los poros. Sin embargo, el biodiésel disuelve a los triglicéridos y al metanol [9]; por lo que si los poros del catalizador se llenan inicialmente con biodiésel, el acceso de los triglicéridos y del metanol se vería facilitado y se vería reflejado en una mayor velocidad de reacción.

En un intento de evaluar el efecto de la textura mesoporosa en el comportamiento catalítico, se registraron las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del CaO activado (*Figura 4.4*). La isoterma es de tipo IV (según la clasificación de la IUPAC) y muestra un ciclo de histéresis (tipo H4) debido a la mesoporosidad entre partículas. El área superficial específica del catalizador se determinó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y resultó ser de  $43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . El diámetro medio de poros obtenido al aplicar el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en la rama de desorción de la isoterma, es de 24 nm. El volumen de poros está en torno a  $0,3 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .



*Figura 4.4. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K del CaO activado. Las ramas con círculos rellenos o vacíos representan, respectivamente, la adsorción y desorción.*

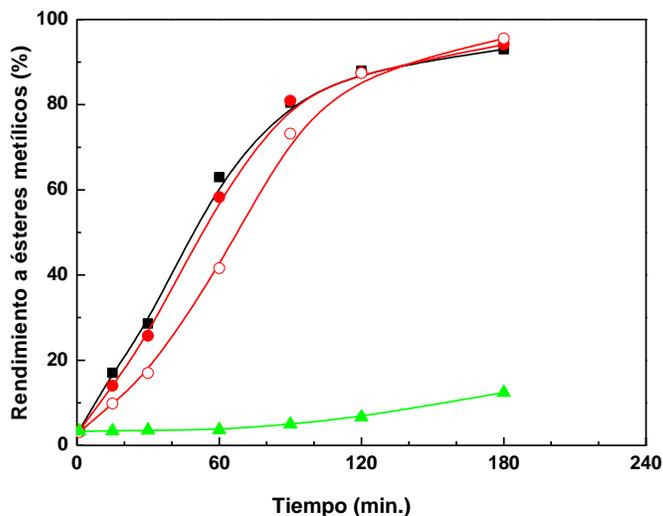
La mínima cantidad de biodiésel añadida al CaO en nuestros experimentos es de  $5 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  (1 % en peso, referido a la masa de aceite), la cual es más de un orden de magnitud superior a la cantidad requerida para completar el llenado de los poros, teniendo en cuenta que se ha empleado 100 mg de CaO. Por lo tanto, en principio, el incremento

gradual del rendimiento a FAME a medida que aumenta la cantidad de biodiésel que empapa el catalizador (1- 3 %) no podría explicarse por el progresivo recubrimiento de la superficie, ya que los poros del catalizador podrían llenarse con la mínima cantidad de biodiésel añadido (1 %). Esta hipótesis tendría por lo tanto que ser rechazada.

Se podría argumentar que el biodiésel se puede extraer de los poros porque la mezcla está sometida a una etapa previa de 15 min. de lavado con metanol antes de comenzar la reacción (ver procedimiento experimental) y los ésteres metílicos (FAME) son totalmente solubles en este. Por lo tanto una cierta cantidad de biodiésel podría extraerse y una cierta cantidad podría permanecer en los poros. Las propiedades de las moléculas líquidas cuando encuentran poros nanométricos son diferentes a las que tienen los líquidos puros, y esto podría traducirse en una pérdida de efectividad en la extracción por el metanol. El 3 % en peso de biodiésel podría representar la mínima cantidad de biodiésel requerida para cubrir totalmente la superficie después de la inmersión en metanol. Para concentraciones menores de biodiésel, el lavado con metanol sólo dejaría una fracción de los poros cubierta de biodiésel. Sin embargo esta teoría parece un poco forzada y se necesitan explicaciones más convincentes. En la *sección 4.1.2.* se detallan los experimentos realizados que nos llevaron a conocer las causas de esta promoción catalítica.

Con objeto de estudiar si la capa de biodiésel protege contra la desactivación, la mezcla formada por el CaO activado y un 3 % en peso de biodiésel (referido al aceite) se dejó en un vial abierto permitiendo que estuviera en contacto con el ambiente durante 1 y 24 h. Tras este tiempo, la mezcla se puso en contacto con el metanol caliente durante 15 min y se llevó a cabo la reacción de transesterificación. Estos resultados se muestran en la *Figura 4.5.* Estos se comparan con la curva correspondiente al comportamiento catalítico del CaO activado protegido con biodiésel pero sin exponerlo al ambiente. La figura también incluye el resultado obtenido con CaO activado que se expuso directamente al ambiente durante 1 h en un vial abierto sin proteger con biodiésel. Después, el sólido resultante se mezcló con biodiésel (3 % en peso referido al aceite), se puso en contacto con

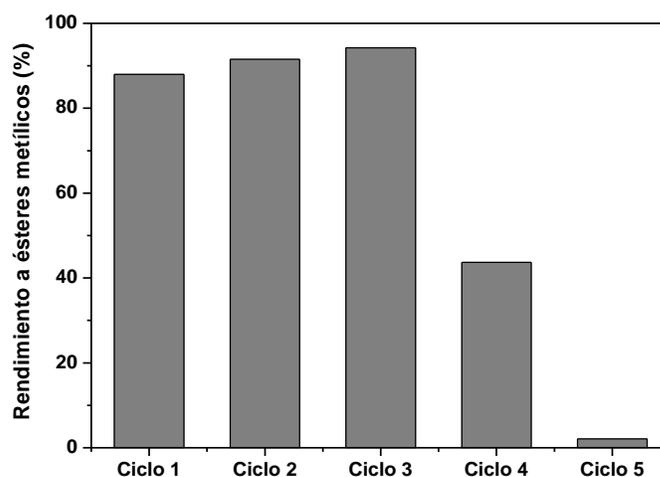
el metanol caliente durante 15 minutos y luego se llevó a cabo la reacción de transesterificación. Estos experimentos claramente demuestran que si el CaO no está protegido con biodiésel, sufre una notable desactivación en una hora de contacto con el ambiente. Por el contrario, si el CaO se mezcla con el biodiésel, el deterioro es despreciable después de exponerlo una hora al ambiente y hay un pequeño grado de desactivación cuando se expone al ambiente durante 24 horas. Por lo tanto, los resultados de la *Figura 4.5.* también demuestran que la adición de biodiésel al CaO activado forma una mezcla que no sólo provoca un importante aumento en la velocidad de reacción, sino que además protege al catalizador sólido del H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> presentes en el ambiente. Esto tiene consecuencias prácticas importantes en el manejo del CaO activado. Muy a menudo, la activación del catalizador se realiza *ex situ*, por lo que debe tenerse especial cuidado en prevenir el contacto de la superficie del CaO activado con el ambiente al transferir éste desde la unidad de activación hasta el reactor donde se lleva a cabo la transesterificación. Al mezclar el CaO activado con el biodiésel no deben tomarse medidas especiales para prevenir el contacto con el aire, al menos siempre que el producto se transfiera en menos de 24 horas. Si consideramos la aplicación industrial de este procedimiento, una solución práctica sería almacenar la mezcla CaO-biodiésel en depósitos cerrados con atmósfera inerte para poder disponer de un mayor tiempo de almacenaje del catalizador.



**Figura 4.5.** Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido con CaO protegido con 3 % en peso de biodiésel (referido al aceite) sin ponerlo en contacto con el aire ambiental (■) y puesto en contacto con el aire durante 1 h (●) y 24 h (○). También se muestra el rendimiento a ésteres metílicos obtenido con el CaO puesto en contacto con el aire ambiental durante 1 h y posteriormente mezclado con biodiésel (3 % en peso) (▲).

La Figura 4.6. muestra la reutilización del catalizador CaO mezclado con biodiésel (3 % en peso). Estos experimentos se han realizado en el reactor de acero descrito en el apartado 3.2.1.3, el cual posee un filtro de 2  $\mu\text{m}$  en la base que permite la salida de la mezcla de reacción sin que lo haga el catalizador. Así, después de cada ciclo, se recogía la mezcla de reacción por la base, quedando el catalizador retenido en el reactor, se volvían a alimentar los reactivos y se llevaba a cabo un nuevo ciclo catalítico. Se deduce que el catalizador puede reutilizarse durante tres ciclos consecutivos. Cabe destacar que la adición de biodiésel se produjo únicamente en el primer ciclo. Esta operación no se repitió para el segundo y sucesivos ciclos porque el catalizador ya ha estado en contacto con el biodiésel durante la reacción. Nuestros resultados son consistentes con otros mostrados en la literatura [4, 10, 11], aunque el número de reutilizaciones en nuestro caso es menor. Esto puede explicarse por la baja carga de catalizador empleada. Se ha demostrado que el

catalizador se lixivia en el medio de reacción, principalmente en la fase alcohólica [1, 10-12]. Cuando se carga una cantidad de catalizador suficiente, la lixiviación no es un obstáculo para reutilizar el catalizador durante un número de ciclos considerable [4, 10, 11]. Sin embargo, el efecto de la solubilización del sólido y la consecuente pérdida de masa es más significativo cuando se emplean bajas cargas de catalizador, como ocurre en este estudio (0,2 % en peso). Según trabajos recientes [10, 11], la solubilización es de 0,5-1 mg de  $\text{CaO} \cdot \text{mL}^{-1}$  de mezcla alcohólica final (glicerol y metanol). Una estimación conservadora de la cantidad de catalizador que permanece después del tercer y cuarto ciclo (*Figura 4.6.*) daría una cantidad de  $\text{CaO}$  equivalente de 0,11 y 0,08 % en peso, respectivamente. Unas estimaciones menos conservadoras darían cifras aún menores. En conclusión, la disminución en la actividad encontrada a partir del tercer ciclo es consistente con las observaciones previas obtenidas con  $\text{CaO}$ . Esto indica que la adición de biodiésel al catalizador antes de la reacción no altera el comportamiento típico de este sólido.



**Figura 4.6.** Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido con el catalizador  $\text{CaO}$  activado previamente protegido con biodiésel (3% en peso de biodiésel con respecto al aceite) y después de 5 ciclos consecutivos. Condiciones de reacción: 200 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador, 333 K, 1000 rpm, relación molar metanol: aceite de 14, después de 300 min de reacción.

### *4.1.1.4. Conclusiones*

El procedimiento de mezclar CaO con biodiésel antes de reacción aporta importantes beneficios para la aplicación industrial del CaO como catalizador en la obtención de biodiésel. En primer lugar, mejora considerablemente la velocidad de reacción. Aunque el proceso heterogéneo basado en CaO es aún menos activo que el proceso homogéneo con KOH, estas diferencias pueden solventarse mediante el empleo de una mayor carga de CaO. Debería tenerse también en cuenta que el CaO puede reutilizarse varias veces [4, 10], por lo que el CaO es más productivo en base másica y molar que el catalizador homogéneo KOH. El segundo beneficio es que el biodiésel protege al CaO activado del envenenamiento por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ambiental. Esto simplifica la transferencia del catalizador activado desde la unidad de activación al reactor y el almacenaje del mismo. Los resultados mostrados tienen otras implicaciones prácticas: manifiestan la importancia en el orden de contacto de los catalizadores sólidos y los diferentes reactivos o productos (aceite, metanol o biodiésel), y podría estimular a otros investigadores a usar el mismo procedimiento para otros catalizadores básicos o ácidos.

#### ***4.1.2. Promoción con monoglicéridos, diglicéridos y glicerol***

##### *4.1.2.1. Introducción*

En el *apartado 4.1.1.* observamos que al mezclar el CaO con biodiésel (aproximadamente 10-15 g de biodiésel por gramo de óxido de calcio) se consigue proteger a este del envenenamiento provocado por el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O ambiental y además tiene lugar un importante aumento en la velocidad de reacción.

En el apartado anterior no se dio ninguna razón concluyente que explicara este efecto promotor. En este apartado se trabaja sobre otra hipótesis de esta promoción de la actividad: el efecto de los monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG) y glicerol libre. Estas moléculas pueden estar presentes en pequeñas concentraciones en el biodiésel usado en la mezcla con el catalizador. Su presencia es limitada por la legislación, por ejemplo en la norma europea EN 14214 se establece que el contenido en MG, DG y glicerol libre presentes en el biodiésel debe ser menor de 0,8; 0,2 y 0,02 % en peso, respectivamente. Sin embargo, a continuación se demostrará que las pequeñas concentraciones de MG, DG y glicerol en el biodiésel empleado en la mezcla con el catalizador son las responsables de este aumento en la velocidad de reacción.

Para verificar nuestra hipótesis, usamos miristato de metilo como biodiésel puro para mezclarlo con el CaO activado. Se añadieron diferentes cantidades de MG, DG o glicerol en el miristato de metilo. Al emplear estas mezclas en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol, se observó este efecto promotor. Con objeto de ganar información acerca del efecto de los MG, DG y glicerol sobre los centros activos superficiales del sólido, también se llevaron a cabo estudios mediante espectroscopia infrarroja de la interacción de los diferentes componentes del medio de reacción con el CaO.

### 4.1.2.2. Procedimiento experimental

El catalizador activado CaO se obtuvo a partir del tratamiento del precursor  $\text{CaCO}_3$  (178 mg) en un reactor de cuarzo en U a 1073 K durante 1 h (con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) bajo un flujo de  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  con 20 % vol. de  $\text{O}_2$ . El CaO obtenido (100 mg) se enfriaba posteriormente bajo el mismo flujo antes de utilizarlo.

El biodiésel empleado para la protección del catalizador se obtuvo previamente por la metanólisis de aceite de girasol a 323 K durante 2 h usando 1 % KOH como catalizador y una relación molar metanol: aceite de 14 (se preparó con una carga mayor de catalizador para obtenerlo en poco tiempo). Este biodiésel se lavó según el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.4.

Como éster metílico puro, se empleó el tetradecanoato de metilo (C14) también conocido como miristato de metilo. Como MG puro se empleó 1-estearil-rac-glicerol y como DG puro 1,2-palmitoil-rac-glicerol.

Una vez activado el CaO, este se añadía a un pequeño vial que contenía 1,5 g del líquido protector (miristato de metilo, metanol, biodiésel, o miristato de metilo conteniendo pequeñas cantidades de MG, DG o glicerol) y la pasta formada se sometía a ultrasonidos durante 15 min. Esta pasta se añadía posteriormente al reactor de vidrio de tres bocas descrito en el apartado 3.2.1.2. para llevar a cabo la reacción a 323 K y se pretrataba con el metanol durante 15 min con agitación. El vial donde se formaba la pasta había sido previamente evacuado con  $\text{N}_2$  para desplazar el aire contenido en él. Finalmente, se añadían 50 g de aceite vegetal a 323 K (relación molar metanol:aceite de 14) para comenzar la reacción.

Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo a 323 K y presión atmosférica con agitación vigorosa (1000 rpm) durante 3-5 h bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Cada

cierto tiempo se tomaron alícuotas que se analizaron según el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.4.

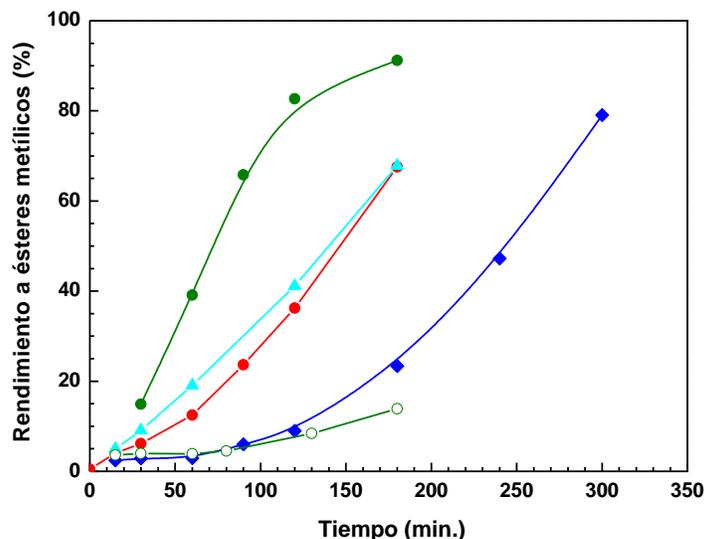
La interacción de algunas de las moléculas de interés con la superficie del CaO activado se estudió mediante DRIFTS. En una primera serie de experimentos, el CaO activado se introdujo en un vial que contenía el compuesto de interés para formar una pasta. Después de 15 min de contacto a temperatura ambiente bajo ultrasonidos, la pasta se somete a un tratamiento dado, que se explicará en su momento en la discusión de los resultados para no complicar ahora esta descripción. Después de este tratamiento el sólido se filtraba y lavaba con heptano para retirar los compuestos que no estuvieran químicamente absorbidos. Este sólido se colocaba en el portamuestras de una celda *in situ* de alta temperatura (Harrick, Scientific Products, NY). Antes de registrar los espectros, se hacía pasar una corriente de gas inerte a través de la celda para retirar las moléculas de bajo punto de ebullición y las especies fisisorbidas. Posteriormente, se registraban 256 espectros DRIFT a temperatura ambiente con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  con un espectrofotómetro Nicolet 5700 equipado con un criodetector de Hg-Cd-Te, trabajando en el rango de  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . También se empleó un espejo óptico como accesorio para enfocar el haz IR sobre la muestra (Praying Mantis).

#### 4.1.2.3. Actividad catalítica

La *Figura 4.7.* muestra el rendimiento a ésteres metílicos obtenido con la pasta formada con el CaO y 1,5 g de aceite, metanol, biodiésel o miristato de metilo puro (FAME puro). Esto representa 15 g de agente por gramo de sólido. Después de la sonicación y antes de proceder a añadir el aceite para que diera comienzo la reacción, la mezcla se trató con metanol a 323 K durante 15 min. La figura muestra claramente que el mejor comportamiento catalítico se obtiene cuando el catalizador se protege con biodiésel y el peor cuando se protege con aceite. Adicionalmente, la mezcla con metanol ofrece un comportamiento intermedio. Además, cuando el sólido se mezcla con el miristato de metilo puro, el comportamiento de la mezcla es similar al obtenido con el metanol. Esto

concuenda con la *Figura 4.1.* del apartado anterior. El miristato de metilo es un FAME puro, lo que sugiere que no es el contacto con los FAME presentes en el biodiésel lo que provoca el aumento en la velocidad de reacción, sino el contacto con otro componente de la mezcla de reacción.

La curva denominada “biodiésel con metanol a temperatura ambiente” corresponde al experimento en que la pasta CaO-biodiésel se añade directamente al metanol a temperatura ambiente. Entonces, el aceite se incorporaba a 323 K y la temperatura de reacción se incrementaba rápidamente sin agitación hasta 323 K. En este punto, la reacción comenzaba al iniciar la agitación. Es interesante ver que en este caso el biodiésel no provoca una promoción de la actividad. Esto indicaría que la etapa en la que el CaO se pone en contacto con el metanol a 323 K durante 15 min es necesaria para una eficaz promoción de la actividad catalítica. Este dato es muy interesante y se discutirá más adelante.

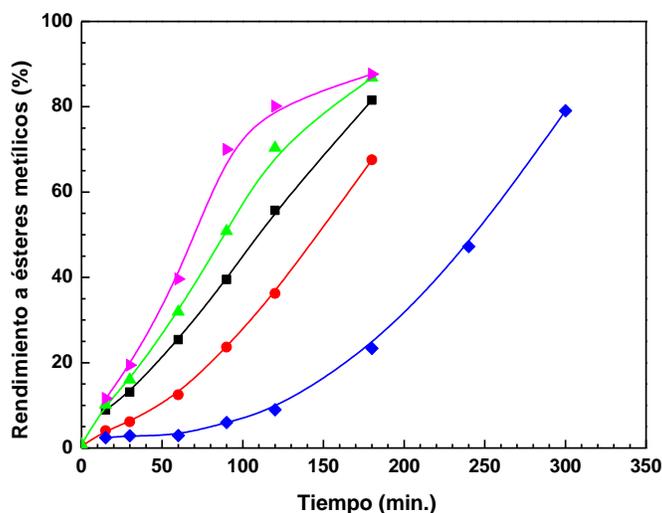


**Figura 4.7.** Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de aceite de girasol (◆), metanol (▲), biodiésel (●) y miristato de metilo (●), y después se pretrata con metanol a 323 K durante 15 min antes de añadir el aceite para proceder con la reacción. El símbolo (○) representa el experimento denominado “biodiésel con metanol a temperatura ambiente” en el cual la pasta CaO-biodiésel se mezcla con el metanol a temperatura ambiente sin pretratar antes de proceder con la reacción. Condiciones de reacción: 50 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador con respecto al aceite, 323 K y 1000 rpm.

Por lo tanto, deben ser otros componentes los que provoquen el aumento de la velocidad observado. Los componentes minoritarios presentes en el biodiésel son los monoglicéridos (MG), los diglicéridos (DG) y el glicerol. Sus concentraciones en el biodiésel están limitadas por las regulaciones (EN 14214 y ASTM D6584, entre otras) para prevenir problemas en su uso como combustible. El análisis realizado al biodiésel que se emplea en la mezcla con el CaO muestra que este contiene MG, DG y glicerol (aunque sus concentraciones son menores que los valores máximos indicados en las especificaciones). Por ello, para comprobar si la presencia de pequeñas cantidades de MG y DG en el

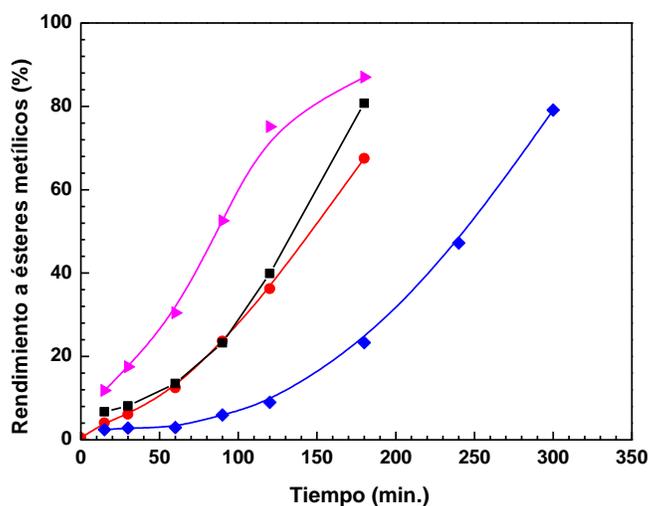
biodiésel podría explicar la promoción observada, se preparó un biodiésel modelo añadiendo ciertas cantidades de MG y DG al FAME puro.

En la *Figura 4.8.* se aprecia claramente el efecto positivo que tiene la presencia de pequeñas cantidades de MG en la velocidad de reacción. En este caso, se han añadido diferentes cantidades de 1-estearil-rac-glicerol (MG) puro a 1,5 g de miristato de metilo. Como comparación, también se han representado los resultados obtenidos cuando el CaO se mezcla con aceite y con miristato de metilo. La presencia de sólo 10 mg de MG en la pasta inicial de miristato de metilo-CaO provoca un aumento importante en la velocidad de reacción. La incorporación de mayores cantidades de MG (20 y 30 mg) provoca una promoción aún mayor.



*Figura 4.8. Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de miristato de metilo puro sin MG (●), 10 mg de MG (■), 20 mg de MG (▲) o 30 mg de MG (▼). El símbolo (◆) representa el resultado de mezclar el CaO con 1,5 g de aceite. En todos los casos, la mezcla se pretrató con metanol a 323 K durante 15 min antes de añadir el aceite para proceder con la reacción. Condiciones de reacción: 50 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador con respecto al aceite, 323 K y 1000 rpm.*

En la *Figura 4.9*, se muestra el efecto que tiene la adición de DG en el rendimiento a ésteres metílicos. La adición de 10 mg de 1,2-palmitoil-rac-glicerol (DG) a 1,5 g de miristato de metilo provoca un ligero aumento en la velocidad de reacción. La adición de mayores cantidades de DG (20 mg) aumenta proporcionalmente el grado de promoción de la actividad.

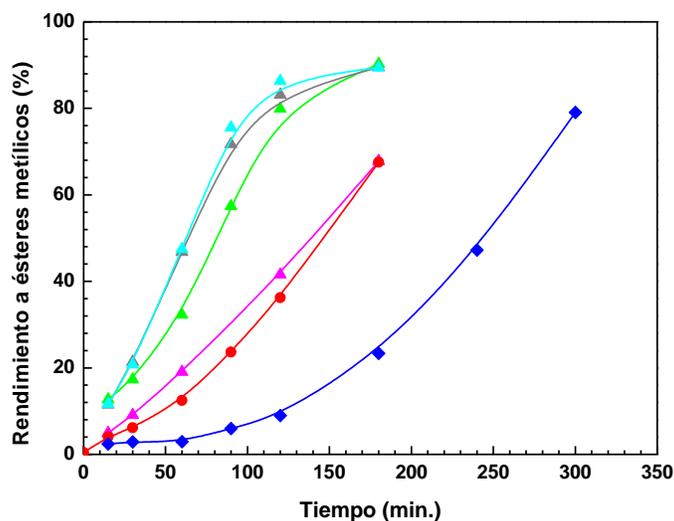


*Figura 4.9. Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de miristato de metilo puro sin DG (●), 10 mg de DG (■) o 20 mg de DG (►). El símbolo (◆) representa el resultado de mezclar el CaO con 1,5 g de aceite. En todos los casos, la mezcla se pretrató con metanol a 323 K durante 15 min antes de añadir el aceite para proceder con la reacción. Condiciones de reacción: 50 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador con respecto al aceite, 323 K y 1000 rpm.*

Considerando estos últimos resultados, inicialmente se propuso la siguiente hipótesis: durante la etapa de pretratamiento de la pasta en metanol a 323 K, se produce FAME y glicerol por la transesterificación de los MG o DG con metanol, estando esta reacción catalizada por el propio CaO. El glicerol que se forma sería el responsable de la

promoción de la velocidad observada. El hecho de que sea necesario someter a la mezcla a este tratamiento con metanol a 323 K para que tenga lugar la promoción, estaría apoyando esta hipótesis.

Si esta hipótesis fuera correcta, la presencia de glicerol en la mezcla de reacción inicial también debería promover la actividad del CaO. La *Figura 4.10.* muestra la actividad catalítica obtenida cuando el CaO se añade directamente al metanol que contiene una pequeña cantidad de glicerol a 323 K y se agita durante 15 min antes de añadir el aceite para comenzar con la reacción. Los resultados demuestran que el glicerol aumenta la velocidad de reacción.



*Figura 4.10. Rendimiento a ésteres metílicos (% m/m) obtenido cuando el CaO activado se mezcla con 1,5 g de metanol sin glicerol (▲), 10 mg de glicerol (▲), 40 mg de glicerol (▲) o 60 mg de glicerol (▲). En todos los casos, la mezcla se pretrató con metanol a 323 K durante 15 min antes de añadir el aceite para proceder con la reacción. Los símbolos (●) y (◆) corresponden a los experimentos representados en la Figura 4.7. con miristato de metilo y aceite, respectivamente. Condiciones de reacción: 50 g de aceite de girasol, 0,2 % en peso de catalizador con respecto al aceite, 323 K y 1000 rpm.*

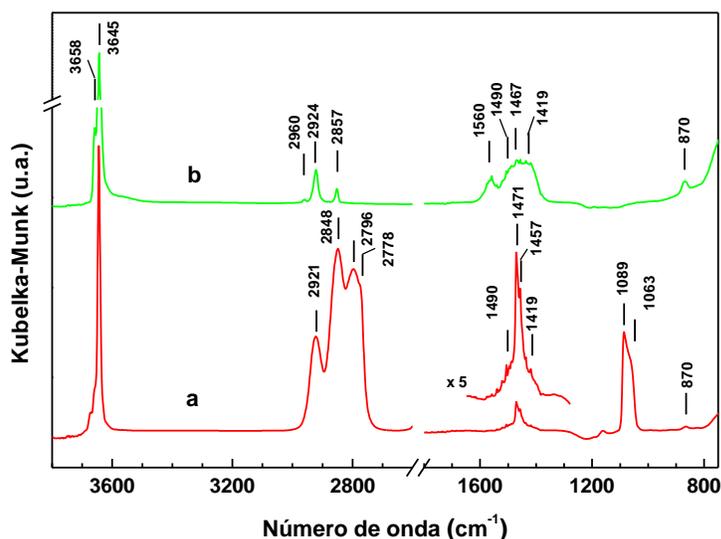
Parece interesante comprobar si este mecanismo puede aplicarse a otros catalizadores básicos homogéneos o heterogéneos. Para ello, se llevó a cabo la reacción de transesterificación partiendo de una disolución metanólica de NaOH que contenía una cierta cantidad de glicerol [13]. Con el propósito de reducir la velocidad de reacción para poder apreciar con facilidad un posible efecto promotor, esta reacción se realizó a 303 K. En este caso no se observa un efecto promotor al añadir glicerol. El calentamiento de la mezcla metanol-glicerol a mayor temperatura (323 K) antes de proceder a la reacción tampoco provoca una promoción de la actividad. También se quiso comprobar si este mecanismo conseguía promover la actividad catalítica del MgO [13]. El MgO se obtuvo por la calcinación del acetato de magnesio tetrahidratado a 773 K (con rampa de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 3 horas bajo un flujo de  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  con 20 % vol. de  $\text{O}_2$ . El procedimiento para medir la actividad catalítica fue similar al descrito para el CaO, excepto que las reacciones se llevaron a cabo en el reactor de acero descrito en el apartado 3.2.1.3., ya que se necesita una mayor temperatura de operación para conseguir que el MgO sea activo en la producción de biodiésel. Tampoco se observa un efecto promotor cuando el MgO se pone en contacto con el glicerol. De los ejemplos estudiados, sólo se observa este efecto promotor de la actividad catalítica con el CaO.

#### *4.1.2.4. Estudio mediante espectroscopia infrarroja de la interacción de los ésteres metílicos, glicéridos y glicerol con la superficie del CaO activado*

La espectroscopia infrarroja es una herramienta útil para entender la interacción de moléculas orgánicas, como el metanol y compuestos que contienen grupos carbonilo, como los ésteres o ácidos, con los centros superficiales de los catalizadores [14, 15]. El estudio de la interacción de los ésteres metílicos, los glicéridos y el glicerol con la superficie del CaO por espectroscopia infrarroja podría dar pistas acerca del efecto promotor de los MG, DG y glicerol en la velocidad de la reacción de transesterificación. Los estudios IR se han llevado a cabo sometiendo al CaO a los mismos tratamientos que provocaron la promoción para que puedan observarse las bandas características IR de las especies activas responsables de la promoción. Antes de proceder con estos experimentos,

se registraron también los espectros del CaO puesto en contacto con miristato de metilo (C14) y con metanol, por considerarse relevantes. También se han registrado los espectros IR de los compuestos puros adsorbidos sobre KBr. Esta información se muestra en el *Anexo* de este capítulo. Para los estudios IR se ha empleado la técnica DRIFT (en caso contrario, se advierte en el texto).

La *Figura 4.11.* representa los espectros DRIFT del CaO activado cuando se pone en contacto con metanol y con miristato de metilo (C14). La *Tabla 4.1.* resume la asignación de las bandas más relevantes.



**Figura 4.11.** Espectros DRIFT del CaO mezclado con (a) metanol o (b) miristato de metilo.

El espectro DRIFT del metanol quimisorbido sobre el CaO se representa en el trazo *a* de la *Figura 4.11.* Con objeto de poder hacer una identificación más clara de las bandas que aparecen entre 1650 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ , se ha considerado oportuno aumentar cinco veces esta región. El espectro es bastante distinto al que se obtiene con el metanol puro (Ver *Anexo*). No aparece la banda de tensión O-H que se observa en el metanol líquido a 3325

$\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que este enlace no está presente. Las bandas a 2921, 2848, 2796 y 2778  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H y las bandas a 1471 y 1457  $\text{cm}^{-1}$  a los modos de deformación C-H de  $\text{CH}_3$  [16].

También aparecen dos bandas a 1089 y 1063  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O. Todo lo anterior podría explicarse con la formación de metóxido de calcio superficial como resultado de la interacción de los grupos Ca-OH superficiales con las moléculas de metanol. De hecho, las bandas de C-O y C-H del espectro del metóxido de sodio están a números de ondas similares a los que se discuten en este caso [17]. Lavalley *et al.* [18] también observaron varias bandas de C-O del grupo metoxi cuando se quimisorbía metanol sobre la superficie de MgO y se atribuyeron a diferentes especies metóxido quimisorbidas sobre distintos centros Mg-O de baja coordinación. Por ello, podría esperarse una situación similar con el CaO. Las bandas a 3658 y 3645  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión de los grupos OH del  $\text{Ca(OH)}_2$  presentes en la superficie del CaO [1, 19]. Se conoce que la superficie del CaO no puede deshidratarse por completo bajo las condiciones de activación convencionales, por lo que siempre habrá unas pocas capas de hidróxido de calcio amorfo cubriendo al CaO [1, 20] (ver *Anexo*). El hecho de que aparezcan las bandas asociadas a los grupos OH del  $\text{Ca(OH)}_2$  indica que aunque se haya quimisorbido metanol, aún quedan dominios de hidróxido de Ca en las regiones más externas del CaO, muy probablemente bajo la capa superficial más externa. Debido a la inevitable carbonatación de la superficie, también se observan las vibraciones de las especies carbonato unidentadas (hombros a 1490 y 1419  $\text{cm}^{-1}$ ; y banda a 870  $\text{cm}^{-1}$ ). Como se explica en el *Anexo*, la carbonatación tiene lugar a pesar de las precauciones tomadas durante la manipulación [1, 21].

**Tabla 4.1. Asignación y número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las principales bandas DRIFTS mostradas en las Figuras 4.11.- 4.13.**

Compuestos mezclados con CaO	$\nu_{\text{O-H}}$ en Ca-O-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C-H}}$ en C-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos de deformación (C-H), (C-O-H) y tensión (C-C) ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\nu_{\text{C=O}}$ en C=O del éster, $\text{CO}_3^{2-}$ o carboxilato ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C-O}}$ en alcohol o éster ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
Metanol	3658, 3645	2921, 2848, 2796, 2778	1471, 1457	(1490, 1419), 870	(1089, 1063)	[16, 17]
Éster metílico C14	3658, 3645	2960, 2924, 2857		(1560, 1467), (1490, 1419), 870		[22, 23]
Éster metílico C14- Metanol	3658, 3645	2924, 2854, 2804, 2771	1471, 1457	(1569, 1467 <sup>b</sup> ), (1490, 1420), 870	(1085, 1063)	[16, 22]
Éster metílico C14- MG- Metanol	3658, 3645	2960, 2924, 2852, 2820, 2771	997, 804	(1652, 1325), (1568, 1455), (1490, 1416), 870	(1130, 1074)	[16, 22, 24]
Éster metílico C14- DG- Metanol	3658, 3645	2960, 2924, 2852, 2820, 2771	997, 804	(1652, 1325), (1568, 1455), (1490, 1416), 870	(1130, 1074)	[16, 22, 24]
Éster metílico C14- DG	3658, 3645	2960, 2920, 2850		(1568, 1455), (1490, 1416), 870		[22, 23]
Glicerol- Metanol	3658, 3645	2917, 2827, 2777	1457, 993, 804	(1694, 1651, 1612, 1354), (1490, 1416), 865	(1130, 1074)	[16, 22, 24]

a. Ver discusión en el texto

b. Eclipsada por la banda más intensa de metoxi a  $1457 \text{ cm}^{-1}$

El *Esquema 4.1.* recoge la manera en que el metanol se quimisorbe sobre la superficie del óxido de calcio. En este esquema, se considera la presencia de una capa de hidróxido de calcio carbonatado que cubre al óxido de calcio (Ver *Anexo*). Se desconoce cuál es el espesor de la capa de hidróxido de calcio, pero debe ser de al menos algunos nanómetros de profundidad. Durante la quimisorción de metanol también se debe formar agua, pero no se puede saber si esta queda quimisorbida o se libera tal como se propone en el *Esquema 4.1.* Los datos tampoco pueden ofrecer una estimación de la cobertura de la superficie por grupos metoxi. Es probable que algunos grupos OH estuvieran presentes en la superficie. También se supone esta situación para el resto de las especies superficiales descritas en el *Esquema 4.1.*, y este es el motivo por el que, en el esquema, se contempla que haya grupos superficiales OH libres después de la quimisorción de las diferentes moléculas estudiadas. Los resultados IR tampoco pueden confirmar si el O de la superficie metóxido proviene del metanol o del grupo Ca-OH.

En el caso de la mezcla de CaO con el éster metílico C14 (espectro *b* de la *Figura 4.11.*, ver *Tabla 4.1.* para la asignación de las bandas de mayor intensidad), el espectro DRIFT es mucho más simple que el que se obtiene con el éster metílico C14 puro (ver *Anexo*), especialmente en la región inferior a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . El espectro muestra las bandas de vibración O-H de los grupos superficiales Ca-OH en el rango  $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas intensas que aparecen a  $2924$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a las vibraciones de tensión C-H antisimétricas y simétricas de los grupos metileno de las cadenas alquílicas de FAME [22, 23]. La banda débil que aparece a  $2960\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones antisimétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  de la molécula de FAME. La forma y la posición de este conjunto de bandas difieren de las obtenidas con el miristato de metilo depositado sobre KBr (ver *Anexo*), lo que sugiere que las moléculas del éster metílico C14 están en un entorno diferente al que tienen cuando se condensa sobre KBr.

La región  $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  está dominada por cuatro bandas a  $1560$ ,  $1490$  (hombro),  $1467$  y  $1419$  (hombro)  $\text{cm}^{-1}$ . Los hombros a  $1490$  y  $1419\text{ cm}^{-1}$ , junto con la banda a  $870\text{ cm}^{-1}$ , se asignan a las especies de carbonato monodentado sobre la superficie de CaO [25]. Las bandas a  $1560$  y  $1467\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión antisimétricas y

simétricas de grupos carboxilato [22, 26]. La pequeña separación entre las señales (*ca.* 90  $\text{cm}^{-1}$ ) sugiere que provienen de especies carboxilato quimisorbidas como quelatos (no se observan especies unidentadas o bidentadas). Por tanto, se puede concluir que las moléculas de FAME se encuentran quimisorbidas sobre la superficie de CaO hidratada como carboxilatos quelatados.

El *Esquema 4.1.* recoge, de forma gráfica, el modo en que las moléculas de FAME se adsorben sobre la superficie del CaO hidratado. Se deduce que el grupo éster se rompe y la fracción ácida queda quimisorbida. Se concluye también que el metanol no queda quimisorbido sobre la superficie, porque no aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión C-O de la fracción metóxido del éster, la cual debería verse entre 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Las moléculas de metanol que deberían formarse por la interacción se deben haber retirado en el lavado con heptano o evaporado. Se puede concluir entonces que la superficie tiene una mayor afinidad por la formación de especies carboxilato que por las especies metóxido derivadas de la molécula de FAME.

**Esquema 4.1. Esquema simplificado de las reacciones que tienen lugar entre los centros superficiales del CaO activado y las moléculas estudiadas en este capítulo**

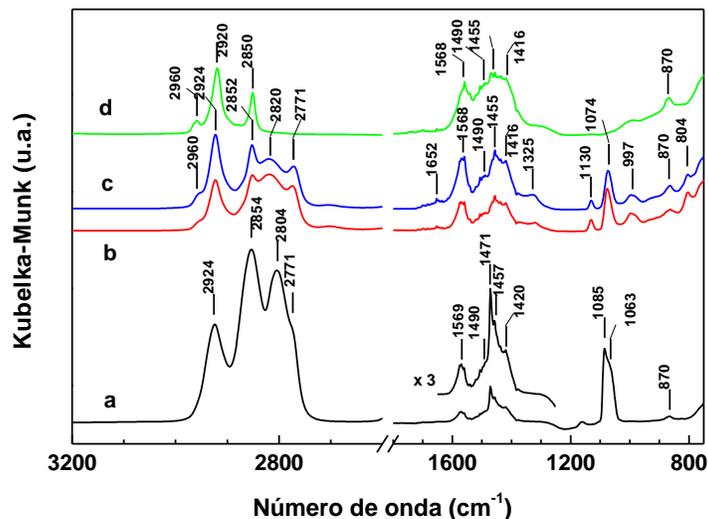
Agente mezcla	Fig.	Reacción superficial	Especies superficiales
Metanol	4.13.a		Metóxido
Éster metílico C14	4.13.b		Carboxilato quelatado
Éster metílico C14 + Metanol	4.14.a		Carboxilato quelatado + Metóxido
Éster metílico C14 + Metanol + (MG o DG)	4.14.b y 4.14.c		Carboxilato quelatado + Gliceróxido
Éster metílico C14 + DG	4.14.d		Carboxilato quelatado
Metanol + Glicerol	4.15.		Gliceróxido

Ca(OH)<sub>2</sub> carbonatado

CaO

Según este modelo, también deberían estar presentes en la región 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  las bandas de deformación C-H de las cadenas ácidas (ver *Anexo*) pero deben estar eclipsadas por las bandas de carboxilatos y carbonatos, de mayor intensidad. Tampoco se aprecian las bandas de progresión de los modos de vibración *twisting*, *wagging* y *rocking* que se observan para el éster metílico C14 puro y los glicéridos condensados sobre KBr (Ver *Anexo*). Al quimisorber las moléculas de FAME no se observan las bandas de progresión debidas a la configuración *zig-zag* de la cadena de metileno, que aparecen cuando se condensan sobre KBr (ver *Anexo*). Esto es debido a que cuando las cadenas ácidas se quimisorben sobre los centros superficiales, no quedan empaquetadas, sino que tienen libertad de movimiento, por lo que no presentan la conformación en *zig-zag* con interacciones laterales que provocan el conjunto de bandas de progresión.

La *Figura 4.12*. muestra los espectros DRIFT obtenidos al mezclar el CaO con otras moléculas de interés, siguiendo un procedimiento similar al empleado para la promoción de la actividad catalítica. Experimentalmente se mezclan 0,1 g de CaO con 1,5 g de miristato de metilo C14 conteniendo 30 mg de MG o DG. Esta pasta se añadió a aproximadamente 5 mL de metanol a 323 K y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min con agitación. Este procedimiento es similar al empleado en el estudio de la promoción de la velocidad por MG y DG, cuyos resultados se mostraron en las *Figuras 4.8*. y *4.9*. También se registró el espectro de la mezcla CaO-miristato de metilo sin adición de MG o DG. Después del tratamiento con metanol el sólido se filtró y se lavó con heptano antes de cargarlo en el portamuestras de la celda DRIFTS. La asignación de las bandas más intensas se recoge en la *Tabla 4.1*.



**Figura 4.12.** Espectros DRIFT del CaO puesto en contacto con (a) miristato de metilo y metanol; (b) miristato de metilo, 1-estearil-rac-glicerol (MG) y metanol; (c) miristato de metilo, 1,2-palmitoil-rac-glicerol (DG) y metanol; y (d) miristato de metilo y 1,2-palmitoil-rac-glicerol (DG).

La Figura 4.12.a. muestra el espectro del CaO cuando se mezcla con miristato de metilo puro y la pasta formada se pone en contacto con 5 mL de metanol a 323 K durante 15 min. El espectro es consistente con la presencia de especies metóxido y carboxilato como resultado de la quimisorción de las cadenas alquílicas del éster y del metanol. Por lo tanto, las bandas a 2924, 2854, 2804 y 2771  $\text{cm}^{-1}$  (modos de tensión C-H), a 1471 y 1457  $\text{cm}^{-1}$  (modo de deformación C-H) y a 1085 y 1063  $\text{cm}^{-1}$  (modos de tensión C-O) podrían asignarse al metanol quimisorbido sobre el CaO. Adicionalmente, la banda a 1569  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a una de las dos bandas propias del miristato quimisorbido sobre el CaO como quelato (vibración de tensión antisimétrica del carboxilato), y la vibración simétrica (supuestamente sobre 1467  $\text{cm}^{-1}$ ) se encuentra eclipsada por otra de mayor intensidad correspondiente a los modos de tensión C-H del metanol a 1471 y 1457  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 4.11.a y b). Los modos de tensión C-H de la cadena de miristato, que aparecerían entre

3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentran eclipsados por otras bandas más intensas correspondientes a las especies metóxido y las bandas de deformación C-H por otras bandas más intensas de carbonato y carboxilato. Las especies metóxido deben provenir del metanol y no del resto metoxi del éster, como se demostró en la *Figura 4.11*. Las bandas a 1490 (hombro), 1420 y 870  $\text{cm}^{-1}$  provienen de la inevitable formación de especies carbonato unidentadas. También se observan las bandas asignadas anteriormente a los grupos hidroxilo de la superficie de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 3658 y 3645  $\text{cm}^{-1}$ . En esta zona no se observan diferencias significativas con respecto a los espectros discutidos en la *Figura 4.11*. El *Esquema 4.1* presenta el modelo con las últimas conclusiones obtenidas, esto es que, en estas condiciones el miristato y las especies metóxido coexisten como moléculas quimisorbidas sobre la superficie del CaO. La quimisorción del miristato dio lugar a la liberación de metanol. Las especies metóxido deben provenir de la quimisorción de metanol, liberando  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los espectros *b* y *c* de la *Figura 4.12* muestran el resultado de mezclar CaO con éster metílico C14 conteniendo 30 mg de MG o DG y ponerlo, a continuación, en contacto con 5 mL de metanol a 323 K durante 15 min. Ambos espectros son similares, por lo que se discutirán a la vez. En estos espectros no se observa la banda amplia e intensa que aparecía en el rango 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión O-H de los grupos alcohol, que se detectaba cuando el MG o DG líquido se depositaba sobre KBr (ver *Anexo*). Esto indica que la fracción de glicerol de las especies quimisorbidas del MG y DG no tiene grupos OH libres. Las bandas de vibración C-H de las cadenas de ácidos grasos son visibles a 2960, 2924 y 2852  $\text{cm}^{-1}$ . También aparecen las bandas a 1568 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  que aparecen en el espectro *a* de la *Figura 4.11* para la quimisorción de las moléculas de FAME. Estas bandas evidencian la presencia de especies de carboxilato quelatado. En este caso, el miristato (del FAME) y el estearato o palmitato (del MG o DG) son las especies que proporcionan estas bandas. Adicionalmente, las bandas a 1490, 1416 y 870  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las especies de carbonato unidentadas derivadas de la inevitable carbonatación de la superficie. También se observan otras dos bandas más de carbonato a 1652 y 1325  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a las especies de carbonato bidentadas [24]. Los espectros muestran otras características importantes a 2820, 2771, 1130, 1074, 997 y 804  $\text{cm}^{-1}$  que

no se observaban en el espectro *a* de la *Figura 4.12.* y deben asignarse a nuevas especies superficiales derivadas de MG o DG. Estas bandas se asignarán más adelante.

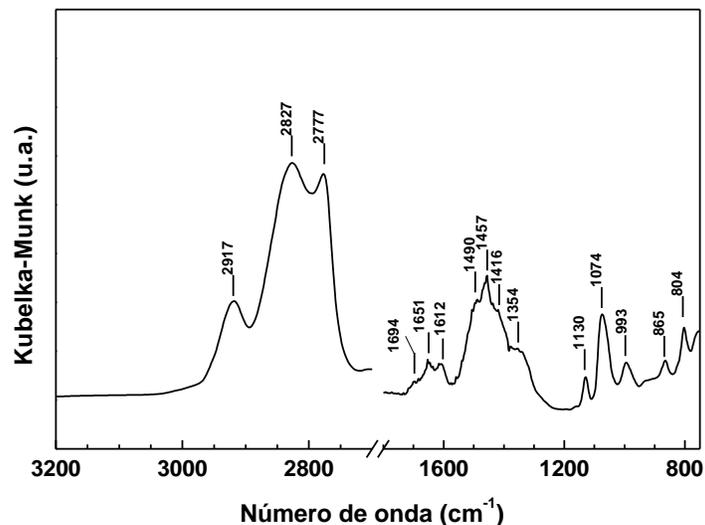
No se observaron bandas de carbonato bidentado al poner en contacto el CaO con FAME y/o metanol. Esto indicaría que ahora tendríamos un estado superficial diferente, derivado de la presencia de nuevas especies creadas por el contacto con MG o DG. Cabe destacar que las bandas a 1085 y 1063  $\text{cm}^{-1}$  observadas en el espectro *a* de la *Figura 4.12.*, asociadas a la vibración C-O de las especies metoxi, no se observan en los espectros *b* y *c* de la *Figura 4.12.*, lo que indicaría la inexistencia de grupos metoxi (o estarían en pequeñas cantidades y sus bandas estarían eclipsadas por la que aparece a 1074  $\text{cm}^{-1}$ ) a pesar de haberlo tenido en contacto con metanol a 323 K durante 15 min.

El espectro *d* de la *Figura 4.12.* muestra el resultado de mezclar CaO con miristato de metilo y DG, sin someterlo al tratamiento con metanol a 323 K. Son claramente visibles las bandas a 2960, 2920, 2850, 1568 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  de las especies carboxilato quimisorbidas sobre CaO, al igual que las bandas de carbonato unidentado (1490, 1416 y 870  $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, en esta ocasión, no aparecen las bandas a 2820, 2771, 1130, 1074, 990 y 804  $\text{cm}^{-1}$  derivadas de las especies desconocidas.

Entonces, podría concluirse que el tratamiento de la mezcla con metanol es el responsable de la obtención de estas especies desconocidas. La comparación de estos resultados con los de actividad catalítica indica que estas bandas provienen de las especies superficiales activas involucradas en la promoción de la actividad.

La *Figura 4.13.* muestra el espectro que se obtiene cuando el CaO se pone en contacto con una mezcla de metanol (1,5 g) y 10 mg de glicerol durante 15 min a 323 K. Este espectro es muy revelador porque al hacer un tratamiento similar en las medidas de actividad catalítica, se apreció una promoción de la velocidad de reacción. Por ello, las características IR podrían estar relacionadas con las especies responsables de esta promoción. En este espectro se asignan las bandas que no pudieron asignarse en los espectros de la *Figura 4.12.* Las bandas a 1694, 1651, 1612 y 1354  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar

a las vibraciones de tensión C=O y a las vibraciones de tensión antisimétricas O-C-O en las especies de carbonato bidentado [24]. Estas especies, que también se detectaron en los espectros *b* y *c* de la *Figura 4.12*. aunque no tan bien resueltas como en este caso; no son relevantes para la promoción. Lo sorprendente es que, en este caso, no se observan las bandas a 1084 y 1063  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a las especies metoxi quimisorbidas que se detectaban en el espectro *a* de la *Figura 4.11.*, a pesar de la gran cantidad de metanol presente en la mezcla de tratamiento. Esto significa que las bandas de IR restantes derivan de la reacción del glicerol con la superficie del CaO formando especies de gliceróxido de calcio. Por ello, las bandas a 2917, 2827 y 2777  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a las vibraciones de tensión C-H de las especies gliceroxi. Además, las bandas a 1130 y 1074  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de tensión C-O en la posición C1 y C2 de las especies gliceroxi, la encontrada a 993  $\text{cm}^{-1}$  a los modos de vibración *rocking* de CH<sub>2</sub> y la de 804  $\text{cm}^{-1}$  a los modos de tensión de los enlaces C-C de las especies gliceroxi [27]. La mayor intensidad de la banda C1-OH podría deberse a la presencia de dos posiciones C1OH en las especies gliceroxi. Merece la pena destacar que no se observan las vibraciones de los grupos O-H libres del glicerol en la región 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  (ver *Anexo*) (esta región no se ha incluido en la *Figura 4.13*. para una mejor resolución de las bandas). Este fenómeno indica que todos los grupos alcoholes del glicerol están involucrados en la quimisorción. La banda a 1457  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al modo de deformación C-H de gliceroxi (podemos descartar que esta banda sea atribuible a la vibración simétrica O-C-O de las especies de carboxilato quelatado porque no se observa su equivalente antisimétrico a 1568  $\text{cm}^{-1}$ ). La banda a 865  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración de tensión C-C del gliceroxi [27], aunque también podría proceder del modo de deformación del carbonato.



**Figura 4.13.** Espectro DRIFT del CaO puesto en contacto con una mezcla de metanol y 10 mg de glicerol.

El *Esquema 4.1.* representa el modo en que el glicerol se quimisorbe sobre la superficie del CaO. El glicerol reacciona con los grupos hidroxilo formando enlaces C-O-Ca (especies gliceroxi) y liberando agua. Puesto que no se observan especies metoxi superficiales, parece que el metanol permanece como un mero espectador. El espectro IR de la *Figura 4.13.* demuestra que las especies superficiales de gliceróxido de Ca son las responsables de la promoción de la velocidad. En este contexto, cabe mencionar que la literatura recoge que el gliceróxido de Ca es más activo que el CaO [10, 11].

Ahora ya se pueden explicar las bandas observadas en la *Figura 4.12.* a 2827, 2777, 1130, 1074, 993 y 804  $\text{cm}^{-1}$ . Estas provienen de las especies gliceróxido superficiales, que resultan de la reacción entre la superficie del CaO y el glicerol derivado de MG y DG (en los espectros *b* y *c* de la *Figura 4.12.* no se observa la banda a 2917  $\text{cm}^{-1}$  porque se encuentra eclipsada por la banda a 2924  $\text{cm}^{-1}$  del carboxilato). El *Esquema 4.1.* representa

lo que ocurre cuando FAME conteniendo una pequeña cantidad de MG o DG se trata con metanol a 323 K: MG o DG reaccionan con el metanol formando glicerol *in situ* que se quimisorbe como especies gliceroxi superficiales, liberando agua. Entonces, las moléculas de éster (FAME, MG o DG) forman las especies de carboxilato quelatado, liberando la fracción metanol del éster. Ni el metanol líquido ni el derivado de los ésteres reacciona con la superficie para formar especies metoxi. Esta situación es diferente a la obtenida cuando el FAME conteniendo MG o DG se mezclaba con el CaO sin un tratamiento previo con metanol. En este caso, no se formaba glicerol *in situ* y sólo se formaba carboxilato quelatado superficial a partir del FAME, liberando metanol. Las especies carboxilato observadas no procederían de MG o DG, ya que esto implicaría que se formara glicerol *in situ* y con ello, las especies gliceróxido.

Resumiendo, los estudios IR de las *Figuras 4.11.-4.13.* demostraron que el efecto promotor observado cuando el CaO se mezcla con biodiésel conteniendo pequeñas cantidades de MG o DG era debido a la formación de glicerol en el tratamiento previo con metanol a 323 K durante 15 min. El glicerol formado *in situ* reacciona con la superficie del CaO y forma especies de gliceróxido de Ca superficiales que son responsables de la promoción de la velocidad de reacción. Los MG y DG no eran los promotores reales; sino que eran los suministradores de glicerol *in situ*, que es el verdadero promotor. Por ello, la actividad del CaO puede promoverse mezclándolo directamente con metanol que contiene una pequeña cantidad de glicerol (sin necesidad de formar una mezcla) antes de proceder con la reacción de obtención de biodiésel, formándose así unas especies de gliceróxido de calcio muy activas.

#### 4.1.2.5. Conclusiones

Se obtiene un importante aumento en la velocidad de reacción cuando se mezcla el óxido de calcio con biodiésel (aproximadamente 15 g de biodiésel por gramo de CaO) y esto se emplea como catalizador. Hemos demostrado que es necesario tratar esta mezcla con metanol durante unos minutos a la temperatura de reacción antes de añadir el aceite para proceder con la reacción de metanólisis.

Las pequeñas concentraciones de MG y DG presentes en el biodiésel serían las responsables de la promoción de la velocidad de reacción. Los estudios IR demostraron que el mecanismo de la promoción es el siguiente: durante el pretratamiento de la mezcla biodiésel-CaO con metanol, se forma glicerol debido a la reacción de metanólisis de MG y DG, produciendo FAME y glicerol. El glicerol que se forma *in situ* reacciona con la superficie formando especies muy activas de gliceróxido de calcio.

Adicionalmente, el procedimiento en dos etapas de mezclar óxido de Ca con biodiésel y pretratarlo con metanol podría reemplazarse por el pretratamiento del óxido de Ca con metanol conteniendo unos pocos miligramos de glicerol por gramo de óxido de Ca antes de reacción (y sin necesidad de formar una mezcla). Los estudios IR demostraron que este pretratamiento, que es más simple que el anterior, también produce unas especies muy activas de gliceróxido de calcio.

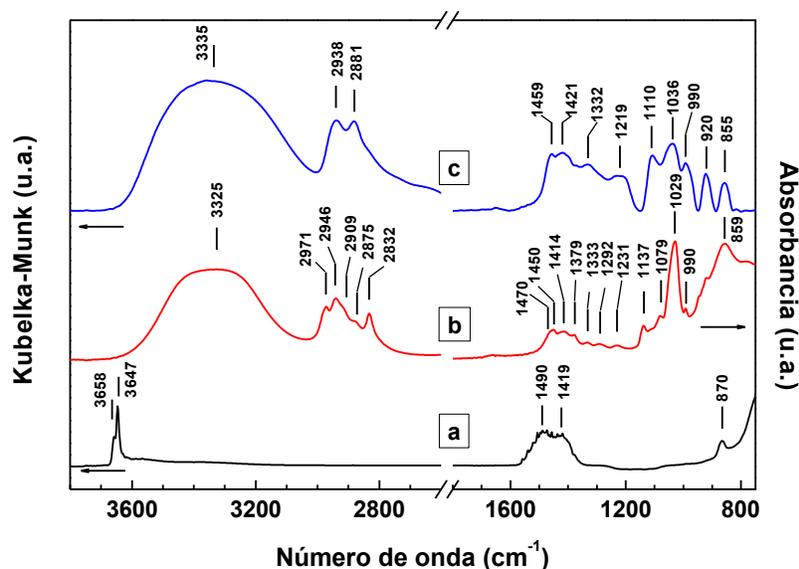
## **ANEXO**

### *Estudios IR de los compuestos puros y del óxido de Ca activado*

Se registraron los espectros DRIFT de los compuestos puros (sin interactuar con el óxido de Ca). Para ello se mezclaron los compuestos con KBr siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto la etapa de lavado con heptano. En el caso del MG o DG, no fue posible la formación de una mezcla porque son sólidos a temperatura ambiente, por lo que se disolvieron en  $\text{CCl}_4$  y esta disolución se mezcló con el KBr. La mezcla así formada se cargó en el portamuestras y el  $\text{CCl}_4$  se evaporó con un flujo de gas inerte. En el caso del metanol, no fue posible hacer la mezcla por su bajo punto de ebullición, por ello se registró el espectro del metanol líquido en una celda de transmisión de IR para líquidos con ventanas de  $\text{CaF}_2$  suministrada por Sigma-Aldrich. Para registrar el espectro del óxido de Ca activado, este se mezcló con heptano y se manipuló según el procedimiento descrito anteriormente.

Las *Figuras 4.14.* y *4.15.* muestran los espectros DRIFT de los compuestos puros adsorbidos sobre KBr inerte. En el caso del metanol, debido a su alta volatilidad, se registró el espectro de transmisión FT-IR del metanol líquido. La *Figura 4.14.* también incluye el espectro DRIFT del óxido de Ca. Este espectro muestra las bandas IR propias del óxido de Ca activado cuando no hay moléculas quimisorbidas sobre la superficie. En este espectro son claramente visibles las bandas IR a 3658, 3647, 1490, 1419 y 870  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos primeras bandas pueden asignarse a las vibraciones de tensión de los grupos OH del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente en la superficie del óxido de Ca [1, 19]. Se sabe que la superficie del óxido de Ca no puede estar totalmente deshidratada, aún sometida a las condiciones de activación convencionales, y siempre quedan unas pocas capas de hidróxido de calcio amorfo cubriendo la superficie del óxido de Ca [1, 20]. Las bandas a 1490 y 1419  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las especies de carbonato monodentado quimisorbido sobre la superficie del óxido de Ca [25, 28] y la banda a 870  $\text{cm}^{-1}$  a los modos de deformación del grupo carbonato [1]. Estas señales provienen de la inevitable carbonatación de la superficie

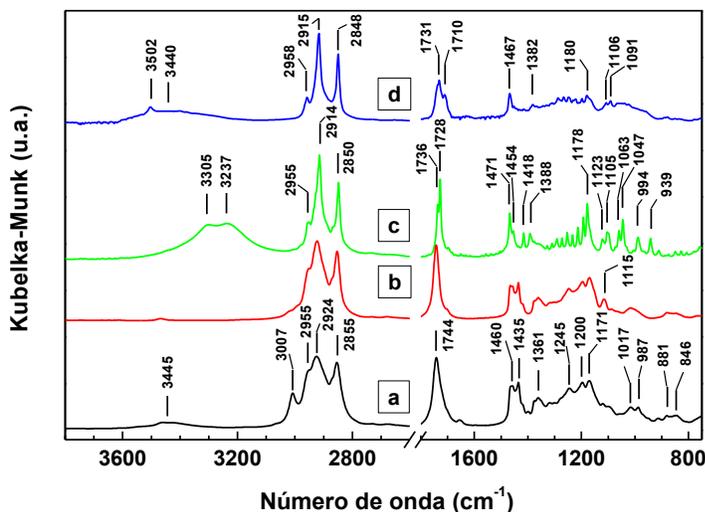
durante la preparación de la muestra para el análisis de los espectros DRIFT (impregnación con heptano). La carbonatación ocurre a pesar de las precauciones tomadas durante la manipulación de la muestra. El óxido de Ca presenta unos centros superficiales muy básicos que rápidamente se carbonatan con el CO<sub>2</sub> presente en el aire ambiental [1, 21]. Esta carbonatación no interfiere en el estudio porque esta afecta sólo de manera parcial a los centros presentes en la superficie del catalizador.



**Figura 4.14.** (a) Espectro DRIFT del óxido de Ca; (b) Espectro de transmisión IR del metanol líquido; (c) Espectro DRIFT del glicerol mezclado con KBr.

En la *Figura 4.14*, se muestra el espectro de transmisión FT-IR del metanol líquido, y la asignación de las bandas se resume en la *Tabla 4.2*. Las características IR más destacables de la molécula de metanol son la banda ancha de la vibración de tensión O-H a 3325 cm<sup>-1</sup>, las vibraciones de tensión C-H a 2946 y 2832 cm<sup>-1</sup>, y la vibración de tensión C-O a 1029 cm<sup>-1</sup> (las bandas a 2971, 2909 y 2875 cm<sup>-1</sup> se asignan a los sobretonos de deformación de los modos C-H y O-H). Se observan otras bandas menores en la región

1500-800  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a los modos de vibración de deformación y sobretonos de C-H y C-OH.



**Figura 4.15.** Espectro DRIFT de KBr mezclado con (a) biodiésel; (b) miristato de metilo; (c) 1-estearil-rac-glicerol (MG); y (d) 1,2-palmitoil-rac-glicerol (DG).

En la *Figura 4.14*, también se recoge el espectro DRIFT del KBr impregnado con glicerol y la asignación de las bandas más intensas se muestra en la *Tabla 4.2*. El espectro es bastante similar al del metanol líquido, pero en este caso, sólo son visibles dos bandas en la región de tensión C-H (2938 y 2881  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, se observan dos vibraciones de tensión C-O provenientes de los grupos alcohol terminal y secundario del glicerol a 1110 y 1036  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En bibliografía, se puede encontrar una discusión más detallada de estas últimas asignaciones para el metanol y el glicerol [16, 27, 29, 30].

**Tabla 4.2. Asignación y número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las principales bandas de transmisión IR del metanol líquido, y bandas DRIFTS del óxido de Ca, glicerol, biodiésel, miristato de metilo, MG (1-stearoyl-rac-glycerol) y DG (1,2-palmitoyl-rac-glycerol) fisisorbidos sobre KBr.**

Compuesto	$\nu_{\text{O-H}}$ en Ca-O-H o R-O-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C-H}}$ en C-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	Deformación (C-H) y (C-OH); y tensión (C-C) ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	$\nu_{\text{C=O}}$ en C=O del éster o $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C-O}}$ en alcohol o éster ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
Óxido de Ca	3658, 3647			(1490, 1419), 870		[1, 24]
Metanol líquido <sup>a</sup>	3325	2946, 2832	(2971, 2909, 2857) <sup>d</sup> , 1470, 1450, 1414, 1379, 1333, 1292, 1231, 1137, 1079, 990, 859		1029	[16, 29]
Glicerol <sup>b</sup>	3335	2938, 2881	1459, 1421, 1332, 1219, 990, 920, 855		1110, 1036	[27, 30]
Biodiésel <sup>b</sup> o éster metílico C14		3007, 2955, 2924, 2855	1460, 1435, 1361, 1245, 1200, (1115) <sup>e</sup> , 1017, 987, 881, 846	1744	1171	[31-34]
MG (1-rac-stearoyl glycerol)	3305, 3237	2955, 2914, 2850	1471, 1454, 1418, 1388, 994, 939	1736, 1728	1178, (1123 y 1105), (1063 y 1047)	[35, 36]
DG (1,2-palmitoyl-rac-glycerol)	3502, 3440	2958, 2915, 2848	1467, 1382	1737, 1710	1180, (1106, 1091)	[35, 36]

a. Espectro de transmisión IR en fase líquida.

b. Espectro DRIFT de la molécula fisisorbida sobre KBr.

c. Ver discusión en el texto.

d. Sobretonos C-H y C-OH en metanol líquido.

e. Muy intenso en el éster metílico C14.

En la *Figura 4.15*. se muestra el espectro DRIFT del biodiésel (usado para la mezcla y la protección) quimisorbido sobre KBr. El espectro es bastante similar al mostrado en bibliografía para los FAMEs puros [31], pero las bandas mostradas en la *Figura 4.15*. son más anchas, ya que corresponden a una mezcla de FAMEs. La asignación de las bandas más intensas de la *Figura 4.15*. se recoge en la *Tabla 4.2*. Las bandas DRIFT que aportan más información acerca de los FAME son las siguientes [31, 32]: las bandas de las vibraciones de tensión C-H a 3007, 2955, 2924 y 2855  $\text{cm}^{-1}$  (la que aparece a 3007  $\text{cm}^{-1}$  revela la presencia de enlaces C=C en las cadenas de ácido graso), la banda de vibración de tensión C=O a 1744  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de tensión C-O a 1171  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de IR ancha y débil detectada a 3445  $\text{cm}^{-1}$  es consistente con la presencia de pequeñas cantidades de MG y DG, que presentan una amplia vibración de tensión O-H en esta región, como se discutirá más adelante. Otras bandas que se presentan en la tabla y otras que no se han tabulado por su baja intensidad podrían asignarse a los modos de deformación de  $-\text{CH}_2-$  y a unidades  $-\text{CH}_3$  terminales de la cadena grasa. Así, la banda a 1460  $\text{cm}^{-1}$  se asignó al modo de deformación en tijera (*scissoring*) de las unidades de metileno y las presentes a 1435 y 1361  $\text{cm}^{-1}$  a los modos de deformación *scissoring* simétrico y antisimétrico de las unidades de metilo terminal. El resto de las bandas no tabuladas, entre 1350-800  $\text{cm}^{-1}$ , se asignaron al conjunto de bandas de progresión de los modos de *twisting*, *wagging* y *rocking* de las unidades  $-\text{CH}_2-$  [33, 34]. En bibliografía se ha recogido que estas bandas están presentes en las moléculas de FAME y en los glicéridos, ya sea en estado sólido o líquido. Estas bandas son consecuencia de la configuración en *zig-zag* de las unidades de metileno de la cadena (todos con configuración *trans*) como resultado del empaquetamiento compacto de la cadena grasa en los estados sólido y líquido. En este caso, se impregnó el KBr con FAME, y al no haber interacción con el KBr inerte, las moléculas quedaron condensadas sobre la superficie del soporte. La conformación en *zig-zag* observada confirmó que las moléculas de FAME estaban en estado condensado sobre el KBr.

El espectro DRIFT del éster metílico puro C14 mostrado en el trazo *b* de la *Figura 4.15*. es bastante similar al del biodiésel (espectro *a* de la *Figura 4.15*.). Las bandas

características de las vibraciones de tensión C-H (2955, 2924, 2855  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O (1744  $\text{cm}^{-1}$ ) y C-O (1171  $\text{cm}^{-1}$ ) se encuentran a los mismos números de ondas que las bandas del espectro de la mezcla de FAME. Las principales diferencias son la ausencia de bandas a 3445  $\text{cm}^{-1}$  (ya que este es un éster puro con una concentración mucho menor de MG y DG) y a 3007  $\text{cm}^{-1}$  (ya que el miristato de metilo es un éster saturado). Las bandas a 1460, 1435 y 1361  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los mismos modos de deformación encontrados en el espectro *a* de la *Figura 4.15*. También se observan las bandas de progresión de los modos de *wagging*, *twisting* y *rocking* en la región situada entre 1300-800  $\text{cm}^{-1}$ . La banda que aparece a 1115  $\text{cm}^{-1}$  (en la región 1050-1150  $\text{cm}^{-1}$ , donde se sitúan las vibraciones de tensión C-C) muestra que esta región está mejor resuelta que en el espectro *a* de la *Figura 4.15*, correspondiente a una mezcla de FAMEs. Esta banda no debería confundirse con la que procede de las vibraciones de tensión C-O de los grupos alcoholes secundarios presentes en MG y DG, que será discutida a continuación.

El espectro del 1-estearil-rac-glicerol puro (MG) en KBr se muestra en el trazo *c* de la *Figura 4.15*. Este monoglicérido era sólido a temperatura ambiente, por lo que al evaporar el disolvente, este se depositó sobre el KBr como un sólido. Este espectro coincide con el que se muestra en bibliografía para otro MG:  $\beta$ -monostearin [35]. La asignación de las bandas más intensas se recoge en la *Tabla 4.2*. (para simplificar, no se han tabulado las bandas de progresión bien definidas de los modos de vibración de *twisting*, *wagging* y *rocking* de las unidades  $-\text{CH}_2-$  de la cadena esteárica, observadas entre 1350-800  $\text{cm}^{-1}$ ). Las siguientes características resultaron de interés para la discusión del espectro del MG quimisorbido sobre el óxido de Ca. La primera característica destacable corresponde a las vibraciones de tensión O-H de los grupos alcohol en los carbonos 2 y 3 de la molécula de MG localizadas a 3305 y 3237  $\text{cm}^{-1}$ ; la posición y la anchura de las bandas podrían explicarse por la presencia de puentes de H intramoleculares entre grupos OH y el grupo carbonilo de la fracción éster [36]. La segunda característica interesante es la vibración de tensión C=O del grupo éster: se observan dos bandas a 1736 y 1728  $\text{cm}^{-1}$ , debido a los puentes de H intramoleculares con los dos grupos OH de la molécula de MG [36]. Las bandas a 1471, 1454, 1418 y 1388  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a los modos de deformación

*scissoring* de las unidades de metileno y a los modos de deformación *scissoring* simétrico y antisimétrico de las unidades metilo terminales, respectivamente. Finalmente, las últimas características destacables son el conjunto de vibraciones de tensión del enlace C-O (i) a  $1178\text{ cm}^{-1}$  del grupo éster, (ii) [16] a  $1123$  y  $1105\text{ cm}^{-1}$  del alcohol secundario y (iii) a  $1063$  y  $1047\text{ cm}^{-1}$  del alcohol primario (los dobletes observados en las vibraciones de los dos alcoholes son muy probablemente debidos a la presencia de dos estereoisómeros en la mezcla racémica). El doblete  $1123$ - $1105\text{ cm}^{-1}$  es aún más complicado, por la posible contribución, en esta región, de la vibración de tensión C-C.

El espectro IR del 1,2-palmitoil-rac-glicerol (DG) sobre KBr se muestra en el trazo *d* de la *Figura 4.15*. Como en el caso del MG, este es sólido a temperatura ambiente, por ello cuando se evapora el disolvente se deposita sobre el KBr como un sólido. Se han tabulado las bandas más intensas y sus asignaciones se han llevado a cabo siguiendo las mismas consideraciones que con el MG. Las bandas a  $3502$  y  $3440\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones de tensión O-H del grupo hidroxilo del DG en la posición del C3. Aparentemente, alguno de los grupos OH estaría formando puentes de H intramoleculares con otros grupos OH de otras moléculas de DG, lo cual explicaría la banda ancha centrada a  $3440\text{ cm}^{-1}$ . A  $2958$ ,  $2915$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión C-H. Las dos bandas observadas a  $1731$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones de tensión C=O de los dos grupos éster. Adicionalmente, las bandas a  $1467$  y  $1382\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de *scissoring* de las unidades metileno y a los modos *scissoring* antisimétrico de las unidades de metilo terminales, respectivamente (la simétrica, a  $1415\text{ cm}^{-1}$ , no se tabuló por ser muy débil). Las bandas no tabuladas en la región  $1350$ - $800\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las bandas de progresión de los modos *twisting*, *wagging* y *rocking* de las unidades  $-\text{CH}_2-$  de la cadena palmítica. De más interés son las bandas de tensión C-O del grupo éster (a  $1162\text{ cm}^{-1}$ ) y del grupo C-OH (doblete a  $1106$ - $1091\text{ cm}^{-1}$ ).

## ***4.2. Calidad del biodiésel obtenido empleando CaO como catalizador: estudio de la etapa de lavado para la eliminación del Ca presente en el biodiésel***

### ***4.2.1. Antecedentes***

Actualmente, el biodiésel se obtiene industrialmente, en mayor medida, por la transesterificación de aceites vegetales con metanol usando un proceso catalítico homogéneo [37-39]. Este proceso necesita diferentes etapas para purificar el biodiésel y la glicerina obtenidos, y esto genera efluentes acuosos que deben tratarse posteriormente [40]. Con objeto de minimizar los problemas de este proceso, se ha propuesto como alternativa el empleo de procesos catalíticos heterogéneos. Al emplear catalizadores sólidos se consigue simplificar y abaratar los procesos de separación. Además, se reduce el volumen de efluentes acuosos y se puede obtener un glicerol de mayor calidad. Otra ventaja es que el catalizador puede reutilizarse, por lo que no tiene que ser alimentado continuamente. Sin embargo, el principal problema de emplear catalizadores sólidos es la menor velocidad de reacción cuando esta se compara con la obtenida con catalizadores en fase homogénea. Este problema puede solventarse mediante el empleo de mayores temperaturas, presiones y relaciones metanol:aceite.

Muchos grupos de investigación han desarrollado catalizadores sólidos para la producción de biodiésel, pero muy pocos han estudiado la calidad del biodiésel que obtienen [41]. Hay pocos estudios sobre el efecto de la etapa de lavado en la calidad del biodiésel, y la mayoría de ellos se refieren a procesos catalíticos homogéneos [42].

De los diferentes sistemas catalíticos basados en sólidos, el CaO es uno de los más activos [1, 2, 6, 43-45]. Aunque se puede utilizar en varios ciclos catalíticos, el  $\text{Ca}^{2+}$  se lixivia en la fase alcohólica, lo cual reduce el número de reutilizaciones. M. L. Granados *et al.* [11] estimaron que la solubilidad del CaO en mezclas biodiésel-glicerol-metanol a 333 K es de 0,6 mg de CaO equivalente·mL<sup>-1</sup> de fase alcohólica, lo que significa una concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la mezcla alcohólica final de 0,42 mg de  $\text{Ca}^{2+}$ ·mL<sup>-1</sup>. Esta

concentración de metal en la mezcla alcohólica es aún mucho menor que la encontrada cuando la reacción se lleva a cabo con catalizadores homogéneos básicos, que se disuelven totalmente en la fase alcohólica. Esto tiene implicaciones positivas en el proceso de purificación del glicerol obtenido en la reacción de transesterificación catalizada por CaO.

Otros autores han detectado además la lixiviación de  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase biodiésel. Kouzu *et al.* emplearon CaO (1% en peso respecto al aceite) en la transesterificación de aceite de soja con metanol y obtuvieron un biodiésel con un contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  de 139 ppm y una fase alcohólica con 4602 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  (3,64 mg de  $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), lo que indica la lixiviación de un 10,5% en peso del catalizador [10]. La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase biodiésel es mayor que el valor fijado por la mayoría de las especificaciones para biodiésel como son la Norma Europea EN 14214, la Norma Australiana de Biodiésel o la Norma de Biodiésel Sudafricana. Este valor es de 5 ppm [46]. El biodiésel obtenido mediante un proceso catalítico homogéneo se purifica fácilmente mediante un lavado con agua o con disoluciones acuosas ácidas, obteniéndose una concentración de  $\text{Na}^+$  ó  $\text{K}$  inferior a 5 ppm, que es el valor fijado por las distintas normas [46, 47]. Sin embargo, estos procedimientos de lavado no son adecuados para purificar el biodiésel obtenido con CaO. El objetivo de este capítulo ha sido el estudio del estado en que se encuentra el  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase éster y encontrar un proceso de lavado que consiga retirarlo del biodiésel.

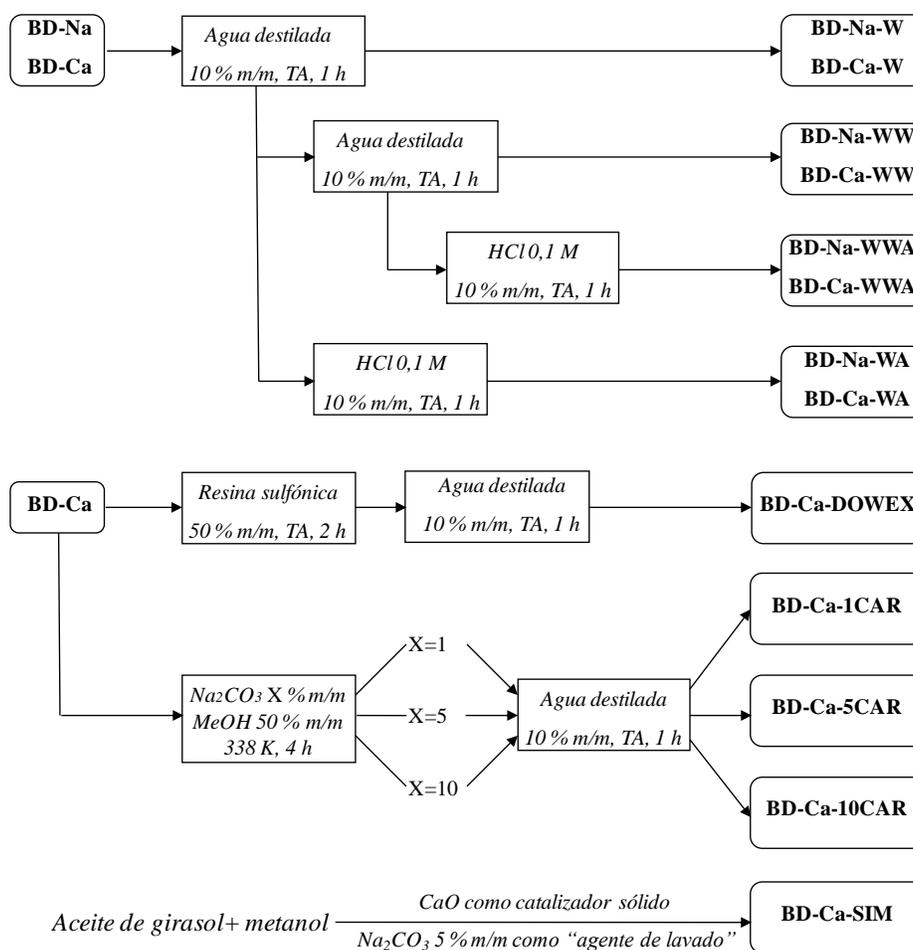
### ***4.2.2. Procedimiento experimental***

#### *4.2.2.1. Preparación de los distintos tipos de biodiésel*

Se prepararon dos tipos de biodiésel a partir de aceite de girasol (grado alimenticio). Uno de ellos se obtuvo mediante un proceso catalítico homogéneo (NaOH como catalizador) y el otro usando CaO como catalizador (proceso catalítico heterogéneo). El biodiésel obtenido mediante catálisis homogénea convencional se preparó empleando un 0,2 % m/m de NaOH (referido a la masa de aceite) (Sigma-Aldrich, Reag. Grade,  $\geq 98$  %), con una relación molar metanol:aceite de 14, a 333 K, 1000 rpm y un tiempo de reacción

de 2 h. En primer lugar, el catalizador se disolvió en 130 mL de metanol (Scharlau, Reag. Ph. Eur. >99,8 % GC, H<sub>2</sub>O<0,005 %) y la mezcla se introdujo en el reactor de acero de 500 mL descrito en el apartado 3.2.1.3.. Esta mezcla se calentó a 333 K y se adicionaron al reactor 200 g de aceite de girasol, previamente calentado a 333 K, para iniciar la reacción. El biodiésel así obtenido se identifica como BD-Na.

**Esquema 4.2. Diferentes procedimientos de lavado estudiados e identificación de las muestras**



El biodiésel obtenido con CaO (identificado como BD-Ca) se preparó empleando un 0,2 % m/m de CaO (referido a la masa de aceite), una relación molar metanol:aceite de 14, a 333 K, 1000 rpm y un tiempo de reacción de 5 h para conseguir un rendimiento a FAME similar al valor obtenido mediante el proceso homogéneo. El catalizador CaO se obtuvo a partir del tratamiento térmico del precursor  $\text{CaCO}_3$  (Sigma-Aldrich, >99,95 %) en aire seco ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a 1073 K (rampa de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 2 h en un reactor en U. En estos experimentos, se ha empleado el procedimiento para la promoción de la actividad del CaO mostrado en el *capítulo 4.1*. [48]. Para ello, el CaO activado (~400 mg) se transfirió a un vial que contenía 6 g de metanol con 160 mg de glicerol y la mezcla formada se sometió a ultrasonidos durante 15 min. Esta pasta se añadió al reactor de acero de 500 mL descrito en el *apartado 3.2.1.3*. Se añadieron 123 mL de metanol y se calentó a 333 K. El CaO se pretrató con este metanol durante 15 min con agitación. El vial donde se forma la mezcla y el reactor donde se llevó a cabo la reacción habían sido previamente evacuados con  $\text{N}_2$  para retirar el aire. Finalmente, se añadieron al reactor 200 g de aceite de girasol a 333 K (relación molar metanol:aceite ~14). Después de 5 horas, la mezcla de reacción se enfrió y filtró para separar el catalizador.

### *4.2.2.2. Lavado de biodiésel con agua y con disolución acuosa de HCl*

Ambos tipos de biodiésel (BD-Na y BD-Ca) se lavaron mediante distintos procedimientos (*Esquema 4.2*). El primer procedimiento fue un lavado con 10 % m/m de agua destilada (referido a la masa de biodiésel) a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h; las muestras de biodiésel así obtenidas se identifican como BD-Na-W y BD-Ca-W donde W se refiere a la etapa de lavado con agua (W= “water”). En un segundo procedimiento estas últimas muestras de biodiésel lavadas ya una vez con agua, decantadas y separadas se lavaron nuevamente con un 10 % m/m de agua destilada a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h (BD-Na-WW y BD-Ca-WW). En un tercer procedimiento estas últimas muestras lavadas ya dos veces con agua, decantadas y separadas se lavaron nuevamente con un 10 % m/m de una disolución acuosa de HCl 0,1 M a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h (BD-Na-WWA y BD-Ca-WWA, donde A se refiere a la

etapa de lavado con la disolución ácida). En un último procedimiento el biodiésel lavado ya una vez con agua, decantado y separado se sometió a un lavado con un 10 % m/m de una disolución acuosa de HCl 0,1 M (referido a la masa de biodiésel) a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h (BD-Na-WA y BD-Ca-WA). En todos los casos mencionados, después de la etapa de lavado, el biodiésel se decantó, se separó y se desgasificó a presión reducida (a *ca.* 100 mbar) a 343 K durante una hora con objeto de eliminar el agua.

#### 4.2.2.3. Retirada de $Ca^{2+}$ en el biodiésel empleando una resina sulfónica

Se ha estudiado un quinto procedimiento de lavado empleando una resina funcionalizada con grupos sulfónicos (DOWEX DR 2030; 4,7 meq  $H^+$ /g). Para ello se tomó una muestra de biodiésel BD-Ca y se mantuvo con agitación con la resina ácida (50 % m/m de resina referido a la masa de biodiésel, lo que supone 30 veces más del peso requerido estequiométricamente) durante 2 horas. A continuación, la mezcla se filtró y el biodiésel se lavó con un 10 % m/m de agua destilada a 500 rpm durante una hora a temperatura ambiente. Se decantaron ambas fases (éster y acuosa) y después de la separación, la fase éster fue desgasificada según el procedimiento descrito anteriormente. Este biodiésel se identifica como BD-Ca-DOWEX (*Esquema 4.2.*).

#### 4.2.2.4. Lavado del biodiésel empleando $Na_2CO_3$ suspendido en metanol

El biodiésel BD-Ca también se lavó con metanol (relación másica biodiésel:metanol= 2) conteniendo  $Na_2CO_3$  anhidro (1 % m/m referido a la masa de biodiésel) a 338 K durante 4 horas con agitación (1000 rpm). Después del lavado, la mezcla se filtró, se decantó y la fase éster se lavó con un 10 % m/m de agua destilada (referido a la masa de biodiésel) a 500 rpm durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, se decantaron ambas fases (éster y acuosa) y después de la separación, la fase éster se desgasificó según el procedimiento descrito anteriormente. El biodiésel así

## Obtención de biodiésel con CaO

---

lavado se identifica como BD-Ca-1CAR donde CAR indica que se ha empleado carbonato sódico como agente de lavado y 1 indica el % m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usado.

Este mismo procedimiento se repitió con otras alícuotas de biodiésel BD-Ca usando 5 y 10 % m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  referido al biodiésel. Estas muestras se identifican como BD-Ca-5CAR y BD-Ca-10CAR respectivamente (*Esquema 4.2.*).

### *4.2.2.5. Proceso simultáneo de reacción y lavado usando CaO y $\text{Na}_2\text{CO}_3$ en el medio de reacción*

Al descubrir que el carbonato sódico anhidro era un buen producto para eliminar el  $\text{Ca}^{2+}$  en el biodiésel, se consideró interesante hacer una síntesis de biodiésel con CaO como catalizador empleando a su vez  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como “agente de lavado”. Una vez que se activó el CaO (100 mg), se añadió a un vial que contenía 1,5 g de metanol con 40 mg de glicerol y la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 15 min. Esta mezcla se añadió al reactor encamisado de tres bocas descrito en el *apartado 3.2.1.2.* que contenía metanol (53 g) a 333 K y se pretrató con este metanol durante 15 min con agitación (esta síntesis de biodiésel no se llevó a cabo en el reactor de acero de 500 mL porque no se necesitaba un gran volumen de biodiésel para el estudio propuesto). El vial donde se formó la mezcla había sido previamente evacuado con  $\text{N}_2$  para retirar el aire. Después de 15 min, se añadieron 2,5 g de carbonato sódico anhidro (5 % m/m referido a la masa de aceite) al metanol y se mantuvo durante 5 min con agitación. Finalmente, se añadieron al reactor 50 g de aceite de girasol a 333 K (relación molar metanol:aceite *ca.* 30). Después de 5 horas, la mezcla de reacción se enfrió y filtró para separar el catalizador derivado del CaO y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Entonces, las dos fases, éster y alcohólica, se decantaron y separaron. La fase biodiésel se lavó con 10 % m/m de agua destilada (referido al biodiésel) a 500 rpm durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, se decantaron y separaron nuevamente ambas fases (éster y acuosa), y la fase biodiésel se evacuó según el procedimiento descrito anteriormente. Este biodiésel se ha identificado como BD-Ca-SIM, donde SIM indica que la reacción y la primera etapa de lavado se han llevado a cabo de manera simultánea.

#### 4.2.2.6. *Parámetros de calidad del biodiésel*

Se han medido diferentes parámetros de calidad de las muestras de biodiésel BD-Ca-W y BD-Na-W: contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Esters, FAME), punto de inflamación, densidad a 15 °C, viscosidad a 40 °C, concentración de agua e índice de acidez. Estos valores se compararon con los requeridos por las especificaciones de la Norma Europea (EN 14214). Se ha descubierto que el CaO se lixivia en la fase éster y en la fase alcohólica. En el biodiésel, este  $\text{Ca}^{2+}$  podría encontrarse en forma de jabones cálcicos, cuyo contenido podría influir en algunos de estos parámetros, de ahí que se hayan seleccionado como parámetros objeto de estudio.

El contenido en FAME se determinó según el procedimiento europeo EN 14103. Se analizó por cromatografía de gases usando un cromatógrafo Varian CP-3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un inyector split automatizado. Se empleó una columna CP WAX 52CB” 30m x 0.25 mm x 0.05  $\mu\text{m}$ .

El punto de inflamación se determinó según el método EN ISO 3679 empleando una unidad de vaso cerrado APM-7 Pensky-Martens con una unidad de control de punto de inflamación Tanaka FC-7.

La densidad a 15 °C y la viscosidad a 40 °C se determinaron según los procedimientos descritos en los métodos ASTM D4052 y D445 respectivamente. La densidad se midió con un densímetro DMA 4500 Anton Paar, y la viscosidad empleando un viscosímetro de vidrio sumergido en un baño Koehler termostatzado a 40 °C.

El contenido en agua se determinó por el método de valoración coulombimétrica Karl Fischer (EN ISO 12937). Para el análisis se emplearon los equipos 795 KFT Titrico, 703 TiStand y KF Thermoprep 832.

El índice de acidez se midió según el procedimiento indicado en el método de análisis EN 14104. Para el análisis se empleó un equipo 751 GPD Titrino Metrohm.

El contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  se determinó por espectrometría de absorción y emisión atómica respectivamente, en un espectrómetro Spectr AA50 Varian empleando acetileno como gas combustible y aire como gas portador. Para medir el  $\text{Ca}^{2+}$  se empleó una lámpara de cátodo hueco de Calcio (Photron) como fuente de radiación, operando a 8 mA. La longitud de onda seleccionada fue de 422,7 nm y una apertura de la rendija de 0,5 nm. Para medir  $\text{Na}^+$ , se seleccionó una longitud de onda de 589 nm y una apertura de la rendija de 0,1 nm. El procedimiento elegido [54] no es el descrito por la Norma Europea EN 14538, pero es un método fiable para el análisis de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ .

Para medir los contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en la fase biodiésel, se emplearon disoluciones patrones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en aceite (980-1020  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Merck) disueltos en queroseno (Alfa Aesar). Antes del análisis, las muestras de biodiésel se diluyeron en queroseno (relación másica 1:10). Para medir las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  en la fase alcohólica, se prepararon disoluciones patrón de  $\text{Ca}^{2+}$  (a partir de  $\text{CaCO}_3$  disuelto en la mínima cantidad de una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$ , con una relación volumétrica de  $\text{HNO}_3$  en agua 1:4) y  $\text{Na}^+$  (a partir de  $\text{NaCl}$ ) en agua (1000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) y estas se emplearon para preparar los distintos patrones por disolución de las mismas en metanol (Merck). Antes del análisis, las muestras de fase alcohólica se diluyeron en metanol (relación másica 1:10).

#### *4.2.2.7. Estudios mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*

La naturaleza del precipitado blanco que aparece frecuentemente cuando el biodiésel BD-Ca se almacena durante varias semanas se estudió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El espectro se registró en un espectrómetro Nicolet 5700 equipado con una fuente Globar y un criodetector tipo Hg-Te-Cd, trabajando en el rango de número de ondas 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro que se muestra es la acumulación de 256 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  representado en modo absorbancia. Experimentalmente, la muestra se mezcló con KBr seco (10 % m/m) y se prensó para

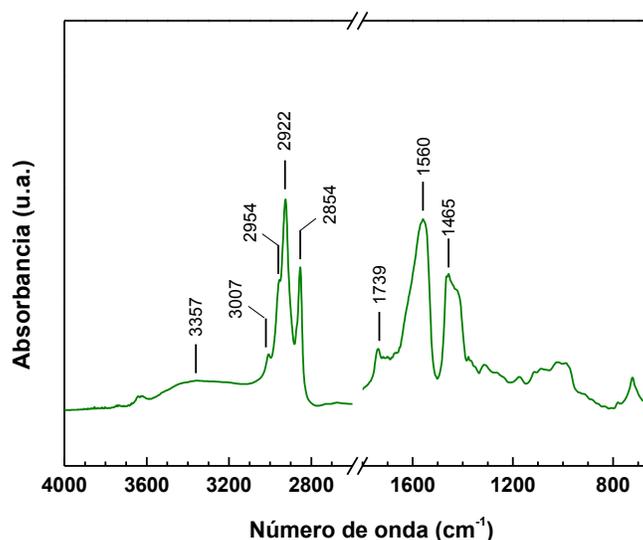
obtener un disco cuyo espectro se registraría a temperatura ambiente, en una celda de infrarrojos equipada con llaves de paso no engrasadas y ventanas de KBr.

#### ***4.2.3. Naturaleza y origen del $\text{Ca}^{2+}$ presente en el biodiésel preparado con CaO como catalizador***

En primer lugar, se determinó el contenido en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en BD-Na y BD-Ca y también en sus fases alcohólicas. BD-Na tenía 24 ppm de  $\text{Na}^+$  en la fase éster y 1385 ppm de  $\text{Na}^+$  en la fase alcohólica. BD-Ca tenía 748 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase éster y 534 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase alcohólica. El contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase alcohólica es cercano al valor determinado por Granados *et al.* empleando un procedimiento experimental distinto [11]. Cabe destacar la baja concentración de metal en la fase alcohólica derivada de la síntesis del biodiésel BD-Ca, 534 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  vs. 1385 ppm de  $\text{Na}^+$  encontrado en BD-Na. Por el contrario la concentración de metal encontrada en el biodiésel BD-Ca es mucho mayor que la encontrada en el biodiésel BD-Na (748 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  frente a sólo 24 ppm de  $\text{Na}^+$ , respectivamente). Estos valores muestran que el problema de la utilización de CaO como catalizador no es la concentración de metal en la fase alcohólica sino la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  en el biodiésel que debe ser retirado mediante un procedimiento eficaz.

Hay una característica destacable relacionada con el empleo de CaO como catalizador. Hemos observado que cuando se almacena el biodiésel BD-Ca durante varias semanas, aparece frecuentemente un precipitado blanco. Este precipitado blanco se recogió por filtración y se registró su espectro FTIR (*Figura 4.16.*). Este sólido contiene  $\text{Ca}^{2+}$  porque cuando se separa del biodiésel por filtración, el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  en el biodiésel se reduce considerablemente a 304 ppm (la filtración no consigue la retirada total). Las bandas de IR más intensas se encuentran a 3007, 2954, 2922, 2854, 1560 y 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 1560 y 1465  $\text{cm}^{-1}$  tienen la misma forma asimétrica con hombros a números de ondas relativamente grandes y más pequeños, respectivamente, y están en la misma posición en la que se encuentran las vibraciones simétricas y asimétricas del dioleato de calcio [49]. Esto indica que el precipitado blanco podría tratarse de jabones cálcicos. Las

bandas a 3007, 2954, 2922, 2854  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a las vibraciones de tensión C-H de las cadenas alquílicas de los jabones cálcicos. Las bandas más débiles entre 1400-650  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a los modos de vibración de deformación C-H en la cadena grasa de los jabones [48]. No se puede descartar la presencia de biodiésel impregnando al jabón cálcico: se observan bandas a *ca.* 3400 y 1738  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros IR del biodiésel derivado de aceite de girasol [48]. Por ello, puede concluirse que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  están en el biodiésel como jabones cálcicos disueltos en el biodiésel que pueden precipitar después de un tiempo de envejecimiento.

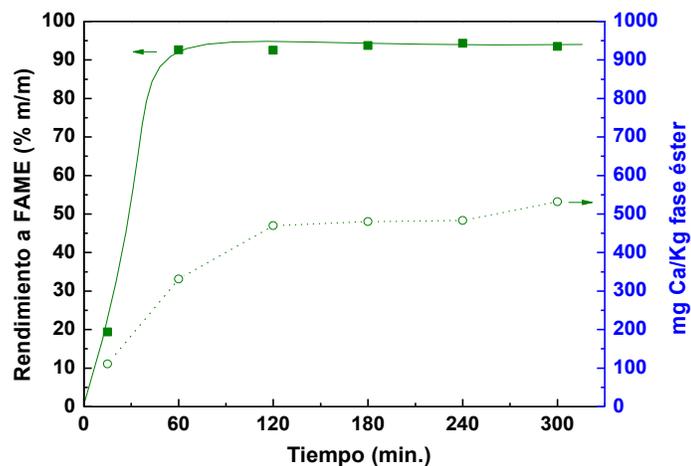


**Figura 4.16.** Espectro infrarrojo del precipitado blanco obtenido por filtración del BD-Ca envejecido.

Los jabones cálcicos no pueden provenir de la neutralización de los ácidos grasos libres (AGL) presentes en el aceite de girasol. El aceite empleado es de grado alimenticio con un contenido en ácidos grasos libres *ca.* 0,1  $\text{mg KOH} \cdot \text{g aceite}^{-1}$ . Este valor produciría un contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  bastante menor (sólo *ca.* 36 ppm). Los jabones cálcicos deben

producirse por la saponificación de las moléculas de glicéridos o FAME que ocurriría de manera simultánea durante la transesterificación de triglicéridos catalizada por el propio CaO [37, 50].

La *Figura 4.17*. muestra la cinética de la formación de FAME y la de formación de jabones cálcicos cuando se emplea CaO como catalizador (0,2 % m/m, referido a la masa de aceite), relación molar metanol:aceite de 14, 333 K y 1000 rpm. La formación de jabones cálcicos se deduce del análisis del contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  en las alícuotas tomadas para determinar el contenido en FAME. La velocidad de formación de FAME es mucho más rápida que la de formación de jabones cálcicos. El contenido en FAME rápidamente alcanza la máxima concentración (cercana al 95 % m/m) y después el contenido aumenta ligeramente. Por el contrario el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta suavemente y alcanza un valor cercano a 500 ppm a los 300 min, un valor del mismo orden que el encontrado con el biodiésel BD-Ca, y esto representa *ca.* 1 % m/m del biodiésel final. Se concluye entonces que debe haber un compromiso entre el contenido en FAME y el contenido en jabones cálcicos: mayores tiempos de reacción no provocan un aumento significativo en el rendimiento a FAME pero sí un aumento en la concentración de jabones cálcicos. Se observa que el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  a las 5 h de reacción en este biodiésel es muy parecido al obtenido en el otro experimento. Para facilitar la toma de muestras en el seguimiento de la cinética de la reacción, se ha empleado el reactor de vidrio de 100 mL descrito en el *apartado 3.2.1.2*.



*Figura 4.17. Cinética de la formación de FAME y de la formación de jabones cálcicos empleando CaO como catalizador. Condiciones de reacción: 0,2 % m/m de CaO, relación molar metanol: aceite 14, 333 K, 1000 rpm.*

#### **4.2.4. Lavado de biodiésel con agua y disolución acuosa de HCl**

Se llevó a cabo una sencilla etapa de lavado con agua destilada (BD-Na-W y BD-Ca-W) y se analizaron los parámetros de calidad seleccionados (*Tabla 4.3.*).

**Tabla 4.3. Valores de los parámetros de calidad seleccionados de la regulación EN 14214 para las muestras BD-Na-W y BD-Ca-W.**

Parámetro	BD-Na-W	BD-Ca-W	Límites EN 14214
Punto de inflamación [°C]	166	174	Mín. 120
Densidad (20°C) [Kg/m <sup>3</sup> ]	883	883	860-900
Viscosidad (40°C) [cSt]	4,74	4,41	3,50-5,00
Contenido en agua [ppm]	450	200	Máx. 500
Índice de acidez [mg KOH/g]	0,07	0,06	Máx. 0,50
Contenido en FAME [%]	99,2	98,0	Mín. 96,5
Ca <sup>2+</sup> en fase éster [ppm]	--*	362	Máx. 5
Na <sup>+</sup> en fase éster [ppm]	<1	--*	Máx. 5

\* no determinado

BD-Na-W cumple todas las especificaciones de la Norma Europea EN 14214 estudiadas después de una etapa de lavado simple con agua. Estos resultados son los esperados debido a la alta calidad del aceite empleado (grado alimenticio) y las buenas propiedades catalíticas del catalizador NaOH. Un simple lavado con agua resultó ser suficiente para cumplir los parámetros estudiados. BD-Ca-W no cumple con todas las especificaciones de EN 14214. El alto contenido en Ca<sup>2+</sup> es el parámetro problemático. Este problema no está relacionado con la calidad del aceite sino con el empleo de CaO como catalizador. El resto de parámetros investigados están más relacionados con la calidad del aceite o pueden ser fácilmente resueltos con un simple lavado con agua. Por ello, para el resto de los análisis nos centramos en los contenidos en FAME y Ca<sup>2+</sup> como los parámetros críticos que parecen estar fuertemente relacionados con el empleo de CaO como catalizador.

Las muestras de biodiésel BD-Ca y BD-Na se lavaron con agua destilada y disoluciones acuosas de HCl según el procedimiento descrito anteriormente y se obtuvieron las distintas muestras de biodiésel recogidas en el *Esquema 4.2*. BD-Na-WW, BD-Na-WWA y BD-Na-WA cumplen con la regulación EN 14214 en cuanto al contenido de Na<sup>+</sup> y el contenido en FAME (resultados no mostrados). Esto parece razonable ya que BD-Na-W ya satisfacía la regulación. Sin embargo, esto no ocurre con el biodiésel BD-Ca. La *Tabla 4.4*. resume los contenidos en FAME y Ca<sup>2+</sup> en BD-Ca-WW, BD-Ca-WWA y BD-Ca-WA. Ninguno de estos procedimientos consigue disminuir el contenido de Ca<sup>2+</sup> por debajo de las especificaciones. Lavar dos veces con agua (BD-Ca-WW) o incluir una etapa de lavado con ácido (BD-Ca-WWA y BD-Ca-WA) resultó ser ineficaz y el contenido en Ca<sup>2+</sup> es similar en todos los casos al de BD-Ca-W. Cuando se lava dos veces con agua, el contenido en FAME permanece invariable. Sin embargo, cuando el biodiésel BD-Ca se lava con una disolución acuosa de HCl, el contenido en FAME disminuye. Una posible explicación a esta disminución en el contenido en FAME sería la hidrólisis de los ésteres durante la etapa de lavado catalizada por la disolución acuosa de HCl. Para clarificar esta hipótesis, se hizo un experimento con miristato de metilo comercial. Este éster metílico se mantuvo con agitación con 10 % m/m (referido a la masa de miristato de metilo) de una disolución acuosa de HCl 0,1 M durante 4 h. Se tomaron alícuotas a distintos tiempos de reacción y se analizó el contenido en miristato de metilo. En la primera hora de reacción, el contenido en FAME disminuyó de 99,0 % a 98,0 %, y después se mantuvo constante. Por lo tanto podemos suponer entonces que la disminución en el contenido en FAME en las muestras BD-Ca sometidas a un lavado ácido se debe a la hidrólisis de FAME catalizada por la disolución acuosa de HCl.

**Tabla 4.4. Contenido en FAME y  $\text{Ca}^{2+}$  de BD-Ca-WW, BD-Ca-WWA y BD-Ca-WA.**

<b>Análisis</b>	<b>Límites EN 14214</b>	<b>BD-Ca-WW</b>	<b>BD-Ca-WWA</b>	<b>BD-Ca-WA</b>
Contenido en FAME [%]	Mín. 96,5	98,0	97,3	96,5
$\text{Ca}^{2+}$ en fase éster [ppm]	Máx. 5	320	209	312

Resumiendo los resultados obtenidos, se puede concluir que los jabones cálcicos formados durante la metanólisis de aceite de girasol empleando CaO como catalizador son muy estables y no pueden retirarse lavando con agua o por intercambio de los jabones cálcicos por los protones en disolución. El contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  después de cada uno de los diferentes procedimientos de lavado estudiados hasta ahora resultó ser mucho mayor que el requerido por la regulación EN 14214 (<5 ppm).

#### **4.2.5. Retirada de $\text{Ca}^{2+}$ en el biodiésel empleando una resina sulfónica**

Una alternativa al lavado simple con agua o con una disolución ácida es el empleo de una resina sulfónica: los protones de los grupos sulfónicos de la resina deberían intercambiarse por los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  en los jabones cálcicos. Previamente, M. Kouzu *et al.* [10] emplearon una resina sulfónica con éxito. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que se pueden generar AGL por el intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  de los jabones cálcicos con los  $\text{H}^+$  de los centros ácidos fuertes sulfónicos de la resina. Por ello, se considera importante determinar el índice de acidez en el biodiésel tratado con la resina sulfónica DOWEX DR 2030 y no centrarnos únicamente en el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$ . Usando el procedimiento previamente descrito, el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  se redujo de 748 ppm (en BD-Ca) a <1 ppm en BD-Ca-DOWEX (ver *Tabla 4.5.*), valor inferior al de BD-Ca-W, pero el índice de acidez se vio incrementado a 3,8 mg KOH · g<sup>-1</sup> biodiésel, valor que no cumple la especificación de la norma. Merece la pena destacar que los AGL no se eliminan después de la etapa de lavado

## Obtención de biodiésel con CaO

---

con agua que se lleva a cabo después del tratamiento con la resina. Por ello este procedimiento resuelve un problema (reduce el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$ ) pero genera otro (aumenta el índice de acidez). Esto requiere una etapa adicional: neutralización de la acidez o un proceso de esterificación de los AGL. Por lo tanto, se puede concluir que se necesita encontrar un nuevo procedimiento que no esté basado en el intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  con  $\text{H}^+$  porque esto conlleva un aumento en el contenido de AGL.

**Tabla 4.5. Contenido en FAME, índice de acidez y contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  de BD-Ca-W y BD-Ca-DOWEX.**

Análisis	Límites EN 14214	BD-Ca-W	BD-Ca-DOWEX
Contenido en FAME [%]	Mín. 96,5	98,0	97,4
Índice de acidez [mg KOH/g]	Máx. 0,50	0,06	3,80
$\text{Ca}^{2+}$ en fase éster [ppm]	Máx. 5	362	<1

### 4.2.6. Lavado del biodiésel empleando $\text{Na}_2\text{CO}_3$ suspendido en metanol

En este apartado se resumen los resultados obtenidos con un nuevo procedimiento para eliminar  $\text{Ca}^{2+}$ : lavar el biodiésel con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en metanol a su temperatura de ebullición. La idea es intercambiar el  $\text{Ca}^{2+}$  en los jabones cálcicos presentes en el biodiésel por el  $\text{Na}^+$  presente en el carbonato, formándose  $\text{CaCO}_3$ . Se prefiere el metanol al agua porque es un reactivo de la reacción y evitar la hidrólisis de los FAME. Al emplear un sólido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como agente de lavado, este puede separarse fácilmente por filtración. Además, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es un producto químico barato y tiene un bajo impacto medioambiental.

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es ligeramente soluble en metanol, se ha publicado un valor de solubilidad en metanol a 295 K de 0,27 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100 g MeOH [51]. Aún así la presencia

de  $\text{Na}^+$  en la fase alcohólica derivada de la disolución sería menor que la que se obtiene cuando se emplea  $\text{NaOH}$  como catalizador. Además los jabones sódicos formados por el intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  son más fáciles de retirar que los jabones cálcicos con una etapa de lavado con agua adicional, como se evidencia en los resultados derivados del lavado del biodiésel BD-Na. El  $\text{CaCO}_3$  formado es muy insoluble y por lo tanto se eliminará al filtrar el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Además, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no interferirá en la reutilización del catalizador.

La *Tabla 4.6.* resume los contenidos en FAME,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  de las muestras de biodiésel tratadas con diferentes cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en metanol (BD-Ca-1CAR, BD-Ca-5CAR y BD-Ca-10CAR). Después del tratamiento con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se llevó a cabo una etapa de lavado con agua destilada, como se detalló anteriormente. Lavando el biodiésel BD-Ca con 5 % m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (BD-Ca-5CAR) se obtuvo un biodiésel que cumple con las especificaciones de la EN 14214 en cuanto a los contenidos en FAME,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Cuando se lava el biodiésel BD-Ca con una mayor cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 % m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , BD-Ca-10CAR), se consigue retirar los jabones cálcicos pero queda una concentración de  $\text{Na}^+$  importante en la fase éster. Lavando el biodiésel con una menor cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 % m/m de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , BD-Ca-1CAR), se obtienen contenidos en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  mayores. Además el contenido en éster de este biodiésel es 92,8 % m/m lo cual es menor que la cantidad requerida por la regulación. Se concluye entonces que 5 % m/m es el porcentaje óptimo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesario para retirar de manera eficaz los jabones cálcicos de BD-Ca.

**Tabla 4.6. Contenido en FAME, Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> de BD-Ca-1CAR, BD-Ca-5CAR, BD-Ca-10CAR y BD-Ca-SIM.**

Análisis	Límites EN 14214	BD-Ca-1CAR	BD-Ca-5CAR	BD-Ca-10CAR	BD-Ca-SIM
Contenido en FAME [%]	Mín. 96,5	92,8	96,7	98,3	96,9
Ca <sup>2+</sup> en fase éster [ppm]	Máx. 5	390	<5	<5	< 3
Na <sup>+</sup> en fase éster [ppm]	Máx. 5	140	0	12	<1

**4.2.7. Proceso simultáneo de reacción y lavado usando CaO y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el medio de reacción**

Una vez que se observó que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro era un buen “agente de lavado”, se llevó a cabo una reacción catalítica y un proceso de lavado de manera simultánea empleando CaO y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el medio de reacción. El procedimiento empleado fue el descrito anteriormente y se realizó una etapa de lavado adicional con agua. La *Tabla 4.6.* muestra los contenidos en FAME, Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> del biodiésel obtenido en la transesterificación con CaO y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (BD-Ca-SIM). Empleando este procedimiento de lavado, el contenido en Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> del biodiésel es inferior a 3 y 1 ppm, respectivamente. Además el contenido en FAME es de 96,9 % m/m. De este modo se obtiene un biodiésel que cumple con las especificaciones de la norma EN 14214 en cuanto a los contenidos de FAME, Ca<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup>.

#### 4.2.8. Conclusiones

Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  están presentes en el biodiésel como jabones cálcicos; éstos se forman en la reacción de saponificación. La velocidad de formación de jabones cálcicos es menor que la de formación de FAME, por lo que deben evitarse tiempos de reacción elevados, ya que el contenido en FAME puede alcanzar rápidamente un valor aceptable.

Lavar el biodiésel obtenido con CaO con agua o con disoluciones acuosas de HCl, que son procedimientos de lavado eficaces con el biodiésel obtenido con NaOH, no consigue retirar suficiente  $\text{Ca}^{2+}$  del biodiésel como para obtener una concentración  $<5$  ppm. Este valor se puede alcanzar al poner en contacto el biodiésel con una resina sulfónica seguido de una etapa de lavado con agua pero el índice de acidez del biodiésel alcanza un valor superior al requerido por las regulaciones de biodiésel, ya que los jabones cálcicos se transforman en ácidos grasos libres.

Se ha desarrollado un procedimiento nuevo y efectivo para purificar el biodiésel que consiste en lavarlo con mezclas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -metanol a su temperatura de ebullición y someterlo a una etapa de lavado adicional con agua destilada. El sólido  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el correspondiente  $\text{CaCO}_3$  formado se pueden retirar fácilmente por filtración. De este modo, las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  son inferiores a 5 ppm en el biodiésel final, que es el valor marcado por la norma EN 14214.

También se realizó con éxito un experimento de síntesis de biodiésel añadiendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a la mezcla de reacción CaO-aceite-metanol. Después de filtrar el catalizador derivado del CaO y el agente de lavado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y de someter al biodiésel a una etapa adicional de lavado con agua, el contenido en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en el biodiésel final también es inferior al valor requerido por la regulación EN 14214.

### 4.3. Bibliografía

- [1] M. Lopez Granados, M.D.Z. Poves, D. Martin Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J.L.G. Fierro; *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 317-326.
- [2] M.C.G. Albuquerque, I. Jimenez-Urbistondo, J. Santamaria-Gonzalez, J.M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante, P. Maireles-Torres; *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 35-43.
- [3] H.P. Zhu, Z.B. Wu, Y.X. Chen, P. Zhang, S.J. Duan, X.H. Liu, Z.Q. Mao; *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 391-396.
- [4] X.J. Liu, H.Y. He, Y.J. Wang, S.L. Zhu, X.L. Piao; *Fuel*, 87 (2008) 216-221.
- [5] X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He; *Fuel*, 87 (2008) 1076-1082.
- [6] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka; *Fuel*, 87 (2008) 2798-2806.
- [7] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka; *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 357-365.
- [8] I. Johansson, M. Svensson; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6 (2001) 178-188.
- [9] H. Zhou, H.F. Lu, B. Liang; *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006) 1130-1135.
- [10] M. Kouzu, S. Yamanaka, J. Hidaka, M. Tsunomori; *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 94-99.
- [11] M.L. Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón; *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 265-272.
- [12] M.C.G. Albuquerque, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres; *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 162-168.
- [13] M. López Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal; *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 229-236.
- [14] G. Busca; *Catalysis Today*, 27 (1996) 457-496.
- [15] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey, *Journal of Catalysis*, 1995, pp. 204-215.
- [16] M. Rep, A.E. Palomares, G. Eder-Mirth, J.G. van Ommen, N. Rösch, J.A. Lercher; *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 8624-8630.

- 
- [17] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran, A. Gopalan, V. Ganesan; *Bulletin of Materials Science*, 29 (2006) 173-179.
- [18] M. Bensitel, O. Saur, J.C. Lavalley; *Materials Chemistry and Physics*, 28 (1991) 309-320.
- [19] H.D. Lutz, H. Müller, M. Schmidt; *Journal of Molecular Structure*, 328 (1994) 121-132.
- [20] P. Liu, T. Kendelewicz, G.E.J. Brown, G.A. Parks, P. Pianetta; *Surface Science*, 416 (1998) 326-340.
- [21] C.S. Doyle, T. Kendelewicz, X. Carrier, G.E. Brown; *Surface Review and Letters*, 6 (1999) 1247-1254.
- [22] J.E. Thomas, M.J. Kelley; *Journal of Colloid and Interface Science*, 322 (2008) 516-526.
- [23] A. Hafidi, E. Anglaret, D. Pioch, H. Ajana; *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106 (2004) 11-21.
- [24] A.A. Davydov, M.L. Shepotko, A.A. Budneva; *Catalysis Today*, 24 (1995) 225-230.
- [25] A.A. Davydov, M.L. Shepotko, A.A. Budneva; *Kinetics and Catalysis*, 35 (1994) 272-278.
- [26] K.D. Dobson, A.J. McQuillan; *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 (1999) 1395-1405.
- [27] E. Mendelovici, R.L. Frost, T. Kloprogge; *Journal of Raman Spectroscopy*, 31 (2000) 1121-1126.
- [28] P. Kabner, M. Baerns; *Applied Catalysis A: General*, 139 (1996) 107-129.
- [29] M. Falk, E. Whalley; *The Journal of Chemical Physics*, 34 (1961) 1554-1568.
- [30] A. Mudalige, J.E. Pemberton; *Vibrational Spectroscopy*, 45 (2007) 27-35.
- [31] M.M. Mossoba, R.E. McDonald, J.Y.T. Chen, D.J. Armstrong, S.W. Page; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38 (1990) 86-92.
- [32] W.J. Baumann, H.W. Ulshöfer; *Chemistry and Physics of Lipids*, 2 (1968) 114-128.
- [33] J. Yano, F. Kaneko, M. Kobayashi, K. Sato; *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 8112-8119.
- [34] T. Ishioka, W. Yan, H.L. Strauss, R.G. Snyder; *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59 (2003) 671-680.
- [35] D. Chapman; *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1956) 55-60.
- [36] A. Holmgren, G. Lindblom, L.B. Johansson; *Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 5639-5642.
- [37] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil; *Bioresource Technology*, 92 (2004) 297-305.

- [38] M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh; *Bioresource Technology*, 85 (2002) 253-256.
- [39] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue, S. Tang; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (2006) 107-112.
- [40] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2205-2224.
- [41] R. Yang, M. Su, M. Li, J. Zhang, X. Hao, H. Zhang; *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5903-5909.
- [42] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.A. Aziz; *Renewable Energy*, 36 (2010) 437-443.
- [43] D.M. Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M.L. Granados, J. Santamaría-González; *Catalysis Today*, 158 (2010) 114-120.
- [44] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres; *Catalysis Today*, 149 (2010) 281-287.
- [45] M. Kouzu, S.y. Yamanaka, J.s. Hidaka, M. Tsunomori; *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 94-99.
- [46] G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, 2004.
- [47] J.V. Gerpen, R. Pruszko, D. Clements, B. Shanks, G. Knothe, *Building a Successful Biodiesel Business*, 2 ed., *Biodiesel Basics*, 2006.
- [48] M.L. Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal; *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 229-236.
- [49] Y. Lu, J. Drelich, J.D. Miller; *Journal of Colloid and Interface Science*, 202 (1998) 462-476.
- [50] J. Kwiecien, M. Hajek, F. Skopal; *Bioresource Technology*, 100 (2009) 5555-5559.
- [51] J.L. Ellingboe, J.H. Runnels; *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11 (1966) 323-324.

## *5. Obtención de biodiésel con catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos*



*“Pronto llegará, en realidad ya está llegando, tú no te pares, sigue caminando...  
lo malo se va y lo bueno se acaba y sólo nos queda aquello que tú hagas”*

*(Los Aslánticos)*



<b>5.1. Sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos</b>	<b>209</b>
5.1.1. Antecedentes	209
5.1.2. Acondicionamiento del catalizador	210
5.1.3. Actividad catalítica	211
5.1.4. Estudio de las causas que provocan la desactivación del catalizador	215
5.1.4.1. Estructura porosa del catalizador	215
5.1.4.2. Evaluación del proceso de lixiviación por análisis químico elemental	216
5.1.4.3. Evaluación de la lixiviación y de la naturaleza de los depósitos por estudios DRIFTS de los catalizadores usados	220
5.1.4.4. Estudio de los depósitos orgánicos por EGA-MS	227
5.1.4.5. Discusión sobre el impacto de la lixiviación y formación de depósitos orgánicos en la desactivación del catalizador	231
5.1.5. Conclusiones	233
<b>5.2. Poly-(styrenesulphonic) acid</b>	<b>234</b>
5.2.1. Introduction	234
5.2.2. Experimental	236
5.2.2.1. Preparation and conditioning of the poly-(styrenesulphonic) acid (PSSA) catalyst and the other tested solid catalysts	236
5.2.2.2. Chemical analysis of the catalysts: sulphur content and acid sites group content	237
5.2.2.3. Studies of thermal stability of the catalyst	238
5.2.2.4. <sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C NMR studies of the PSSA catalyst	239
5.2.2.5. Measurements of the catalytic activity in the methanolysis of tributyrin	239
5.2.2.6. Measurements of the catalytic activity in the transesterification of sunflower oil to obtain biodiesel	240
5.2.3. Characterisation of the sulphonated polystyrene	240
5.2.4. Stability of PSSA samples under thermal treatment	242
5.2.5. Studies on the catalytic properties of the methanolysis of tributyrin	246
5.2.6. Studies on the catalytic properties in the transesterification of sunflower oil for biodiesel production	252
5.2.7. Preparation and evaluation of the catalytic properties of PSSA synthesized from waste polystyrene in the transesterification of Cynara Cardunculus oil	256
5.2.7.1. Preparation of the catalyst	257
5.2.7.2. Characterisation of the catalyst and the employed oil	258
5.2.7.3. Studies on the catalytic properties in the transesterification of Cynara Cardunculus oil	258
5.2.8. Conclusions	261
<b>5.3. Bibliografía</b>	<b>262</b>



Como se comentó anteriormente, los catalizadores básicos son más activos en la transesterificación de triglicéridos que los ácidos, por lo que con los catalizadores básicos se necesitan unas condiciones de operación más suaves para conseguir rendimientos a ésteres metílicos similares. Sin embargo, para poder emplear catalizadores básicos se necesitan aceites con un bajo contenido en AGL y en agua. De lo contrario, se favorecería la reacción hidrólisis de los ésteres y la de saponificación de los ácidos grasos y de los ésteres, teniendo como resultados final la formación de jabones en detrimento de los ésteres metílicos.

Mediante el empleo de una materia prima más barata (con elevados contenidos de AGL y agua), podrían reducirse los costes de producción del biodiésel, pero, para estas materias primas, la utilización de catalizadores básicos no sería una aplicación técnicamente viable. Con objeto de solventar este problema, se han propuesto dos vías alternativas: (i) un proceso en dos etapas, una primera de esterificación de los AGL (con catalizadores ácidos) y una segunda de transesterificación básica convencional y (ii) esterificación y transesterificación simultánea con catalizadores ácidos. Ambas estrategias permiten conseguir el máximo rendimiento a biodiésel, ya que los ácidos grasos contenidos en el aceite de partida se transforman también en ésteres metílicos.

Por este motivo, nos hemos centrado en el estudio de catalizadores ácidos para la obtención de biodiésel. Un catalizador sólido ácido ideal debería aunar las siguientes características: gran tamaño de poro para minimizar los problemas difusionales [1, 2], una alta concentración de centros ácidos, y una alta estabilidad catalítica a la lixiviación y al envenenamiento. La mayoría de los catalizadores ácidos heterogéneos estudiados están basados en óxidos inorgánicos modificados, como la zirconia sulfatada [3-5] o heteropoliácidos soportados [6, 7]. Normalmente, estos materiales no tienen las propiedades texturales adecuadas para facilitar la transferencia de materia y muchos de ellos sufren desactivación bajo las condiciones de reacción empleadas. Una buena alternativa a estos catalizadores sólidos ácidos son los materiales basados en grupos

## Obtención de biodiésel con catalizadores basados en grupos sulfónicos

---

sulfónicos, que han mostrado ser activos en numerosas aplicaciones, incluyendo la de producción de biodiésel [8-19].

En este bloque se evalúa la actividad catalítica de dos catalizadores basados en grupos sulfónicos en la obtención de biodiésel. En el *capítulo 5.1.* se emplea una sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos, y en el *capítulo 5.2.* un catalizador basado en ácido poliestirensulfónico.

## ***5.1. Sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos***

### ***5.1.1. Antecedentes***

Las sílices funcionalizadas con grupos organosulfónicos tienen una estructura porosa abierta y el carácter mesoporoso asegura una buena transferencia de materia, lo que las convierte en unos catalizadores potencialmente prometedores [9, 20, 21].

Sin embargo, la posible lixiviación de los grupos sulfónicos puede limitar la reutilización de estos catalizadores [10, 22, 23]. Además las especies lixiviadas serían responsables de parte de la actividad total del catalizador. En la literatura se recogen casos de lixiviación de las especies activas en catalizadores basados en sílice funcionalizada con grupos organosulfónicos [21], sin embargo, no hay muchos trabajos en los que se haya estudiado en profundidad este efecto. Otra posible causa de desactivación en la transesterificación llevada a cabo mediante catálisis ácida sería el ensuciamiento y/o envenenamiento de los centros ácidos por la deposición de especies orgánicas. De hecho, se han encontrado depósitos de coque sobre catalizadores ácidos empleados en reacciones de isomerización de biodiésel [24] y también se conoce que el metanol y el glicerol pueden formar depósitos hidrocarbonosos sobre catalizadores ácidos [25, 26]. En el momento en que se comenzaron estos estudios no pudimos encontrar información sobre el origen y la naturaleza de estas especies orgánicas, ni tampoco la interacción de estas con los centros ácidos y la posibilidad de eliminar estas especies mediante tratamientos térmicos que regeneraran el catalizador.

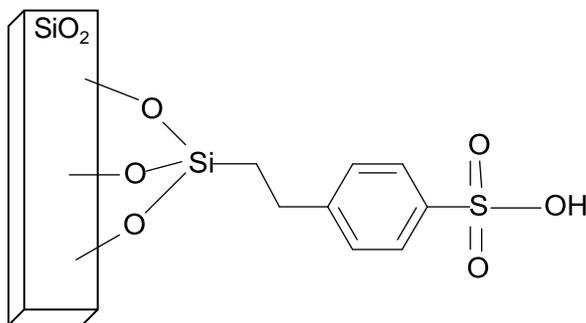
Por estas razones, en este trabajo, se ha investigado acerca de si la lixiviación de las especies activas y la formación de depósitos carbonosos derivados de los reactivos y/o productos pudieran ser la causa de la desactivación de la sílice funcionalizada.

También se ha llevado a cabo una evaluación de la contribución individual (lixiviación de las especies activas y formación de depósitos) a la desactivación global

mediante la discusión de los resultados de caracterización. La investigación también aborda la posibilidad de reactivar el catalizador desactivado mediante la combustión de los depósitos orgánicos.

### 5.1.2. Acondicionamiento del catalizador

El catalizador ácido, cuya actividad en la transesterificación de triglicéridos se estudia en este capítulo, es una sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos comercial suministrada por SiliCycle<sup>®</sup> Inc. (Canadá) bajo el nombre SiliaBond<sup>®</sup> Tosic Acid (Figura 5.1.). Las especificaciones del suministrador indican un tamaño de partículas de 40-63  $\mu\text{m}$  y una carga sulfónica de 0,65  $\text{mmol S}\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Figura 5.1. Sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos (SiliaBond<sup>®</sup> Tosic Acid)**

El análisis termogravimétrico del catalizador en flujo de N<sub>2</sub> (Figura 5.2.) revela que el agua fisisorbida se elimina a 373 K. La pérdida de peso correspondiente a la descomposición de los grupos funcionales ocurre a temperaturas superiores a 673 K. Por este motivo, el sólido se desgasificó bajo vacío (10<sup>-4</sup> mbar) a 473 K durante 12 h antes de evaluar sus propiedades catalíticas.

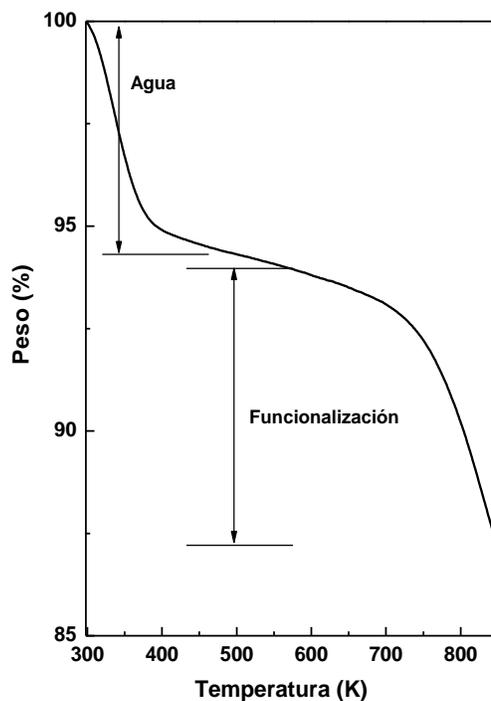


Figura 5.2. Análisis termogravimétrico del catalizador (*SiliaBond<sup>®</sup> Tosic Acid*)

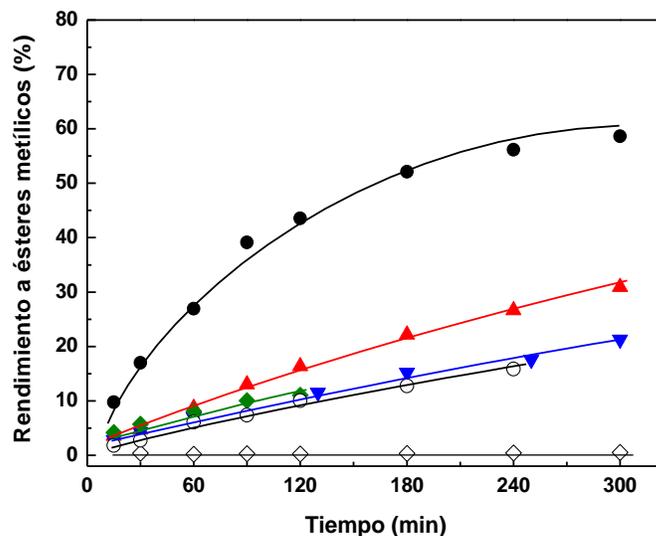
### 5.1.3. Actividad catalítica

Las reacciones de transesterificación de los triglicéridos del aceite de girasol con metanol se llevaron a cabo en el reactor descrito en el apartado 3.2.1.3. Inicialmente, se cargaba el reactor con aceite de girasol (260 g), metanol (56 g) y el catalizador seco (4 g), que corresponde a un 1,5 % m/m de catalizador (referido a la masa de aceite empleada). Una vez que la mezcla de reacción alcanzaba la temperatura seleccionada (373-473 K), se comenzaba la agitación del reactor (800 rpm) y este momento se consideraba el inicio de la reacción. Las reacciones se realizaron a la presión autógena del metanol a la temperatura de reacción elegida. Cada cierto tiempo de reacción, se tomaron alícuotas de 2 mL a través

de la base del reactor. Un filtro de 2  $\mu\text{m}$  a la salida del mismo permite la salida de la mezcla de reacción reteniendo el catalizador en el interior. Estas alícuotas se lavaron y analizaron según el procedimiento descrito en el *apartado 3.2.2.3*.

En la *Figura 5.3*, se representa el rendimiento a ésteres metílicos obtenido a 423 K en función del tiempo de reacción en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. En el primer ciclo catalítico, el rendimiento a ésteres metílicos está en torno al 60 % después de 5 horas de reacción. Algunos autores han publicado trabajos en los que obtenían rendimientos mayores en condiciones similares, lo que indica que el equilibrio químico no está limitando el rendimiento obtenido en estas reacciones [21, 27-29]. Se realizó también un experimento denominado “blanco” (sin catalizador), en el que se obtuvo un rendimiento a ésteres metílicos despreciable ( $<0,5$  %), por lo que se puede descartar la posible contribución no catalítica debida a las condiciones de operación empleadas.

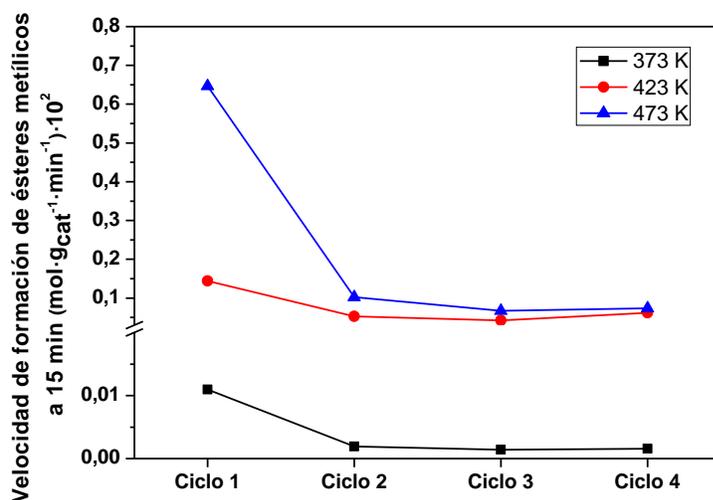
El catalizador se reutilizó varias veces, haciendo cuatro ciclos catalíticos de 5 h cada uno a 423 K (*Figura 5.3*). Después de cada ciclo catalítico, el reactor se enfriaba y se extraía la mezcla de reacción por la base del mismo para que el catalizador permaneciera en el interior. Posteriormente, se alimentaba una nueva carga de aceite y metanol para volver a emplear el catalizador en otro ciclo catalítico. Se observa que el catalizador sufre una fuerte desactivación en el primer ciclo, mientras que la cinética de reacción del segundo, tercer y cuarto ciclo son muy similares, especialmente estas dos últimas (*Figura 5.3*). Estos hechos indican que el catalizador experimenta una intensa desactivación durante el primer ciclo pero la velocidad de desactivación disminuye mucho después del primer ciclo.



**Figura 5.3.** Rendimiento a FAME obtenido mediante el empleo de sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos como catalizador en la transesterificación de aceite de girasol con metanol a 423 K, 800 rpm, relación molar metanol: aceite de 6, y 1,5 m/m de catalizador referido a la masa de aceite (Símbolos: (●) primer ciclo; (▲) segundo ciclo; (▼) tercer ciclo; (◆) cuarto ciclo; (◇) experimento blanco; (○) especies lixiviadas en el metanol).

La Figura 5.4. muestra la velocidad de formación de ésteres metílicos para los distintos ciclos catalíticos a 373, 423 y 473 K calculada a los 15 min de reacción. Los rendimientos obtenidos en los experimentos sin catalizador a 373 y 423 K son despreciables, mientras que a 473 K está en torno al 5 %. Esta contribución no catalítica se ha substraído de la figura para visualizar únicamente la información procedente de la actividad del catalizador. Esta figura muestra que la desactivación del catalizador ocurre inevitablemente en todo el rango de temperatura 373-473 K. La diferencia más significativa se observa entre el primer y el segundo ciclo catalítico. A cualquier temperatura, se observa como la velocidad de reacción en el segundo, tercer y cuarto ciclo catalítico son muy similares, lo cual sugiere que la desactivación ocurre en mayor medida

en el primer contacto que tiene el catalizador con el medio de reacción, es decir, en el primer ciclo. Después, la desactivación avanza mucho más lentamente (si es que lo hace).



**Figura 5.4.** Efecto de la temperatura en el rendimiento a FAME obtenido a los 15 min con sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos durante cuatro ciclos catalíticos en la transesterificación de triglicéridos con metanol a 373 K (■), 423 K (●) y 473 K (▲) (800 rpm, relación molar metanol: aceite de 6, y 1,5 % m/m de catalizador, referido a la masa de aceite).

Esta desactivación del catalizador podría tener su origen en diversas causas: (i) modificación de la estructura porosa del catalizador; (ii) lixiviación de las especies activas; y/o (iii) deposición de especies orgánicas sobre la superficie del catalizador que puede provocar el ensuciamiento o envenenamiento de los centros activos.

A continuación se discutirá la contribución individual de estos efectos en el proceso global de desactivación. Antes de caracterizar los catalizadores mediante distintas técnicas que permitieran averiguar las causas de la desactivación, todos ellos se lavaron a temperatura ambiente con n-heptano (*ca.* 14 mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) y con metanol (*ca.* 14 mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). El metanol es un reactivo empleado en reacción y el n-heptano se seleccionó por ser un

disolvente volátil con hidrofobicidad similar al aceite de girasol. De esta manera, sólo las moléculas más pesadas y/o fuertemente quimisorbidas que pudieran estar involucradas en la desactivación del catalizador permanecerían en la superficie después de estas etapas de lavado. Otras moléculas que estuvieran relleno los poros o estuvieran débilmente adsorbidas sobre la superficie se retirarían con este tratamiento. Estas moléculas débilmente retenidas no pueden estar involucradas en la desactivación ya que serían retiradas por la carga de metanol y triglicéridos frescos del siguiente ciclo de reacción. Posteriormente, los sólidos se secaron a 353 K durante 12 horas para retirar los restos de n-heptano y metanol antes de someterlos a los estudios de caracterización.

#### 5.1.4. Estudio de las causas que provocan la desactivación del catalizador

##### 5.1.4.1. Estructura porosa del catalizador

Para conocer las propiedades texturales del catalizador fresco y de los catalizadores usados en cuatro ciclos catalíticos consecutivos de 5 horas a 373, 423 y 473 K, se registraron sus isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En la *Tabla 5.1.* se presentan los resultados de área superficial B.E.T. y diámetro medio de poros obtenidos.

**Tabla 5.1. Área superficial específica y diámetro medio de poros del catalizador fresco y de los catalizadores usados durante cuatro ciclos catalíticos consecutivos a las distintas temperaturas de reacción ensayadas.**

	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Diámetro medio de poros (nm)
Catalizador fresco	317	5,4
Usado a 373 K durante 4 ciclos	304	5,8
Usado a 423 K durante 4 ciclos	340	5,4
Usado a 473 K durante 4 ciclos	302	5,0

Independientemente de la temperatura de reacción, los valores de área superficial y diámetro medio de poros de los catalizadores usados son similares (dentro del margen de

error experimental del 10 %) a los valores obtenidos con el catalizador fresco. Este hecho indica que la desactivación del catalizador no está relacionada con la modificación de la estructura porosa por sinterización o por ensuciamiento de la superficie por deposición de especies orgánicas.

### *5.1.4.2. Evaluación del proceso de lixiviación por análisis químico elemental*

Se estudió también la contribución de especies activas lixiviadas en el metanol a la actividad catalítica global. Para ello se puso en contacto el metanol con el catalizador fresco a 423 K en el mismo reactor empleado para las medidas de actividad con agitación de 800 rpm durante 5 horas. Una vez enfriado, se filtró el metanol a través del filtro de 2  $\mu\text{m}$  situado a la salida del reactor y se sacó el catalizador del reactor. El metanol se introdujo de nuevo en el reactor y se añadió aceite de girasol (relación molar metanol:aceite de 6) para llevar a cabo la reacción a 423 K. En la *Figura 5.3.* se muestra también el rendimiento a ésteres metílicos obtenido en esta reacción en función del tiempo. Los resultados indican que: (i) hay una importante lixiviación de las especies activas en el medio de reacción, y (ii) la actividad de esas especies activas es significativa. El rendimiento a ésteres metílicos obtenido en este experimento es idéntico al obtenido en el tercer y cuarto ciclo (*Figura 5.3.*). Posteriormente se justifica que esto es sólo una coincidencia, que no indica que la actividad en el tercer y cuarto ciclo provenga de las especies presentes en el medio de reacción como resultado de la lixiviación de las mismas en el metanol.

En un intento de obtener información sobre la naturaleza de lixiviación de los grupos organosulfónicos, se realizó el análisis químico elemental del catalizador fresco y de los usados durante cuatro ciclos catalíticos a las distintas temperaturas de reacción (*Tabla 5.2.*). La relación atómica C/S de la muestra fresca es 7,61, valor muy cercano al correspondiente según la estequiometría de la funcionalización (C/S= 8). Esto nos indica que la técnica elegida es adecuada para nuestro propósito. La *Tabla 5.2.* también muestra que el contenido en azufre de los catalizadores usados (0,63-0,77 mmol S/g SiO<sub>2</sub>) es muy

inferior al valor obtenido con la muestra fresca (0,94 mmol S/g SiO<sub>2</sub>). Por este motivo, se puede concluir que hay lixiviación parcial de los grupos sulfónicos. Se aprecia que la lixiviación es importante incluso cuando la reacción se realiza a 373 K.

**Tabla 5.2. Análisis químico elemental (azufre y carbono) del catalizador fresco, de los catalizadores usados en cuatro ciclos catalíticos consecutivos y del catalizador fresco puesto en contacto con metanol, glicerol, biodiésel y aceite de girasol a 423 K durante 5 horas.**

	mmol S/g SiO <sub>2</sub>	mmol C/g SiO <sub>2</sub>
Catalizador fresco	0,9	7,1
Usado a 373 K durante 4 ciclos	0,8	6,5
Usado a 423 K durante 4 ciclos	0,6	7,2
Usado a 473 K durante 4 ciclos	0,7	8,9
Catalizador en contacto con metanol	0,7	6,5
Catalizador en contacto con glicerol	0,4	12,1
Catalizador en contacto con biodiésel	0,8	12,5
Catalizador en contacto con aceite de girasol	0,8	28,4

La *Tabla 5.2.* también muestra que el contenido en carbono del catalizador usado a 373 K es inferior al de la muestra fresca. Esto indica que el fenómeno de la lixiviación no sólo afecta al grupo sulfónico, sino que también afecta a la cadena hidrocarbonada. Sin embargo, el contenido en carbono del catalizador usado a 473 K es significativamente mayor que el contenido del catalizador fresco y el del catalizador usado a 373 K, lo cual evidencia la deposición de especies carbonosas sobre el catalizador. La presencia de estos depósitos en los catalizadores usados a 373 y 423 K no se puede descartar porque el contenido en carbono medido sería la combinación de dos efectos opuestos: la lixiviación de la funcionalización y la deposición de especies carbonosas; y el análisis químico no permite determinar la contribución individual de estos dos fenómenos. Posteriormente los experimentos realizados por DRIFTS, que se mostrarán en el *apartado 5.1.4.3.*, demostrarán que estos depósitos están también sobre los catalizadores usados a 373 y 423 K; y que estos depósitos tienen una naturaleza hidrocarbonosa.

## Obtención de biodiésel con catalizadores basados en grupos sulfónicos

---

Con objeto de obtener información acerca de la contribución individual de los reactivos y productos en la lixiviación y en la formación de depósitos carbonosos, el catalizador fresco (1 g) se trató a 423 K durante 5 h con 120 mL de metanol, aceite de girasol, glicerol ó biodiésel. Este biodiésel se obtuvo previamente mediante la metanólisis de aceite de girasol empleando KOH como catalizador (1 % m/m, 333 K, 2 h y relación molar metanol: aceite=14). Este biodiésel se lavó según el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.4. Estos catalizadores también se lavaron con n-heptano y metanol antes de su caracterización. La *Tabla 5.2.* resume los resultados del análisis químico elemental del catalizador sometido a los diferentes tratamientos con los reactivos (metanol y aceite) y productos (biodiésel y glicerol). Se aprecia una lixiviación parcial de los grupos sulfónicos con todos los reactivos y productos de reacción, aunque este fenómeno es más intenso cuando el catalizador se pone en contacto con glicerol. La mayor deposición de especies carbonosas ocurre cuando el catalizador se pone en contacto con el aceite de girasol, pero también hay una acumulación de depósitos importante cuando el catalizador se pone en contacto con biodiésel o glicerol.

La *Tabla 5.3.* muestra los contenidos de carbono y azufre de las muestras usadas a 423 y 473 K después del primer, segundo, tercer y cuarto ciclo catalítico. Para ello se tomaron pequeñas porciones de catalizador (~100 mg) del reactor después de cada ciclo para la posterior caracterización del sólido. Con objeto de poder ser comparados, también se ha incluido en la tabla el análisis del catalizador fresco. Las diferencias en el contenido de azufre de los distintos catalizadores usados no son significativas, indicando que la lixiviación de las especies que contienen azufre tiene lugar mayormente durante el primer ciclo catalítico y no ocurre en los siguientes ciclos. Como consecuencia de esto, no se esperaría que hubiera especies lixiviadas en el tercer y cuarto ciclo, por lo que en estos ciclos la actividad procede sólo de las especies superficiales (catálisis heterogénea) y no de las especies lixiviadas (catálisis homogénea). Por ello, el hecho de que la actividad catalítica en el tercer y cuarto ciclo sea idéntica a la observada con las especies activas lixiviadas en el medio (*Figura 5.3.*) se considera una mera coincidencia: no hay especies lixiviadas en estos ciclos.

En cuanto al contenido en carbono, el catalizador usado a 423 K tiene un valor similar al de la muestra fresca. Además no aumenta de manera significativa después del primer ciclo. Sin embargo, a 473 K, los contenidos de carbono en los distintos ciclos son mayores que el de la muestra fresca porque la deposición de las especies carbonosas compensa la eliminación por lixiviación de los grupos organosulfónicos. Los contenidos en carbono de las muestras usadas a 473 K en los distintos ciclos son similares, lo que indica que no se produce más acumulación de especies carbonosas después del primer ciclo.

**Tabla 5.3. Análisis químico elemental (azufre y carbono) del catalizador fresco y de los catalizadores usados después de cada ciclo catalítico a 423 y 473 K.**

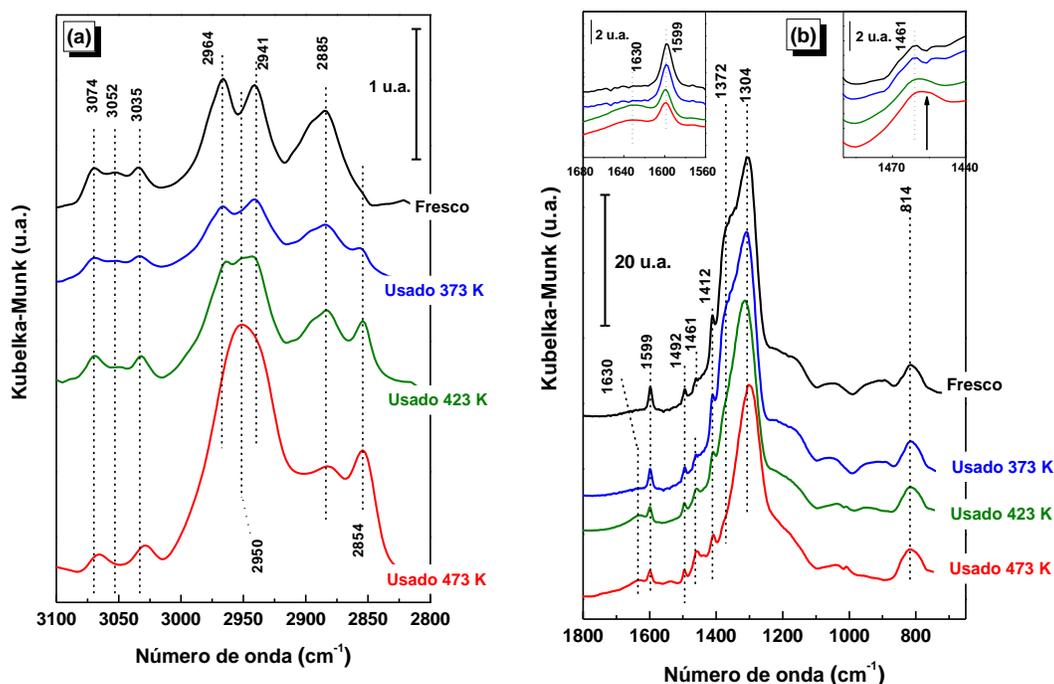
	mmol S/ g SiO <sub>2</sub>	mmol C/ g SiO <sub>2</sub>
Catalizador fresco	0,9	7,1
Primer ciclo a 423 K	0,6	7,1
Segundo ciclo a 423 K	0,7	6,9
Tercer ciclo a 423 K	0,75	7,0
Cuarto ciclo a 423 K	0,6	7,2
Primer ciclo a 473 K	0,7	8,3
Segundo ciclo a 473 K	0,7	8,9
Tercer ciclo a 473 K	0,7	9,0
Cuarto ciclo a 473 K	0,7	8,9

De los resultados obtenidos mediante análisis químico elemental se puede concluir que es evidente que hay lixiviación de las especies activas y que este proceso involucra a toda la funcionalización, no solo al grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . También es evidente que se forman depósitos carbonosos, especialmente cuando el catalizador se usa a 473 K. La lixiviación de las especies organosulfónicas y la acumulación de especies carbonosas tienen lugar principalmente durante el primer ciclo catalítico, por lo que el grado de lixiviación o de deposición de especies carbonosas no aumenta al reutilizar el catalizador.

### *5.1.4.3. Evaluación de la lixiviación y de la naturaleza de los depósitos por estudios DRIFTS de los catalizadores usados*

Con objeto de averiguar cuáles son los cambios químicos que ocurren en el catalizador bajo las condiciones de reacción, se ha realizado un estudio DRIFT de los catalizadores usados (*Figura 5.5.*).

El catalizador fresco presenta las bandas propias de los grupos etilbencenosulfónicos. Las bandas a 3074, 3052 y 3035  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión C-H del anillo aromático y las bandas a 2964, 2941 y 2885  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las unidades  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática. A 1599 y 1492  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas que se asignan a la tensión C-C del anillo aromático, mientras que el pico a 1461  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de deformación de las unidades de metileno  $\text{CH}_2$  de la fracción etilo. La banda a 1372  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión asimétrica S=O del grupo sulfónico [30], aparece como un hombro sobre la banda intensa de  $\text{SiO}_2$  a 1304  $\text{cm}^{-1}$  (tensión Si-O-Si de  $\text{SiO}_2$ ). No se observan otras bandas del grupo sulfónico, como la vibración de tensión simétrica del enlace S=O o la vibración de tensión del enlace simple S-O en el grupo ácido S-O-H [31] porque son débiles y se ven eclipsadas por otras de mayor intensidad. La asignación inequívoca de la pequeña banda a 1412  $\text{cm}^{-1}$  sigue siendo difícil, a pesar de que debe surgir de los restos de funcionalización porque está ausente cuando las unidades organosulfónicas se eliminan mediante el tratamiento del sólido en aire a 1073 K (espectro no mostrado). La banda a 814  $\text{cm}^{-1}$ , de la vibración de deformación de Si-O-Si de  $\text{SiO}_2$  [32], no se ve perturbada por la reacción y no coincide con las bandas de la funcionalización, lo que nos permite usarla como referencia interna para normalizar la intensidad de las otras bandas.



**Figura 5.5.** Espectros DRIFT registrados a 423 K del catalizador fresco y de los catalizadores usados en cuatro ciclos catalíticos a 373, 423 y 473 K; (a) región 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  y (b) región 1800-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de los catalizadores usados son distintos al del catalizador fresco. Se observa una disminución de la banda a 1372  $\text{cm}^{-1}$  asignada a los grupos sulfónicos (Figura 5.5.b.). En principio, esto indicaría una eliminación parcial de los grupos sulfónicos, lo cual es consistente con los resultados del análisis químico elemental. Sin embargo, la eliminación de azufre está en torno al 30 %, y esta disminución apenas debería ser perceptible en las bandas. Los experimentos DRIFT indican que la disminución es más intensa al aumentar la temperatura de reacción. En el espectro del catalizador usado a 473 K no se aprecia este hombro, lo cual es inconsistente con los resultados del análisis químico que muestran que la concentración de azufre en todos los catalizadores usados es

muy similar y que no influye mucho la temperatura de reacción. Por ello, no es sencillo relacionar la intensidad de la banda de vibración S=O con la concentración de grupos sulfónicos. Posteriormente se explicará cómo esta disminución en la intensidad de esta banda puede ser debida a otros efectos.

Los resultados del análisis químico elemental mostraron que la lixiviación no involucra sólo a los grupos sulfónicos sino que también involucra a las fracciones hidrocarbonosas. Haciendo una inspección más detallada de la banda a  $1599\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de tensión C=C del anillo bencénico (*Figura 5.5.b.*; y recuadro superior izquierdo) se observa como la intensidad en los catalizadores usados, especialmente a 423 y 473 K (espectros rojo y verde), es menor que la del catalizador fresco. Esto concuerda con el menor contenido en S obtenido mediante análisis químico elemental. También debería verse afectada la intensidad de otras bandas C=C, C-C y C-H derivadas de la funcionalización, pero no lo hacen porque su intensidad también depende de la deposición de especies hidrocarbonosas.

Con un simple vistazo a la región de las vibraciones de tensión C-H de los catalizadores usados (*Figura 5.5.a.*) se observa que los espectros infrarrojos son muy diferentes al del catalizador fresco. La aparición de dos bandas de absorción adicionales a  $2950$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  demuestra la presencia de productos orgánicos depositados sobre la superficie y la naturaleza hidrocarbonosa de los mismos. En principio, esas bandas pueden asignarse a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de alcanos saturados. Se aprecia que la deposición de especies orgánicas es más intensa a medida que la temperatura de reacción aumenta. De hecho, las bandas a  $2950$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  llegan a ser muy intensas en el catalizador usado a 473 K. La banda a  $1461\text{ cm}^{-1}$ , originalmente asignada al enlace C-H de las unidades metileno de la funcionalización, aporta una evidencia adicional, ya que es más intensa y ancha para los catalizadores usados (*Figura 5.5.b.*; y recuadro superior derecho). Se puede deducir la presencia de especies insaturadas depositadas sobre los catalizadores usados a partir de los cambios en las siguientes bandas: (i) las bandas a  $3074$  y  $3035\text{ cm}^{-1}$  están desplazadas a menores números de ondas y la banda a  $3052\text{ cm}^{-1}$  desaparece en los

catalizadores usados, lo cual indica que están presentes otras especies H-C=C diferentes a las del grupo benceno; y (ii) aparece una banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  (*Figura 5.5.b.*; y recuadro superior izquierdo) asociada a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C.

En la *Figura 5.6.* se muestran los espectros DRIFT del catalizador puesto en contacto con metanol, glicerol, biodiésel y aceite de girasol a 423 K durante 5 h. Como comparación también se muestran los del catalizador fresco y del catalizador usado a 423 K durante cuatro ciclos catalíticos de 5 horas. El espectro del catalizador usado y el del catalizador puesto en contacto con metanol son muy similares. En ambos espectros coinciden las bandas asociadas a los depósitos orgánicos (a  $2854$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$ ), lo que en principio podría sugerir que el metanol, en presencia de centros catalíticos ácidos, se transforma en las mismas especies hidrocarbonosas encontradas en los catalizadores usados (como en el proceso “methanol to gasoline” (MTG) [33]), aunque como se verá más adelante, esto no es lo que ocurre realmente.

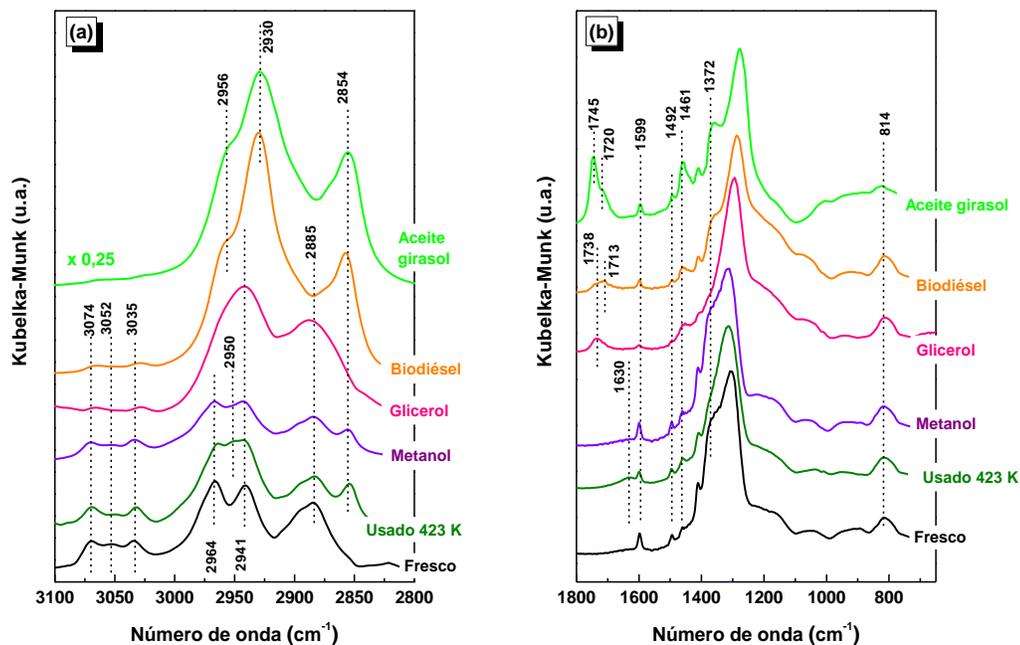


Figura 5.6. Espectros DRIFT registrados a 423 K obtenidos después del contacto del catalizador fresco con metanol, biodiésel, glicerol y aceite de girasol a 423 K durante 5 h. También se muestra el espectro del catalizador fresco y el del catalizador usado a 423 K durante cuatro ciclos, con objeto de poder ser comparados; (a) región 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  y (b) región 1800-650  $\text{cm}^{-1}$ .

No se aprecian cambios significativos en la intensidad de la banda asignada a las vibraciones S=O ( $1372\text{ cm}^{-1}$ ) en el espectro de la muestra puesta en contacto con el metanol en comparación con el de la muestra fresca, aunque el análisis químico mostrara una pérdida de azufre cercana al 30%. Esto apoya nuestra hipótesis de que la pérdida de intensidad en la vibración S=O podría no deberse exclusivamente a la lixiviación de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

El espectro infrarrojo del catalizador puesto en contacto con glicerol a 423 K es muy diferente al del catalizador fresco o usado. Hay muchos indicios de que los grupos funcionales son efectivamente lixivados por el glicerol. De hecho, las bandas que aparecen a  $3100\text{-}3000$  y  $1599\text{ cm}^{-1}$ , usadas para seguir a los grupos organosulfónicos, son particularmente más débiles después del contacto del catalizador con glicerol (la banda a  $1372\text{ cm}^{-1}$  es muy débil, pero según nuestra hipótesis, esto no es exclusivamente debido a la pérdida de azufre). En cuanto a la acumulación de depósitos orgánicos en el catalizador puesto en contacto con glicerol, aparecen ahora dos bandas a  $2941$  y  $2885\text{ cm}^{-1}$  en la región de las vibraciones de tensión C-H. Estas bandas podrían aparecer por la presencia de especies oligoméricas derivadas del glicerol depositadas sobre la superficie del catalizador [34]. También se observa una banda a  $1738\text{ cm}^{-1}$ , asignada a las vibraciones de tensión de C=O de especies que contienen grupos carbonilos, presumiblemente formadas por la deshidratación del glicerol sobre los centros ácidos [35]. Sin embargo, esta banda no aparece en los catalizadores usados, lo que significa que estas especies no se están formando durante la reacción. Tampoco se aprecia en el catalizador usado la banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Todos estos resultados indican que los depósitos orgánicos encontrados en el catalizador usado no provienen de la transformación del glicerol.

El espectro infrarrojo del catalizador puesto en contacto con biodiésel a 423 K también es diferente al observado con el catalizador fresco y con el usado. La lixiviación de las especies organosulfónicas es evidente por la baja intensidad de las bandas a  $3074$ ,  $3052$ ,  $3035$  y  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el efecto no es tan intenso como el observado cuando el catalizador se pone en contacto con el glicerol, lo cual es consistente con los resultados de análisis químico elemental (*Tabla 5.2.*). En cuanto a la formación de depósitos orgánicos, la región de vibraciones C-H está ahora dominada

por tres bandas a 2956, 2930 y 2854  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales aparecen cuando hay ácidos grasos quimisorbidos sobre sólidos ácidos [36]. Además aparecen dos bandas a 1738 y 1713  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a los enlaces C=O de especies que contienen grupos carbonilos, pero estas no están presentes en el catalizador usado.

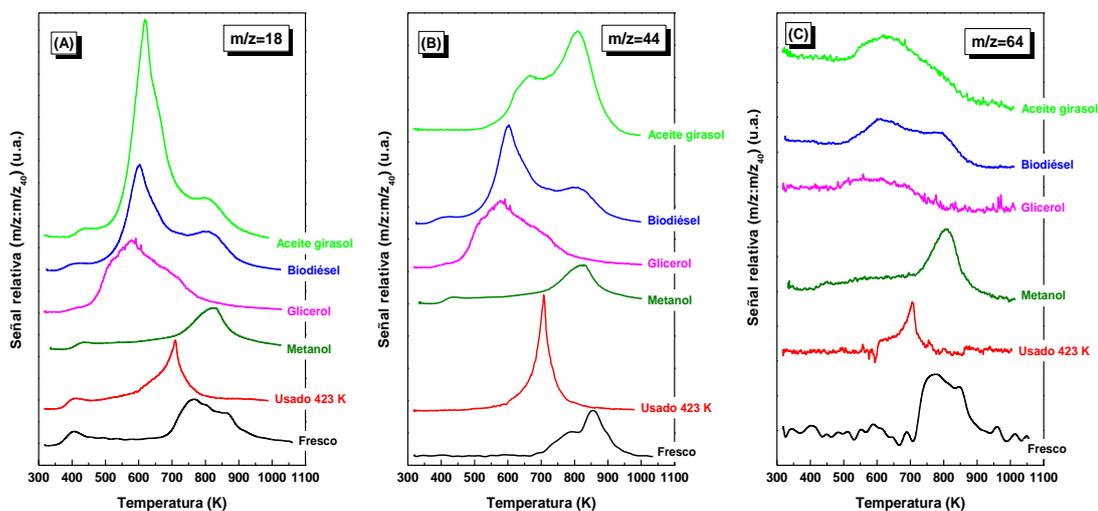
Cuando el catalizador se pone en contacto con aceite de girasol se obtiene un espectro infrarrojo muy similar al que se obtiene al ponerlo en contacto con biodiésel. Sin embargo, cuando el catalizador se pone en contacto con aceite de girasol hay una mayor acumulación de especies orgánicas, evidenciado por las fuertes bandas C-H que aparecen a 2956, 2930 y 2854  $\text{cm}^{-1}$ . Como se explicó anteriormente, estas bandas sugieren la presencia de especies que contienen cadenas de ácidos grasos. La banda intensa a 1461  $\text{cm}^{-1}$  también evidencia la presencia de grandes depósitos de especies con unidades  $\text{CH}_2$ . Como ocurría con el biodiésel, el espectro de la muestra tratada con aceite de girasol es muy diferente al del catalizador usado. Además, se observan dos bandas intensas asignadas a los enlaces C=O de especies que contienen grupos carbonilos (1745 y 1720  $\text{cm}^{-1}$ ), pero estas no están presentes en los catalizadores usados. Se puede concluir entonces que los depósitos de especies orgánicas sobre los catalizadores usados no provienen de las transformaciones de ésteres metílicos o triglicéridos catalizadas por centros ácidos.

En resumen, el proceso de lixiviación retira los grupos sulfónicos y la fracción hidrocarbonosa, como demuestra la menor intensidad de las bandas de vibración C-H y C=C de la fracción orgánica. Sin embargo, en nuestro caso, la menor intensidad de la banda de tensión S=O no puede usarse como prueba de la lixiviación. Los resultados DRIFT también muestran la acumulación de especies orgánicas de naturaleza hidrocarbonosa en la superficie del catalizador usado, lo cual es consistente con los resultados obtenidos mediante análisis químico elemental. El contacto del catalizador con glicerol, aceite de girasol, o biodiésel ofrece espectros diferentes al observado con el catalizador usado, lo cual indica que los depósitos orgánicos son químicamente más complejos que aquellos originados en la transformación de aceite de girasol, glicerol y biodiésel. Al ponerlo en contacto con metanol, se obtiene un espectro muy similar al del catalizador usado, lo cual en principio podría indicar que los depósitos orgánicos

proviene de transformaciones secundarias del metanol. Sin embargo, los resultados obtenidos posteriormente mediante EGA-MS revelarán que esto no es realmente así.

#### 5.1.4.4. Estudio de los depósitos orgánicos por EGA-MS

Con objeto de estudiar la estabilidad térmica y el patrón de descomposición de las especies hidrocarbonosas acumuladas en la superficie del catalizador, se llevaron a cabo experimentos mediante EGA-MS. La *Figura 5.7.* muestra el desprendimiento de los gases que se producen al calentar las siguientes muestras: el catalizador fresco, el catalizador usado a 423 K (después de cuatro ciclos), y el catalizador puesto en contacto con metanol, glicerol, biodiésel y aceite de girasol a 423 K durante 5 h. Se procedió a registrar sólo los fragmentos  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ), 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) y 64 ( $\text{SO}_2^+$ ) por ser representativos de la combustión de moléculas orgánicas ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) y el desprendimiento de  $\text{SO}_2$ . La intensidad de los distintos fragmentos se ha normalizado con el fragmento  $m/z = 40$  ( $\text{Ar}^+$ ).



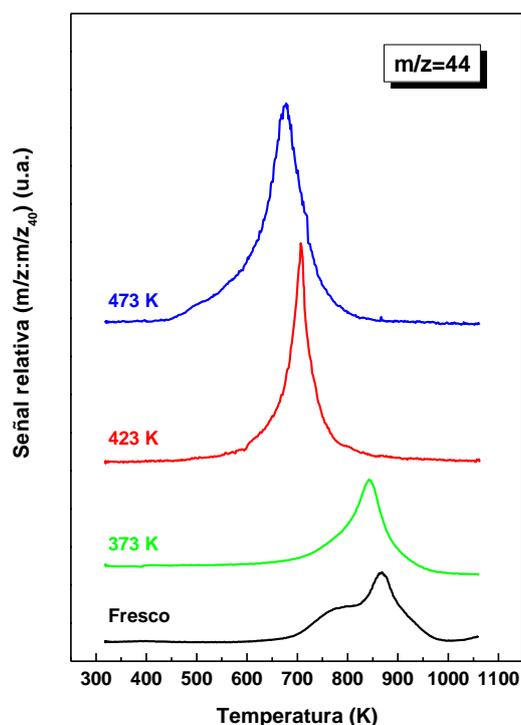
**Figura 5.7.** Perfiles EGA-MS del catalizador fresco, del catalizador fresco usado en cuatro ciclos a 423 K y del catalizador puesto en contacto con metanol, biodiésel, glicerol y aceite de girasol a 423 K durante 5 h: (A) fragmento  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ), (B) fragmento  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2^+$ ) y (C) fragmento  $m/z = 64$  ( $\text{SO}_2^+$ ).

Los grupos organosulfónicos presentes en la superficie del catalizador fresco se queman en atmósfera de O<sub>2</sub>/Ar (20 % vol. O<sub>2</sub>) a 700-900 K formando H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> como productos de reacción. El patrón de evolución del CO (fragmento m/z = 28, CO<sup>+</sup>; no mostrado) resultó ser similar y tan intenso como el del CO<sub>2</sub>, lo cual indica que también se produce CO en la combustión.

El perfil EGA-MS del catalizador usado es completamente diferente al obtenido con la muestra fresca. En este, el área bajo la curva de SO<sub>2</sub><sup>+</sup> es menor, lo cual es consistente con la lixiviación de los grupos organosulfónicos. Además, los productos de combustión se detectan a menores temperaturas (600-800 K, con una velocidad máxima de combustión en torno a 710 K). El hecho de que el área bajo la curva de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> sea menor indica que los depósitos presentan una relación H/C baja. La combustión de las especies hidrocarbonosas durante los experimentos EGA-MS, promueve la retirada de los grupos organosulfónicos: los depósitos y los grupos organosulfónicos se queman de manera simultánea para formar H<sub>2</sub>O, CO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>. Esto refleja que hay algún tipo de interacción (química o física) entre los grupos sulfónicos y los depósitos orgánicos. El desprendimiento simultáneo de H<sub>2</sub>O, CO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> podría también deberse a la formación de puntos calientes locales derivados de la combustión de los depósitos orgánicos. Sin embargo esta posibilidad se descartará posteriormente.

Si consideramos que al lavar el catalizador usado con metanol y n-heptano estamos retirando los compuestos polares y apolares débilmente adsorbidos en él, podemos concluir que estas especies orgánicas deben estar quimisorbidas sobre la superficie de los centros ácidos en lugar de fisisorbidas. El hecho de que disminuya tanto la intensidad de la banda de vibración DRIFT S=O en los catalizadores usados podría ser consecuencia de la interacción entre los grupos sulfónicos y las especies orgánicas depositadas. Los perfiles EGA-MS del fragmento m/z= 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) para el catalizador fresco y los usados a 373, 423 y 473 K (*Figura 5.8.*) también refuerzan la hipótesis de que las especies orgánicas están quimisorbidas en los centros ácidos y que esa quimisorción está perturbando la banda S=O. Este fragmento es representativo del proceso de combustión de los grupos organosulfónicos y de los depósitos orgánicos. El perfil obtenido con el catalizador usado a 373 K muestra un ligero desplazamiento en el proceso de combustión y una modesta deposición de especies orgánicas. El hombro

a 700-850 K presente en el catalizador fresco, no se observa en este perfil, lo cual está muy relacionado con la lixiviación de los grupos organosulfónicos. Sin embargo, los perfiles de los catalizadores usados a 423 y 473 K (*Figura 5.8.*) muestran un gran desplazamiento del proceso de combustión hacia menores temperaturas y una intensa deposición de materia orgánica. Estos dos catalizadores usados muestran una banda DRIFT de S=O muy débil (*Figura 5.5.*) aunque el contenido en S es muy similar al del catalizador usado a 373 K. Por lo tanto, concluimos que las especies orgánicas están quimisorbidas sobre los grupos ácidos y que la quimisorción es responsable de la desaparición de la banda S=O por perturbación de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ .



*Figura 5.8. Perfiles EGA-MS del fragmento  $m/z=44$  ( $\text{CO}_2^+$ ) para el catalizador fresco y los usados a 373, 423 y 473 K después de cuatro ciclos catalíticos.*

En un intento de obtener más información sobre la influencia del metanol, biodiésel, aceite de girasol y glicerol en el origen de las especies orgánicas

quimisorbidas, se registraron también los perfiles EGA-MS obtenidos después de poner el catalizador en contacto con esas moléculas a 423 K durante 5 h (*Figura 5.7.*). No se encuentran muchas diferencias entre el patrón EGA-MS de la muestra puesta en contacto con metanol y la muestra fresca: la evolución de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> ocurre en el mismo rango de temperatura. Por el contrario, hay diferencias importantes con respecto al catalizador usado. Esto indica que aunque pueden depositarse especies orgánicas al poner en contacto el sólido con metanol, las interacciones de estos depósitos con los grupos sulfónicos son más bien débiles. Por lo tanto, los depósitos formados a partir del metanol no están relacionados con los encontrados en el catalizador usado. Por lo tanto la similitud entre sus espectros era sólo una coincidencia.

El proceso de combustión observado después de poner el catalizador en contacto con glicerol ocurre a menores temperaturas (450-800 K) (*Figura 5.7.*). Los depósitos formados a partir del glicerol están interaccionando con los grupos organosulfónicos, porque ambos se queman simultáneamente. Sin embargo, la combustión de los depósitos orgánicos tiene lugar en un rango de temperatura diferente que el observado con el catalizador usado. Esto indica que las especies orgánicas generadas por el contacto con el glicerol son químicamente diferentes a las encontradas en el catalizador usado. Todas estas conclusiones son consistentes con los resultados obtenidos mediante el estudio DRIFTS.

El catalizador puesto en contacto con biodiésel también muestra un patrón de combustión diferente al de los catalizadores fresco y usado. Se observan dos procesos de combustión: el primero ocurre a menores temperaturas (500-700 K) y no se detecta en el catalizador fresco. Los depósitos derivados del biodiésel se queman simultáneamente con parte de los grupos organosulfónicos indicando que algunos de estos depósitos están quimisorbidos a los grupos sulfónicos. En el segundo proceso de combustión (700-950 K) se quema otra fracción de los grupos sulfónicos, lo que sugiere que algunos de los grupos sulfónicos no están afectados por los depósitos orgánicos. El catalizador puesto en contacto con aceite de girasol presenta unos procesos de descomposición similares, aunque la cantidad de depósitos es mucho mayor que al tratarlo con biodiésel. Se puede concluir que la naturaleza de los depósitos orgánicos formados por el contacto del catalizador con biodiésel o con los

triglicéridos del aceite es diferente a la de los depósitos encontrados en el catalizador usado.

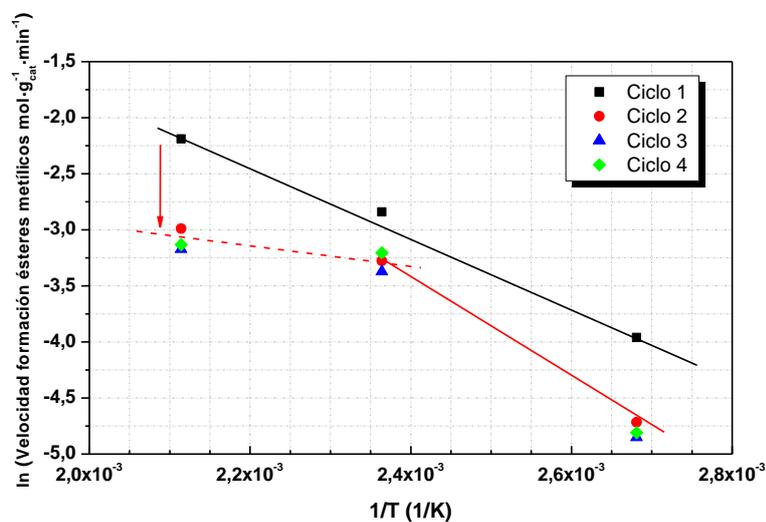
En resumen, los resultados obtenidos mediante EGA-MS sobre el catalizador usado confirman nuevamente la lixiviación de los grupos sulfónicos y la formación de depósitos orgánicos sobre la superficie del catalizador. Estos depósitos están quimisorbidos sobre los grupos ácidos organosulfónicos. Los perfiles EGA-MS obtenidos con el catalizador puesto en contacto con metanol, biodiésel, glicerol y aceite de girasol son muy diferentes al registrado con el catalizador usado, lo cual indica que las especies orgánicas derivadas de estas moléculas y que acaban depositadas sobre la superficie del catalizador no son idénticas a las generadas durante la reacción. La formación de depósitos es un proceso químicamente mucho más complejo que el que ocurre por el contacto individual del catalizador con los reactivos o productos puros. Los estudios EGA-MS también muestran que la regeneración del catalizador usado no es viable porque los grupos organosulfónicos también se quemarían.

#### *5.1.4.5. Discusión sobre el impacto de la lixiviación y formación de depósitos orgánicos en la desactivación del catalizador*

En los catalizadores usados se detecta la lixiviación de los grupos organosulfónicos y la adsorción de especies orgánicas. El fenómeno de la lixiviación conduce a un menor número de centros activos. Es importante destacar que todos los reactivos y productos de reacción causan lixiviación de las especies activas (especialmente el glicerol) y que esa lixiviación ocurre incluso a bajas temperaturas (373 K). Por ello, el proceso de lixiviación parece inevitable en la reacción de transesterificación bajo estas condiciones de operación, y este hecho podría ocurrir también con otros materiales que contengan grupos organosulfónicos. Sin embargo, el impacto de la lixiviación en la desactivación del catalizador es limitado ya que no continúa en el segundo y en los sucesivos ciclos catalíticos. El hecho de que la lixiviación no retire todos los grupos organosulfónicos indica que no todos los enlaces alquil-SiO<sub>2</sub> muestran la misma resistencia a la lixiviación. Esto parece razonable teniendo en cuenta que no todos los grupos silanoles Si-OH de la sílice (donde los grupos alquil sulfónicos están anclados) muestran las mismas propiedades químicas.

Las especies orgánicas quimisorbidas se obtienen por reacciones secundarias de los reactivos y/o productos catalizadas por los grupos ácidos [37]. Estos depósitos también pueden provenir de los intermediarios de reacción (mono- y diglicéridos). Se observa que la acumulación es más significativa a medida que la temperatura de reacción aumenta. Esta formación de depósitos podría ocurrir al emplear otros materiales basados en grupos organosulfónicos u otros catalizadores ácidos. La deposición es muy intensa durante el primer ciclo catalítico y su velocidad es menor después, probablemente porque los centros más activos se han lixiviado o porque estos centros ácidos más activos son también muy activos en la formación de las especies orgánicas que provocan la desactivación.

Los resultados mostrados en la *Figura 5.4.* sugieren que a temperaturas superiores a 423 K, las especies orgánicas adsorbidas participan activamente en la desactivación del catalizador. Las velocidades iniciales de reacción mostradas en esta figura para el segundo, tercer y cuarto ciclo a 473 K son muy similares a las encontradas a 423 K. Sin embargo, si no hubiera depósitos, se esperarían mayores velocidades de reacción para el segundo y sucesivos ciclos a 473 K. Si no hubiera depósitos, la velocidad de reacción vendría definida por la concentración de los grupos organosulfónicos (los centros ácidos activos). Puesto que todos los catalizadores usados poseen la misma cantidad de especies sulfónicas, debería obtenerse una relación similar entre las velocidades de reacción del segundo ciclo y ciclos sucesivos a 473 y 423 K a la relación encontrada para el primer ciclo. Esta relación vendría dada sólo por el descenso provocado por la lixiviación. La relación entre las velocidades es menor para las muestras usadas y de aquí se deduce que hay una causa adicional de desactivación a 473 K: los depósitos orgánicos. Para confirmar nuestra hipótesis, se ha hecho una representación de Arrhenius de los resultados de la *Figura 5.4.* (*Figura 5.9.*). Los resultados de los primeros ciclos se ajustan a una recta en todo el rango de temperaturas. Para el segundo y sucesivos ciclos, las velocidades de reacción a 473 K ( $1/T = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) son mucho menores y están muy separadas de las hipotéticas líneas rectas que pasan por los puntos a 373 y 423 K, que tienen pendientes muy similares a la de los experimentos del primer ciclo catalítico. La deposición de especies orgánicas es la razón por la cual disminuye la velocidad de reacción y estos puntos se alejan de la tendencia esperada.



**Figura 5.9.** Representación de Arrhenius de la velocidad de formación de FAME a los 15 min para los distintos ciclos catalíticos a las diferentes temperaturas (373, 423 y 473 K).

### 5.1.5. Conclusiones

La sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos es un catalizador activo en la transesterificación de los triglicéridos del aceite de girasol con metanol bajo unas condiciones de operación moderadas. Sin embargo, este pierde actividad al reutilizarlo, porque parte de la funcionalización se lixivia en el primer ciclo catalítico, y además, se depositan, sobre el catalizador, especies de naturaleza hidrocarbonosa que interaccionan con los centros ácidos. Estos depósitos imposibilitan la regeneración del catalizador mediante un tratamiento térmico puesto que al quemarse conducen a la combustión de los grupos organosulfónicos.

## 5.2. *Poly-(styrenesulphonic) acid*

### 5.2.1. *Introduction*

The use of active, selective and reusable catalysts is essential for the implementation of green and sustainable chemical processes [38]. Along with the latter properties, the low cost of the catalyst is another important feature because it has a definitive effect on the economical viability of the process. In this context, the utilisation of waste plastics as raw material for catalyst synthesis is an option that deserves exploration.

Polystyrene (PS) is an excellent starting point for the synthesis of catalysts with strong acid sites. It can be sulphonated by different methods and by different sulphonating agents [39, 40]. The final result is a polymer in which an important fraction of the monomer units (if not all) are sulphonated, mainly but not only at the para- position of the aromatic ring. The final product can be either protonated, poly-(styrenesulphonic) acid (PSSA), or exchanged by a metal cation (metal sulphonate form). An important property of this polymer, irrespective of the acid or exchanged form adopted, is that the degree of sulphonation defines the solubility in polar medium. For example, a degree of sulphonation larger than 30 % is required for dissolution in water [41]. When the sulphonic concentration is low, the solid is not soluble. The polyelectrolyte nature of this polymer has resulted in important applications; it has been used as a flocculant agent of suspended particles for purifying water [40, 42, 43], for the removal of toxic cations in aqueous solutions [44] and as a plasticiser of concrete [45]. The acid form, poly-(styrenesulphonic) acid (PSSA), can be utilised as an acidic catalyst.

The goal of this chapter is to investigate the catalytic properties of soluble PSSA catalyst in some reactions of interest. From the many reactions catalysed by acids, we have selected the synthesis of biodiesel from oil with large concentration of Free Fatty Acids (FFA) (*Scheme 5.1.*). Another reaction that was tested is the methanolysis of tributyrin (TB) (*Scheme 5.1.*). This reaction was selected because it is a good model reaction for transesterification reactions, as this type of reaction is frequently required

in the synthesis of fine chemicals [46]. In addition, tributyrin also shares chemical features with other substrates used in green chemistry; it presents important steric and hydrophobic constraints related to its bulky size and three hydrophobic butyl chains.

Dissolution in reaction medium is an interesting property for a catalyst, provided that the catalyst can be easily and efficiently recovered from the reaction medium. With dissolution, the active acid sites of the polymer can be more accessible to reactant molecules. Although folding of the macromolecule or association of several polymer macromolecules in the reaction medium cannot be discarded, it is clear that even in these cases, diffusion length of reactants or products to (or from) the active sites is much shorter and easier than in solid resin counterparts or in other inorganic porous materials. This property has been extensively exploited in the application of soluble polymers to organic synthesis in apolar or polar organic media [47].

The PSSA catalyst used in this work was completely soluble in methanol. To our knowledge, this was the first time that a soluble sulphonated polystyrene was tested as acidic catalyst.

Reutilisation is an essential property of a catalyst. If PSSA is to be used as a catalyst, the solubilised polymer must therefore be separated from the reaction mixture before proceeding with reutilisation. Separation of the soluble polymer can be achieved using ultrafiltration membranes. Ultrafiltration allows the retention of molecules with size ranging from a few nanometres to hundreds of nanometres. It is widely applied in a variety of applications but mainly in the filtration of biomolecules of interest in medical and biochemical applications. Its viability has been also proven in polymer applications [48]. Therefore, this is the solution we have adopted for the soluble sulphonic polystyrene catalyst studied here. Once the polymer is retained in the membrane, it can be liberated by re-dissolution of the polymer in the same reaction medium. This procedure allows for the reutilisation of the catalytic polymer provided that the catalyst is not deactivated during use.

This catalyst can be in practice prepared from waste polystyrene [40, 42-45]. If this catalyst is active, reusable and stable, a secondary use for waste polystyrene as acid catalysts will have a positive impact on the price and the environmental

friendliness of the catalyst, as well as on the whole chemical process using this catalyst.

We have paid special attention to the reutilisation of the catalysts to test the resistance of the catalysts against deactivation. To the best of our knowledge, this is the first time that a soluble PSSA catalyst has been reutilised multiple times in reactions demanding acidic sites. The catalytic properties of the PSSA catalyst were compared with other sulphonic catalyst (Amberlyst 70, Amberlyst 36 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13) to demonstrate the relatively good performance of the soluble acid polymer as a catalyst.

### ***5.2.2. Experimental***

#### *5.2.2.1. Preparation and conditioning of the poly-(styrenesulphonic) acid (PSSA) catalyst and the other tested solid catalysts*

Commercial poly-(sodium-4-styrenesulphonate) (PSSS) was used as the precursor of the PSSA catalyst. To achieve the transformation of PSSS to PSSA, Na was exchanged by treating the polymer with an acid resin. Briefly, 100 mL of an aqueous solution of PSSS supplied by Aldrich (25 wt %, Mw of the polymer  $\sim 10^6$  Da) was incorporated into an aqueous suspension containing approximately 60 g of Dowex DR 2030 resin ( $H^+$  capacity =  $4.7 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and approximately 500 mL of water. The mixture was then agitated at room temperature overnight (previously, it was verified that 4 h of contact was enough to achieve total exchange). The resin was then removed from the solution by conventional filtration. The filtered solution containing the PSSA polymer was heated at 333 K to evaporate the water, and the resulting solid was dissolved in minimal methanol. This solution contained what we called the PSSA precursor.

To obtain the PSSA catalyst, the PSSA precursor was subjected to ultrafiltration conditioning using ultrafiltration membranes. The fraction of PSSA molecules with larger sizes retained by the membranes will be referred to as the PSSA catalyst. The ultrafiltration procedure was as follows: the methanol solution containing the PSSA precursor was ultrafiltered three times in the Stirred Ultrafiltration Cell Amicon 400

mL cell (Model 8400) showed in *section 3.2.3.1*. pressurized to 2 bar. In the first cycle, a Biomax 10 Millipore polyethersulphone membrane with a Nominal Molecular Weight Limit Cut-off (NMWLCO) of 10 kDa was used. In a second cycle, more methanol (approximately 100 mL) was added to the cell to make sure that the smaller molecules of polymer were rinsed away. Then, the membrane with the retentate was soaked in methanol (approximately 100 mL) to re-dissolve the retentate under smooth agitation, and this methanol solution was then ultrafiltered in a third cycle with a different membrane (Ultracell 5 kD Millipore regenerated cellulose membrane with a NMWLCO of 5 kDa). This is the membrane that was used during the experiments for reutilisation of the catalyst. The latter membrane was again soaked in methanol to re-dissolve the PSSA. Finally, the methanol was removed by evaporation at room temperature, and the resulting solid was the PSSA catalyst used for the catalytic studies reported here without further treatment.

In a blank experiment, we verified that more than 95 % of a 100 mg portion of PSSA catalyst dissolved in methanol could be recovered after filtration with the 5 kDa membrane and re-dissolving the retained catalyst in methanol. Therefore, with this conditioning procedure, the utilised catalyst could be recovered from the reaction mixture, provided that the size of the polymer was not reduced during the reaction.

Amberlyst 36, Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13 were also tested in the reactions studied here. These catalysts were ground and sieved, and particles with  $\phi < 0.105$  mm were collected for catalytic studies. These particles were then subjected to a dehydration procedure at 393 K for 14 h under  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  of Ar and used as such for catalytic studies. Once the catalyst were activated, contact with air was carefully prevented as explained elsewhere [27, 49, 50], as these catalysts are rapidly hydrated upon contact with air.

#### *5.2.2.2. Chemical analysis of the catalysts: sulphur content and acid sites group content*

The S content of the polymer was determined by two different methods: elemental analysis and Oxygen Flask Combustion (OFC). The elemental analysis of

the solids was performed on a LECO CHNS-932 analyser. Typically, 1 mg of PSSA precursor was placed in an Ag crucible and combusted at 1333 K under a pure O<sub>2</sub> atmosphere. The CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> gases were quantified by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, while N<sub>2</sub> was determined by differential thermal conductivity.

The OFC starts by combusting the sample in a combustion apparatus flask (Aldrich) equipped with a small Pt crucible suspended on a hook from the stopper of the flask. Briefly, a small piece of Whatman filter paper was soaked with a known amount (200 mg) of a solution of PSSA by immersion as to have approximately 10 mg of PSSA precursor in the paper. The paper was set aside overnight to dry and then introduced to the suspended Pt crucible, folded to leave a fuse-strip out of the crucible. The fuse-strip was ignited, and the stopper was adjusted to be air tight with the combustion flask. The flask was thoroughly flushed with pure O<sub>2</sub> and filled with 50 mL of a 6% w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution (the walls of the flask were also wetted with this solution). Once the paper had combusted, the flask was gently shaken, and the combustion smoke was left in contact with the solution overnight. Next, the solution was transferred to a beaker, and the water was evaporated by gentle heating. Once dried, the solid sulphate residue was dissolved in 60 mL of an ethanol-water solution (10:50 v/v), and a conductimetric titration with a 0.005 M Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solution was performed.

The amount of sulphonic acid sites of the PSSA was determined by acid-base titration. A known amount of PSSA precursor (15 mg) dissolved in water was titrated with a 0.01 N NaOH solution (previously standardised with potassium acid phthalate). A few drops of an ethanolic solution of phenolphthalein were used to determine the end point.

#### *5.2.2.3. Studies of thermal stability of the catalyst*

Thermogravimetric (TGA) analysis of raw PSSA was performed with a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e instrument upon heating the samples in synthetic air from room temperature to 773 K at a heating rate of 5 K·min<sup>-1</sup>.

Evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS) was performed by loading approximately 100 mg of PSSA precursor in a U-shaped quartz reactor connected to a Balzer Prisma™ quadrupole mass spectrometer (QMS 200). The analysis was conducted while passing a O<sub>2</sub>/Ar mixture (50 mL·min<sup>-1</sup>, 20 vol. % O<sub>2</sub>) through from room temperature to 773 K at a heating rate of 10 K·min<sup>-1</sup>. The fragments  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), 28 (CO<sup>+</sup>), 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) and 64 (SO<sub>2</sub><sup>+</sup>) were continuously monitored with the mass spectrometer. Gas lines from the reactor outlet to the MS inlet were heated to 393 K to avoid water condensation.

#### 5.2.2.4. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR studies of the PSSA catalyst

The polymer was dissolved in D<sub>2</sub>O with magnetic agitation overnight. The solution was transferred to a 5 mm diameter NMR tube. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 500 spectrometer (Rheinstetten, Germany) operating at 500 MHz. The experiments were carried out at 298 K. The <sup>1</sup>H NMR was acquired with a spectral width (SW) of 16 ppm, 32768 data points (TD), number of scans (NS) = 32 and collected for an acquisition time (AQ) of 2.045 s and a relaxation delay (D1) of 3 s. The <sup>13</sup>C NMR acquisition parameters were SW, 250 ppm; TD, 65536; degree flip angle, 30°; NS, 10000; AQ, 1.04 and D1 5 s. Further details of the treatments to which PSSA catalyst was subjected to before recording the NMR spectra are given later.

#### 5.2.2.5. Measurements of the catalytic activity in the methanolysis of tributyrin

A given amount of tributyrin (TB) was added to a three-necked jacketed batch reactor containing the required amount of PSSA catalyst previously dissolved in approximately 42 mL of methanol previously heated to the reaction temperature. The batch reactor was previously flushed with N<sub>2</sub> to displace any air contained inside. The subsequent transesterification reaction started when vigorous stirring (1000 rpm) was initiated. The reaction was carried out at 333 K under a N<sub>2</sub> atmosphere (the exact reaction conditions will be given when describing the results). Aliquots (~ 0.5 mL) were taken at different reaction times for analysis. Analysis were done following the procedure described in the *section 3.2.3.4.* using a gas chromatograph (Agilent

6890GC) connected to a flame ionisation detector (FID) equipped with a HP INNOWax capillary column.

*5.2.2.6. Measurements of the catalytic activity in the transesterification of sunflower oil to obtain biodiesel*

The pressure glass tube reactor with a capacity of 15 mL from Ace Glass, Inc. showed in the *section 3.2.4.3.* was used as the reactor. A given amount of PSSA catalyst was dissolved in 1.7 g of methanol contained in the reactor. Once dissolved, edible sunflower oil containing a 5 wt. % of myristic acid was added to have a methanol/oil mole ratio= 30. Then, the reaction started when the reactor was introduced into an oil bath maintained at the selected reaction temperature (403 K). Both the oil in the bath and the reaction mixture were agitated at 1000 rpm by a magnetic bar. The reaction was halted by removing the reactor from the oil bath, at which point the agitation was stopped and the temperature rapidly decreased.

Analysis of the content of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in the oil phase was conducted following the procedure described in the *section 3.2.4.4.* using a gas chromatograph (Agilent 6890GC) connected to a flame ionisation detector (FID) equipped with a HP INNOWax capillary column.

Myristic acid was selected because of the negligible concentration of myristic acid in sunflower oil, as palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acids are mainly present in sunflower oil. Thus, the transesterification of TG, which primarily yields methyl palmitate, stearate, oleate, linoleate and linolenate, can be easily decoupled in the GC chromatograms from esterification of myristic acid, which yields methyl myristate.

*5.2.3. Characterisation of the sulphonated polystyrene*

The S content in the PSSA precursor determined by elemental analysis and by OFC, as well as the amount of acidic sites determined by acid-base titration, are summarised in *Table 5.4.* In the case of the PSSA precursor, the S content obtained by

OFC was coincident to that obtained by chemical analysis:  $4.6 \text{ mmol S} \cdot \text{g}^{-1}$ . The degree of sulphonation (DS), or the % of aromatic rings that are substituted by S containing groups, can be approximately calculated from these values according to *Equation 5.1*, proposed by Bekri-Abbes [44].

$$SD = \frac{10^3 \cdot (\text{mmol S} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) \cdot 104}{1 - (81 \cdot 10^3 \cdot \text{mmol S} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})} \quad \text{Equation 5.1.}$$

In this calculation, it should be remembered that PSSA is very hygroscopic and that according to the TGA results presented below, water represents 15 wt % of the solid.

*Table 5.4. S content and number of acidic sites for PSSA precursor.*

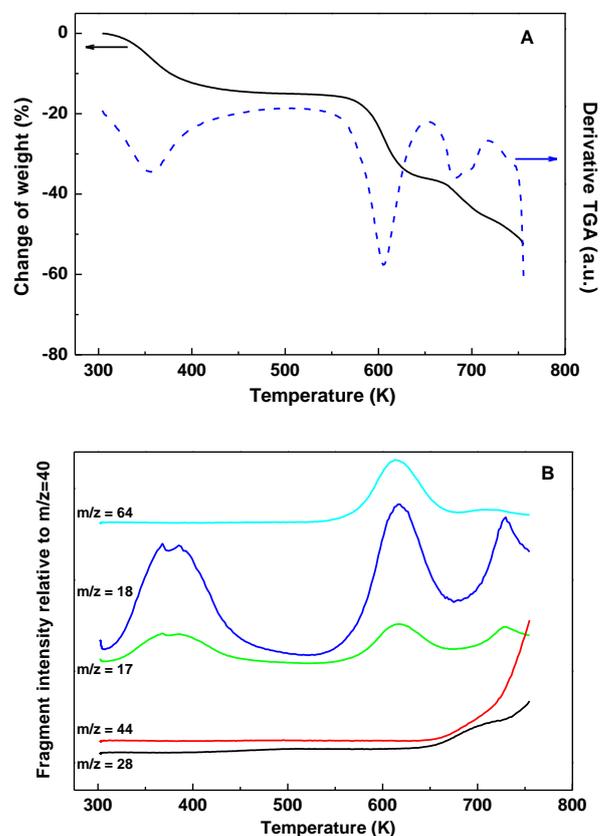
<b>S content (<math>\text{mmol S} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>	<b>Elemental analysis</b>	4.6
	<b>OFC</b>	4.6
<b>Acid sites (<math>\text{mmol HSO}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>	4.8	

Taking into account this data, the DS calculated from the OFC value was close to 100 %. This suggested that all the aromatic rings were substituted. In addition, the amount of acid sites as determined by acid-base titration was  $4.8 \text{ mmol acid sites} \cdot \text{g}^{-1}$ , which indicated that essentially all of the sulphur atoms were present as sulphonic groups. The slightly larger amount of acid groups in comparison with the amount of sulphur suggested that titration might have slightly overestimated the amount of acid groups but it is also likely the presence of acidic groups other than  $-\text{SO}_3\text{H}$  (e.g.,  $-\text{COOH}$ ), which might have been created by oxidation of the polymer backbone during the sulphonation process. The number of acid sites for Amberlyst 36, Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13 were also determined by titration as 5.44, 2.74 and  $0.28 \text{ mmol } (\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectively.

#### ***5.2.4. Stability of PSSA samples under thermal treatment***

Two different techniques were used for this analysis: TGA and EGA-MS. *Figure 5.10.* shows the TGA studies conducted when the PSSA precursor was heated at a programmed temperature under a gas flow similar to dry air. It also shows the derivative of the TGA trace to better visualize the different weight loss processes (blue dotted line). *Figure 5.10.B.* shows the evolution of gases followed by mass spectrometry (EGA-MS). The fragments  $m/z = 18$  and  $17$  from  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $44$  from  $\text{CO}_2^+$ ,  $28$  from  $\text{CO}^+$  and  $64$  from  $\text{SO}_2^+$  were all clearly visible in the EGA-MS study.

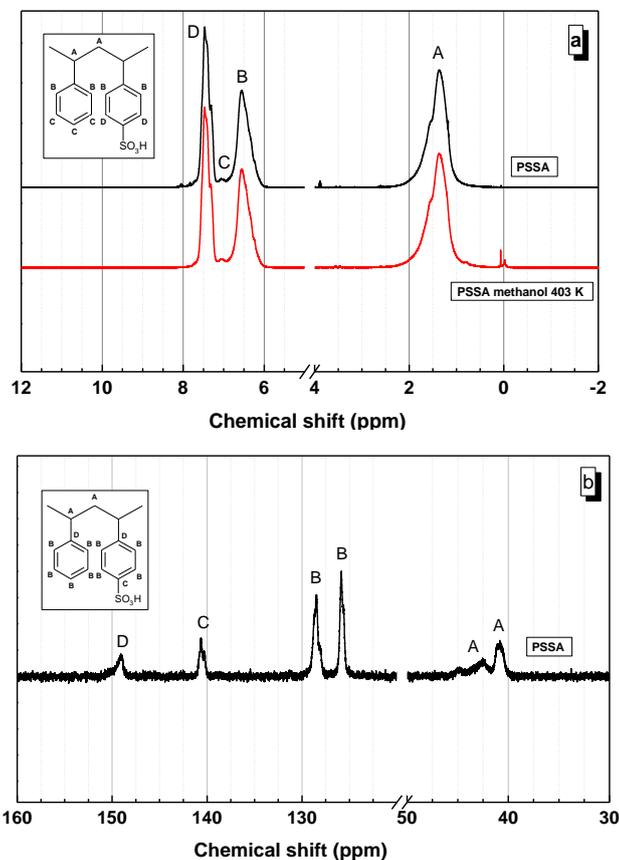
The first weight loss event was observed between 300 and 450 K, in which only water evolves; thus, this process corresponded to drying of the polymer. This was not unexpected because the PSSA polymer is hygroscopic, and a certain amount of water will be absorbed during storing and manipulation of the sample. A second event took place between 550 and 650 K in which  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  were released. This observation was explained by sulphonic groups decomposing to release  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . It must be stressed at this point that decomposition occurred without release of  $\text{CO}$  and/or  $\text{CO}_2$ , indicating that the polystyrene backbone was not affected. This process also came with a release of  $\text{O}_2$  (the latter was not visible because it was overshadowed by the  $\text{O}_2$  used in the experiment; when the experiment was conducted under only Ar, then the  $\text{O}_2$  evolved simultaneously with  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; results not shown). Finally, the polymer was burned, affording  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at temperatures larger than 650 K. The EGA-MS results indicated that the polymer was relatively stable thermally with heating under a very reactive atmosphere like that used in the thermal studies (20 % vol.  $\text{O}_2/\text{Ar}$ ). The acid groups and the styrene chains were thermally stable at heating temperatures less than 550 K.



**Figure 5.10.** Thermal stability studies of the PSSA precursor in air: A) Thermogravimetric analysis; black line, TGA trace; dotted blue line, derivative of TGA trace. B) Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry.

Figure 5.11. shows the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of fresh PSSA catalyst. The figure also includes the NMR spectrum of the PSSA catalyst after being subjected to treatment at high temperature with methanol. The latter NMR study was done to determine if the sulphonic loading of the polymer was affected by thermal treatment. We cannot discard that although the catalyst is resistant to thermal treatments below 550 K, the PSSA catalyst can be deactivated by leaching of the sulphonic groups, sulphone formation by thermal degradation of the sulphonic groups or by thermal degradation of the polystyrene backbone. This treatment imitated the conditions to

which the PSSA catalyst is subjected when used in the biodiesel reaction. However, when the PSSA catalyst was used in tributyrin methanolysis, the reaction conditions were much milder. The high temperature treatment was performed as follows: 50 mg of the polymer was dissolved in 1.5 mL of methanol or water, and the solution was introduced into the pressure glass tube reactor with a capacity of 15 mL (Ace Glass, Inc.) showed in the *section 3.2.4.3*. The solution was then heated by immersing the glass reactor in an oil bath at a selected temperature (403 K) and agitated at 1000 rpm. Next, the solution was rapidly cooled to room temperature by removing the reactor from the oil bath and ultrafiltering with a Millipore regenerated cellulose membrane with a NMWLCO of 5 KDa in the Stirred Ultrafiltration Cell Amicon 400 mL cell (Model 8400) showed in *section 3.2.3.1*. The membrane was then removed from the cell and immersed in water at room temperature to redissolve the polymer retained in the membrane. This water solution was transferred to a 15 mL flask and subjected to a mild evaporation process at approximately 323 K under an N<sub>2</sub> flush to remove the water. Once the water was evaporated, the solid PSSA was kept under N<sub>2</sub> atmosphere until the moment the NMR studies were done. Finally, D<sub>2</sub>O was added to the glass flask to dissolve the treated PSSA, an aliquot of this solution was transferred to the NMR probe, and the corresponding NMR spectra were recorded.



**Figure 5.11.** A)  $^1\text{H}$  NMR spectra and B)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the PSSA catalyst and of the PSSA catalyst subjected to treatment with methanol at 403 K (see text for treatment details).

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of fresh PSSA catalyst presented NMR signals at 1.36 (signal A), 6.56 (signal B), 7.05 (signal C) and 7.47 (signal D) ppm. The assignments of these signals to protons in the structure of PSSA are indicated in the inset of the figure and are based on assignment done elsewhere [41, 51, 52]. The low intensity of the C signals indicated that the degree of sulphonation was very high. Williams and co-workers [41] found that the degree of sulphonation (DS) could be calculated from the ratio of the height of signals C and D according to the equation  $\text{DS} = 3\alpha/(2+3\alpha)$ , where  $\alpha = 0.91 \cdot h_D/h_C$  and  $h_D$  and  $h_C$  are the heights of signals D and C, respectively.

According to this equation, the DS of the PSSA catalyst was 96.3 %, indicating that almost all of the aromatic rings were substituted. This data was in agreement with the DS calculated from the OFC chemical analysis showed in *Table 5.4*.

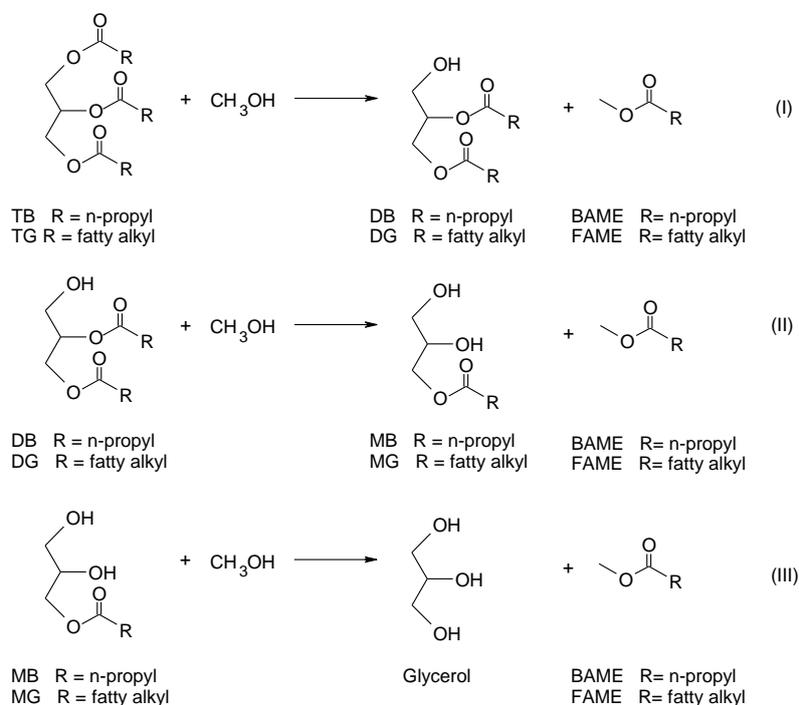
The spectrum of the PSSA subjected to high temperature treatment in methanol did not reveal any significant changes from fresh PSSA catalyst, suggesting that the degree of sulphonation was similar. An estimation of the DS of the methanol treated PSSA sample using the method previously used [41] gave a value of 96.2 %. Therefore, the treatment did not result in a significant loss of sulphonic groups.

The chemical analysis of filtered methanol showed that they contained ppm levels of S. This discovery meant that a very small amount of sulphonic groups were removed from the polymer, representing a total loss of 0.1 mol %, respectively, of the original sulphur contained in the fresh PSSA. We could thus conclude that the PSSA catalyst could be subjected to the reaction conditions required for biodiesel synthesis (methanol at 403 K) with an insignificant loss of sulphonic groups.

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for the fresh PSSA catalyst and the assignments of the features to different carbons in the polystyrene structure are displayed in *Figure 5.11.B*. The assignments are based on those done elsewhere [53-55]. It is noteworthy that the DS of polystyrene was close to 100 %; therefore, the ratio  $C/(\text{signal B} + \text{signal D})$  must be close to 0.17. The experimental value found was 0.16, in agreement with a high DS and indicating that the loss of  $-\text{SO}_3\text{H}$  groups was negligible.

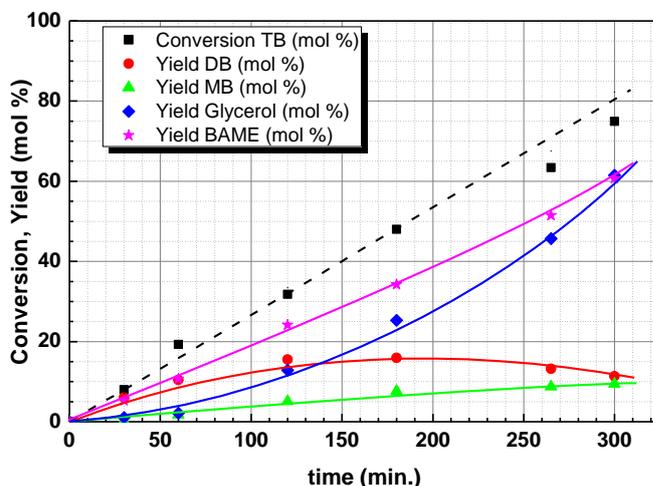
### ***5.2.5. Studies on the catalytic properties of the methanolysis of tributyrin***

This reaction takes place at mild temperatures ( $< 373\text{ K}$ ). *Scheme 5.1* summarises the three consecutive transesterification steps involved in the methanolysis of triglycerides in general. In the particular case of tributyrin (TB) transesterification, the products that could be formed are dibutyryn isomers (DB), monobutyryn isomers (MB), glycerol and butyric acid methyl ester (BAME). In the scheme, only one of the DB and MB isomers is represented. The scheme is also valid for triglyceride methanolysis to obtain biodiesel.



**Scheme 5.1. Transesterification steps involved in the methanolysis of tributyrin (TB) and triglycerides (TG).**

Figure 5.12. shows the yields for the different products (mol %) normalised to TB. In the case of BAME, it was assumed that three BAME molecules could be formed from one TB molecule. The black dashed line is the trend line representing the sum of yields for DB, MB and glycerol. The TB conversion points fit this line, indicating the goodness of the mass balance.

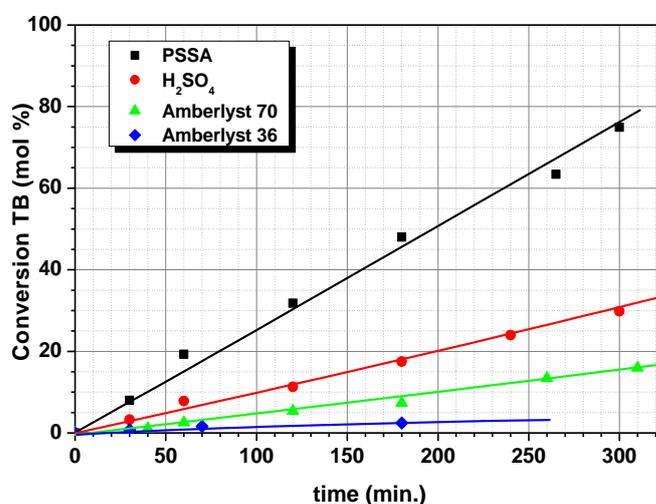


**Figure 5.12.** Kinetics of tributyrin methanolysis using PSSA catalysts: (■) TB conversion (mol %); (●) DB yield (mol %); (▲) MB yield (mol %); (◆) glycerol yield (%); (★) BAME yield (mol %). Reaction conditions: 10.32 g of TB (10 mL); methanol/TB mol ratio= 30; 333 K; 1000 rpm; loading of catalyst= 5 wt % referred to TB.

In addition, the catalytic behaviour was similar to other catalysts used in tributyrin transesterification [56, 57]. Initially, it was seen that DB predominated, but as the reaction proceeded, glycerol became the major product. Interestingly, MB was always the minor product. Furthermore, as the reaction progressed the concentration of BAME grew because it was formed in every single consecutive step. Summarising, *Figure 5.12.* clearly shows that PSSA is active and TB is almost completely consumed after approximately 300 min under these reaction conditions.

The activity of the PSSA catalyst was compared with that of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a homogeneous catalyst) and with that of two solid acid resins, Amberlyst 36 and Amberlyst 70. The kinetics of TB conversion for these comparisons is presented in *Figure 5.13.* The Amberlyst resins have been reported to be excellent catalysts with respect to resistance to thermal deactivation at reaction temperatures as high as 423 K and 463 K, respectively, when tested in other reactions requiring acid catalysis [12, 58-61]. Additionally, because  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is highly active, a lower loading was used (0.24 wt

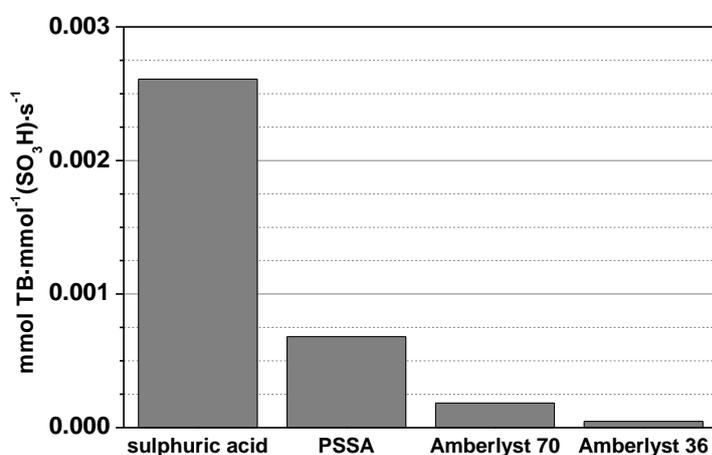
%). This represented a 10-fold decrease in acid sites from PSSA. Moreover, the PSSA catalyst was used as stored, whereas the resins were subjected to a dehydration procedure explained in *Section 5.2.2.1*. Once dehydrated, the resins were carefully and rapidly transferred to the reaction mixture to prevent rehydration. To prevent inner mass transfer restrictions, the resins were previously ground, and resin particles with a diameter  $\phi < 0.105$  mm were used [62]. The results presented in *Figure 5.13*. clearly demonstrate that the activity of PSSA was higher than that of the resins.



**Figure 5.13.** Kinetics of tributyrin conversion (mol %) using different catalysts: (■) PSSA; (●) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (▲) Amberlyst 70; (◆) Amberlyst 36. Reaction conditions: 10.32 g of TB (10 mL); methanol/TB mol ratio= 30; 333 K; 1000 rpm; loading of catalyst= 5 wt % referred to TB except for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.24 wt %).

In comparison with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a more correct evaluation involves TOF numbers because 10-fold less sulphuric acid was used. *Figure 5.14*. shows the reaction rate expressed as mmol of TB converted per mmol of sulphonic group per second (the resins present quite similar numbers of acid sites to the PSSA catalyst: 5.44 and 2.74 mmol · g<sup>-1</sup> for Amberlyst 36 and 70 respectively, as determined by titration with NaOH). The TOF value is the average using conversion values lower than 40 %. The

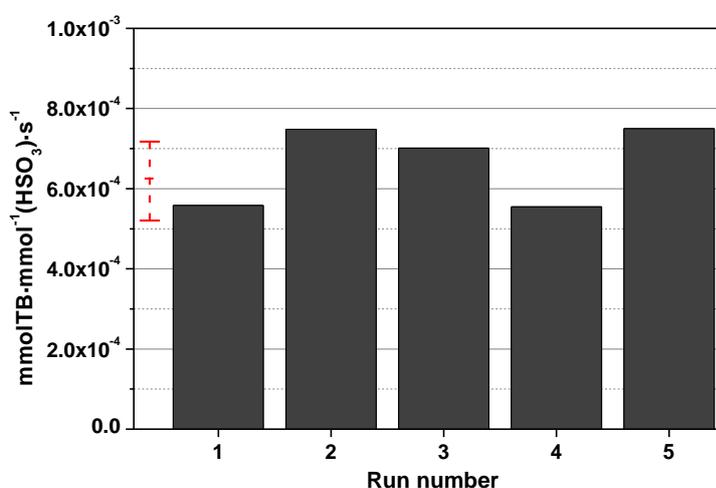
TOF value of PSSA was only 4 times lower than that of sulphuric acid, whereas the TOF of Amberlyst 70 and Amberlyst 36 were 14 and 56 times lower, respectively. Therefore, the TOF value of PSSA sites was much closer to that of sulphuric acid than Amberlyst resins. Most likely, not all the sulphonic groups of the resins were involved in the catalytic reaction. The reticular and crosslinked nature of the resin prevents access of the reactants to all of the available sulphonic groups. Therefore, we believed that the dissolution of the PSSA macromolecules in the reaction mixture resulted in more effective access of the reactants to acidic sites present in the PSSA.



*Figure 5.14. TOF numbers for TB conversion for reaction time  $\leq 120$  min for  $H_2SO_4$  and the rest of the sulphonic catalysts studied in this chapter. Reaction conditions: 10.32 g of TB (10 mL); methanol/TB mol ratio= 30; 333 K; 1000 rpm; loading of catalyst= 5 wt % referred to TB except for  $H_2SO_4$  (0.24 wt %).*

*Figure 5.15.* shows the conversion of TB obtained with the PSSA catalyst when reutilised for five runs. The reaction was halted after 120 min by stopping agitation. The catalytic runs were conducted for this relatively short period of time to achieve low conversion and to facilitate observation of the decline in catalytic activity. Studies conducted at much larger reaction times would result in much larger conversion, and in these cases, the deactivation and subsequent decline in activity could be missed. The

reaction mixture was then cooled and subsequently ultrafiltered using a 5 kDa cellulose membrane in the Ultrafiltration Cell Amicon. The retained PSSA catalyst was re-dissolved by rinsing the membrane in a small amount of methanol with smooth agitation. This methanol containing the recovered PSSA catalyst was poured into the reactor and used for the next run (evaporation of excess methanol was done if required).



**Figure 5.15.** TOF numbers for the methanolysis of TB in five consecutive runs. Reaction conditions: 10.32 g of TB (10 mL); methanol/TB mol ratio= 30; 333 K; 1000 rpm; loading of catalyst= 5 wt % referred to TB; reaction time 120 min. Red line represents the mean value of the reaction rate for the five runs.

It can clearly be seen that the catalyst was reutilised for 5 runs without a significant decline in catalytic activity. The mean reaction rate of the five runs is represented by the red lines in the figure and was  $6.2 \cdot 10^{-4} \pm 0.9 \cdot 10^{-4}$  mmolTB·mmol<sup>-1</sup>(HSO<sub>3</sub>)·s<sup>-1</sup>. The selectivities for DB, MB, glycerol and BAME were also similar in the five runs investigated.

The possibility of leaching of active species and their contribution to catalytic activity will be dealt with in the next section, which is devoted to the study of the

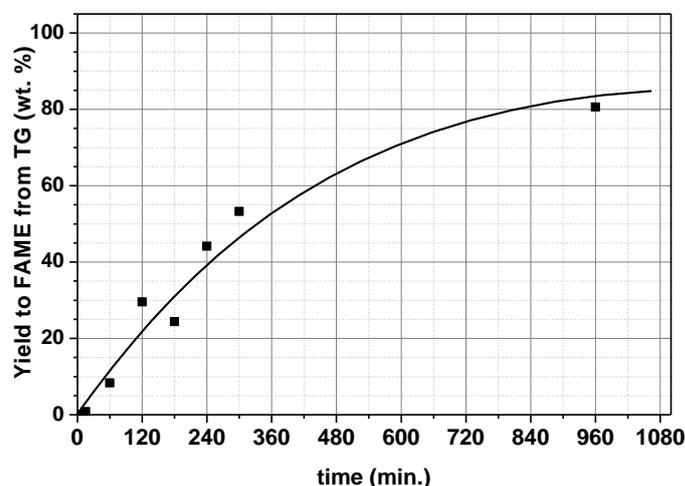
methanolysis of triglycerides to produce biodiesel. This reaction takes place at higher temperatures.

***5.2.6. Studies on the catalytic properties in the transesterification of sunflower oil for biodiesel production***

Biodiesel synthesis is carried out by transesterification of triglycerides (TG) present in vegetable oils and fats with methanol (methanolysis). The processing of cheap oils decreases the final price of biodiesel, but cheap oils contain large levels of FFA. Therefore, one of the key properties of a promising catalyst for biodiesel production is the ability to process vegetable oils with high FFA content. Consequently, the catalyst must have acidic sites (basic sites would be neutralised by the fatty acids) with high activity in the transesterification reaction (esterification of FFA is a less demanding reaction than the transesterification of triglycerides). The catalyst must be also stable to the reaction conditions used for the biodiesel reaction, especially high temperatures, so that it can be reutilised.

Bearing this in mind, the activity of the PSSA catalyst in the methanolysis of sunflower oil containing 5 wt % myristic acid was explored. *Scheme 5.1.* shows that the methanolysis of TG occurs in three consecutive steps, starting with diglycerides (DG), then moving through monoglycerides (MG) and finally ending at glycerol. In addition, one FAME molecule is produced in each step.

*Figure 5.16.* shows the kinetics of FAME formation from TG contained in sunflower oil. The data in *Figure 5.16.* accounts for the wt % of FAME produced from TG (referred to as the initial TG). The maximum amount of FAME that could be formed was calculated considering that one TG molecule could yield three FAME molecules. *Figure 5.16.* demonstrates that the PSSA catalyst is active in the biodiesel reaction. Specifically, in all the experiments presented in *Figure 5.16.*, myristic acid was fully converted to methyl myristate, even at the shortest reaction time. This also occurred for the rest of the experiments. This phenomenon was due to the fact that the esterification of FFA is a much faster than the transesterification of TG.

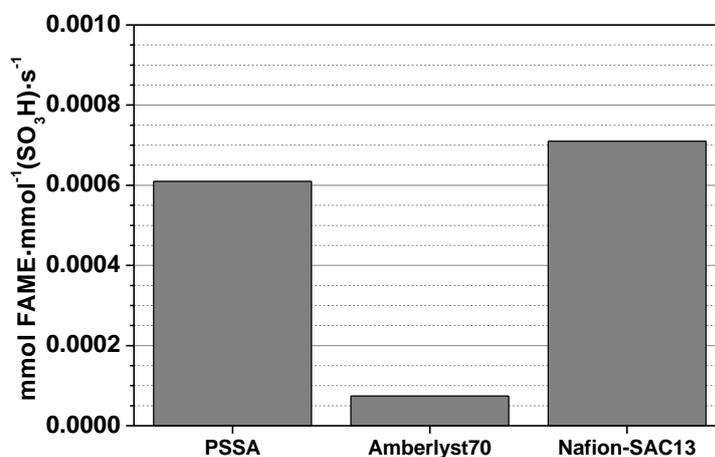


**Figure 5.16.** Kinetics of FAME formation from TG catalysed by PSSA catalyst (■). Reaction conditions: 1.3 g of sunflower oil containing 5 wt % myristic acid; methanol/oil mol ratio= 30; 403 K; 5 wt % of PSSA catalyst with respect to oil phase; 1000 rpm.

The FAME yield obtained from TG without the PSSA catalyst after 240 min (blank experiment) was insignificant (0.91 wt. %). The autocatalysed esterification of myristic acid to methyl myristate was also extremely small (3.6 % of the FFA). However, it was not clear if sulphonic species leached from the polymer due to the relatively large temperatures used during the reaction could be responsible for the catalytic activity. To answer this question, the PSSA catalyst was dissolved in methanol and heated at 403 K for 2 h. Then, the resulting solution was ultrafiltered to retain the PSSA molecules on the membrane. Any small molecules produced during the thermal treatment or any acid groups leached from the polymer would not be retained. The filtered methanol was then used for a reaction run under the same conditions indicated in *Figure 5.16*. The obtained FAME yield after 240 min was negligible (approximately 1 wt. %), indicating that the FAME yields observed in *Figure 5.16*. were due to the sulphonic groups in the polymer and not to leached species. It was found that 50 % of the myristic acid was esterified to methyl myristate, which was explained to be due to the small amount of acid species removed from the polymer.

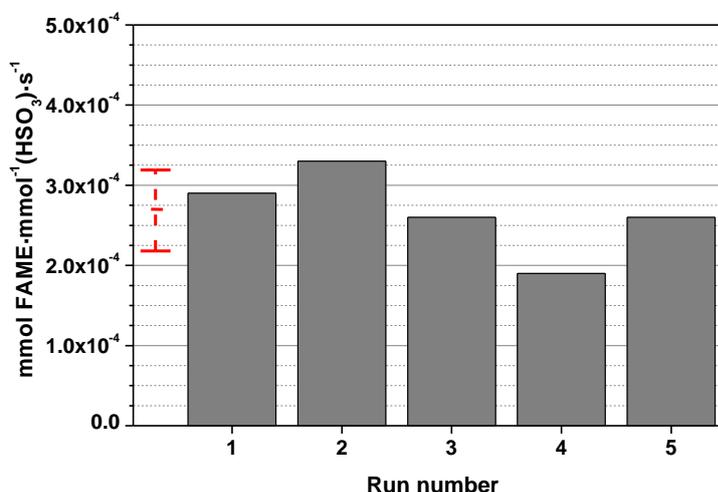
Comparisons with Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13 were also conducted. Both solid catalysts presented sulphonic sites and were previously tested in the biodiesel reaction. Amberlyst 70 was selected because among the solid catalysts tested, it led to the largest conversion for tributyrin methanolysis. Amberlyst 36 is less active than Amberlyst 70 and its maximum temperature of operation is 423 K (463 K for Amberlyst 70). Nafion<sup>®</sup>-SAC13 was also chosen because it has been shown to possess centres with very large intrinsic activity for transesterification reactions of triglycerides [63, 64]. The FAME yields for the Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13 under the same conditions of *Figure 5.16.* and for a reaction time of 120 min were close to 2 wt. % in both cases. These values were considerably smaller than that for the PSSA catalyst (approximately 30 wt. %) under the same reaction conditions.

*Figure 5.17.* compares the TOF numbers for PSSA, Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13 catalysts. The data for the PSSA catalyst were calculated from *Figure 5.16.* at 120 min. From *Figure 5.17.*, it can be seen that the sites of the PSSA catalyst had larger intrinsic activity than those on Amberlyst 70. Most of the acid sites were exposed to reactants, as the PSSA catalyst is soluble in methanol. This presumably did not occur for the resin. However, the acid sites of the PSSA catalyst showed an intrinsic activity of the same order of magnitude of Nafion<sup>®</sup>-SAC13. However, we noticed that the overall yield of FAME was larger in the soluble PSSA catalyst because there were approximately 15 times more acid sites per gram of catalyst in the PSSA catalyst than in the SAC13 catalyst.



*Figure 5.17. TOF numbers (mmol of FAME·mmol<sup>-1</sup>(SO<sub>3</sub>H)·s<sup>-1</sup>) for different catalysts in sunflower oil methanolysis. Reaction conditions: 1.3 g of sunflower oil containing 5 wt % myristic acid; methanol/oil mol ratio= 30; 403 K; 5 wt % of PSSA catalyst with respect to oil phase; 1000 rpm; time of reaction; 120 min for PSSA and 360 min for Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13.*

Figure 5.18. presents the TOF numbers for FAME formation when the PSSA catalyst was reutilised for five consecutive times under the same conditions of Figure 5.17. The same procedure described for the reutilisation with TB was used here. As can be seen, the catalyst could be reutilised for five runs without a significant decline in reaction rate. It is worth stressing that in this case the temperature of reaction was 403 K, much higher than used for the tributyrin case. This meant that the leaching of acidic species that might occur during the reaction due to thermal degradation of the polymer at 403 K did not impede the reutilisation of the PSSA catalyst in the biodiesel reaction. The value obtained for the 4<sup>th</sup> run was unexpectedly much smaller than the rest of the experiments. However, the reaction rate of the fifth run was quite close to the mean value. Red lines represent the mean value of the reaction rate for the five runs ( $2.7 \cdot 10^{-4} \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$  mmol FAME·mmol<sup>-1</sup>(HSO<sub>3</sub>)·s<sup>-1</sup>).



*Figure 5.18. TOF numbers for FAME formation by methanolysis of sunflower oil for five consecutive runs. Reaction conditions: 1.3 g of sunflower oil containing 5 wt % myristic acid; methanol/oil mol ratio= 30; 403 K; 5 wt % of PSSA catalyst with respect to oil phase; 1000 rpm; time of reaction: 120 min.*

### **5.2.7. Preparation and evaluation of the catalytic properties of PSSA synthesized from waste polystyrene in the transesterification of *Cynara Cardunculus* oil**

Once it has been shown that this type of catalyst is active in the production of biodiesel, it seemed interesting to prepare PSSA catalyst from waste polystyrene and evaluate its catalytic activity.

A secondary use for waste polystyrene as acid catalysts will have a positive impact on the price and the environmental friendliness of the catalyst, as well as on the whole chemical process using this catalyst.

The final cost of biodiesel depends on the price of the catalyst but depends markedly on the feedstock. The use of inexpensive sources appears as an attractive option because it would result in a significant reduction of the final price of biodiesel.

On this section, a PSSA catalyst obtained from the sulphonation of waste polystyrene has been prepared and its catalytic activity has been evaluated in the transesterification of *Cynara Cardunculus* oil.

*Cynara Cardunculus* is a wild cardoon from the family of artichoke that is well adapted to the Mediterranean weather. The maximum production reaches 2 tons/ha per year of seeds that contain up to 25 % oil, with a similar composition to sunflower oil. Thus, *Cynara Cardunculus* cultivation may represent an alternative for abandoned cropland and a good candidate as renewable energy source and biodiesel production. This oil is not edible, so it has the advantage that its use in biodiesel production does not compete with food.

#### 5.2.7.1. Preparation of the catalyst

The catalyst was prepared from waste polystyrene obtained from yoghurt packaging washed and dried. The polystyrene was sulphonated by the method employed by Vink [65]. Basically, the waste polystyrene (3 g) was dissolved in cyclohexane (150 mL, Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ) at 323 K. Once it was dissolved, the temperature was allowed to cool to 313 K. At the same time, phosphorous pentoxide (22 g, Sigma-Aldrich) was slowly added with stirring in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100 mL, 96 %, Panreac) at 313 K. Later, the solution of polystyrene in cyclohexane was added to the other with stirring (1200 rpm). After a few minutes the reaction mixture took a highly viscous, seemingly homogeneous form. About 10 min later the reaction mixture into pure cyclohexane and a phase containing the mineral acids and poly(styrenesulphonic acid) (PSSA). After 30 minutes the stirring was stopped and the reaction mixture was allowed to stand at 313 K for 1 hour. The bottle was then cooled in an ice-bath and 50 g of crushed ice was slowly added with stirring. In this process the polyacid was precipitated in the form of a brown sticky mass. The polyacid was transferred to 100 mL of water, which dissolved the polyacid. This solution was superacid and it could not be ultrafiltered with the membranes employed previously. So, the solution was filtered through a porous glass filter and dialyzed in the cellophane tubing showed in the section 3.2.5.1. against distilled water. The water was frequently changed and the dialysis was continued until the pH of the dialyzate remained close to 4. Once dialyzed,

the solution containing the PSSA precursor was ultrafiltered once in the Stirred Ultrafiltration Cell Amicon 400 mL showed in *section 3.2.3.1.* pressurized to 2 bar, using a Biomax 10 Millipore polyethersulphone membrane with a Nominal Molecular Weight Limit Cut-off (NMWLCO) of 10 kDa. The solution containing the PSSA catalyst retained in the cell was then transferred to a plastic glass and taken to dryness in a carborundum bath at 353 K. Once dried, the catalyst was stored.

#### 5.2.7.2. Characterisation of the catalyst and the employed oil

The amount of sulphonic acid sites of the synthesized PSSA was determined by acid-base titration. A known amount of PSSA (15 mg) dissolved in water was titrated with a 0.01 N NaOH solution (previously standardised with potassium acid phthalate). A few drops of an ethanolic solution of phenolphthalein were used to determine the end point. This analysis showed an amount of sulphonic acid sites of  $4.9 \text{ mmol HSO}_3\cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . This suggested that almost all the aromatic rings were substituted (91 %).

The S content of the polymer was determined by elemental analysis. The elemental analysis of the solid was performed following the procedure described in *Section 5.2.2.2.* and a value of 15.2 % S, which corresponds to  $4.8 \text{ mmol S}\cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  was obtained. Taking into account this data, the DS calculated was close to 100 %. This suggested that the degree of sulphonation was close to 100 %.

The acid value of the *Cynara Cardunculus* oil was also evaluated. The oil (2g) was dissolved in isopropanol (10 mL, Sigma-Aldrich) and it was titrated with a 0.1 N KOH solution. A few drops of an ethanolic solution of phenolphthalein were used to determine the end point. The acid value of the oil was  $21.7 \text{ mg KOH}\cdot \text{g}^{-1}$ , which corresponds to 10.8 wt % of free fatty acids referred to oil mass.

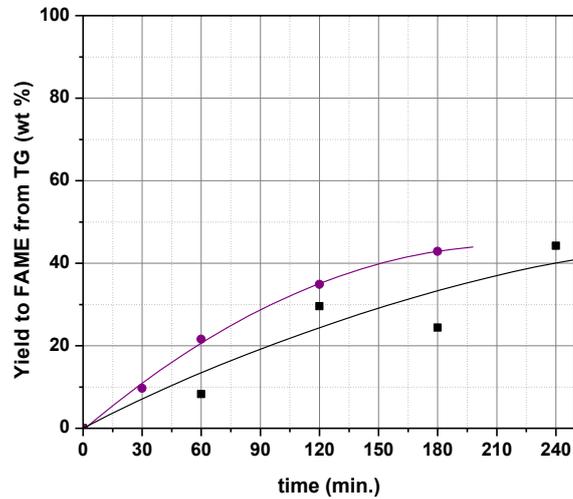
#### 5.2.7.3. Studies on the catalytic properties in the transesterification of *Cynara Cardunculus* oil

The catalytic activity of the synthesized PSSA was evaluated in the transesterification of *Cynara Cardunculus* oil. The pressure glass tube reactor with a

capacity of 15 mL from Ace Glass, Inc. showed in the *section 3.2.4.3.* was used as the reactor. A given amount of the synthesized PSSA was dissolved in 1.7 g of methanol contained in the reactor. Once dissolved, *Cynara Cardunculus* oil was added to have a methanol/oil mole ratio= 30. Then, the reaction started when the reactor was introduced into an oil bath maintained at the selected reaction temperature (403 K). Both the oil in the bath and the reaction mixture were agitated at 1000 rpm by a magnetic bar. The reaction was halted by removing the reactor from the oil bath, at which point the agitation was stopped and the temperature rapidly decreased.

Analysis of the content of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in the oil phase was conducted following the procedure described in the *section 3.2.4.4.* using a gas chromatograph (Agilent 6890GC) connected to a flame ionisation detector (FID) equipped with a HP INNOWax capillary column.

*Figure 5.19.* shows the kinetics of FAME formation from TG contained in *Cynara Cardunculus* oil. In order to be compared with the previous PSSA catalyst, the kinetics of FAME formation from TG contained in sunflower oil obtained with this PSSA catalyst has been also represented. The data in *Figure 5.19.* accounts for the wt % of FAME produced from TG (referred to as the initial TG) and demonstrates that the synthesized PSSA is active in the biodiesel reaction. This catalyst has shown to be as active or even a little more active than the other one. In all the experiments presented in *Figure 5.19.*, free fatty acids contained in the oil were fully converted to FAME, even at the shortest reaction time. This phenomenon was due to the fact that the esterification of FFA is a much faster than the transesterification of TG.



**Figure 5.19. Kinetics of FAME formation from TG catalysed by the synthesized PSSA catalyst (●) and the previous PSSA catalyst (■). Reaction conditions: 1.3 g of Cynara Cardunculus oil or sunflower oil containing 5 wt % myristic acid, respectively; methanol/oil mol ratio= 30; 403 K; 5 wt % of PSSA catalyst with respect to oil phase; 1000 rpm.**

We can conclude that this catalyst is also very active in the transesterification of the triglycerides of the Cynara Cardunculus oil and in the esterification of the free fatty acids contained on it, under moderate reaction conditions.

### ***5.2.8. Conclusions***

Sulphonated polystyrene, a material that can be obtained from polystyrene waste, shows very promising catalytic performance in biodiesel synthesis. In this particular case, the polymer is soluble in the solvent used in the reaction (methanol). It seems that the reduction of the mass transfer restrictions is responsible for the good performance of the PSSA catalyst in comparison with other solid sulphonic catalysts not soluble in the reaction mixture. It was also found that sulphonic loading of the polymer was not substantially reduced when subjected to the reaction conditions. Moreover, we paid special attention to the reutilisation of the catalysts in the different reactions tested. It was subsequently found that the polymer could be reused effectively by separating the catalyst from the reaction mixture by ultrafiltration.

### 5.3. Bibliografía

- [1] A. Brito, M.E. Borges, N. Otero; *Energy and Fuels*, 21 (2007) 3280-3283.
- [2] A.P. Ison, A.R. Macrae, C.G. Smith, J. Bosley; *Biotechnology and Bioengineering*, 43 (1994) 122-130.
- [3] Y.M. Park, D.W. Lee, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee; *Catalysis Today*, 131 (2008) 238-243.
- [4] D.E. López, J.G. Goodwin Jr, D.A. Bruce, S. Furuta; *Applied Catalysis A: General*, 339 (2008) 76-83.
- [5] C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt; *Bioresource Technology*, 99 (2008) 6608-6613.
- [6] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai; *Green Chemistry*, 8 (2006) 1056-1062.
- [7] F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang, Z. Su; *Advanced Synthesis and Catalysis*, 349 (2007) 1057-1065.
- [8] R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, M. Nastasi, E. Santacesaria; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 7978-7982.
- [9] I.K. Mbaraka, K.J. McGuire, B.H. Shanks; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 3022-3028.
- [10] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, C. Lu; *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 332-338.
- [11] S. Pasiás, N. Barakos, C. Alexopoulos, N. Papayannakos; *Chemical Engineering and Technology*, 29 (2006) 1365-1371.
- [12] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sánchez-Vázquez; *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 323-331.
- [13] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria; *Energy & Fuels*, 22 (2008) 207-217.
- [14] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi; *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3787-3809.
- [15] R. Jothiramalingam, M.K. Wang; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 6162-6172.
- [16] J.A. Melero, J. Iglesias, G. Morales; *Green Chemistry*, 11 (2009) 1285-1308.
- [17] Y.C. Sharma, B. Singh; *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 5 (2011) 69-92.
- [18] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus; *ChemSusChem*, 2 (2009) 278-300.
- [19] M.H. Zong, Z.Q. Duan, W.Y. Lou, T.J. Smith, H. Wu; *Green Chemistry*, 9 (2007) 434-437.

- [20] S. Miao, B.H. Shanks; *Applied Catalysis A: General*, 359 (2009) 113-120.
- [21] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, D. Briones; *Energy and Fuels*, 23 (2009) 539-547.
- [22] K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, C. Lu; *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 279-286.
- [23] J. Ni, F.C. Meunier; *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 122-130.
- [24] J.C. Yori, M.A. D'Amato, J.M. Grau, C.L. Pieck, C.R. Vera; *Energy and Fuels*, 20 (2006) 2721-2726.
- [25] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, M. Ojeda; *Applied Catalysis A: General*, 192 (2000) 85-96.
- [26] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor; *Journal of Catalysis*, 257 (2008) 163-171.
- [27] M.L. Granados, D.M. Alonso, A.C. Alba-Rubio, R. Mariscal, M. Ojeda, P. Brettes; *Energy & Fuels*, 23 (2009) 2259-2263.
- [28] M. Lopez Granados, M.D.Z. Poves, D. Martin Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J.L.G. Fierro; *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 317-326.
- [29] D.M. Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D.Z. Poves, M.L. Granados; *Catalysis Communications*, 8 (2007) 2074-2080.
- [30] G. Blanco-Brieva, J.M. Campos-Martin, M.P.d. Frutos, J.L.G. Fierro; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 8005-8010.
- [31] C.Y. Panicker, H.T. Varghese, D. Philip, H.I.S. Nogueira; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (2006) 744-747.
- [32] Z. Zhan, H.C. Zeng; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243 (1999) 26-38.
- [33] M. Stöcker; *Microporous and Mesoporous Materials*, 29 (1999) 3-48.
- [34] E. Mendelovici, R.L. Frost, T. Klopogge; *Journal of Raman Spectroscopy*, 31 (2000) 1121-1126.
- [35] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 309 (2009) 71-78.
- [36] J.E. Thomas, M.J. Kelley; *Journal of Colloid and Interface Science*, 322 (2008) 516-526.
- [37] M. Guisnet, P. Magnoux; *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 83-96.
- [38] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson; *Catalysis Today*, 55 (2000) 11-22.
- [39] F. Kucera, J. Jancár; *Polymer Engineering and Science*, 38 (1998) 783-792.

- [40] W.W. Sulkowski, A. Wolinska, B. Szoltysik, W.M. Bajdur, A. Sulkowska; *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 272-280.
- [41] D. Baigl, T.A.P. Seery, C.E. Williams; *Macromolecules*, 35 (2002) 2318-2326.
- [42] Y. Inagaki, M. Kuromiya, T. Noguchi, H. Watanabe; *Langmuir*, 15 (1999) 4171-4175.
- [43] I. Bekri-Abbes, S. Bayouhd, M. Baklouti; *Desalination*, 204 (2007) 198-203.
- [44] I. Bekri-Abbes, S. Bayouhd, M. Baklouti; *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (2006) 249-256.
- [45] R.M.N. de Assunção, B. Royer, J.S. Oliveira, G. Rodrigues Filho, L.A. de Castro Motta, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2005, pp. 1534-1538.
- [46] M.A. Harmer, Q. Sun; *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 45-62.
- [47] T.J. Dickerson, N.N. Reed, K.D. Janda; *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3325-3344.
- [48] B.L. Rivas, E.D. Pereira, I. Moreno-Villoslada; *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 173-208.
- [49] A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D.M. Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados; *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 279-287.
- [50] M.L. Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón; *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 265-272.
- [51] J.C. Yang, M.J. Jablonsky, J.W. Mays; *Polymer*, 43 (2002) 5125-5132.
- [52] R. Cong, R. Pelton, P. Russo, A.D. Bain, I. Negulescu, Z. Zhou; *Colloid and Polymer Science*, 281 (2003) 150-156.
- [53] C.R. Martins, F. Hallwass, Y.M.B. De Almeida, M.-A. De Paoli; *Ann. Magn. Reson.*, 6 (2007) 46-55.
- [54] C. Le Menestrel, A.M. Kenwright, P. Sergot, F. Laupretre, L. Monnerie; *Macromolecules*, 25 (1992) 3020-3026.
- [55] S.V. Arehart, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, 32 (1999) 2221-2231.
- [56] Y.B. Cho, G. Seo, D.R. Chang; *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 1252-1258.
- [57] R.S. Watkins, A.F. Lee, K. Wilson; *Green Chemistry*, 6 (2004) 335- 340
- [58] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic; *Science*, 327 (2010) 1110-1114.
- [59] P.F. Siril, H.E. Cross, D.R. Brown; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279 (2008) 63-68.
- [60] R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, J.F. Izquierdo, F. Cunill, C. Fité, V.J. Cruz; *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 33-42.
- [61] J.P. Lange, W.D. van de Graaf, R.J. Haan; *ChemSusChem*, 2 (2009) 437-441.

- [62] D.M. Alonso, M.L. Granados, R. Mariscal, A. Douhal; *Journal of Catalysis*, 262 (2009) 18-26.
- [63] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sánchez-Vázquez; *Chemical Engineering Journal*, 161 323-331.
- [64] D.E. Lopez, J.G. Goodwin, D.A. Bruce; *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 381-391.
- [65] H. Vink; *Die Makromolekulare Chemie*, 182 (1981) 279-281.





## *6. Conclusiones/ Conclusions*

---

---

---

---

*“Mira tú, la vida puede sorprenderte mucho más,  
que cien años que pases en el mismo lugar,  
creyendo que lo has visto todo y no has visto nada,  
y no sabes nada”*

*(Los Aslánticos)*



### Conclusiones

En cuanto a la obtención de biodiésel mediante el empleo de CaO como catalizador, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La adición de biodiésel al CaO recién activado protege al mismo del envenenamiento de los centros básicos provocado por el contacto con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ambiental. Este procedimiento además provoca un importante aumento de la velocidad de reacción. Las pequeñas concentraciones de MG y DG presentes en el biodiésel son las responsables de esta promoción catalítica.
- 2) Se ha conseguido eliminar el Ca<sup>2+</sup> presente en el biodiésel por debajo de los niveles especificados por la norma EN 14214 mediante el lavado con mezclas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-metanol a su temperatura de ebullición seguido de una etapa de lavado adicional con agua. También se ha comprobado que se puede añadir Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> directamente a la mezcla de reacción CaO-metanol-aceite, para llevar a cabo, en una sola etapa, la transesterificación de triglicéridos y la purificación del biodiésel, que sólo necesitaría un lavado adicional con agua para cumplir las especificaciones de calidad de la normativa.

En cuanto a la obtención de biodiésel mediante el empleo de catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 3) La sílice funcionalizada con grupos 4-etil-bencenosulfónicos es un catalizador activo en la metanólisis del aceite de girasol bajo condiciones de operación moderadas. Este catalizador pierde actividad al reutilizarlo. Las causas de esta desactivación son la lixiviación de parte de la funcionalización en el primer ciclo catalítico y, a temperaturas  $\geq 473$  K, la formación de depósitos de especies hidrocarbonosas que envenenan o cubren los centros ácidos. Estos depósitos imposibilitan la regeneración del

## Conclusiones

---

catalizador mediante un tratamiento térmico puesto que al quemarse conducen a la combustión de los grupos organosulfónicos.

- 4) El poliestireno sulfonado ha mostrado tener un comportamiento catalítico prometedor. Posee la ventaja de ser soluble en el medio de reacción, lo que reduce los problemas de transferencia de materia, otorgándole un mejor comportamiento catalítico que otros catalizadores sulfónicos que no son solubles en el medio. Además, debido al tamaño molecular que posee, tiene la ventaja añadida de poder separarse del medio de reacción mediante técnicas de ultrafiltración. Esto posibilita la separación del catalizador del medio de reacción y su posterior reutilización. Se ha obtenido también un catalizador de este tipo mediante la sulfonación de residuos de envases de yogur que ha resultado ser tan activo en la síntesis de biodiésel como lo es su homólogo comercial.

### **Conclusions**

In relation to the results obtained in the production of biodiesel by using CaO as catalyst, it is possible to conclude that:

- 1) The addition of biodiesel to activated CaO results in a remarkable protection of the catalyst against the poisoning by ambient CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. It also results in a significant increase of the reaction rate. The presence of minute amounts of MG and DG in the biodiesel is the reason for the reaction rate promotion.
- 2) A procedure to remove the Ca<sup>2+</sup> present in the biodiesel below the level specified by EN 14214 regulation has been developed. This cleansing procedure consists of the washing of biodiesel with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-methanol mixtures at methanol boiling point and a subsequent step of washing with water. The synthesis of biodiesel and the removal of Ca<sup>2+</sup> can be simultaneously done if Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is initially incorporated to the CaO-methanol-sunflower oil mixture used for the synthesis of biodiesel.

In relation to the results obtained in the production of biodiesel by using acid catalysts based on sulfonic groups, it is possible to conclude that:

- 3) Silica functionalized with 4-ethyl-benzene sulfonic acid groups has proven to be an active catalyst for the methanolysis of sunflower oil under moderate operation conditions. This catalyst loss activity when it is reused. Both leaching during the first contact with reaction mixture and the formation of organic deposits at temperatures  $\geq 473$  K, poisoning or fouling the the active sites, are the main causes behind the deactivation. Partial catalyst regeneration by removal of the organic deposits cannot be achieved by treatment at high temperature because the deposits and the organosulfonic acid sites are combusted simultaneously.
- 4) Sulphonated polystyrene (PSSA) shows very promising catalytic performance in biodiesel synthesis. It has the advantage of being soluble in

## Conclusions

---

the reaction medium. It seems that the reduction of the mass transfer restrictions is responsible for the good performance of this catalyst in comparison with other sulfonic catalysts not soluble in the reaction mixture. It was also found that the polymer could be reused effectively by separating the catalyst from the reaction mixture by ultrafiltration. This catalyst can be effectively obtained from the sulfonation of polystyrene waste. A PSSA catalyst obtained from yogurt packaging has shown to be as active in the synthesis of biodiesel as its commercial counterpart.

● *7. Publicaciones y solicitudes de patentes  
derivadas de esta Tesis Doctoral*

---

---

---

---

*“El tiempo que se me va bajando el santo del cielo,  
me está esperando en el portal, para cogerme por el cuello”*

*(Los Aslánticos)*



## Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition

M. López Granados,<sup>\*,†</sup> D. Martín Alonso,<sup>†</sup> A. C. Alba-Rubio,<sup>†</sup> R. Mariscal,<sup>†</sup> M. Ojeda,<sup>†</sup> and P. Brettes<sup>‡</sup>

*Instituto de Catálisis y Petroquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, Madrid 28049, Spain, and Centro Tecnológico GAIKER, Parque Tecnológico Edificio 202, Zamudio, Bizkaia 48170, Spain*

Received November 11, 2008. Revised Manuscript Received January 30, 2009

A simple procedure has been found that significantly promotes the transesterification reaction rate catalyzed by CaO and moreover prevents the catalyst poisoning by ambient CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The presence of a small amount of biodiesel in the initial methanol–triglyceride mixture (3 wt % referred to oil) results in a significant increase of the rate of triglyceride methanolysis carried out in a batch reactor. The biodiesel must be previously mixed with the activated CaO, forming a paste. The formation of such a paste also results in a remarkable protection of the activated CaO against the poisoning by ambient CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O that may occur during handling of the activated solid.

### 1. Introduction

Biodiesel is a mixture of fatty acid methyl esters (FAMES) obtained by transesterification of triglycerides with methanol. Biodiesel is mainly produced from vegetable oils and, hence, is a renewable fuel, beneficial to decrease greenhouse gas emissions and to avoid the current dependence upon petroleum-derived fuels.<sup>1–5</sup> The transesterification reaction is usually performed using basic homogeneous catalysts (NaOH or KOH dissolved in methanol) at mild conditions (~333 K and atmospheric pressure). This process requires, however, expensive and non-environmentally friendly purification and separation steps to remove the homogeneous catalyst from the glycerine and the produced biodiesel.<sup>1–3</sup> An alternative approach to avoid these problems is heterogeneous catalysis because solid catalysts can be separated from the reaction mixture by filtration and do not involve the consumption of large amounts of water to eliminate the alkali hydroxide. Many solid catalysts, basic or acidic, have been developed for biodiesel production.<sup>6,7</sup> Basic catalysts show higher reaction rates, and different types of these catalysts have been studied, including basic zeolites, alkali and alkali earth oxides and carbonates, hydrotalcites, etc.<sup>8–11</sup> Among

the alkali and alkali earth oxides, CaO has been previously reported to be one of the most active catalysts.<sup>12–18</sup>

There are two relevant key limitations for the use of basic solid catalysts from an industrial point of view: (i) heterogeneous catalysts show lower reaction rates compared to the homogeneous counterparts, and (ii) the surface active sites are rapidly poisoned upon exposing the catalyst to ambient air because of the chemisorption of carbon dioxide and water on the surface sites to form carbonates and hydroxyl groups, respectively.<sup>12</sup> Therefore, it is critical to avoid the catalyst direct exposure to room air while handling and transferring the catalyst from the activation unit to the reactor.

The transesterification of triglycerides with methanol using an activated basic heterogeneous catalyst (e.g., CaO) is usually accomplished in a batch reactor by adding the solid to the oil–methanol mixture previously formed in the stirred tank reactor. We have found here a simple procedure that significantly promotes the transesterification reaction rate and moreover prevents the catalyst poisoning by ambient CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The

\* To whom correspondence should be addressed. Telephone: +34-915854937. Fax: +34-915854700. E-mail: mlggranados@icp.csic.es.

<sup>†</sup> Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

<sup>‡</sup> Centro Tecnológico GAIKER.

(1) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.  
 (2) Srivastava, A.; Prasad, R. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4*, 111–133.  
 (3) Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2005**, *9*, 363–378.  
 (4) Frasca, D.; Zuccaro, M.; Pinelli, D.; Paghiani, A. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1493–1501.  
 (5) Yori, J. C.; D'Amato, M. A.; Grau, J. M.; Pieck, C. L.; Vera, C. R. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2721–2726.  
 (6) Lotero, E.; Liu, Y. J.; Lopez, D. E.; Suwannakam, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353–5363.  
 (7) Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 207–217.  
 (8) Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J. *Appl. Catal., A* **2004**, *257*, 213–223.

(9) MacLeod, C. S.; Harvey, A. P.; Lee, A. F.; Wilson, K. *Chem. Eng. J.* **2008**, *135*, 63–70.

(10) Bordawekar, S. V.; Doskocil, E. J.; Davis, R. J. *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 193–199.

(11) Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *246*, 24–32.

(12) López Granados, M.; Poves, M. D. Z.; Martín Alonso, D.; Mariscal, R.; Cabello Galisteo, F.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal., B* **2007**, *73*, 317–326.

(13) Albuquerque, M. C. G.; Jimenez-Urbistondo, I.; Santamaría-González, J.; Merida-Robles, J. M.; Moreno-Tost, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Jimenez-Lopez, A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L.; Maireles-Torres, P. *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 35–43.

(14) Zhu, H. P.; Wu, Z. B.; Chen, Y. X.; Zhang, P.; Duan, S. J.; Liu, X. H.; Mao, Z. Q. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 391–396.

(15) Liu, X. J.; He, H. Y.; Wang, Y. J.; Zhu, S. L.; Piao, X. L. *Fuel* **2008**, *87*, 216–221.

(16) Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H. *Fuel* **2008**, *87*, 1076–1082.

(17) Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. *Fuel* **2007**, *87*, 2798–2806.

(18) Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 357–365.



## Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis

A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados\*

Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 5 November 2009  
Received in revised form 30 December 2009  
Accepted 7 January 2010  
Available online 18 January 2010

**Keywords:**  
Biodiesel  
Deactivation  
Acid catalyst  
Leaching  
Poisoning  
Fouling

### ABSTRACT

The reusability of silica functionalized with 4-ethyl-benzene sulfonic acid groups used as catalyst in biodiesel production from sunflower oil/methanol mixtures has been investigated. This material was used for four runs under batch mode operation, at different reaction temperatures (373, 423 and 473 K), with a catalyst loading of 1.5 wt.% referred to oil and with a methanol/oil molar ratio equal to 6. The catalyst is significantly deactivated during the first run, while the activity for the second and successive runs are very similar.

Fresh and used catalysts were characterized by chemical analysis,  $N_2$  adsorption-desorption isotherms, infrared spectroscopy and evolved gas analysis by mass spectrometry. Leaching of the organosulfonic groups and adsorption of organic compounds onto the acid sites was detected in the used catalysts. Reactants and products are involved in the leaching process, although glycerine has the highest leaching capacity. The organic deposits are formed by side reactions involving reactants and/or products. The solid porous structure remained unchanged after catalyst use, indicating that sintering or other alterations of the porous network can be discarded as source of deactivation. Leaching and deposition effects occur predominantly during the first run, slowing down notably in subsequent cycles. Both leaching and organic deposits participate of the deactivation; the latter increases its impact at reaction temperatures higher than 423 K.

Partial catalyst regeneration by removal of the organic adsorbates could not be achieved by treatment at high temperature because the deposits and the organosulfonic acid sites were combusted simultaneously.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Biodiesel utilization as substitute of petroleum-derived diesel fuel has experienced a remarkable growth during the last years in USA, EU, and other developed countries. Some advantages derived of biodiesel use include biodegradability, non-toxicity, renewable character, and lower pollutant emissions [1–3]. Biodiesel consists of a mixture of fatty acid methyl esters (FAME) obtained via transesterification of triglycerides with methanol (methanolysis). The final cost of biodiesel, more expensive than petroleum-derived diesel, depends markedly on the feedstock price. The use of inexpensive sources (crude oils, frying oils, poultry fat or yellow grasses) appears as an attractive option because it would result in a significant reduction of the final price of biodiesel [4–7].

Inexpensive raw feedstocks contain typically high concentrations (>0.5 wt.%) of free fatty acids (FFA) and water. Hence, base catalysts are not suitable because of the inevitable saponification

reaction between catalyst and FFA to form soaps, which consumes the catalyst and requires expensive separation steps downstream to purify the biodiesel. Moreover, water impurities present in the triglycerides feedstock may hydrolyze the methyl esters previously formed in the transesterification reaction, decreasing thus the yield to biodiesel [4]. These problems can be overcome by refining the low-quality oils, although this leads to higher final costs.

In this context, the use of acid catalysts solves the drawbacks associated with the use of inexpensive sources for triglycerides. Esterification of FFA and transesterification of triglycerides can be performed simultaneously. Acid transesterification catalysis requires, however, higher reaction temperature and pressure to achieve rates comparable to those obtained with base catalysts. Homogeneous acid catalysts ( $H_2SO_4$ , HCl, etc.) are commonly proposed for these reactions, but their use leads to other drawbacks, as a difficult and costly neutralization step is required, and important safety and corrosion-related problems associated to the use of strong liquid acids appear. The development of solid acid catalysts (reusable and easy to separate from the reaction mixture) for the transesterification of inexpensive triglycerides can cope with these aforementioned problems. Many solid acid catalysts

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 5854937; fax: +34 91 5854760.  
E-mail address: [mlgranados@icp.csic.es](mailto:mlgranados@icp.csic.es) (M. López Granados).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jcat](http://www.elsevier.com/locate/jcat)

## Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol

M. López Granados<sup>\*</sup>, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal

*Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 April 2010

Revised 22 August 2010

Accepted 4 September 2010

Available online 25 October 2010

#### Keywords:

Biodiesel

CaO

Ca glyceroxides

DRIFT spectroscopy

Promotion

### ABSTRACT

Recently, we have found that forming a slurry by mixing Ca oxide with biodiesel (approximately 10–15 g of biodiesel per gram of Ca oxide) results both in protection against poisoning by atmospheric CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and, when the slurry is used as a catalyst, in a remarkable increase in reaction rate [M. López Granados et al., *Energy Fuel* 23 (2009) 2259–2263]. By conducting catalytic tests and DRIFT studies with either sunflower oil or model compounds revealed that the presence of minute amounts of monoglycerides (MG) and/or diglycerides (DG) in the biodiesel were the reason for the reaction rate promotion. To observe this effect, the Ca oxide–biodiesel slurry must be pretreated with methanol for a few minutes before proceeding with the transesterification reaction. The DRIFT studies demonstrated that the transesterification of MG and DG during the pretreatment with methanol results in the releasing of glycerol, which then reacts with the catalyst surface, resulting in the formation of very active surface Ca glyceroxide species. In view of this information, it was also demonstrated that the two-step procedure of mixing biodiesel with the catalyst and then carrying out methanol pretreatment could be substituted with pretreatment of the Ca oxide with methanol containing a few milligrams of glycerol per gram of Ca oxide before proceeding with the reaction. In this latter case, the slurry was not required. The DRIFT studies demonstrated that this simpler pretreatment also resulted in the formation of very active surface Ca glyceroxide species.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Biodiesel is industrially produced by transesterification between triglycerides and methanol. Homogeneous catalysts dissolved in the methanol, such as acids like H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or bases like KOH or NaOH, are currently used in industrial plants. The utilisation of these catalysts comes with drawbacks associated with their corrosiveness, the rinsing steps required to eliminate them from the biodiesel, the purification steps of the glycerol, and the difficulties in recycling the catalysts. Currently, many research groups are making important strides in the development of solid catalysts that can be used in place of homogeneous catalysts [1–4]. The utilisation of heterogeneous catalysts presents many advantages over homogeneous catalysts. For example, they result in lower investment costs and require less downstream process equipment, reducing the final price of the produced biodiesel [5]. Additionally, a solid catalyst can be easily separated from the reaction mixture by physical methods, such as filtration or centrifugation, and then can be reused, whereas a homogeneous catalyst cannot be reused. Furthermore, the concentration of metals or other elements arising

from the catalyst in the reaction products, biodiesel or glycerol can be notably reduced when solid catalysts are used. This simplifies the further purification of the biodiesel and reduces the water consumption required for the purification of the products.

However, the use of solid catalysts also comes with some drawbacks that must be confronted. Besides mass transfer problems associated with the presence of three phases in the reaction mixture and the porous character of the solids, the main barrier for a commercial application is that reaction rates of the surface active sites are significantly slower than those of homogeneous species. In principle, basic solid catalysts are more active than acidic solid catalysts [2,3], so they are the preferred option when the refined oil has a low water and free fatty acid content. Among the variety of basic solid catalysts that have been tested, activated CaO is one of the most useful [4,6–12]. This catalyst, although affected by some leaching from dissolution of its components, can be reused for several runs without significant loss of activity provided that enough catalyst is loaded in the reactor (a wt% larger than 1% in relation to the oil) [13–16]. However, the catalytic rate of this catalyst is not fast enough when compared with homogeneous catalysts, so its activity must be increased.

Recently, we have found that mixing activated CaO with biodiesel in a proportion of a few grams of biodiesel per gram of solid catalyst results in a notable protection of the activated CaO against

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +34 915854760.

E-mail address: [mlgranados@icp.csic.es](mailto:mlgranados@icp.csic.es) (M. López Granados).

Cite this: DOI: 10.1039/c1gc15461c

www.rsc.org/greenchem

PAPER

## Poly(styrenesulphonic) acid: an active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents

Manuel López Granados,<sup>a</sup> Ana Carolina Alba-Rubio,<sup>a</sup> Irantzu Sádaba,<sup>a</sup> Rafael Mariscal,<sup>a</sup> Inmaculada Mateos-Aparicio<sup>b</sup> and Ángeles Heras<sup>b</sup>Received 26th April 2011, Accepted 22nd July 2011  
DOI: 10.1039/c1gc15461c

This article reports on the catalytic activity of soluble poly(styrenesulphonic) acid (PSSA) in three different reactions driven by acidic sites: tributyrin methanolysis, biodiesel synthesis and xylose dehydration to furfural. The PSSA catalyst, soluble in the polar media used in these reactions, displayed larger catalytic activity than other non-soluble sulphonic solid catalysts studied (Amberlyst 36, Amberlyst 70 and Nafion<sup>®</sup>-SAC13). The ultrafiltration of the used PSSA catalyst allowed retention and reutilisation of the catalyst for several runs. No significant decay in catalytic activity was observed for the three reaction repeats investigated. All these results demonstrated that PSSA, a material that can be obtained from polystyrene waste, is an excellent reusable catalyst for conducting reactions demanding acidic sites.

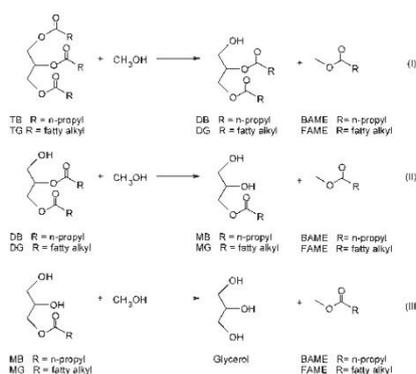
## 1. Introduction

The use of active, selective and reusable catalysts is essential for the implementation of green and sustainable chemical processes.<sup>1</sup> Along with these properties, the low cost of the catalyst is another important feature because it has a definitive effect on the economical viability of the process. In this context, the utilisation of waste plastics as raw material for catalyst synthesis is an option that deserves exploration.

Polystyrene (PS) is an excellent starting point for the synthesis of catalysts with strong acid sites. It can be sulphonated by different methods and by different sulphonating agents.<sup>2,3</sup> The final result is a polymer in which an important fraction of the monomer units (if not all) are sulphonated, mainly but not only, at the *para* position of the aromatic ring. The final product can be either protonated, poly(styrenesulphonic) acid (PSSA), or exchanged by a metal cation (metal sulphonate form). An important property of this polymer, irrespective of the acid or exchanged form adopted, is that the degree of sulphonation defines the solubility in polar medium. For example, a degree of sulphonation larger than 30% is required for dissolution in water.<sup>4</sup> When the sulphonic concentration is low, the solid is not soluble. The polyelectrolyte nature of this polymer has resulted in important applications; it has been used as a flocculant agent of suspended particles for purifying water,<sup>5,6</sup> for the removal

of toxic cations in aqueous solutions<sup>7</sup> and as a plasticiser of concrete.<sup>8</sup> The acid form, poly(styrenesulphonic) acid (PSSA), can be utilised as an acidic catalyst.

The goal of this article is to investigate the catalytic properties of soluble PSSA catalyst in some reactions of interest. From the many reactions catalysed by acids, we have selected the synthesis of biodiesel from oil with large concentration of Free Fatty Acids (FFA) and dehydration of xylose to furfural (Schemes 1 and 2). Both reactions are of interest in the transformation of biomass to biofuels and/or bioproducts.<sup>9</sup> Another reaction



**Scheme 1** Transesterification steps involved in the methanolysis of tributyrin (TB) and triglycerides (TG).

<sup>a</sup>Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC), C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain.  
E-mail: mlgranados@icp.csic.es; Fax: +34 915854760; Tel: +34 915854937

<sup>b</sup>Department of Physical Chemistry II, Faculty of Pharmacy, Institute of Biofunctional Studies, Complutense University, Pº Juan XXIII nº 1, 28040, Madrid, Spain



## **A new and efficient procedure to remove calcium soaps in biodiesel obtained by using CaO as heterogeneous catalyst**

A.C. Alba-Rubio<sup>1</sup>, M.L. Alonso Castillo<sup>2</sup>, M.C.G. Albuquerque<sup>3</sup>, R. Mariscal<sup>1</sup>,  
C.L. Cavalcante Jr.<sup>3#</sup>, M. López Granados<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.

<sup>2</sup> Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain.

<sup>3</sup> Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) Dpto. de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. UFC Campus do Pici, blc. 709, 60455-760 Fortaleza-CE, Brasil.

---

\* To whom correspondence should be addressed:

M. López Granados; Tel.: +34 915854937; Fax: +34 915854760; e-mail:  
[mlgranados@icp.csic.es](mailto:mlgranados@icp.csic.es)

# Co-corresponding author: C.L. Cavalcante Jr.; Tel: + 55 85 3366-9611; Fax: + 55 85 3366-9601;  
e-mail: [celio@gpsa.ufc.br](mailto:celio@gpsa.ufc.br)



### Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica, utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. Asimismo, se le ha asignado de forma automática un número de solicitud y una fecha de recepción, conforme al artículo 14.3 del Reglamento para la ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes. La fecha de presentación de la solicitud de acuerdo con el art. 22 de la Ley de Patentes, le será comunicada posteriormente.

Número de solicitud:	P201130653	
Fecha de recepción:	26 abril 2011, 13:54 (CEST)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	0274	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)	
Número de solicitantes:	1	
País:	ES	
Título:	PROCEDIMIENTO DE CATÁLISIS ÁCIDA HOMOGÉNEA QUE COMPRENDE LA REUTILIZACIÓN DE ÁCIDO POLIESTIRENSULFÓNICO (APES)	
Documentos enviados:	Descripción.pdf (22 p.) Reivindicaciones.pdf (2 p.) Resumen.pdf (1 p.) Dibujos.pdf (5 p.) OLF-ARCHIVE.zip	package-data.xml es-request.xml application-body.xml es-fee-sheet.xml feesheet.pdf request.pdf
Enviados por:	CN=NOMBRE UNGRIA LOPEZ JAVIER - NIF 05211582N,OU=500050022,OU=FNMT Clase 2 CA,O=FNMT,C=ES	
Fecha y hora de recepción:	26 abril 2011, 13:54 (CEST)	
Codificación del envío:	45:95:AE:77:9F:81:A7:A8:3B:A6:0E:A8:46:F4:77:F6:93:08:90:DE	

/Madrid, Oficina Receptora/



### Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica, utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. Asimismo, se le ha asignado de forma automática un número de solicitud y una fecha de recepción, conforme al artículo 14.3 del Reglamento para la ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes. La fecha de presentación de la solicitud de acuerdo con el art. 22 de la Ley de Patentes, le será comunicada posteriormente.

Número de solicitud:	P201131281	
Fecha de recepción:	27 julio 2011, 12:23 (CEST)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	587	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC) 84%	
Número de solicitantes:	2	
País:	ES	
Título:	METODO DE ELIMINACION DE JABONES CALCICOS Y PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DE BIODIESEL LIBRE DE JABONES UTILIZANDO CaO COMO CATALIZADOR	
Documentos enviados:	Descripción.pdf (10 p.) Reivindicaciones.pdf (2 p.) Resumen.pdf (1 p.) Dibujos.pdf (1 p.) OLF-ARCHIVE.zip	package-data.xml es-request.xml application-body.xml es-fee-sheet.xml feesheet.pdf request.pdf
Enviados por:	CN=NOMBRE UNGRIA LOPEZ JAVIER - NIF 05211582N,OU=500050022,OU=FNMT Clase 2 CA,O=FNMT,C=ES	
Fecha y hora de recepción:	27 julio 2011, 12:23 (CEST)	
Codificación del envío:	79:CC:B4:1E:D6:A9:A6:B5:37:0D:94:7D:35:AC:CF:B9:64:F2:BB:C3	

/Madrid, Oficina Receptora/





## *8. Currículum Vitae*



*“Yo soy de la tierra del calor, de los rayos del Sol,  
del Sur de España, como dormir en el balcón”*

*(Los Aslándticos)*



**Ana Carolina Alba Rubio** nació en Málaga (1982). Comenzó sus estudios en Ingeniería Química en la Universidad de Málaga. Durante el curso 2006/2007, el Ministerio de Educación y Ciencia le otorgó una Beca de Colaboración con el departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la misma Universidad, donde participó en la línea de investigación dirigida a la producción de biocombustibles mediante catálisis heterogénea. El trabajo desarrollado durante ese curso le condujo a la preparación de su proyecto fin de carrera titulado: “Preparación de catalizadores sólidos básicos activos en la transesterificación de triglicéridos” bajo la dirección de los doctores D. Pedro Maireles Torres, D. José Santamaría González y Dña. Josefa Mérida Robles. En 2007 obtuvo el Título de Ingeniero Químico por la Universidad de Málaga. Su gratificante experiencia en el ámbito de la catálisis y los biocombustibles le llevaron a incorporarse al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) para realizar su Tesis Doctoral bajo la dirección del Dr. D. Manuel López Granados. En 2009 obtuvo el Diploma de Estudios Avanzados por la Universidad Autónoma de Madrid. Ha realizado dos estancias predoctorales: una en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Federal de Ceará (Fortaleza, Brasil) de 8 semanas de duración (2009), bajo la supervisión de los doctores Dña. Mônica C. G. Albuquerque y D. Célio L. Cavalcante Jr.; y otra en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Groningen (Países Bajos) de 12 semanas de duración (2010) bajo la supervisión del Dr. D. Ignacio V. Melián Cabrera. Es coautora de 6 publicaciones científicas, 5 publicadas en revistas SCI y 1 enviada para su aceptación. Es coinventora en 2 solicitudes de patentes españolas. Ha participado en 8 congresos con un total de 9 comunicaciones, 6 de ellas en congresos internacionales. Durante su estancia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) ha participado en 7 Proyectos de Investigación y ha codirigido 1 proyecto fin de Máster impartido por la Universidad Autónoma de Madrid.

