

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS  
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



# **TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA EN COMPUESTOS OXIGENADOS PARA LA FORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN**

## **MEMORIA**

Que para optar  
al grado de Doctor  
presenta

**MARTA PANIAGUA MARTÍN**

Abril, 2011



**Juan Antonio Melero Hernández**, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

**Gemma Vicente Crespo**, Profesora Titular de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos,

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo de investigación titulado *“Transformación Catalítica de Glicerina en Compuestos Oxigenados para la Formulación de Combustibles de Automoción”* constituye la memoria que presenta la Ingeniera Química **Marta Paniagua Martín** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos, y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección y en colaboración con las empresas Repsol y Acciona Biocombustibles.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 13 de Abril de 2011.

Fdo.: Juan Antonio Melero Hernández

Fdo.: Gemma Vicente Crespo





*En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, que tanto me han ayudado, guiado y enseñado durante estos últimos años. Mele, realmente ha sido un verdadero placer trabajar contigo. Fuiste tú el que me animaste a embarcarme en la carrera investigadora y el que hiciste despertar en mí el entusiasmo y la curiosidad científica. Sencillamente, darte las gracias por todo el tiempo que me has dedicado y por todo lo que me has enseñado. Gemma, quisiera agradecerte de igual modo el apoyo prestado y el haberme ayudado tanto a nivel profesional como personal siempre que lo he necesitado.*

*Y por supuesto, no me puedo olvidar de ti, Gabi, que aunque no figures como director de este trabajo, realmente para mí lo has sido. Siempre has sacado tiempo para escucharme, ayudarme y guiarme durante toda mi investigación. Y no solo eso, sino que también a nivel personal me has demostrado ser una gran persona. He tenido mucha suerte de contar contigo. Igualmente, agradecer la colaboración de todos los que habéis aportado vuestro granito de arena con vuestros Proyectos Fin de Carrera: Alba, Javier, Eric, Cristina, Alfonso y Patricia.*

*En general, me gustaría agradecer esta tesis a todos los miembros del grupo que de una u otra forma me han ayudado durante todo este tiempo. Del mismo modo, agradecer a vosotros, Juanma, Ana, Belén e Idoia, el trabajo que realizáis día tras día, imprescindible para que la investigación avance así como a David y Luismi, por echarme una mano siempre que lo he necesitado.*

*Me gustaría agradecer todo este trabajo especialmente a los que empezasteis este camino conmigo: Antonio, Gema, Eloy, Asun, Gabi, Raúl y Emilio. Porque hacéis que el ir a trabajar cada día sea un placer, por el buen ambiente que se respira, por todos los momentos vividos tanto dentro como fuera de la universidad que nunca olvidaré y por tantas experiencias compartidas.*

*En el terreno personal, agradecer a mis amigas, Esther, Tere, Estheruka y Crispy todo el apoyo y los ánimos recibidos, sobre todo en esta última etapa. Gracias por estar siempre ahí y por saber que puedo contar con vosotras en todo momento. Igualmente, gracias a ti Dani, porque eres el que has sufrido esto conmigo de forma continua y el que has hecho que todo fuera mucho más fácil. Y como no, darle las gracias a mis padres y mi hermano por su apoyo incondicional y que, en definitiva, son los responsables de que haya llegado hasta aquí...*

*A todos vosotros...*

*¡¡GRACIAS!!*

*Abril 2011*



*A mis padres y mi hermano*

*A Dani*



*“Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo”*

*Albert Einstein*



## TRABAJOS CIENTÍFICOS PRODUCTO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

### Artículos publicados en revistas científicas

- **“Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel”**, J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, *Energy Fuels*, 21, 1782-1791, [2007](#).
- **“Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas”**, J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Appl. Catal. A-Gen.*, 346, 44-51, [2008](#).
- **“Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters”**, J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, *Fuel*, 89, 2011-2018, [2010](#).
- **“Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas”**, G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín, *Green Chem.*, 12, 899-907, [2010](#).
- **“Sulfonic Acid-Functionalized Catalysts for the Valorization of Glycerol via Transesterification with Methyl Acetate”**, G. Morales, J.A. Melero, G. Vicente, C. Ochoa, *Ind. Eng. Chem. Res.* Aceptado. DOI: 10.1021/ie102357c. Fecha de publicación (Web): 6 de Abril, [2011](#).

### Artículos en preparación

- **“Synthesis of oxygenated compounds for fuel formulation: Etherification of glycerol with ethanol over sulfonic modified catalysts”**, J.A. Melero, G. Vicente, M. Paniagua, G. Morales, P. Muñoz.

### Congresos

- **“Acid mesoporous silica for the transformation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel”**, G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales y M. Paniagua. 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona, España ([2008](#)). Póster.
- **“Acetalisation of bio-glycerol with acetone over sulfonic-containing mesoporous materials to yield fuel additives”**, G. Morales, J.A. Melero, G. Vicente y M. Paniagua. ABC-6 6th World Congress on Catalysis by Acids and Bases. Génova, Italia ([2009](#)). Póster.
- **“New applications for bioglycerol: synthesis of oxygenated fuel additives over acid mesoporous silica”**, M. Paniagua, G. Vicente, J.A. Melero y G. Morales. 8th Green Chemistry Conference. Zaragoza, España ([2009](#)). Presentación oral.
- **“Transesterification of glycerol with methyl acetate over sulfonic acid-functionalized mesostructured silicas”**. J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, C. Ochoa y M. Paniagua. 2nd International Congress on Biodiesel. Munich, Alemania ([2009](#)). Póster.
- **“Etherification of glycerol with ethanol over acid mesostructured silica to yield oxygenated compounds for fuel formulation”**. M. Paniagua, G. Vicente, G. Morales y J.A. Melero. 6th International Conference on Environmental Catalysis. Beijing, China ([2010](#)). Póster.





# ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>15</b>
<b>1. LOS BIOCARBURANTES .....</b>	<b>19</b>
1.1. GENERALIDADES.....	19
1.2. CONTEXTO POLÍTICO: LEGISLACIÓN .....	21
1.3. BENEFICIOS E INCONVENIENTES DEL USO DE BIOCARBURANTES.....	24
1.4. TIPOS DE BIOCARBURANTES: TECNOLOGÍAS DE PROCESADO .....	27
<b>2. EL BIODIÉSEL .....</b>	<b>29</b>
2.1. ASPECTOS GENERALES .....	29
2.2. DEFINICIÓN Y ESPECIFICACIONES.....	30
2.3. REACCIONES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.....	34
2.4. TECNOLOGÍAS DE PROCESADO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.....	37
2.4.1. <i>Catálisis homogénea</i> .....	37
2.4.2. <i>Catálisis heterogénea</i> .....	40
2.4.3. <i>Procesos no catalíticos</i> .....	42
2.5. SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCADO DE BIODIÉSEL .....	43
<b>3. LA GLICERINA .....</b>	<b>46</b>
3.1. ASPECTOS GENERALES .....	46
3.2. TIPOS DE GLICERINA: GRADO DE PUREZA.....	48
3.3. APLICACIONES DE LA GLICERINA.....	50
3.3.1. <i>Aplicaciones tradicionales</i> .....	50
3.3.2. <i>Aplicaciones futuras</i> .....	51
3.3.2.1. Aprovechamiento energético mediante combustión directa.....	52
3.3.2.2. Valorización química de la glicerina.....	52
3.3.2.3. Obtención de gas de síntesis .....	59
3.3.2.4. Alimentación de animales de granja .....	61

3.3.2.5. Transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción .....	61
<b>4. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA EN COMPUESTOS OXIGENADOS PARA LA FORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN .....</b>	<b>63</b>
4.1. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ISOBUTENO .....	66
4.1.1. Esquema de reacción .....	66
4.1.2. Mecanismo de reacción: eterificación de un alcohol y un alqueno.....	68
4.1.3. Catalizadores empleados en la reacción de eterificación con isobuteno..	69
4.1.4. Los éteres de glicerina como componentes en combustibles .....	72
4.2. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO .....	73
4.2.1. Esquema de reacción .....	73
4.2.2. Mecanismo de reacción: esterificación.....	74
4.2.3. Catalizadores empleados en la reacción de esterificación.....	75
4.2.4. Los ésteres de glicerina como componentes en combustibles.....	77
4.3. TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA .....	78
4.3.1. Esquema de reacción .....	79
4.3.2. Mecanismo de reacción: transesterificación.....	80
4.3.3. Catalizadores empleados en la reacción de transesterificación .....	82
4.3.4. Los ésteres de glicerina como componentes en combustibles .....	82
4.4. ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA .....	82
4.4.1. Esquema de reacción .....	83
4.4.2. Mecanismo de reacción: acetalización .....	84
4.4.3. Catalizadores empleados en la reacción de acetalización .....	85
4.4.4. Los acetales de glicerina como componentes en combustibles .....	85
4.5. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ETANOL .....	86
4.5.1. Esquema de reacción .....	86
4.5.2. Mecanismo de reacción: eterificación de alcoholes.....	88
4.5.3. Catalizadores empleados en la reacción de eterificación con alcoholes...	88
4.5.4. Los éteres glicerina como componentes en combustibles .....	89
<b>5. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS .....</b>	<b>90</b>

---

5.1. MODIFICACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS.....	91
5.2. INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS .....	93
5.3. MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS .....	94
5.4. CATALIZADORES ÁCIDOS COMERCIALES.....	94
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>97</b>
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>101</b>
<b>1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS .....</b>	<b>103</b>
1.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	103
1.2. CATALIZADORES COMERCIALES.....	104
1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	104
1.4. ENSAYOS CATALÍTICOS .....	104
1.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN .....	105
1.5.1. Calibración del cromatógrafo de gases .....	105
1.5.2. Gases de cromatografía .....	105
1.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMBUSTIBLES .....	105
<b>2. PREPARACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS .....</b>	<b>106</b>
2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS PROPILSULFÓNICOS (10 %). Pr-SBA-15 (10) .....	106
2.2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS.....	107
2.2.1. Sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10%). Ar-SBA-15 (10) .....	108
2.2.2. Sílice mesoestructurada hidrofobizada y funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10 %). Ar-SBA-15 (10) <sub>H</sub> .....	108
2.2.3. Sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos (30%). Ar-SBA-15 (30) .....	109

2.3. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS (PMO) FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS .....	109
2.3.1. Sílice mesoestructurada con paredes híbridas funcionalizada con grupos propilsulfónicos (10 %). Pr-PMO (10) .....	110
2.3.2. Sílice mesoestructurada con paredes híbridas funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10 %). Ar-PMO (10) .....	110
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....</b>	<b>110</b>
<b>4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS .....</b>	<b>111</b>
<b>5. ENSAYOS CATALÍTICOS .....</b>	<b>114</b>
5.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL .....	114
5.1.1. Reacciones de eterificación y transesterificación de glicerina .....	115
5.1.2. Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético .....	116
5.1.3. Reacción de acetalización de glicerina con acetona .....	117
5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	118
5.2.1. Reacción de eterificación de glicerina con olefinas .....	118
5.2.2. Reacciones de esterificación de glicerina con ácido acético y eterificación de glicerina con etanol .....	119
5.2.3. Reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina .....	120
5.2.4. Acetalización de glicerina con acetona .....	120
5.3. ENSAYOS CATALÍTICOS: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES .....	121
5.3.1. Eterificación de glicerina con isobuteno .....	121
5.3.2. Esterificación de glicerina con ácido acético .....	124
5.3.3. Transesterificación de acetato de metilo con glicerina .....	127
5.3.4. Acetalización de glicerina con acetona .....	129
5.3.5. Eterificación de glicerina con etanol .....	132
5.4. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN .....	135
<b>6. REUTILIZACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR .....</b>	<b>138</b>
<b>7. ENSAYOS DE FORMULACIÓN .....</b>	<b>139</b>
7.1. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON BIODIÉSEL DE DIFERENTES COMPUESTOS OXIGENADOS DERIVADOS DE LA GLICERINA .....	141

---

7.2. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON GASÓLEO DE MEZCLAS DE TERC-BUTILGLICEROLES .....	142
7.3. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON BIODIÉSEL DE DIFERENTE NATURALEZA DE MEZCLAS DE TERC-BUTILGLICEROLES.....	144
7.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MEZCLA DE TERC-BUTILGLICEROLES .....	144
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>147</b>
<b>CAPÍTULO 1. Transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción. ....</b>	<b>151</b>
<b>1. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ISOBUTENO. ....</b>	<b>155</b>
1.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	157
1.1.1. Modelos estadísticos y tecnológicos.....	160
1.1.2. Superficies respuesta y de contorno .....	162
1.1.3. Selección de las condiciones óptimas .....	166
1.1.4. Estimación del error experimental.....	166
1.2. MINIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE MTBGs .....	167
1.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	169
1.3.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos .....	170
1.3.2. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y resinas sulfónicas comerciales.....	171
1.4. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	175
1.5. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA .....	176
1.6. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON OTRAS OLEFINAS DE INTERÉS .....	179
<b>2. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO.....</b>	<b>183</b>
2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	185
2.1.1. Modelos estadísticos y tecnológicos.....	188
2.1.2. Superficies respuesta y de contorno .....	189
2.1.3. Selección de las condiciones óptimas .....	193

2.1.4. Estimación del error experimental.....	194
2.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	195
2.2.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.....	196
2.2.2. Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos y resinas sulfónicas comerciales.....	198
2.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	200
2.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA.....	201
2.5. MAXIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE TRIACETÍN .....	203
2.5.1. Reactor autoclave: estudio de la influencia de las condiciones de operación .....	204
2.5.2. Reactor Dean-Stark: estudio de la influencia de las condiciones de operación .....	207
2.5.3. Selección de las condiciones de operación óptimas.....	210
2.5.4. Estudio de la reacción de esterificación en dos etapas.....	211
<b>3. TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA.....</b>	<b>215</b>
3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	217
3.1.1. Estudios preliminares.....	218
3.1.2. Diseño de experimentos.....	220
3.1.3. Modelos estadísticos y tecnológicos.....	223
3.1.4. Superficies respuesta y de contorno .....	224
3.1.5. Selección de las condiciones óptimas.....	229
3.1.6. Estimación del error experimental.....	230
3.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	231
3.2.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.....	232
3.2.2. Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos y catalizadores ácidos comerciales.....	233
3.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	236

---

---

3.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA .....	241
<b>4. ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA. ....</b>	<b>242</b>
4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	246
4.1.1. <i>Evolución de la conversión con el tiempo: curva cinética</i> .....	246
4.1.2. <i>Diseño de experimentos</i> .....	247
4.1.3. <i>Modelos estadísticos y tecnológicos</i> .....	249
4.1.4. <i>Superficie respuesta y de contorno</i> .....	249
4.1.5. <i>Selección de las condiciones óptimas</i> .....	250
4.1.6. <i>Estimación del error experimental</i> .....	251
4.1.7. <i>Ampliación del diseño de experimentos</i> .....	251
4.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	253
4.2.1. <i>Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos</i> .....	255
4.2.2. <i>Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos y los catalizadores ácidos comerciales</i> .....	257
4.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LA INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA .....	259
<b>5. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ETANOL .....</b>	<b>265</b>
5.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	268
5.1.1. <i>Modelos estadísticos y tecnológicos</i> .....	270
5.1.2. <i>Superficies respuesta y de contorno</i> .....	273
5.1.2.1. <i>Etanol/glicerina – Temperatura</i> .....	273
5.1.2.2. <i>Temperatura – Catalizador/glicerina</i> .....	275
5.1.2.3. <i>Etanol/glicerina – Catalizador/glicerina</i> .....	275
5.1.3. <i>Selección de las condiciones óptimas</i> .....	278
5.1.4. <i>Estimación del error experimental</i> .....	279
5.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES.....	280

---

5.2.1. Estudio comparativo en las condiciones de máximo rendimiento a éteres .....	281
5.2.2. Estudio comparativo en las condiciones de máxima selectividad a éteres .....	283
5.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	284
5.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA.....	287
<b>CAPÍTULO 2. Ensayos de formulación de los derivados de la glicerina en mezclas con gasóleo y biodiésel .....</b>	<b>289</b>
<b>1. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS PUROS .....</b>	<b>292</b>
<b>2. INFLUENCIA DEL TIPO DE COMPUESTO OXIGENADO AÑADIDO EN LOS PARAMETROS DE CALIDAD DEL BIODIÉSEL .....</b>	<b>294</b>
2.1. DENSIDAD .....	295
2.2. VISCOSIDAD.....	296
2.3. PROPIEDADES A BAJAS TEMPERATURAS .....	298
2.4. ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN (RANCIMAT).....	300
2.5. PODER CALORÍFICO .....	301
2.6. ÍNDICE DE YODO.....	303
2.7. PUNTO DE INFLAMACIÓN .....	304
2.8. ELECCIÓN DEL COMPUESTO ÓPTIMO .....	305
<b>3. ANÁLISIS DETALLADO DE MEZCLAS DE GASÓLEO Y BIODIÉSEL DE DISTINTA NATURALEZA CON terc – BUTILGLICEROLES .....</b>	<b>306</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE terc – BUTILGLICEROLES.....	307
3.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE GASÓLEO CON terc – BUTILGLICEROLES ..	308
3.3. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE BIODIÉSEL CON terc – BUTILGLICEROLES .	311
3.4. CONCLUSIONES FINALES .....	315
<b>4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MEZCLA DE terc – BUTILGLICEROLES.....</b>	<b>316</b>
<b>CAPÍTULO 3. Simulación de una planta industrial para la producción de una mezcla de terc-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno .....</b>	<b>319</b>
<b>1. ESPECIFICACIONES DE PROCESO .....</b>	<b>322</b>



---

1.1. BASES DE DISEÑO DE PROCESO .....	322
1.1.1. <i>Casos de diseño</i> .....	322
1.1.2. <i>Cargas a planta</i> .....	322
1.1.3. <i>Características del producto</i> .....	322
1.1.4. <i>Condiciones en límite de batería</i> .....	323
1.1.5. <i>Criterios generales de diseño</i> .....	323
1.2. DATOS BÁSICOS DE INGENIERÍA .....	324
1.2.1. <i>Datos de diseño de equipos</i> .....	324
1.2.2. <i>Integración con el complejo industrial</i> .....	325
1.2.3. <i>Sistema de unidades</i> .....	325
1.3. DIAGRAMA DE PROCESO Y DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA.....	326
1.3.1. <i>Descripción de la reacción</i> .....	326
1.3.2. <i>Descripción de la planta</i> .....	327
1.3.2.1. <i>Reacción de eterificación</i> .....	327
1.3.2.2. <i>Sección de purificación</i> .....	328
1.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	331
1.4.1. <i>Reactor de eterificación (R-01)</i> .....	331
1.4.2. <i>Separador flash (C-01)</i> .....	331
1.4.3. <i>Separador flash (C-02)</i> .....	334
1.5. BALANCES DE MATERIA .....	338
<b>2. ESPECIFICACIONES DE INGENIERÍA BÁSICA .....</b>	<b>343</b>
2.1. SEPARADORES DE FASES.....	343
2.2. REACTORES .....	345
2.3. HOJAS DE ESPECIFICACIONES .....	346
<b>3. OTRAS ESPECIFICACIONES.....</b>	<b>354</b>
3.1. CATALIZADOR.....	354
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>355</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>361</b>

---

<b>ANEXOS .....</b>	<b>379</b>
1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS .....	381
2. FUNDAMENTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	385
3. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	389
4. TRATAMIENTO DE DATOS COMPLETO EN UN EXPERIMENTO DE ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO .....	393
5. RESULTADOS DE LAS REACCIONES .....	397
<b>ÍNDICE ANEXOS .....</b>	<b>411</b>
1. ÍNDICE DE FIGURAS.....	411
2. ÍNDICE DE TABLAS.....	419

# *RESUMEN*

---



La presente *Tesis Doctoral* se engloba dentro de la línea de investigación de *Producción de Biocombustibles* que se viene desarrollando desde el año 2006 en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos. Además, la investigación llevada a cabo también se encuentra relacionada con la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos que ha sido también objeto de estudio en dicho grupo durante los últimos 10 años. Para su realización se ha trabajado en colaboración con el Centro Tecnológico de Repsol (CTR, Móstoles) y la planta de producción de biodiésel de ACCIONA (Caparroso, Navarra). La financiación de esta investigación se ha realizado a través del proyecto PIIBE (“Proyecto de Investigación para el Impulso del Biodiésel en España”), el cual está integrado en un programa CENIT (“Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica”), que se ha desarrollado durante el periodo 2006 – 2009. Asimismo, dicho programa CENIT ha sido financiado por el CDTI (“Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial”) y liderado por Repsol.

En los últimos años, los programas sobre fomento de **biocombustibles** han proliferado por todo el mundo, para lograr seguridad energética, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la calidad del aire urbano. La producción de biodiésel en la Unión Europea (UE) ha aumentado exponencialmente en los últimos años como consecuencia de las elevadas inversiones aplicadas a este sector desde el año 2000. A pesar de que el balance de masa varía ligeramente en función del cultivo vegetal empleado e incluso de su ubicación, de manera general se pueden aceptar como valores medios que por cada 100 Kg de biodiésel producido, se generan 11 Kg de glicerina cruda

(aproximadamente 10 Kg si se refiere a glicerina purificada) como subproducto de la reacción. En este contexto, se empezó a generar un gran **excedente de glicerina** desde el inicio de la expansión de la industria del biodiésel y como resultado, el precio de la glicerina empezó a disminuir tan rápido como las plantas de biodiésel a ser construidas. A la luz de esta situación, existe una preocupación creciente y justificada sobre las posibilidades futuras de la venta de la glicerina producida y surge la necesidad de dar salida al excedente de glicerina generado para asegurar la viabilidad económica del proceso de producción de biodiésel.

El desarrollo de tecnologías que impliquen la transformación de este subproducto en compuestos que mejoren las propiedades del biodiésel constituye una vía de estudio de gran valor técnico y comercial. Por ello, existen nuevas líneas de investigación que persiguen la conversión de la glicerina, mediante reacciones con olefinas, aldehídos, cetonas, ácidos o ésteres, en los correspondientes éteres, cetales, acetales y acetatos de glicerina. Precisamente en este campo es donde se centra el presente trabajo de investigación, encaminado a dar salida al excedente de glicerina mediante su transformación en **compuestos oxigenados** aptos para ser utilizados en la formulación de biodiésel o gasóleo de automoción.

Esta alternativa tiene un gran atractivo económico ya que revaloriza un subproducto aumentando el rendimiento del proceso de transesterificación. Por otro lado, la transformación de la glicerina para su aplicación en la industria de química fina requiere una purificación previa de dicho subproducto, mientras que un proceso integrado de producción de biodiésel y transformación de glicerina con menor grado de refinado reduciría los costes de purificación de la misma. Además, también es importante indicar, por una lado, la necesidad de alcanzar los objetivos propuestos en la UE por la *Directiva 2009/28/CE* (para el año 2020, un 10 % de la energía consumida en el transporte debe proceder de fuentes renovables) y por otro, la creciente demanda que existe en la actualidad de nuevos **aditivos específicos** para mejorar las propiedades del biodiésel que sean biodegradables, no tóxicos y renovables, entre los que se encuentran los derivados de la glicerina.

El objetivo principal de la presente *Tesis Doctoral*, es la transformación catalítica de la glicerina con el objetivo de obtener compuestos oxigenados que puedan ser utilizados en la formulación de combustibles de automoción. Con dicha finalidad se han seleccionado cinco sistemas de reacción: eterificación de glicerina con isobuteno, esterificación de glicerina con ácido acético, transesterificación de acetato de metilo con glicerina, acetalización de glicerina con acetona y eterificación de glicerina con etanol.

En este contexto, la presente memoria se ha estructurado en tres partes bien diferenciadas:

- **Capítulo 1.** Transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción.

- **Capítulo 2.** Ensayos de formulación de los derivados de la glicerina en mezclas con gasóleo y biodiésel.
- **Capítulo 3.** Simulación de una planta industrial para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno.
- **Capítulo 1. Transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción.**

Para llevar a cabo las distintas reacciones se han seleccionado como catalizadores los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. Este tipo de catalizadores han sido ensayados en investigaciones previas del grupo en una gran variedad de reacciones de catálisis ácida (acilaciones, eterificaciones, esterificaciones e isomerizaciones). En todas estas reacciones, estos materiales han mostrado un comportamiento catalítico sobresaliente y en muchos casos superior al de los catalizadores comerciales.

Inicialmente, se sintetizaron diversos materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y se realizó la caracterización completa de su estructura y morfología. A continuación, se llevó a cabo un estudio sistemático de las condiciones de reacción de cada uno de los sistemas de reacción seleccionados mediante la metodología basada en el diseño de experimentos. Se hallaron las condiciones de operación óptimas que permiten alcanzar altas conversiones de glicerina y elevadas selectividades hacia los productos de interés para la formulación de combustibles. El comportamiento catalítico de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos ha sido comparado con catalizadores ácidos comerciales utilizados en procesos industriales de catálisis ácida (resinas sulfónicas, principalmente). También se estudiaron los fenómenos de desactivación y regeneración de los catalizadores así como la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel (agua y sales).

Es importante destacar que cada uno de los sistemas de reacción seleccionados presenta características diferentes, por lo que los diversos estudios se han llevado a cabo atendiendo a las necesidades de cada uno de ellos. A continuación, se describe brevemente el procedimiento así como los resultados más significativos obtenidos para cada una de las reacciones estudiadas:

#### 1. Eterificación de glicerina con isobuteno

Se trata de un sistema de reacciones que combina la presencia de una olefina completamente apolar y de muy bajo punto de ebullición, el isobuteno, un compuesto altamente polar, la glicerina y catalizadores ácidos heterogéneos. Por tanto, en dicha reacción están presentes tres fases diferentes: sólido, líquido y gas. El conjunto de reacciones se llevó a cabo en un reactor autoclave, a presión autógena y con un sistema de agitación mecánico adecuado (palas inclinadas) para asegurar el perfecto contacto entre ambos reactivos y entre ellos y el catalizador, encargado de incrementar la velocidad de

reacción. El isobuteno reacciona con la glicerina en presencia de catalizadores ácidos para obtener una mezcla de éteres mono- (MTBGs), di- (DTBGs) y tri-*terc*-butil glicerol (TTBG), tras tres reacciones consecutivas.

El objetivo fijado fue establecer las condiciones de operación que maximizasen la selectividad a los productos de interés en la formulación de combustibles (DTBGs y TTBG) y la conversión de glicerina, minimizando reacciones secundarias de dimerización e hidratación de isobuteno. Se llevó a cabo el estudio de optimización de las condiciones de operación mediante la metodología del diseño de experimentos. Dentro del intervalo experimental estudiado, las condiciones óptimas son una temperatura de 81 °C y una relación molar isobuteno/glicerina de 4/1. En estas condiciones se logró una conversión de glicerina de 100 % y una selectividad combinada hacia los derivados di- y tri- sustituidos del 92 %, después de 4 horas de reacción, empleando el catalizador mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos y sin observar oligomerización del isobuteno.

A continuación, se llevó a cabo un estudio comparativo de catalizadores donde se observó que la fortaleza ácida de los centros activos catalíticos es un parámetro muy influyente en el comportamiento catalítico. El uso de centros ácidos con fortaleza ácida moderada, como los que presenta el material silíceo mesoestructurado con grupos arilsulfónicos, proporciona mejores resultados tanto en la conversión de glicerina como en la selectividad hacia los productos deseados. Sin embargo, una fortaleza ácida superior como la que presentan los grupos fluorosulfónicos (resina soportada SAC-13), no es adecuada para este tipo de reacción debido al carácter hidrofílico de dichos grupos sulfónicos, que dificulta la difusión y transporte de las moléculas apolares de isobuteno hacia los centros activos.

La reutilización del catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos en las condiciones óptimas descritas, no conlleva la pérdida de actividad catalítica ni la desactivación de los centros ácidos del catalizador, lo que supone una gran ventaja respecto a los catalizadores ácidos homogéneos convencionales.

Finalmente, el uso de glicerina técnica como materia prima en la eterificación con isobuteno ha resultado ser un proceso perfectamente viable, simplemente con un ligero aumento en la cantidad de catalizador empleada. No obstante, habría que evaluar el efecto del *terc*-butanol en la formulación de combustibles. Por otro lado, el uso de glicerina cruda resulta inviable para este tipo de aplicación al contener una concentración de sales que inactivan los centros activos de los catalizadores ácidos sulfónicos estudiados.

## 2. Esterificación de glicerina con ácido acético

En este caso, se trata nuevamente de varias reacciones sucesivas para obtener una distribución de productos compuesta por monoacetil gliceroles o monoacetín (MAGs), diacetil gliceroles o diacetín (DAGs) y triacetil glicerol o triacetín (TAG). En cada una de las transformaciones sucesivas se obtiene agua como subproducto. El objetivo perseguido fue



establecer las condiciones de reacción que maximizasen la selectividad a los productos de interés (DAGs y TAG) y la conversión de glicerina. Es importante resaltar que en las reacciones de esterificación cuando está presente una cantidad catalítica de ácido, el equilibrio se alcanza al cabo de unas horas de reacción. Para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster es necesario añadir un exceso de alguno de los reactivos o eliminar el agua formada durante la reacción.

En la presente investigación se probaron ambos métodos con el fin de conseguir desplazar el equilibrio hacia la formación del triacetín, compuesto más interesante en la formulación de combustibles. Para ello, inicialmente las reacciones se llevaron a cabo en un reactor autoclave empleando un exceso de ácido acético. Con el objeto de maximizar la formación de los derivados di- y tri- acetilados es conveniente trabajar con exceso de ácido acético y temperaturas elevadas. No obstante para maximizar la conversión de glicerina es adecuado trabajar a temperaturas moderadas. De esta forma, en el intervalo experimental de estudio, las condiciones óptimas obtenidas tras el diseño de experimentos son 125 °C y un exceso del triple respecto del estequiométrico de ácido acético. Con estas condiciones de reacción y utilizando materiales funcionalizados con grupos arilsulfónicos, se han obtenido conversiones de glicerina de 100 % con selectividad total a la mezcla de diacetil y triacetil glicerol de 85 % después de 4 horas de reacción. Estos valores de selectividad son muy superiores a los descritos por otros autores en la bibliografía.

El estudio comparativo de catalizadores que se llevó a cabo a continuación, muestra que a tiempos de reacción elevados, todos los catalizadores ensayados presentan actividades catalíticas semejantes, estando la distribución de productos determinada por las condiciones de operación. Al igual que en la reacción anterior, el uso reiterado del catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos en las condiciones óptimas descritas, no conlleva la pérdida de actividad catalítica ni la desactivación de los centros ácidos del catalizador. Además, no sólo se han obtenido buenos resultados empleando glicerina farmacéutica como materia prima, sino que la glicerina técnica (6,2 % m/m de agua) proporciona resultados semejantes a los obtenidos con glicerina farmacéutica. Por otro lado, el uso de glicerina cruda resulta menos viable al contener una concentración de sales que desactiva los centros activos del catalizador ácido arilsulfónico estudiado.

A continuación se buscó maximizar la producción del derivado trisustituido (TAG) usando como instalación un reactor autoclave. Las condiciones óptimas de operación estimadas en este caso fueron: 125 °C, relación molar ácido acético/glicerina 15/1 y un tiempo de reacción de 2 horas, alcanzándose conversiones de glicerina de 100 % y una selectividad a TAG de 41 %.

Seguidamente, se persiguió optimizar la distribución de productos obtenida mediante el uso de un reactor Dean-Stark que permite una extracción continua del agua formada durante la reacción. Los mejores resultados fueron los obtenidos con esta última

instalación, una relación molar ácido acético/glicerina de 9/1, 155 °C y 2 horas de reacción con el uso del catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos sintetizado, alcanzándose conversiones de glicerina del 100 % y una selectividad a TAG de 59 %.

Finalmente, se comprobó que la producción de TAG mediante la reacción de esterificación de glicerina en dos etapas, una primera etapa utilizando ácido acético como agente acilante y una segunda etapa utilizando anhídrido acético (relación molar anhídrido acético/glicerina de 0,8), permite alcanzar selectividades cercanas al 100 % para el producto de interés TAG minimizando la cantidad de anhídrido acético necesaria para ello.

### 3. Transesterificación de acetato de metilo con glicerina

En la transesterificación de acetato de metilo con glicerina se va a obtener una distribución de productos similar a la descrita para la esterificación de glicerina con ácido acético compuesta por monoacetil gliceroles o monoacetín (MAGs), diacetil gliceroles o diacetín (DAGs) y triacetil gliceroles o triacetín (TAG). En cada una de las transformaciones sucesivas se obtiene metanol como subproducto. Es importante indicar que en las condiciones de reacción ensayadas, a parte de los derivados acetilados de la glicerina, se han obtenido una serie de compuestos no identificados (denominados como *otros*) procedentes de reacciones secundarias de la glicerina.

Por un lado, como el objetivo era alcanzar los productos acetilados más sustituidos y teniendo en cuenta la dificultad de las reacciones de transesterificación por vía ácida, se seleccionó un intervalo de relaciones molares elevadas. Además, estas condiciones suponen una baja concentración de glicerina en el medio de reacción lo que impide las reacciones secundarias de transformación de glicerina en compuestos no deseados, especialmente favorecidas con catálisis ácida y elevadas temperaturas. Sin embargo, posteriormente se comprobó que la presencia de elevadas cantidades de acetato de metilo en el medio provocaba la desactivación del catalizador mesoestructurado empleado por pérdida de los centros activos del material. Por todo ello, es necesario llegar a una situación de compromiso que nos permita obtener buenos resultados. En el intervalo de estudio, las condiciones óptimas seleccionadas tras el diseño de experimentos fueron una alta relación molar acetato de metilo/glicerina (50/1) y una elevada concentración de catalizador (7,5 % m/m). Bajo estas condiciones de reacción y utilizando materiales funcionalizados con grupos arilsulfónicos, se han obtenido conversiones de 98 % y una selectividad total hacia la mezcla de diacetil y triacetil glicerol de 74 % después de 4 horas de reacción a 170 °C.

El factor principal que contribuye a la actividad catalítica en este caso es la fortaleza ácida de los centros sulfónicos. Además, dentro de cada tipo de grupo sulfónico, la actividad catalítica viene condicionada tanto por las propiedades texturales como por la densidad de centros ácidos. Los mejores resultados mostrados en el estudio comparativo de catalizadores fueron los obtenidos con el catalizador Ar-SBA-15 (30) (1,9 mmol H<sup>+</sup>/g) ya que proporciona la menor cantidad de compuestos no deseados con la mayor selectividad hacia

los DAGs y TAG, debido principalmente a la relativamente elevada fortaleza ácida y la gran accesibilidad a los centros activos.

A partir del estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) (1,06 mmol H<sup>+</sup>/g), se ha observado cómo el material mesoestructurado va perdiendo actividad catalítica a medida que es utilizado en sucesivas reacciones, siendo dicho efecto más acusado al trabajar con alta relación molar acetato de metilo/catalizador. Dicho resultado es debido a la desactivación que sufre el catalizador por pérdida de centros ácidos en presencia de dicho reactivo. Además, no sólo se han obtenido buenos resultados empleando glicerina farmacéutica como materia prima, sino que la glicerina técnica (6,2 % m/m de agua) se presenta como una posible alternativa de menor valor en el mercado. Sin embargo, el uso de glicerina cruda sólo produce el derivado monosustituido, menos deseado desde el punto de vista de la formulación de combustibles, debido a la pérdida de actividad del catalizador por desactivación de los centros ácidos atribuida a la presencia de sales.

#### 4. Acetalización de glicerina con acetona

En este caso, la reacción está formada por una única etapa de transformación de la glicerina en el compuesto denominado solketal. La reacción de acetalización es una reacción de equilibrio siendo los únicos productos de la reacción el acetal y el agua. Para desplazar el equilibrio en el sentido de los productos y conseguir un rendimiento elevado de acetal se puede emplear un gran exceso de alguno de los reactivos (el compuesto carbonílico o el alcohol) o bien eliminar uno de los productos de la reacción (por ejemplo el agua) a medida que se va generando. En este caso, el uso de un reactor Dean-Stark no resulta adecuado ya que la acetona presenta una mayor volatilidad que el agua evaporándose preferentemente dicho reactivo en lugar del agua, producto de la reacción. Por dicha razón y con el objeto de eliminar el agua del medio de reacción durante el transcurso de ésta, los estudios catalíticos en este caso se llevaron a cabo empleando un sistema con alimentación y extracción discontinua como instalación experimental. En esta instalación, la reacción se lleva a cabo en dos etapas, una primera en la que la mezcla de reacción se mantiene a reflujo con agitación y una segunda en la que el agua producida durante la reacción y el exceso de acetona son retirados mediante extracción a vacío. Posteriormente, se añade acetona fresca en el sistema de reacción y se repite la operación (carga).

Ambas variables estudiadas en el diseño de experimentos, relación molar acetona/glicerina y número de cargas aplicadas, presentan una influencia positiva sobre la conversión de glicerina, siendo más significativo el efecto de la primera de ellas. Además, a valores elevados comienza a perder relevancia el hecho de incrementar el exceso de acetona o las cargas realizadas, obteniendo como condiciones óptimas una temperatura de 70 °C, una relación molar acetona/glicerina 6/1 y tres cargas consecutivas con extracciones intermedias.

En la comparativa de catalizadores, de forma general, se observa que un mayor número de centros ácidos conduce a conversiones superiores. Así, el material que logra los mejores resultados es la resina sulfónica Amberlyst-15 seguida por la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10), que aporta conversiones muy próximas aún teniendo una acidez casi cinco veces inferior a la resina comercial ( $X_G = 83\%$ ). No se aprecia mejoría en los resultados al emplear materiales con mayor carácter hidrófobo. En cambio, sí se puede relacionar el ordenamiento mesoscópico del material con una mayor conversión frente a los materiales no ordenados (sílices funcionalizadas comerciales). Asimismo, los materiales dotados de grupos arilsulfónicos presentan conversiones superiores a los obtenidos con grupos propilsulfónicos, gracias a su mayor fortaleza ácida. Sin embargo, una fortaleza ácida superior como la que presentan los grupos fluorosulfónicos (resina soportada SAC-13), no es adecuada para este tipo de reacción debido al carácter hidrofílico de dichos grupos sulfónicos, que dificulta el progreso de la reacción por la afinidad que presentan hacia el agua formada durante la reacción.

El empleo de glicerinas de baja pureza (técnica o cruda) permite conseguir conversiones de glicerina que no difieren excesivamente de las alcanzadas con la glicerina farmacéutica. Además, se observa nuevamente cómo la sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos posee una elevada actividad catalítica con un comportamiento muy próximo al mostrado por la resina Amberlyst-15 en todos los casos.

Los mejores resultados de este estudio consisten en la posibilidad de poder usar glicerina de baja pureza para la obtención de solketal, la posibilidad de reutilizar directamente el catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos así como la posibilidad de llevar a cabo un proceso de regeneración. Todo ello supone unos resultados de gran interés para una posible aplicación industrial de este proceso.

##### 5. Eterificación de glicerina con etanol

De esta reacción se va a obtener una distribución de productos formada por: monoetilgliceroles (MEGs), dietilgliceroles (DEGs) y trietilglicerol (TEG), que se van obteniendo por reacciones consecutivas entre los grupos OH de la glicerina y las moléculas de etanol. Además, a la vez que se produce la eterificación de la glicerina, el etanol reacciona consigo mismo dando lugar a la formación de dietiléter (DEE). En condiciones de reacción extremas, también se producen reacciones secundarias no deseadas de la glicerina. Por ello, el objetivo en este caso consiste en establecer las condiciones de operación que maximicen la selectividad a los productos de interés (éteres de etanol) y la conversión de glicerina, minimizando reacciones secundarias.

Este caso, al tratarse de una reacción compleja y de baja reactividad, se llevó a cabo un diseño de experimentos de tres variables con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción, usando como instalación experimental, un reactor autoclave. Una vez realizado dicho estudio, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Para maximizar el rendimiento a éteres es necesario trabajar a elevada temperatura (200 °C), alta relación molar etanol/glicerina (15/1) y alto porcentaje de catalizador (19 %). En estas condiciones se obtiene una conversión de glicerina de 71 % y un rendimiento a éteres de 42 %. Sin embargo, el porcentaje de productos secundarios en el medio de reacción es elevado.
- Para optimizar la selectividad a los éteres, las condiciones óptimas son: baja temperatura (160 °C), alta relación molar etanol/glicerina (15/1) y elevada presencia de catalizador en el medio (14 %), alcanzándose una conversión de glicerina de 19 % y una selectividad a los productos de interés de 100 %. En estas condiciones la presencia de productos secundarios es mínima.

El estudio comparativo posterior mostró que al trabajar en condiciones severas para maximizar el rendimiento a éteres, la estructura ordenada y la mayor superficie específica del catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10) provoca una mejora en la actividad catalítica, proporcionando una mayor producción de éteres y una menor formación de subproductos que con la resina comercial Amberlyst-70. En condiciones de máxima selectividad, ambos catalizadores muestran resultados semejantes, ya que las mejores propiedades texturales de la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10), es compensada por la mayor densidad de centros ácidos que presenta la resina comercial Amberlyst-70. Por otro lado, se observa cómo los catalizadores SAC-13 y zeolita  $\beta$  proporcionan una baja conversión de glicerina y rendimiento a éteres, siendo las principales causas la baja capacidad ácida junto con el mayor carácter hidrofílico de los centros ácidos perfluorosulfónicos en el caso del catalizador SAC-13 y las limitaciones difusionales que sufren las moléculas de gran tamaño a través del entramado microporoso de la zeolita.

Otro hecho a destacar es la pérdida de eficacia del catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos cuando se trabaja bajo condiciones severas con el objetivo de maximizar el rendimiento a éteres. Sin embargo, en el caso de maximizar la selectividad, las características del catalizador no se ven alteradas de forma drástica y los resultados obtenidos son semejantes al reutilizar el catalizador en reacciones consecutivas. La regeneración del catalizador usado, mediante lavado con una disolución de HCl, presenta resultados satisfactorios ya que se recupera el 100 % de la eficacia del catalizador.

Finalmente, con el uso de glicerina técnica únicamente se observa un mínimo descenso de la actividad del catalizador debido a la presencia de agua, que ralentiza la cinética de la reacción. Nuevamente, el uso de glicerina cruda implica una actividad nula, debido a la elevada presencia de sales en el medio.

#### 6. Conclusión general

En general, para todos los sistemas de reacciones estudiados, se ha demostrado que las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos arilsulfónicos muestran un comportamiento catalítico excelente en la transformación de glicerina en compuestos

oxigenados para la formulación de combustibles de automoción. Este comportamiento catalítico es comparable o incluso superior al de otros catalizadores ácidos heterogéneos convencionales descritos en bibliografía para este tipo de procesos. Por otro lado, estos catalizadores también han mostrado un excelente comportamiento catalítico en presencia de glicerina técnica e incluso con glicerina cruda en el caso de la acetalización con acetona.

➤ **Capítulo 2. Ensayos de formulación de los derivados de la glicerina en mezclas con gasóleo y biodiésel.**

Una segunda parte de la investigación se ha dedicado a llevar a cabo ensayos de formulación de los derivados de la glicerina sintetizados en el capítulo anterior en mezclas con gasóleo y biodiésel. La evaluación de estos compuestos puros y como componentes del gasóleo convencional y biodiésel resulta necesaria para conocer el comportamiento de este tipo de compuestos oxigenados cuando son incorporados al combustible y comprobar hasta que punto se ven modificadas las propiedades de dichos combustibles.

Los distintos compuestos utilizados en los ensayos de formulación fueron los obtenidos en cada una de las reacciones descritas a lo largo del capítulo anterior. Concretamente, se ensayaron la mezcla de *terc*-butil gliceroles obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno, la mezcla de acetil gliceroles obtenida de la esterificación de glicerina con ácido acético, el compuesto solketal puro obtenido a partir de la acetalización de glicerina con acetona, así como el derivado triacetilado, comúnmente denominado triacetín. Las propiedades evaluadas en este primer estudio fueron: densidad, viscosidad, punto de niebla, punto de vertido, punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), estabilidad a la oxidación, poder calorífico, índice de yodo y punto de inflamación.

El mejor comportamiento como componente del biodiésel fue logrado por la mezcla de éteres (TBGs) obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno, ya que permitió mejoras importantes en las propiedades en frío y en la viscosidad, sin perjuicio importante en el resto de propiedades exceptuando el punto de inflamación. Esta propiedad podría mejorarse mediante una optimización de la etapa de purificación de la mezcla que elimine completamente la presencia de impurezas de isobuteno y diisobutenos. Sin embargo, ninguno de los compuestos ensayados debe ser completamente descartado. Incluso aunque no mejoren claramente ninguna de las propiedades específicas, en la mayoría de los casos cumplen con las especificaciones establecidas, por lo que queda demostrado que su adición al biodiésel sería una buena alternativa para aprovechar el actual aumento de la producción de glicerina.

Al resultar ser la mezcla de éteres obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno los compuestos que ofrecen un mejor comportamiento como componentes del biodiésel, a continuación se llevó a cabo un análisis detallado de mezclas de gasóleo y biodiésel de distinta naturaleza con *terc*-butilgliceroles. Las mezclas de gasóleo con *terc*-butilgliceroles fueron analizadas en los laboratorios de REPSOL (*Centro Tecnológico de*

---

Repsol, Móstoles) siguiendo los procedimientos incluidos en la norma EN 590. Las mezclas de biodiésel con *terc*-butilgliceroles fueron analizadas en los laboratorios de la planta de biodiésel de ACCIONA (Caparros, Navarra) siguiendo los procedimientos incluidos en la norma EN 14214.

La incorporación de *terc*-butilgliceroles al gasóleo comercial y al biodiésel, presentaron determinadas ventajas e inconvenientes.

- *Terc-butilgliceroles como componentes del gasóleo (0,6 – 1 % v/v)*:

1. La adición de TBGs a un gasóleo tipo no afecta a la mayoría de sus propiedades (variaciones dentro del error experimental de cada ensayo).
2. Se observan mejoras sustanciales en la lubricidad del combustible.
3. El único inconveniente detectado fue un ligero empeoramiento en la estabilidad a la oxidación medida con el Rancimat.

- *Terc-butilgliceroles como componentes del biodiésel (5 – 10 % v/v)*:

1. La adición de los TBGs a un biodiésel no afecta a la mayoría de sus propiedades (variaciones dentro del error experimental de cada ensayo).
2. La incorporación de los TBGs al biodiésel mejora la viscosidad del combustible y con ello la filtrabilidad del mismo. Se observan ligeras mejoras en las propiedades en frío (POFF).
3. El único inconveniente detectado fue una disminución significativa del punto de inflamación debido al contenido en compuestos ligeros (isobuteno y diisobutenos).

Por todo lo anterior, se concluye que el uso de *terc*-butilgliceroles como componentes del gasóleo/biodiésel debería ir condicionado a:

- ✓ Evaluación de tecnologías de aditivación que garanticen una buena estabilidad a la oxidación de las mezclas.
- ✓ Mejora en el proceso de purificación del producto, que garantice una eliminación de ligeros suficiente para acercar el punto de inflamación al especificado en la norma del biodiésel.

De forma adicional, se estudió la estabilidad al almacenamiento de la mezcla de *terc*-butilgliceroles sintetizada. Los cambios que se pueden dar en una mezcla de TBGs durante el almacenamiento consiste en una desalquilación de los éteres más sustituidos dando lugar a los mono *terc*-butil gliceroles, insolubles en el combustible y solubles en agua, o incluso la glicerina inicial. En este proceso se liberaría el isobuteno previamente incorporado a la glicerina durante el proceso de síntesis de dichos éteres. Tras el análisis cromatográfico periódico de la mezcla de TBGs durante un periodo de 18 meses, no se observó apenas

variación de la composición independientemente de las condiciones de almacenamiento (temperatura ambiente, 0 °C, presencia o ausencia de luz).

➤ **Capítulo 3. Simulación de una planta industrial para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno.**

Finalmente, se llevó a cabo la simulación de una planta industrial para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno, mediante el uso del programa informático *Aspen Plus*. El libro de procesos desarrollado incluye la descripción de la planta de producción, las condiciones de operación a escala industrial, el diseño de los separadores y reactores, la descripción del catalizador empleado, así como diversos estudios de optimización del proceso. La simulación se llevó a cabo para dos tipos de materia prima: glicerina farmacéutica y glicerina técnica.



# *INTRODUCCIÓN*

---



La energía juega un papel vital en la sociedad moderna, ya que posibilita el funcionamiento de los sistemas que cubren las necesidades humanas. La fuerte dependencia de las naciones en los combustibles fósiles, en particular el petróleo, provoca una gran preocupación en la seguridad energética. La energía es vital en las economías industrializadas, pero igualmente en la generación de avances económicos y sociales en las zonas en vías de desarrollo.

En la actualidad, el contexto energético mundial está caracterizado principalmente por los siguientes factores:

- El consumo intenso de energía y su crecimiento lineal.
- La distribución mundial desigual de la producción y consumo de energía. Mientras los países más desarrollados son los grandes consumidores de energía, generalmente las principales reservas energéticas se encuentran en los países menos desarrollados.
- Un tercio de la población mundial (más de 2000 millones de personas) no conocen todavía las formas avanzadas de energía (electricidad y productos petrolíferos), mientras que los países de la OCDE (*Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico*) utilizan más del 50 %. En las próximas décadas esta situación cambiará, ya que debido al fuerte crecimiento económico de los países en desarrollo (principalmente China e India), dichos países están experimentando el crecimiento más rápido de la demanda de energía.

- La gran dependencia de los combustibles fósiles. La participación de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) supone casi un 90 % del aprovisionamiento total de energía primaria, mientras que el resto de las energías (nuclear y renovables) apenas superan el 10 %. (BP Statistical Review of World Energy, 2010). Además, según las previsiones de la *Agencia Internacional de la Energía* (AIE) se espera que los combustibles fósiles sigan siendo la principal fuente de energía en el futuro (International Energy Agency, 2009).
- El previsible agotamiento de las reservas de petróleo y gas natural. Según los últimos estudios, al ritmo de consumo actual quedaría petróleo para los próximos 46 años y gas natural para los próximos 63 años (BP Statistical Review of World Energy, 2010).
- El bajo rendimiento de la producción y utilización de los combustibles y las fuentes energéticas. La cantidad de energía que finalmente se aprovecha resulta bastante inferior a la existente en los yacimientos, debido a las pérdidas en los procesos de transformación y utilización de la energía.
- En los últimos años hay una creciente preocupación por el cambio climático debido a la emisión a la atmósfera de los gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HCF's, PFC's y SF<sub>6</sub>, siendo el CO<sub>2</sub> el que más contribuye) como consecuencia del uso de energías de origen fósil, principalmente.

El papel que la energía debe desempeñar en la sociedad se expresa mediante las **políticas energéticas**. Se trata de que los consumidores y usuarios tengan acceso a la energía que precisan, cumpliéndose tres objetivos, hoy casi unánimemente aceptados:

- 1) Acceso a la energía en condiciones de seguridad de abastecimiento a corto y largo plazo.
- 2) Estrategias de respeto al medio ambiente y de desarrollo sostenible.
- 3) Máxima eficiencia económica.

Según la compañía *Exxon Mobil* en su estudio "The Outlook for Energy" llevado a cabo en 2009, para el año 2030:

- La demanda de energía primaria crecerá un 60 % principalmente en los países en desarrollo (China, India).
- El petróleo y el gas natural seguirán representando el 60 % del total, y en particular, el gas natural representará el 25 %.
- La demanda de petróleo será muy alta, debido a un incremento sustancial del transporte pesado (camiones y autobuses).
- Las energías renovables crecerán rápidamente, soportadas por subvenciones estatales, pero su contribución en la oferta energética seguirá siendo pequeña.

- La energía nuclear seguirá creciendo, aunque se verá afectada por los recientes sucesos de Japón. Se construirán nuevas plantas en países en desarrollo después de 2020 como consecuencia de la inseguridad en el suministro de otras fuentes de energía y el control de las emisiones de CO<sub>2</sub>.
- El 40 % de la electricidad mundial será generada por la energía nuclear y las renovables.
- Las emisiones de CO<sub>2</sub> seguirán creciendo, fundamentalmente en la región Asia-Pacífico.

Ante esta situación, las actuaciones más importantes en las próximas décadas se producirían en la eficiencia energética y en el uso racional de la energía en toda la cadena energética, en el progreso decidido por las energías renovables, en la reconsideración del retorno a nuevas generaciones de energía nuclear de fisión de carácter puente mientras fructifican otras opciones tecnológicas de envergadura, y en la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> que permitirá flexibilizar la utilización de los combustibles fósiles.

En España, el Consejo de Ministros aprobó el 20 de julio de 2007 el nuevo Plan de Acción, para el periodo 2008 – 2012, de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética. Los principales objetivos se centran en generar un ahorro de 87,9 millones de toneladas equivalentes de petróleo (el equivalente al 60 % del consumo de energía primaria en España durante 2006) y permitir una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera de 238 millones de toneladas. Concentra sus esfuerzos en 7 sectores (industria, transporte, edificación, servicios públicos, equipamiento residencial y ofimático, agricultura y transformación de la energía) y especifica medidas concretas para cada uno de ellos.

La biomasa tendrá un importante desarrollo en el progreso de las energías renovables debido, principalmente, al previsible agotamiento del petróleo, a la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, a la gran dependencia del petróleo y a la continua expansión del sector del transporte. De las diferentes alternativas de energías renovables, la biomasa es la única que puede ser transformada en carburantes. Este aspecto nos indica la gran importancia de las transformaciones de la biomasa. A nivel mundial, el sector del transporte representa un 30 % del consumo final de energía y el 24 % de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> (International Energy Agency, 2010). Para los países de la OCDE este porcentaje alcanza casi el 30 % (Rothengatter, 2010).

## **1. LOS BIOCARBURANTES**

### **1.1. GENERALIDADES**

El transporte tanto de personas como de mercancías es una necesidad social que caracteriza el desarrollo humano y el crecimiento económico de un país. Las características que definen a este sector y determinan sus problemas ambientales asociados son dos fundamentalmente: la dependencia del petróleo y la baja eficiencia energética. Como

consecuencia de esto, el sector del transporte es considerado como un gran emisor de gases de efecto invernadero, llegando a suponer casi un tercio de las emisiones totales. Por ello, uno de los principales retos ambientales a los que se enfrenta el mundo, y en concreto España, es el compromiso de la reducción de dichas emisiones asumido con la ratificación del *Protocolo de Kyoto*.

Se define a los biocarburantes como el conjunto de combustibles líquidos y gaseosos que provienen de distintas transformaciones de la biomasa y que, al presentar determinadas características fisicoquímicas similares a los carburantes convencionales derivados del petróleo, pueden ser utilizados solos o mezclados con productos petrolíferos en los motores de combustión interna de los vehículos (*Directiva 2003/30/CE* de 8 de mayo de 2003). La orden *ITC/2877/2008* de 9 de octubre publicada en el B.O.E. el 14 de octubre de 2008 expone una definición más amplia de biocarburantes:

- Bioetanol: alcohol etílico producido a partir de productos agrícolas o de origen vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- Biodiésel: éster metílico o etílico producido a partir de grasas de origen vegetal o animal.
- Biogás: combustible gaseoso producido por digestión anaerobia de biomasa.
- Biometanol: alcohol metílico obtenido a partir de productos de origen agrícola o vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- Biodimetiléter: DME (dimetiléter) producido a partir de la biomasa.
- BioETBE: ETBE (etil *terc*-butil éter) producido a partir del bioetanol.
- BioMTBE: MTBE (metil *terc*-butil éter) producido a partir del biometanol.
- Biocarburantes sintéticos: hidrocarburos sintéticos o sus mezclas, producidos a partir de la biomasa.
- Biohidrógeno: hidrógeno producido a partir de la biomasa u otras fuentes renovables de energía.
- Aceite vegetal puro: aceite obtenido a partir de plantas oleaginosas, crudo o refinado, pero sin modificación química.
- Otros biocarburantes: otros combustibles para transporte producidos a partir de biomasa, tales como otros bioalcoholes, bioesteres y bioéteres distintos de los enumerados; los productos producidos por tratamiento en refinería de biomasa, como el hidrobiodiésel, la biogasolina y el bioLPG; y los carburantes de biorrefinería.

No obstante, los principales biocarburantes reconocidos por la legislación vigente y que se utilizan en la actualidad son el bioetanol y sus derivados y el biodiésel (IDAE, *Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía*, 2007).

Los vehículos actuales en su gran mayoría se encuentran adaptados para el uso de biocarburantes en diferentes proporciones. En la Unión Europea (UE), el biodiésel y el bioetanol se mezclan en diferentes proporciones con gasóleo y gasolina. El bioetanol se puede consumir en forma de ETBE (componente oxigenado que se incorpora a las gasolinas para aumentar el índice de octano) aunque en algunos países como Suecia se adiciona de forma directa mezclado con gasolina, E10 (10 % de bioetanol), E85, E95. El biodiésel se consume como mezclas del 5 % en Francia y en otros países en mezclas inferiores al 25 % (Austria, Italia y Suecia; B10, B15, B20). En Alemania se utiliza principalmente puro, sin mezclas. En España el bioetanol se consume en su totalidad en forma de ETBE (todos los vehículos lo utilizan sin necesidad de realizar ningún ajuste en sus motores) y el biodiésel se comercializa con etiqueta distintiva en decenas de gasolineras de toda España, tanto en estado puro (B100) como mezclado con gasóleo en distintas proporciones entre el 10 % y 20 %. Todos los vehículos diésel fabricados en los últimos diez años, que son el 70 % de los que están actualmente en circulación, pueden utilizar perfectamente biodiésel, incluso al 100 %, sin necesidad de realizar ningún cambio o ajuste en sus motores (APPA, *Asociación de Productores de Energías Renovables*, 2006).

## 1.2. CONTEXTO POLÍTICO: LEGISLACIÓN

Con el objetivo de impulsar el uso de las energías renovables en la UE en detrimento de los combustibles fósiles y el de aumentar la eficiencia energética, se aprobó el *Libro Blanco de la Comisión Europea* (LBC) en 1997. En él se estableció la política energética de fuentes renovables en la UE para el periodo 2000-2010. Se planteó alcanzar en 2010 una penetración mínima del 12 % de la energía primaria para las fuentes de energías renovables. En el 2009, el porcentaje de energías renovables alcanzado fue del 9,4 %. Además, se han ido aprobando en los últimos años diferentes Directivas relativas al uso y fomento de los biocarburantes:

1. *Directiva 2003/17/CE* relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo. Autoriza la adición de ETBE a la gasolina hasta un 15 % (v/v) si bien asegurando un máximo del 2,7 % de oxígeno (m/m).
2. *Directiva 2003/30/CE* relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, en la que se establece el objetivo de alcanzar a finales del 2010 un 5,75 % de biocombustibles en el transporte. Autoriza la mezcla de biocarburantes hasta un máximo de un 5 % en gasolina y gasóleo sin tener que especificarlo como producto diferenciado. Se exige etiquetado especial para mezclas superiores al 5 %.

3. *Directiva 2003/96/EC* por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos energéticos y de la electricidad. Los productos energéticos y de la electricidad están sometidos a impuestos cuando se utilizan como carburantes o combustibles de calefacción y no lo están cuando sirven de materia prima o intervienen en reducciones químicas o en procedimientos electrolíticos o metalúrgicos. Sobre la base de este principio, la Directiva fija los niveles mínimos de imposición aplicables a los carburantes, a los carburantes destinados a uso industrial o comercial y a los combustibles y a la electricidad. Los niveles de imposición que los países de la UE aplican no pueden ser inferiores a los niveles mínimos previstos por la presente Directiva.
4. *Directiva 2009/28/CE* que establece que cada Estado miembro elaborará un Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables para conseguir los objetivos nacionales fijados en la propia Directiva: para el 2020, un 10 % del consumo final de energía en el transporte debe proceder de fuentes renovables.
5. *Directiva 2009/30/CE* por la que se modifican las especificaciones técnicas de gasolinas, diésel, gasóleos y buques de navegación interior y se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Dicha directiva permite no etiquetar las mezclas de biodiésel hasta el 7 % ni las de bioetanol hasta el 10 %, con el objeto de fomentar el consumo de biocarburantes y alcanzar el objetivo global del 5,83 %.

En **España**, el Consejo de Ministros aprobó el 26 de agosto de 2005 el *Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010* para lograr los objetivos anteriores y como consecuencia del fuerte crecimiento de la intensidad energética de los últimos años. En él se encuentran recogidas las medidas tomadas a nivel europeo: el 12 % del consumo global de energía en 2010 sería abastecido por fuentes renovables, que contribuirían a cubrir el 30 % del consumo bruto de electricidad y participarían en la aportación de un consumo de biocarburantes del 5,83 % sobre el consumo de gasolina y gasóleo para el transporte. El PER se elaboró con el propósito de garantizar la seguridad y calidad del suministro eléctrico y el respeto al medio ambiente, y con la determinación de dar cumplimiento a los compromisos de España en el ámbito internacional (Protocolo de Kyoto, Plan Nacional de Asignación). Además, se han aprobado en los últimos años diferentes decretos o leyes con el objeto de fomentar el uso de los biocarburantes:

1. *Ley 53/2002 [L53]*. Incluye medidas fiscales para hidrocarburos. En el artículo 50 bis se define el tipo impositivo 0 para los biocarburantes hasta el 31 de Diciembre de 2012.
2. *Real Decreto 1700/2003 [RD1700]*. Transpone la *Directiva 2003/17/CE* y la *Directiva 2003/30/CE*.



3. *Real Decreto 1739/2003* [RD1739]. Se computa como bioetanol el 45 % en volumen del ETBE que se adiciona a la gasolina.
4. *Real Decreto 61/2006* [RD61]. Se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Deroga y sustituye al *Real Decreto 1700/2003*.
5. *Ley 12/2007* [L12]. Se establecen los objetivos anuales de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte que expresan contenidos energéticos mínimos en relación al de las gasolinas y gasóleos comerciales con fines de transporte: 2008 (1,9 %), 2009 (3,4 %) y 2010 (5,83 %).
6. *Orden ITC/2877/2008*. Se establecen los mecanismos de fomento en el uso de biocarburantes y otros combustibles. En esta orden se mantienen los objetivos de la *Ley 12/2007* pero se introducen por primera vez obligaciones separadas para el bioetanol y biodiésel que posibilitan el fomento de ambos biocarburantes: 2008 (1,9 %), 2009 (2,5 %) y 2010 (3,9 %), pudiéndose obtener los objetivos globales con cualquiera de los dos biocarburantes o mezcla de ambos. Por otro lado, esta orden establece que para controlar el cumplimiento se deberán presentar los certificados de biocarburantes correspondientes por parte de las empresas petrolíferas. Por último, es importante destacar que esta orden en su artículo 2 define dentro del apartado de otros biocarburantes, otros combustibles de transporte producidos a partir de biomasa tales como otros bioalcoholes, bioésteres y bioéteres. En este apartado se incluirían los derivados de la glicerina evaluados en la presente *Tesis Doctoral*.
7. *Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables (PANER)* (30/06/10). Plan de acción elaborado por España para conseguir los objetivos nacionales fijados en la *Directiva 2009/28/CE*. Para España, estos objetivos se concretan en que las energías renovables representen un 20 % del consumo final bruto de energía, con un porcentaje en el transporte del 10 %, en el año 2020.
8. *Real Decreto 1088/2010* [RD1088]. Transpone la *Directiva 2009/30/CE* (se modifica el *Real Decreto 61/2006*).

Durante el año 2009, el consumo de biodiésel ha sido en términos energéticos del 3,64 % y el del bioetanol del 2,5 %, lo que se ha traducido en un consumo global de biocarburantes del 3,41 % (datos CNE, mayo 2010). Estos datos suponen un aumento del 70 % con respecto al año 2008 y han permitido cumplir tanto los objetivos específicos como globales. Las previsiones para el año 2010, indican un incumplimiento del objetivo del 5,83 % y el Ministerio de Industria ha aprobado recientemente los nuevos objetivos específicos y obligatorios para los años 2011, 2012 y 2013 (*RD 1738/2010*) (Tabla 1).

**Tabla 1.** *Objetivos específicos y obligatorios de los biocarburantes en España (RD 1738/2010).*

Año	2011	2012	2013
Globales	5,9	6,0	6,1
Biodiésel	3,9	4,1	4,1
Bioetanol	3,9	4,1	4,1

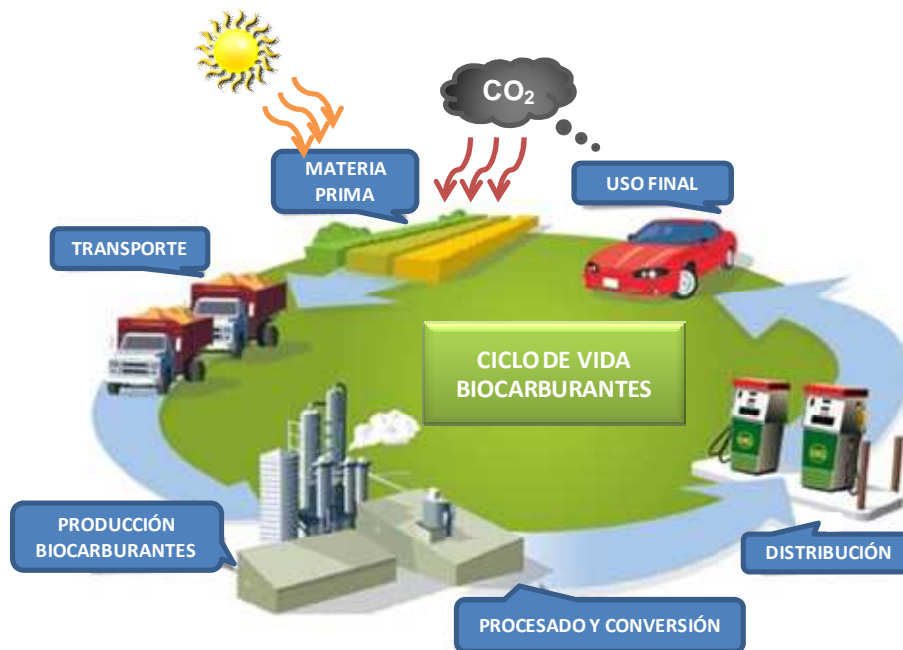
### 1.3. BENEFICIOS E INCONVENIENTES DEL USO DE BIOCARBURANTES

Los biocombustibles constituyen una fuerte apuesta de los distintos países de la UE para frenar el aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como para disminuir la enorme dependencia energética del petróleo. Además, la distribución geográfica de este último se concentra en países de alta inestabilidad política, mientras que los nuevos biocombustibles suponen una fuente de energía autóctona. Los biocarburantes nos proporcionan diversos tipos de **beneficios**. A continuación, se resumen los de mayor relevancia:

➤ *Beneficios medioambientales:* Desde el punto de vista medioambiental los biocarburantes presentan numerosas ventajas. De todas ellas, la más destacable es la importante reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, que se produce como consecuencia de la sustitución de los derivados del petróleo por estos carburantes. Aunque los biocarburantes liberan CO<sub>2</sub> durante su combustión, éste previamente ha sido absorbido por la materia vegetal que constituye su materia prima (Figura 1). No obstante, el balance de emisiones no es neutro, porque se producen algunas desviaciones debidas a las emisiones producidas por los combustibles utilizados por la maquinaria agrícola necesaria para obtener la materia prima, el consumo energético de las plantas de procesado, el transporte de la biomasa a los centros de producción y de los biocarburantes ya elaborados a los puntos de distribución y venta. Además, el metanol utilizado como materia prima para producir biodiésel tiene un origen no renovable. En cualquier caso, la reducción es muy significativa en comparación con los combustibles fósiles (Timilsina y Shrestha, 2010).

Por otro lado, los biocarburantes no contienen azufre, son biodegradables, y reducen significativamente las emisiones de la mayoría de los gases contaminantes respecto a sus equivalentes fósiles: óxido de azufre (SO<sub>2</sub>), hidrocarburos inquemados (HC), monóxido de carbono (CO) o partículas en suspensión. También se evita el deterioro ambiental producido por las explotaciones de los yacimientos fósiles, así como los riesgos originados en su transporte. Otra ventaja añadida es que una gran parte del biodiésel que se elabora actualmente procede de aceites vegetales usados, con lo que además de obtener carburante de manera más limpia, se está retirando un residuo capaz de contaminar una media de 1000 litros de agua por cada litro de aceite. Además, la producción de biocarburantes a gran escala pasa por el uso de grandes extensiones

de tierras de labor, muchas de ellas en desuso, por lo que también puede suponer un freno a la erosión y a la desertificación (IDAE, 2007).



**Figura 1.** Ciclo de vida de los biocombustibles (Departamento de Energía de EE.UU.).

- *Beneficios estratégicos:* En el panorama actual existe una dependencia total del crudo, que está localizado en un reducido número de países productores y cuyo mercado está controlado por las grandes empresas petrolíferas. Sin embargo, la economía de los biocombustibles ha de repartirse necesariamente entre millones de agricultores en todo el mundo y su sector manufacturero a priori parece abierto a empresas de menor volumen. Constituyen una fuente de energía renovable, ya que los biocombustibles son de origen vegetal o animal; las materias primas utilizadas son plantas ricas en azúcares (caña de azúcar, remolacha), plantas ricas en almidón (cereales), materiales lignocelulósicos (hierba, madera), plantas oleaginosas (colza, soja, girasol, palma), microorganismos (microalgas, levaduras, hongos y bacterias), aceites vegetales usados y grasas animales (Vicente y col. 1998, 2009). Por tanto, con el uso de biocombustibles se consigue reducir la dependencia energética del petróleo y una mayor seguridad de abastecimiento energético.
- *Beneficios socioeconómicos:* Los cultivos energéticos (cultivos destinados a la producción de biocombustibles) contribuyen a fijar la población rural sobre todo si se realiza en tierras abandonadas para la producción de alimentos, proporcionando puestos de trabajo directos al sector agrícola y las industrias auxiliares de este sector

(industria de fertilizantes, maquinaria agrícola o producción de semillas). Si bien el número de puestos de trabajo directos generados por una planta de producción del tamaño de las actuales no es demasiado grande (normalmente menos de 100 empleados), resulta mucho más significativo el número de empleos indirectos que se generan a su alrededor. Gran parte de las plantas actuales son el resultado de la unión de empresas cuyas actividades han encontrado su nexo de unión en los biocarburantes. Así, tenemos empresas del sector alimentario que aportan excedentes, subproductos o deshechos a su filial energética; empresas de recogida de aceites emanadas al amparo de productores de biodiésel, y operadoras petrolíferas que participan en el accionariado de otras empresas productoras de biocarburantes (IDAE, 2007).

Aún así, no todo son ventajas y hay que vencer importantes **barreras económicas, sociales y tecnológicas** para llegar a cumplir los objetivos marcados (IDAE, 2007):

- Su coste de producción, mucho mayor que el de los carburantes procedentes del petróleo, hace que en la actualidad sea imposible producir biocarburantes de forma competitiva sin la existencia de subvenciones y exenciones de impuestos de los gobiernos. El elevado coste de producción se debe al elevado precio de las materias primas para la fabricación de los biocarburantes (superior al 75 % del coste total en algunos casos).
- El cultivo no sostenible puede dar lugar a situaciones de deforestación de zonas sensibles. Además, la producción de biocombustibles está fuertemente influenciada por las condiciones climatológicas y sus fluctuaciones. La disponibilidad de materias primas depende de la estación del año y de la producción de la tierra según su ubicación geográfica, tipo de terreno, técnica de cultivo, etc.
- No existe suficiente tierra agrícola disponible para la producción de biocarburantes que permitan la sustitución de los combustibles fósiles.
- Las principales materias primas, que se utilizan en la actualidad para la producción de biocarburantes, compiten con el mercado alimentario.
- Los combustibles fósiles convencionales están compuestos por carbono e hidrógeno, mientras que la materia orgánica también contiene oxígeno que afecta a la densidad energética de los biocarburantes haciéndola menor que la de los carburantes fósiles.
- En su gran mayoría, la tecnología existente de transformación de la biomasa presenta rendimientos energéticos inferiores a los procesos de transformación de combustibles fósiles.
- Se requieren procesos y tecnologías innovadoras de producción, que permitan utilizar como materia prima residuos agroforestales y urbanos, de manera que se evite la competencia con materias primas de uso alimentario (cereales, caña de azúcar y aceites vegetales comestibles).

#### 1.4. TIPOS DE BIOCARBURANTES: TECNOLOGÍAS DE PROCESADO

Dependiendo de la materia prima de la que partamos y del biocombustible que queramos obtener, existen diferentes tecnologías de procesado. A continuación, se muestran algunas de las más importantes:

- ❖ **Procesos de hidrólisis y fermentación** a partir de plantas ricas en azúcares (remolacha y caña de azúcar), granos ricos en almidón (maíz, arroz, trigo y cebada) o materia lignocelulósica (residuos forestales y agrícolas). Tal como muestra la Figura 2 (IDAE, 2007), cuando se parte de almidones o materia lignocelulósica, es necesario llevar a cabo previamente una etapa de hidrólisis enzimática o ácida para obtener la glucosa o fructosa. Una vez extraídos los azúcares de las materias primas, se procede a su fermentación con levaduras, que transforman la glucosa en etanol. Para poder utilizarlo como carburante es necesario eliminar casi por completo su contenido en agua mediante procesos de deshidratación. Así, obtenemos el denominado bioetanol. Otra forma de incorporar el bioetanol a las gasolinas, es mediante su transformación a través de su eterificación con isobuteno en ETBE, aditivo empleado para aumentar el índice de octano. El uso de este aditivo tiene como ventajas una menor volatilidad y una menor solubilidad en agua, así como una mayor eficiencia térmica y el hecho de resultar menos corrosivo que el bioetanol. Como desventajas, la necesidad de disponer de isobuteno y la exigencia de un proceso industrial añadido.

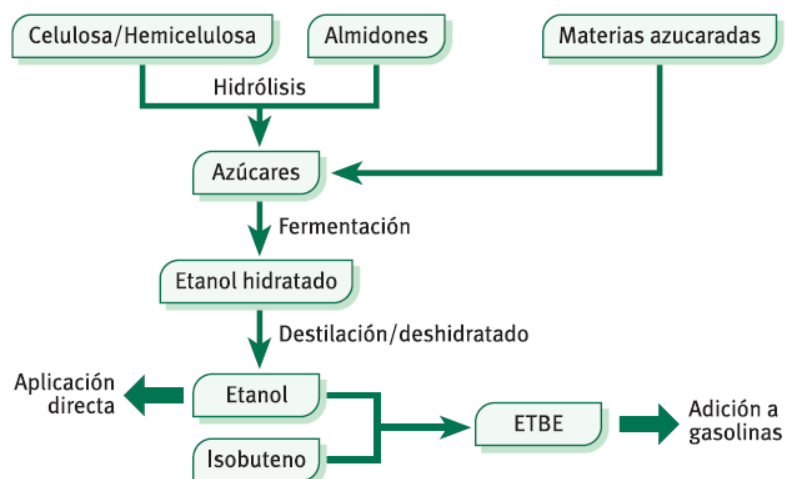


Figura 2. Diagrama de obtención del bioetanol (IDAE, 2007).

- ❖ **Procesos de transesterificación** a partir de materiales ricos en triglicéridos como aceites vegetales (colza, soja, girasol...), grasas animales, aceites y grasas usadas o microorganismos. En la Figura 3 (IDAE, 2007) se muestra el diagrama de obtención de biodiésel a partir de semillas oleaginosas. En una primera etapa de extracción química,

se obtiene por un lado, aceite crudo y por otro una torta residual, que generalmente se destina para consumo animal. Los aceites extraídos, una vez sometidos a procesos de depuración y desgomado, se hacen reaccionar con alcoholes ligeros (típicamente metanol) en presencia de un catalizador. Estos procesos permiten la obtención de ésteres metílicos (biodiésel) obteniéndose como subproducto glicerina.

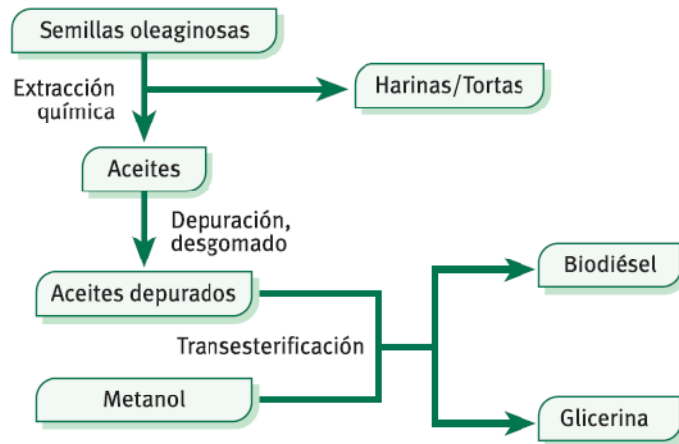


Figura 3. Diagrama de obtención del biodiésel (IDAE, 2007).

- ❖ **Digestión anaeróbica o biometanización** a partir de diferentes tipos de residuos orgánicos (fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, residuos sólidos industriales, residuos agrícolas y ganaderos, aguas residuales urbanas e industriales, fangos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas...) (Cuéllar y Webber, 2008). Este proceso se basa en la degradación de materia orgánica por fermentación anaerobia (en atmósfera libre o pobre de oxígeno). Tras este proceso, se obtiene el denominado biogás, gas compuesto principalmente por metano (en un 80 – 92 %). Generalmente, sus características de combustión son asimilables a las del gas natural, pudiendo tener incluso una mayor pureza que éste. El biogás puede ser utilizado para la producción de electricidad y de calor (puede introducirse en la red de gas natural) o como combustible para vehículos. El material digerido que se obtiene en el proceso, se trata de un sólido con un contenido elevado de nutrientes para las plantas que normalmente se utiliza como fertilizante o compost.
- ❖ **Procesos termoquímicos** a partir de materiales lignocelulósicos. En estos procesos se incluyen la gasificación, la pirólisis y la licuefacción (Huber y col., 2006). La gasificación es una reacción con oxígeno y/o vapor de agua siempre en cantidad menor a la estequiométrica, a elevadas temperaturas y en presencia de un catalizador de la que se obtiene gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$ ),  $CO_2$  y  $CH_4$ . La composición va a variar en función de las condiciones de reacción. La gasificación permite producir calor y electricidad, mientras que el gas de síntesis permite la producción de biocarburantes y productos

químicos, aunque todavía no son procesos comerciales. La licuefacción (proceso a elevada presión y temperatura moderada, utilizando un catalizador y a menudo un desoxigenante) y la pirólisis (descomposición de la materia orgánica por efecto del calor y en ausencia de oxígeno) son tratamientos térmicos que permiten obtener bio-aceites y carbón vegetal como residuo. Los bio-aceites obtenidos no se pueden utilizar como biocarburantes a menos que sean modificados mediante diferentes procesos como hidrodesoxigenación, tratamiento catalítico en presencia de zeolitas, reformado catalítico en presencia de vapor de agua o emulsiones de bio-aceites.

Atendiendo a la materia prima de partida y la tecnología empleada para su transformación, se puede clasificar a los biocarburantes en tres grupos (Timilsina y Shrestha, 2010):

- ❖ **Biocarburantes de primera generación:** Tecnologías que utilizan plantas ricas en azúcares o almidón en el caso de la producción de bioetanol y aquellas que utilizan cultivos oleaginosos alimenticios en el caso de la producción de biodiésel. Todas ellas se encuentran implantados comercialmente en numerosos países desde hace años. Estos biocarburantes compiten con el suministro alimentario.
- ❖ **Biocarburantes de segunda generación:** Son los obtenidos mediante transformación de biomasa lignocelulósica (biomasa residual de origen agrícola, forestal o cultivos energéticos) o residuos urbanos, materias primas de menor coste y, generalmente, de mayor abundancia que las utilizadas en los biocarburantes de primera generación. Estas tecnologías presentan costes de producción y rendimientos energéticos poco competitivos y en consecuencia su implantación comercial en la actualidad es pequeña.
- ❖ **Biocarburantes de tercera generación:** Son los obtenidos a partir de micro-algas y microorganismos heterótrofos (hongos y levaduras). Su principal ventaja es su alto rendimiento ya que producen casi 30 veces más de energía en comparación con la tierra requerida para la obtención de la materia prima para la producción de biodiésel convencional. No obstante, su escalado industrial tiene todavía serias limitaciones.

## 2. EL BIODIÉSEL

### 2.1. ASPECTOS GENERALES

El motor diésel ha sido el motor elegido para aplicaciones en agricultura, construcción, industria y transporte por carretera durante más de 50 años. El interés que despertó este tipo de motor fue debido a la posibilidad que ofrece de usar la fracción petrolífera que previamente fue considerada como un producto de desecho del refino de la gasolina. Más tarde, la durabilidad del diésel, su capacidad de par de torsión y su eficiencia como combustible aseguró su uso en las aplicaciones más demandadas. Aunque el uso de

motores diésel no está muy extendido en Estados Unidos (< 1 %), ha logrado una amplia aceptación en Europa con más del 50 % del mercado total (Valdes-Dapena, 2007).

En la actualidad, solo una pequeña fracción de este combustible es biodiésel. Sin embargo, debido al progresivo encarecimiento de la localización y extracción de los yacimientos petrolíferos y las crecientes preocupaciones acerca de la seguridad de los combustibles y del aumento del calentamiento global, el biodiésel está emergiendo como una de las posibles alternativas a los combustibles diésel. Actualmente, el biodiésel se encuentra comercializado en muchos países como Austria, República Checa, Alemania, Francia, Italia, Eslovaquia, España y Estados Unidos. Hoy en día, en casi todos los países del mundo hay alguna actividad en producción o utilización de biodiésel. Como se ha indicado con anterioridad, el biodiésel se usa tanto puro como en mezclas con gasoil de origen fósil, las cuales son estables en cualquier concentración. Como consecuencia, el biodiésel puede ser empleado en motores de ignición por compresión con escasas o nulas modificaciones sin conllevar ningún problema para el motor (Fazal y col., 2010).

## 2.2. DEFINICIÓN Y ESPECIFICACIONES

Según la *Directiva Europea 2003/30/CE* se define el biodiésel como éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o grasa animal de calidad similar al gasóleo para su uso como carburante. Los ésteres comúnmente sintetizados son los ésteres metílicos (*Fatty Acid Methyl Esters*, FAME) al ser el metanol el alcohol de menor precio, aunque existen algunas excepciones en algunos países. En Brasil, por ejemplo, donde el etanol es más barato, se usan ésteres etílicos como combustible. Aparte del metanol y el etanol, se han investigado tanto la producción como las propiedades de los ésteres de aceites vegetales y grasas animales con otros alcoholes de bajo peso molecular: 1-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, 2-butanol, *iso*-butanol y *terc*-butanol (Knothe y col., 2010).

Los aceites que dominan claramente el suministro de **materias primas** usadas para la producción de biodiésel en el mundo son: el aceite de colza (con una cuota cercana al 85 %), el aceite de soja, el aceite de palma y el aceite de girasol. Estos aceites también constituyen los cuatro principales cultivos para consumo humano (Mittelbach y Remschmidt, 2007). Una manera de reducir los costes de producción del biodiésel es la utilización de aceites no comestibles, ya que tienden a ser considerablemente más baratos que los anteriores y presentan rendimientos mayores que los convencionales: ricino (De Oliveira y col., 2004), *Jatropha Curcas* (Shah y col., 2004), aceites no comestible de origen indio (Mittelbach y Remschmidt, 2007), etc. Como los terrenos de cultivos son limitados, surge otra alternativa de interés que consiste en emplear las grasas animales y los aceites de pescado, productos secundarios de las industrias cárnicas y de pescado: sebo de vacuno, manteca de cerdo y aceites de pescado (Fröhlich y col., 2010; Lin y Li, 2009). Por otro lado, los aceites vegetales residuales se han convertido en materias primas muy interesantes para la producción de biodiésel, ya que son muy baratos y presentan el beneficio ambiental añadido de eliminar sustancias que, de otra manera, se deberían gestionar como un residuo



(Predojevic, 2008). Finalmente, el uso de microorganismos como materia prima en la producción de biodiésel también se presenta como una alternativa prometedora, ya que acumulan una gran cantidad de lípidos en forma de triglicéridos, siendo las principales especies oleaginosas las microalgas, las bacterias, los hongos y las levaduras (Vicente y col., 2009).

El principal criterio para medir la calidad de un biodiésel es comprobar si cumple las especificaciones descritas en la Tabla 2. Las especificaciones mostradas corresponden a las normas europeas, es decir, son las características que debe cumplir un biodiésel en Europa (EN 14214) para su uso como combustible en motores. En EEUU, la calidad del biodiésel se mide siguiendo las especificaciones descritas en la norma ASTM D6751 llevada a cabo por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Cuando un biodiésel cumple las especificaciones, se puede usar en la mayoría de los motores modernos sin modificaciones manteniendo la durabilidad y la fiabilidad del motor. Incluso cuando el biodiésel se vaya a usar mezclado en bajas proporciones con los combustibles de origen fósil, debe cumplir las especificaciones antes de ser mezclado.

Generalmente, la calidad del combustible puede depender de diversos factores (Mittelbach y Remschmidt, 2007; Knothe y col., 2010):

- El tipo y la composición de la **materia prima**: número de cetano, densidad, índice de yodo, éster metílico de ácido linolénico, ésteres metílicos poliinsaturados, contenido en fósforo, índice de acidez, viscosidad y corrosión a la tira de cobre.
- El **proceso de producción**: contenido en FAME, contenido en mono-, di- y triglicéridos, glicerina libre y total, contenido residual de metanol, contenido en metales, residuo carbonoso, contaminación total, cenizas y contenido en agua.

A su vez, cada uno de estos parámetros puede afectar a distintos aspectos (Mittelbach y Remschmidt, 2007; Knothe y col., 2010):

- **Transporte y almacenamiento** posterior del biodiésel:
  - *Contenido en agua*. Aunque el biodiésel es insoluble en agua, puede contener cierta cantidad de la misma. Las especificaciones fijan un límite máximo de 500 ppm debido a que los tanques de almacenamiento tienen agua en el fondo procedente de la condensación. El agua suspendida supone un problema para los inyectores ya que contribuye a la corrosión de diversas partes del sistema de inyección. Por otro lado, también contribuye al crecimiento microbiano en el combustible lo que puede conducir a la acidificación de la muestra y a la formación de sedimentos que pueden atascar los filtros.
  - *Estabilidad al almacenamiento*. Indica la capacidad de un combustible a resistir cambios químicos durante almacenamientos a largo plazo. El contacto con el aire (estabilidad a la oxidación) y con el agua (estabilidad hidrolítica) son los dos

factores más importantes que afectan a la estabilidad al almacenamiento. La oxidación normalmente va acompañada por un aumento de la acidez y de la viscosidad del combustible mientras que en presencia de agua, los ésteres pueden hidrolizarse en largas cadenas de ácidos grasos libres (*free fatty acids*, FFA), lo cual también incrementaría la acidez del biodiésel.

- *Punto de inflamación*. Es una medida de la inflamabilidad del combustible, que indica los riesgos durante el transporte y el almacenamiento del mismo.
  - *Índice de yodo*. Los combustibles con elevados valores de índice de yodo, cuando se calientan tienden a polimerizar y a formar deposiciones.
  - *Ésteres metílicos poliinsaturados*. Los compuestos altamente insaturados se relacionan también con una disminución de la estabilidad a la oxidación, causando la formación de diversos productos de degradación que pueden afectar negativamente al funcionamiento del motor.
  - *Éster metílico de ácido linolénico*. Presenta una estabilidad a la oxidación muy inferior en comparación con los ésteres saturados y los mono- y los di-insaturados de la misma longitud de cadena.
- **Operatividad** en regiones de clima extremo:
- *Punto de obstrucción de filtro en frío*. Describe la filtrabilidad del combustible a bajas temperaturas ambientales.

Tabla 2. Especificaciones del biodiésel en Europa según la norma EN 14214.

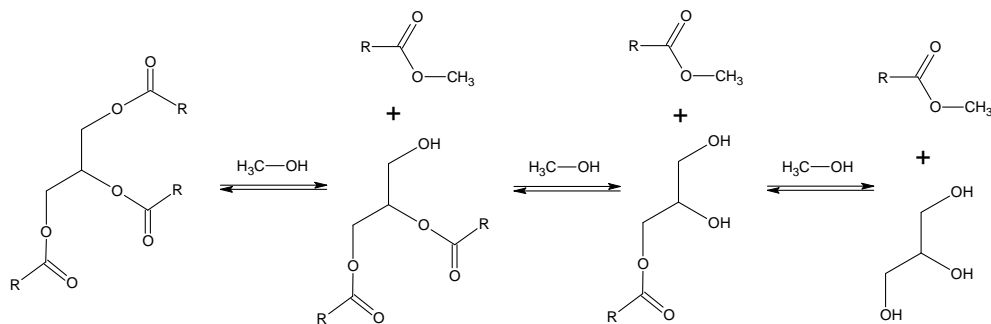
ENSAYOS	UNIDADES	LÍMITES		MÉTODO
		INFERIOR	SUPERIOR	
Contenido en FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0	-	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> /100 g	-	120 (140) <sup>a</sup>	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos poliinsaturados	% (m/m)	-	1	-
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)	°C	-	-	EN 116 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> En España el límite es 140 g I<sub>2</sub>/100g debido a la naturaleza de los aceites vegetales disponibles en esta región.

<sup>b</sup> Para propiedades dependientes de las condiciones climatológicas, se dan diferentes opciones en función de la estación y del país.

### 2.3. REACCIONES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

El método utilizado comercialmente para la obtención de biodiésel está basado en la reacción de transesterificación (también denominada alcoholólisis), que consiste, a su vez, en la reacción de las moléculas de triglicéridos (principales componentes de los aceites o grasas animales) con metanol para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina. El proceso consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles y consecutivas, en las que la molécula de triglicérido se convierte paso a paso en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada etapa se consume un mol del alcohol y se libera un mol de éster metílico, tal y como se puede observar en la Figura 4, donde se muestra el esquema de reacción para la transesterificación con metanol (metanolólisis).



**Figura 4.** Reacciones consecutivas en el proceso de transesterificación.

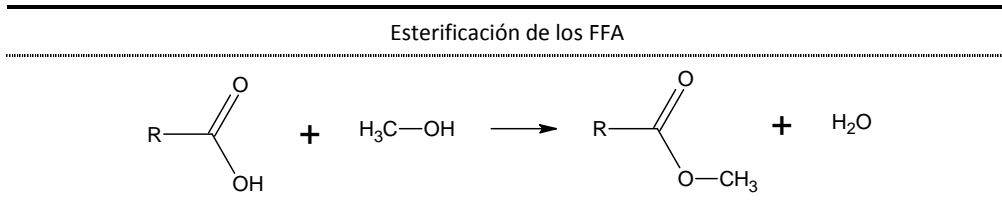
En principio, la reacción de transesterificación es una reacción reversible, aunque en el caso de la producción de biodiésel mediante metanolólisis, la reacción inversa apenas tiene lugar ya que la formación de glicerina como subproducto, inmiscible con los ésteres metílicos, conduce a la formación de un sistema bifásico, una fase superior formada por los ésteres y una fase inferior de glicerina. Este hecho provoca la separación de la glicerina de la mezcla reaccionante provocando el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos y alcanzándose conversiones cercanas al 100 %.

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final. Los distintos tipos de catalizadores posibles empleados en este proceso se numeran a continuación:

- Homogéneos:
  - Básicos: KOH, NaOH, CH<sub>3</sub>ONa.
  - Ácidos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- Heterogéneos:
  - Básicos: MgO, CaO, Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - Ácidos: zeolitas, resinas sulfónicas, SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.
  - Enzimáticos: lipasas (*Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*).



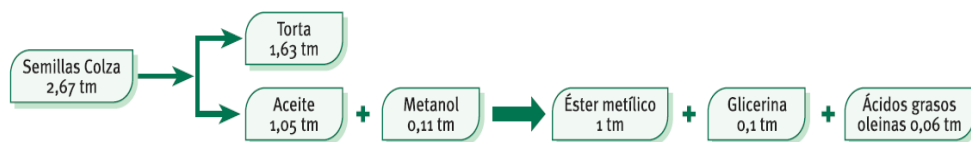
En el caso de llevar a cabo la reacción de transesterificación con **catálisis homogénea ácida**, se evita la formación de jabones. Además, los ácidos catalizan la esterificación de ácidos grasos libres para producir ésteres metílicos (Figura 6), aumentando de esta forma el rendimiento a biodiésel. Sin embargo, se requieren condiciones de temperatura y presión más extremas junto con largos tiempos de reacción (Freedman y col., 1984).



**Figura 6.** Reacción de esterificación de los FFA en el proceso de transesterificación con catálisis ácida.

Más recientemente, se ha comenzado a desarrollar la **catálisis heterogénea** (Kim y col., 2004; Furuta y col., 2004; Karmee y Chadha, 2005; Embaraka y Shanks, 2005; Nouredini y col., 2005), ya que su utilización simplifica y economiza el tratamiento posterior de los productos (separación y purificación). Además, el uso de este tipo de catalizadores evita la formación de jabones, reduce la corrosión de los equipos y facilita la recuperación y reutilización del catalizador (Knothe y col., 2010). Sin embargo, la catálisis heterogénea también requiere condiciones de reacción extremas y el rendimiento a FAME y el tiempo de reacción siguen siendo desfavorables en comparación con la catálisis básica homogénea (Vicente y col., 1998). En la actualidad, se está trabajando en desarrollar procesos de transesterificación heterogéneos comercialmente viables. El primer proceso comercial introducido en el año 2006, fue el denominado *EsterFip-H<sup>TM</sup>* desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo (Bloch y col., 2008). El proceso se lleva a cabo en reactores continuos de lecho fijo empleando una mezcla de óxidos de zinc y aluminio como catalizador. El biodiésel se obtiene tras dos etapas consecutivas, con eliminación de glicerina entre ambas. Este proceso permite obtener una glicerina de gran pureza ( $\approx 99\%$ ).

El **balance de materia** del proceso de producción del biodiésel depende del tipo de cultivo vegetal y de su ubicación. Como ejemplo se muestra el balance para un aceite de colza (Figura 7). Como se puede observar, un 10 % de todo el biodiésel que se genera es glicerina. Este compuesto constituye el principal subproducto de este proceso de fabricación, el cual no puede ser mezclado directamente al combustible por presentar una baja solubilidad en hidrocarburos.



**Figura 7.** Balance de masas de la producción de un biodiésel de colza (IDAE, 2007).

## 2.4. TECNOLOGÍAS DE PROCESADO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

A continuación, se van a describir los distintos procesos de producción de biodiésel existentes, en función del tipo de catalizador empleado: catálisis homogénea (básica y ácida), catálisis heterogénea (básica y ácida) y procesos no catalíticos.

### 2.4.1. Catálisis homogénea

**Catálisis básica homogénea.** Como se ha comentado previamente, el proceso que se utiliza en la producción de biodiésel a escala industrial se basa en la transesterificación de triglicéridos mediante catálisis básica homogénea. En la Figura 8 se muestra un diagrama esquemático de los procesos involucrados en la producción de biodiésel a partir de materias primas con **bajos niveles de FFA**. En este caso, estarían incluidos los aceites de soja, colza y girasol, así como cualquier aceite refinado. Inicialmente, el alcohol y el catalizador se mezclan previamente y posteriormente se añaden al reactor donde se encuentra el aceite. En la mayoría de las plantas comerciales de producción de biodiésel, se añade un exceso de metanol para asegurar altas conversiones de los triglicéridos a FAME (Ma y Hanna, 1999). Las plantas más pequeñas, a menudo usan reactores discontinuos (tipo *batch*) (Stidham y col., 2000), pero la mayoría de las plantas de mayor capacidad (> 4 millones L/año) trabajan en continuo empleando reactores continuos de tanque agitado (CSTR) o de flujo pistón (Assman y col. 1996). Después de la reacción, se produce la separación de la glicerina formada de los ésteres metílicos mediante centrifugación o decantación. Debido a la baja solubilidad de la glicerina en los ésteres, esta separación suele ocurrir inicialmente de manera rápida, aunque para conseguir una separación prácticamente total, si se usa un decantador, son necesarios largos tiempos (superiores a 2 horas). Además, el exceso de metanol actúa como un mejorador de la solubilidad por lo que puede ralentizar dicha separación. Sin embargo, el exceso de metanol no se suele retirar hasta después de la separación glicerina/ésteres para no favorecer la reacción inversa de transesterificación. Una vez retirada la glicerina, los ésteres metílicos entran en una etapa de lavado con agua para eliminar cualquier resto de catalizador, jabones, metanol o glicerina libre. Finalmente, mediante centrifugación se separa el FAME de la corriente acuosa y los restos de agua se separan del biodiésel en un separador flash a vacío.

Por otro lado, la corriente de glicerina que sale del separador, apenas contiene 50 % de glicerina, constituyendo el resto el exceso de metanol, el catalizador y los jabones formados. Esta corriente glicerinosa tiene bajo valor e incluso resulta difícil deshacerse de ella en forma de residuo debido al alto contenido en metanol, por lo que requiere ser tratada como un residuo peligroso. Normalmente, la primera etapa en el refino de esta corriente consiste en la adición de un ácido con el fin de transformar los jabones en FFA y sales. Una alternativa frecuente es usar hidróxido potásico como catalizador de la reacción y ácido fosfórico para la neutralización. De este modo, la sal formada es fosfato potásico que puede usarse como fertilizante. En una centrífuga de cesta vertical (o en su defecto una etapa de filtración seguida de una centrifugación) se consigue la separación de los tres tipos

de corrientes: por un lado las sales (que permanecerán dentro de la cesta), por otro, los FFA que no son solubles en la glicerina y por último la corriente glicerinososa. Mittelbach y Koncar (1998) describieron un proceso para esterificar estos FFA y devolverlos a la corriente de salida del reactor de transesterificación. Después de la acidificación y eliminación de los FFA y sales, el metanol es separado de la glicerina mediante un proceso flash a vacío u otro tipo de evaporación. En este punto, la glicerina obtenida debería tener una pureza del 80 – 85 % (glicerina cruda). Generalmente, es vendida a plantas de purificación de glicerina donde puede llegar a alcanzar purezas de hasta el 99,5 - 99,7 % mediante destilación a vacío o intercambio iónico (Viinikainen y col., 2007).

El metanol obtenido de las corrientes de ésteres metílicos y glicerina, tenderá a retener el agua que pueda haber entrado en el proceso. El agua deberá ser retirada en una columna de destilación antes de que el metanol sea devuelto al proceso. Esta etapa será más difícil si, en lugar de metanol, se ha empleado otro alcohol como el etanol o el iso-propanol ya que forman azeótropos con el agua. En estos casos, se usa un tamiz molecular para retirar el agua.

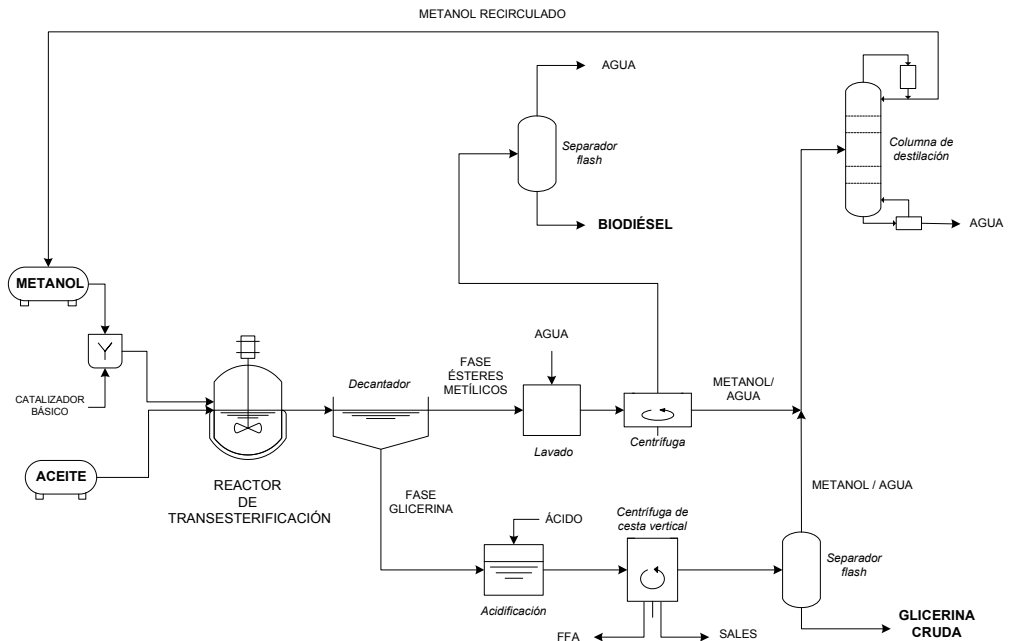


Figura 8. Proceso de producción de biodiésel para materias primas con bajo contenido en FFA (<math>< 0,5\%</math>).

Aunque el proceso basado en la transesterificación es el proceso más aplicado, también se utiliza la **esterificación combinada con la transesterificación** con el objetivo de aprovechar el subproducto de ácidos grasos y producir asimismo biodiésel. Los catalizadores que se utilizan en la esterificación son catalizadores ácidos homogéneos, al



contrario que en el proceso de transesterificación en el que habitualmente son hidróxidos o metóxidos. Este proceso nos permite la utilización de aceites con contenidos en FFA superiores a 0,5 % m/m, como es el caso de aceites de fritura usados (2-7 % FFA) y grasas animales (5-30 % FFA). Algunas materias primas de muy baja calidad como las grasas recogidas en colectores o trampas pueden incluso aproximarse al 100 % de FFA (Knothe y col., 2010). Hasta un 3 % de FFA, el proceso puede seguir siendo catalizado con un catalizador básico, pero en estos casos se debe añadir un exceso de catalizador para compensar la pérdida del mismo en la formación de jabones. Cuando la cantidad de FFA es > 3 % los jabones inhiben la separación de la glicerina y los ésteres metílicos y contribuyen a la formación de emulsiones durante el lavado con agua. En estos casos, es necesario llevar a cabo una etapa de pretratamiento (esterificación ácida) previamente a la etapa de transesterificación básica con el objetivo de reducir la cantidad de FFA. Como se muestra en la Figura 9, tras la reacción de esterificación, se lleva a cabo una etapa de neutralización del catalizador. En la etapa de pretratamiento se forma agua que en el caso de que se acumule puede llegar a parar la reacción antes de que finalice, por lo que seguidamente a la neutralización se lleva a cabo una separación del alcohol y del agua formada (Kawahara y Ono, 1979). El resto del proceso es similar al descrito para el proceso de producción con catálisis básica y bajo contenido en FFA, con la salvedad de que los FFA obtenidos en el tratamiento de las aguas glicerinosas son introducidas nuevamente en el proceso mediante una recirculación al reactor de esterificación, donde serán transformados en ésteres metílicos.

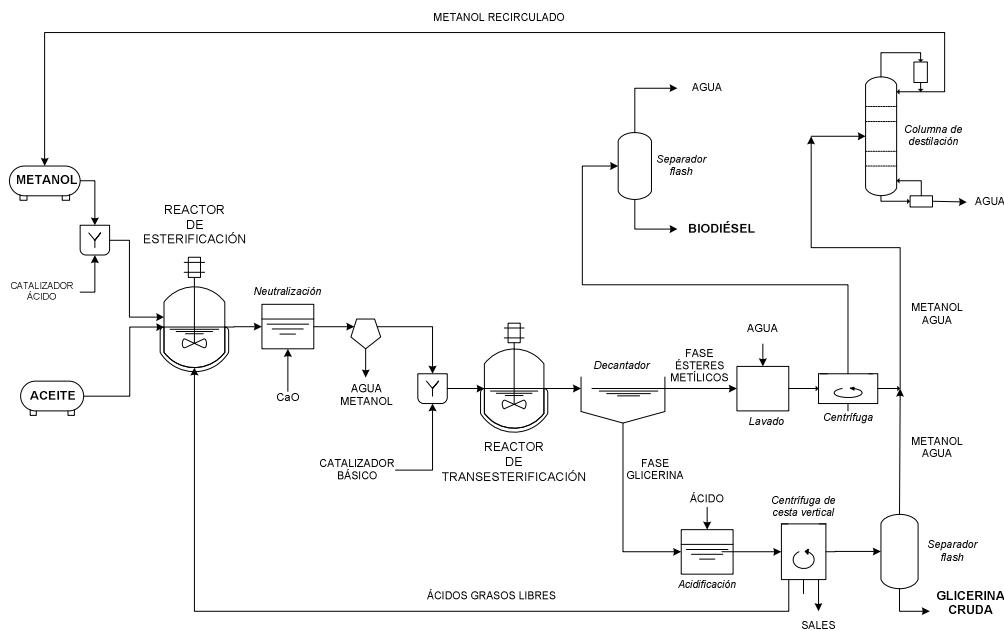


Figura 9. Proceso de producción de biodiésel para materias primas con alto contenido en FFA (> 0,5 %).

**Catálisis ácida homogénea.** El proceso es sencillo pero costoso porque se necesitan condiciones de operación extremas en la reacción. Los catalizadores ácidos homogéneos efectivos en el proceso de producción de biodiésel son  $H_2SO_4$ , HCl,  $BF_3$ ,  $H_3PO_4$  y ácidos orgánicos sulfónicos (Loter y col., 2005).

#### 2.4.2. *Catálisis heterogénea*

Un reto tecnológico importante en estos procesos de transesterificación es el desarrollo de procesos catalíticos heterogéneos que simplifiquen las etapas de separación del catalizador y faciliten la reutilización del mismo así como la minimización de las etapas de purificación del producto de reacción. De esta forma, a su vez, se abarata el coste del proceso y se obtiene una glicerina de mayor pureza.

**Catálisis básica heterogénea.** Por número de patentes y publicaciones científicas se puede afirmar que se sigue trabajando intensamente en el desarrollo de catalizadores sólidos básicos activos (carbonatos e hidocarbonatos de metales alcalinos, óxidos metálicos alcalinos, hidrotalcitas, hidróxidos de metales alcalinos, resinas aniónicas, zeolitas básicas, etc) (Di Serio y col., 2008; Helwani y col., 2009), capaces de operar a temperaturas bajas similares a las del proceso homogéneo. Sin embargo, muchos de estos estudios están aún lejos de una aplicación industrial, entre otros motivos porque la evaluación de catalizadores heterogéneos se ha realizado a escala de laboratorio en reactores discontinuos de mezcla completa, que eliminan las limitaciones difusionales, pero hay pocos estudios en reactores en lecho fijo en continuo, situación más parecida a la correspondiente al proceso industrial. En lo referente a proyectos industriales en curso con tecnología de proceso heterogéneo solo sigue estando en el mercado la tecnología de Axens (proceso ESTERFIP-H) (Bournay y col., 2005; Bloch, 2006) desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo, que ya es una realidad industrial con una planta de 160.000 Tm/a en Sète (Francia) y diferentes plantas en construcción.

El proceso **ESTERFIP-H** se esquematiza en la Figura 10 y se basa en dos reactores de lecho fijo en serie que emplean un catalizador sólido basado en un aluminato de zinc. Los reactores operan en continuo y flujo ascendente (que evita que la glicerina se acumule en el fondo de los reactores). Se trabaja a una presión que permita mantener la fase líquida en la sección de reacción y a temperaturas entre 170 y 200 °C (más elevadas que las requeridas en los procesos homogéneos) y con un exceso de metanol también superior al requerido en el proceso homogéneo. Este exceso de metanol se elimina a la salida de cada reactor mediante vaporización y se recircula al comienzo del proceso combinándolo con metanol fresco. Entre los dos reactores en serie se realiza una etapa de separación de la glicerina para desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación hacia la derecha. Los productos de reacción, biodiésel y glicerina se separan por decantación. Finalmente, el biodiésel se conduce a una etapa de recuperación final de metanol mediante vaporización a vacío y, posteriormente, se purifica para eliminar trazas de glicerina. Se obtiene un rendimiento cercano al 100 %, una elevada pureza de biodiésel (> 99 %) y glicerina con

pureza mayor del 98 %, muy superior a la pureza que se obtiene en un proceso convencional de producción de biodiésel mediante catalizadores homogéneos, que está alrededor del 80 %. La materia prima debe tener un contenido en ácidos grasos menor del 0,25 % y un contenido en agua inferior a 1000 ppm. Por ello, en este proceso no se generan ácidos grasos, jabones, ni corrientes residuales que requieran tratamiento y tampoco se requiere el consumo de agentes neutralizantes.

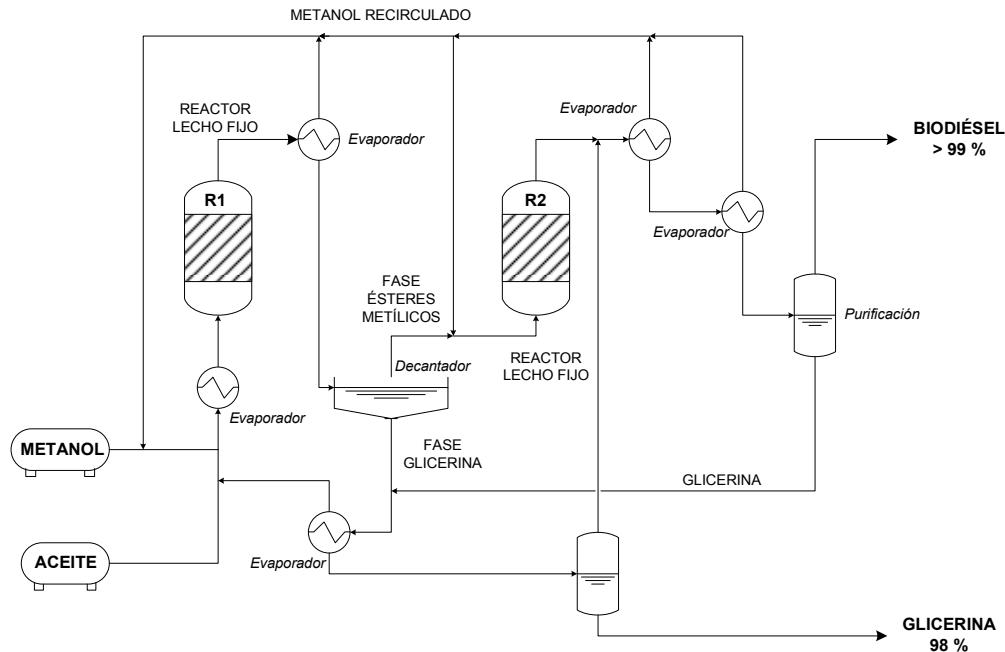
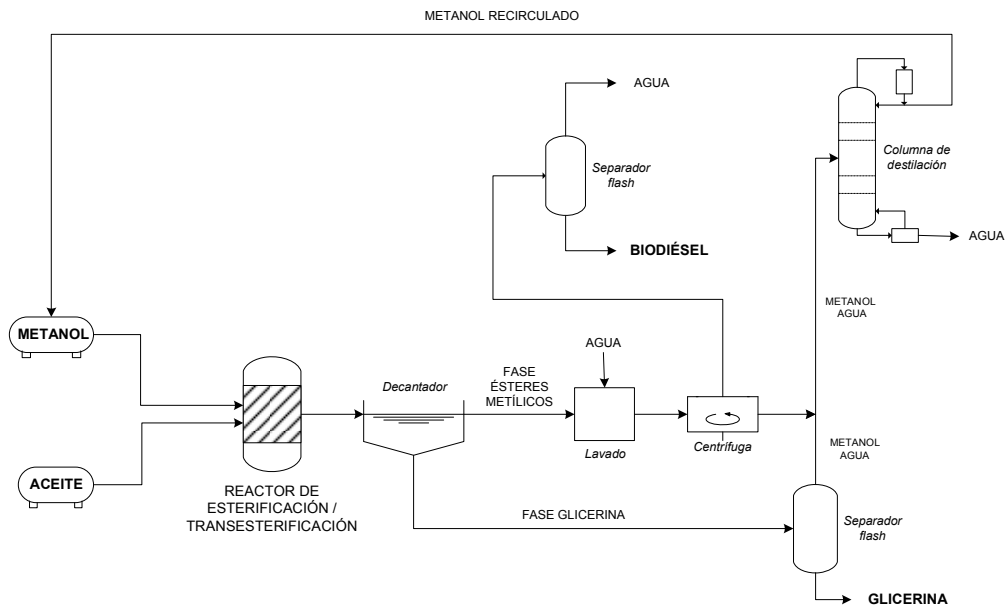


Figura 10. Proceso de producción de biodiésel con catálisis básica heterogénea (ESTERFIP-H).

**Catálisis ácida heterogénea.** Numerosos autores (Corma y col., 1994 y 1997; Steinigeweg y col., 2003; López y col., 2007, Shu y col., 2009; Melero y col., 2010) han estudiado la posibilidad de hacer reaccionar el aceite y el metanol mediante catálisis ácida heterogénea, lo que permitiría llevar a cabo reacciones de esterificación y transesterificación en una única etapa eliminando las etapas previas de esterificación necesarias cuando se procesan materias primas con elevada concentración de FFA. En este caso, como se puede observar en la Figura 11, el diagrama de flujo del proceso queda muy reducido, por lo que se ahorrarían costes de instalación, de producción (se puede emplear materia prima de bajo coste) y de purificación (la corriente de glicerina sale con un mayor grado de pureza, libre de sales). Además, también se minimizarían las corrientes de residuo generadas durante el proceso (Melero y col., 2009).



**Figura 11.** Proceso de producción de biodiésel con catalisis ácida heterogénea propuesto por Melero y col., 2009.

En el reactor se llevaría a cabo tanto la transesterificación de los triglicéridos como la esterificación de los FFA. Las aguas glicerosas obtenidas tras la separación del FAME, entrarían en un separador flash para retirar los restos de agua y metanol presentes en esta fase, obteniendo una corriente de glicerina de elevada pureza. Por otro lado, la corriente de FAME seguiría el mismo tratamiento que en el caso del proceso de producción con catalisis básica y bajo contenido en FFA. El principal inconveniente de esta alternativa es que, utilizando catalisis ácida, se necesitarán altas temperaturas, grandes excesos de metanol y mayores tiempos de reacción en comparación con el proceso convencional de catalisis básica homogénea. Aunque existe una gran variedad de estudios, estos procesos todavía no han encontrado su aplicabilidad a escala industrial.

#### 2.4.3. Procesos no catalíticos

También se han descrito en bibliografía procesos no catalíticos de producción de biodiésel en condiciones supercríticas que permiten la simultánea transesterificación de los aceites vegetales y esterificación de los ácidos grasos libres y que, al no ser catalítico, la separación y purificación de los productos de reacción es de menor complejidad que en los procesos convencionales de catalisis homogénea (Saka y col., 2006; Demirbas, 2006). La velocidad de reacción en estos procesos es del orden de 25 veces superior a los procesos convencionales lo que permitiría trabajar con reactores de menor volumen. Sin embargo, las elevadas temperaturas (350 - 400 °C) y presiones (200 - 400 bar) limitan la comercialización actual del proceso.

## 2.5. SITUACIÓN ACTUAL DEL MERCADO DE BIODIÉSEL

En los últimos años, los programas sobre biocombustibles han proliferado por todo el mundo, por el deseo de reactivar la industria agraria, por lograr seguridad energética, por reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y por mejorar la calidad del aire urbano. Aunque a nivel mundial, el biocarburante de mayor presencia es el bioetanol con EEUU y Brasil como principales productores, el incremento de la producción de biodiésel supera al de la producción de bioetanol, con una tasa anual media de crecimiento aproximado del 50 % entre los años 2004 y 2009 (REN21, 2010). Este crecimiento desde 2,3 millones de litros en 2004 hasta 17 millones de litros en 2009 queda reflejado en la Figura 12. Alemania es el mayor productor en la UE seguido por Francia. Sin embargo, a partir del año 2006, Estados Unidos pasó a ocupar el segundo lugar por detrás de Alemania. En los últimos años, algunos países fuera de Europa y Estados Unidos han empezado a producir biodiésel. Brasil abrió su primera planta de biodiésel en Marzo de 2005, recientemente Indonesia y Malasia han empezado a producir biodiésel para el mercado europeo, y Argentina empezó su producción en el año 2007 (Timilsina y Shrestha, 2010).

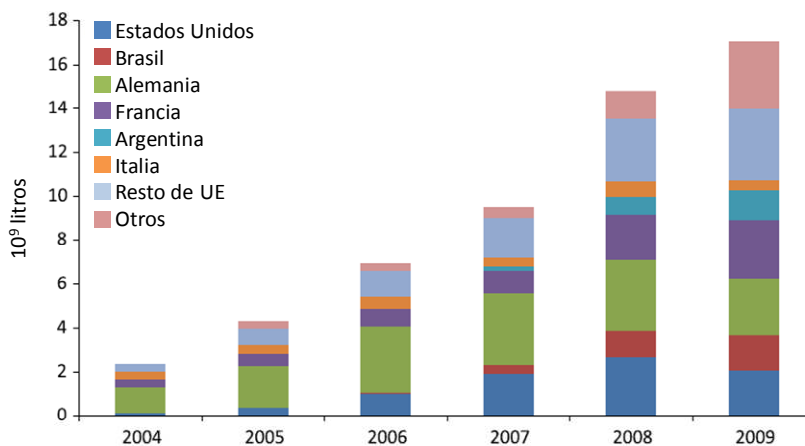


Figura 12. Evolución de la producción mundial de biodiésel (Timilsina y Shrestha, 2010).

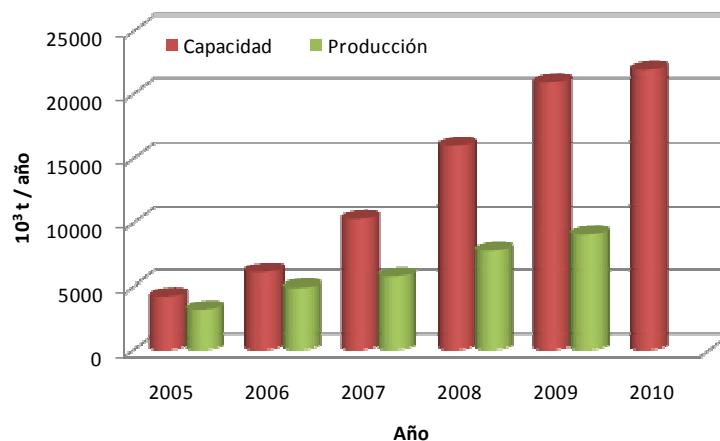
La producción de biodiésel en la UE ha aumentado exponencialmente en los últimos años como consecuencia de las elevadas inversiones aplicadas a este sector desde el año 2000. Según los datos proporcionados por European Biodiesel Board (EBB), aproximadamente 9 millones de toneladas de biodiésel fueron manufacturados durante el año 2009 (Tabla 3).

**Tabla 3 . Evolución del mercado de biodiésel en Europa (EBB).**

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Número de plantas			185	241	276	245
Capacidad de producción (10 <sup>3</sup> t) <sup>a</sup>	4228	6069	10289	16000	20909	21904
Producción total (10 <sup>3</sup> t)	3191	4890	5713	7755	9046	-

<sup>a</sup> Cálculos considerando 330 días trabajados por año y por planta.

Hoy en día, la UE sigue siendo el líder mundial en la producción de biodiésel contabilizando cerca del 50 % de la producción global en el 2009 con un total de 276 plantas de biodiésel en operación. Europa se ha centrado en la producción de biodiésel debido a las prácticas agrícolas y al crecimiento del uso del gasóleo. Se utiliza principalmente aceite de colza como materia prima. Destacan como mayores productores Alemania (2,54 millones de Tm), Francia (2 millones de Tm) y España (0,86 millones de Tm). La situación actual europea muestra un gran desfase entre la capacidad de producción y la producción de biodiésel, actualmente de cerca de 12 millones de toneladas (Figura 13). Aproximadamente el 50 % de las plantas permanecen inactivas por la falta de rentabilidad desde 2007. La fuerte inversión previa realizada por los productores, que no pudieron prever el consiguiente devenir del sector, junto con la llegada de las importaciones desde EEUU y Argentina, han provocado un estancamiento de la industria europea a nivel de producción y en materia de investigación y desarrollo. Varios países de la UE han experimentado un claro estancamiento de la producción y dos de los mayores productores, Alemania y Austria, han visto reducir su tonelaje durante el último año. Desde el punto de vista de UFOP (*Union for the Promotion of Oil and Protein Plants*), esta situación solo puede ser compensada si los objetivos políticos marcados en cada país son ajustados, tan rápido como sea posible, al nuevo Standard Europeo de biodiésel, que permite una adición del 7 % en volumen al combustible diésel, así como si se lucha contra la doble subvención del biodiésel importado.



**Figura 13. Evolución de la capacidad y producción de biodiésel en Europa (EBB).**

Según el estudio llamado *“Biodiésel. Presente y Futuro”*, España es el país de la UE que más ha incrementado su capacidad para producir biodiésel durante el año 2009. En sólo cuatro años, el número de plantas se ha multiplicado por siete y la capacidad de producción ha crecido exponencialmente. Sin embargo, el incremento del número de plantas y de la capacidad no es paralelo al aumento de la producción. En 2008, sólo representó el 8 % de la capacidad y en 2009 esta cifra alcanzó el 23,5 % siendo la producción alrededor de 859.000 Tm/año y la capacidad de producción instalada de 3.656.000 Tm/año (53 plantas). Al igual que a nivel europeo, este desfase se debe a la gran cantidad de biodiésel que se consume en la actualidad en España que proviene del exterior lo que origina que las plantas de biodiésel de España estén funcionando muy por debajo de su capacidad de producción. El biodiésel importado, principalmente de EEUU y Argentina, está doblemente subvencionado (en origen y en destino) por lo que resulta de menor coste. No obstante, esta situación espera corregirse en el futuro para impulsar la producción interna de biodiésel. A pesar de que el consumo sube a duras penas y las importaciones de EEUU y Argentina prácticamente impiden la exportación española, el mercado de biodiésel en España sigue creciendo (Figura 14).

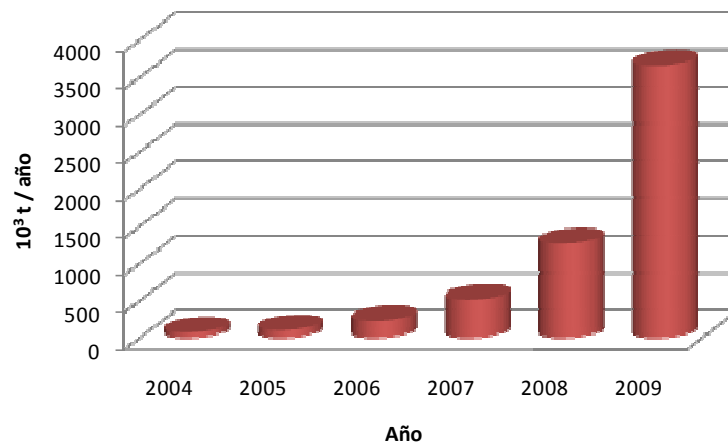


Figura 14. Producción de biodiésel en España (APPA Biocarburantes).

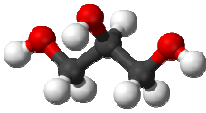
En España, la producción de biodiésel se obtiene principalmente a partir de aceite de girasol y colza, aunque la utilización de los aceites de fritura es significativa. El biodiésel se comercializa con etiqueta distintiva en algunas gasolineras españolas, tanto en estado puro (B100) como mezclado con gasóleo en diferentes proporciones entre 10 % y 20 % (B10, B15, B20). Las pruebas realizadas indican que todos los vehículos fabricados en los últimos 10 años pueden utilizar biodiésel sin realizar ajustes en el motor.

### 3. LA GLICERINA

#### 3.1. ASPECTOS GENERALES

La glicerina (1,2,3–propanotriol) es un líquido viscoso, sin color, sin olor y con un sabor dulce, que se obtiene tanto de forma natural como a partir de la petroquímica, como ya se ha indicado. A la hora de nombrarlo se suele usar de forma indistinta los sinónimos glicerina y glicerol. Constituye una de las sustancias químicas más versátiles y valiosas conocidas. Es completamente soluble en agua y alcoholes, muy poco soluble en disolventes comunes como el éter o el dioxano y totalmente insoluble en hidrocarburos. Además es altamente estable bajo condiciones de almacenamiento normales, compatible con muchos otros materiales químicos, no irritante en su variedad de usos y sin efectos medioambientales negativos conocidos. La molécula de glicerina contiene tres grupos hidroxilos hidrofílicos que son los responsables de su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica (Brady, 2007). Se trata de una molécula altamente flexible formando enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares, lo que explica su alto punto de ebullición (290 °C a presión atmosférica) y su alta viscosidad. En la Tabla 4 se muestran las propiedades fisicoquímicas más importantes de la glicerina.

**Tabla 4.** *Propiedades fisicoquímicas de la glicerina.*

Estructura 3D	
Fórmula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Peso molecular (g/mol)	92,09
Densidad (g/cm <sup>3</sup> a 20 °C)	1,26
Viscosidad (Pa·s)	1,5
Temperatura de congelación (°C)	18,2
Temperatura de ebullición (°C)	290
Energía alimentaria (kcal/g)	4,32
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	24
Punto de inflamación (°C)	160
Presión de vapor (kPa a 290 °C)	101

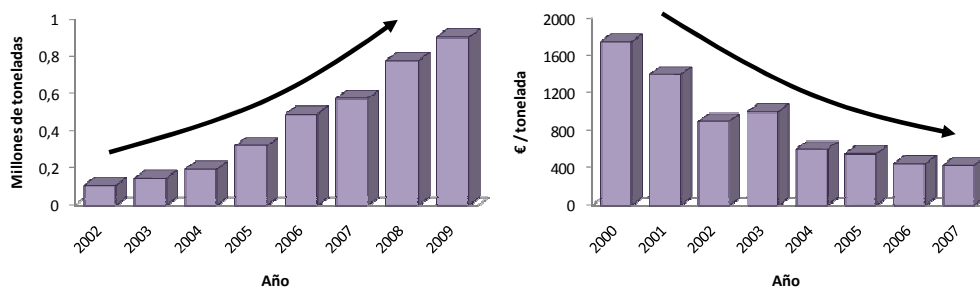
La glicerina se obtiene de forma natural de las grasas y aceites durante el proceso de obtención de jabones y ácidos grasos, así como de la transesterificación durante el proceso de producción de biodiésel. Antiguamente, la cantidad de glicerina generada por estos medios era insuficiente para cubrir la demanda existente de este compuesto por lo que,



poco después de la Primera Guerra Mundial, el gobierno estadounidense decidió basar su producción en reacciones de alto rendimiento usando el petróleo como materia prima. Desde ese momento, se empezó a producir glicerina a partir de la epiclohidrina obtenida del propileno, a su vez sintetizado a partir del petróleo. Sin embargo, hoy en día, las plantas de producción de glicerina de este tipo están siendo cerradas y reemplazadas por otras plantas en las que se usa la glicerina como materia prima, incluso para la producción de la propia epiclohidrina (McCoy, 2006). Este es el resultado de las políticas de ayuda al desarrollo de los biocarburantes aplicadas en los últimos años que, de forma simultánea, han potenciado el crecimiento de la producción de glicerina (Chun-Hui y col., 2008).

En el año 2009, según los datos suministrados por European Biodiesel Board, la producción de biodiésel en Europa aumentó un 16,6 % en comparación con el año 2008, alcanzando la cantidad de 9 millones de toneladas. Esta producción de biodiésel es equivalente a la obtención de 0,9 millones de toneladas de glicerina como sub-producto, teniendo en cuenta la producción aproximada de un 10 % de glicerina respecto a la fabricación del biocarburante. Las proyecciones de la producción de biodiésel, permiten predecir que en el año 2015 se generarán 1,54 millones de toneladas de glicerina en todo el mundo, que deberá ser correctamente procesada para lograr un proceso sostenible (Katriniok y col., 2010).

En este contexto, se empezó a generar un gran **excedente de glicerina** desde el inicio de la expansión de la industria del biodiésel y como resultado, el precio de la glicerina empezó a caer tan rápido como las plantas de biodiésel a ser construidas (Figura 15). Esto no solo ejerció presión en los productores de glicerina sintética, sino también sobre los productores de biodiésel, que al no vender la glicerina al precio esperado, no compensaban los costes de producción superiores, siendo el precio final del biocombustible menos competitivo que el carburante procedente del petróleo. En el año 2005, el precio de la glicerina refinada era 1,35 – 1,75 \$/Kg pero con la llegada de la “nueva” glicerina obtenida del proceso del biodiésel, los precios descendieron hasta un precio tan bajo como 0,55 \$/Kg en el año 2007 (Knothe y col., 2010).



**Figura 15.** Izquierda: incremento del stock de glicerina en Europa (EBB). Derecha: evolución del precio de la glicerina refinada en Europa (www.oleoline.com).

A la luz de esta situación, existe una preocupación creciente y justificada sobre las posibilidades futuras de la venta de la glicerina producida y surge la necesidad de dar salida al excedente de glicerina generado para asegurar la viabilidad económica del proceso de producción de biodiésel.

### 3.2. TIPOS DE GLICERINA: GRADO DE PUREZA

Otro factor a tener en cuenta para la venta de la glicerina generada en el proceso de producción de biodiésel, es la composición de la misma. Como se ha comentado anteriormente, en la mayoría de los casos se usan catalizadores alcalinos para la reacción de transesterificación, por lo que los catalizadores, el exceso de metanol, el agua implicada en el proceso y otras sustancias (jabones, sales, etc.), acaban en la fase de la glicerina. Por ello, existe una gran cantidad de glicerina de baja calidad disponible en el mercado a precios muy bajos. Aunque dependerá del uso final, esta glicerina de baja pureza no podrá ser utilizada directamente para la mayoría de las aplicaciones, sino que deberá ser sometida a costosos procesos de purificación para eliminar impurezas.

A la industria del biodiésel, a menudo le resulta más económico procesar las aguas glicerosas y vender la glicerina cruda obtenida ( $\approx 80\%$  de pureza) a plantas de refinado de glicerina. En las plantas de refinado de glicerina se procede a la separación de los compuestos volátiles, compuestos no volátiles y sales. Todos los grados de glicerina refinada requieren que el  $4 - 8\%$  de las cenizas sean eliminadas hasta concentraciones mínimas y que los compuestos volátiles como el metanol residual sean retirados al máximo para conseguir un punto de inflamación superior y por tanto una mayor seguridad. En función del grado de purificación, se pueden alcanzar diferentes calidades de glicerina: grado técnico ( $> 90\%$  pureza) o grado farmacéutico ( $> 99,5\%$  de pureza). La glicerina de grado farmacéutico presenta precios elevados en el mercado, ya que se usa como componente en fármacos, perfumes, cosméticos, productos de cuidado personal y productos alimenticios. Por otro lado, podemos encontrar gliceras de grado técnico con un amplio intervalo de purezas (Knothe y col., 2010).

En el **proceso de refinado** de la glicerina, la destilación a vacío y las separaciones sólido-líquido y líquido-líquido constituyen las principales unidades de operación (Knothe y col., 2010). En la Figura 16, se muestra un diagrama del proceso formado por dos columnas de destilación, un separador líquido-líquido y un equipo de filtración o centrifugación. La glicerina cruda que proviene de las plantas de producción de biodiésel se introduce en una primera columna de destilación obteniendo, por la parte superior, una glicerina de grado técnico o industrial libre de sales pero con cierto contenido en agua. La corriente inferior se lleva a un separador líquido-líquido donde se retirará la materia orgánica que no es glicerina (MONG) constituida principalmente por ésteres metílicos, glicéridos, FFA y productos de oxidación de la polimerización de glicerina. En la segunda columna de destilación se opera a vacío para conseguir reducir la temperatura de operación durante la destilación y evitar de este modo la degradación de la glicerina (en presencia de sales y sosa

caústica, la temperatura de ebullición de la glicerina puede llegar a los 220 °C). De esta forma, se obtiene una glicerina grado farmacéutico libre de sales y agua. Las sales pueden ser retiradas mediante filtración o centrifugación de la corriente inferior de la columna de destilación, recirculando de nuevo al proceso la glicerina filtrada (Knothe y col., 2010).

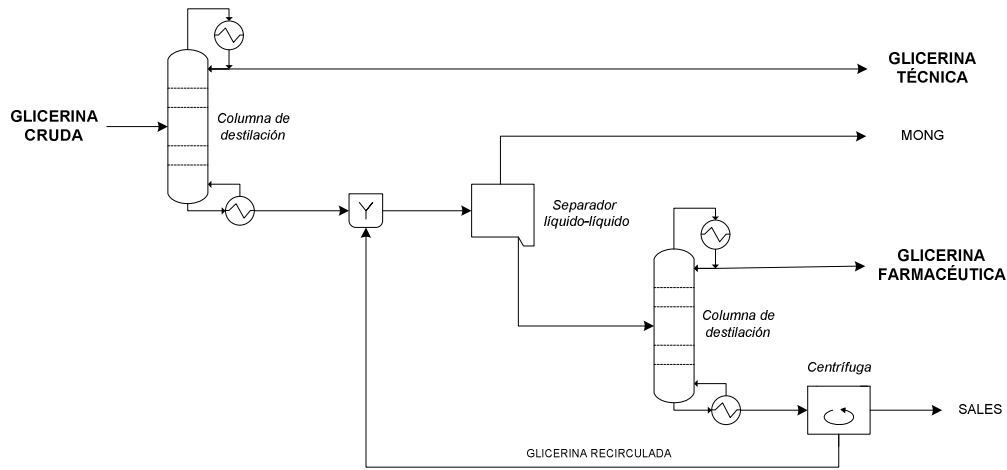


Figura 16. Esquema del proceso de refinado de la glicerina cruda.

La composición más habitual de los distintos grados de glicerina obtenidos tras el proceso de purificación se refleja en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición habitual de la fase glicerina en la producción de biodiésel (datos proporcionados por ACCIONA Biocombustibles).

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG (%)
			NaCl	Otros	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d	n.d
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

Nota: Otros, compuestos inorgánicos excluyendo NaCl; MONG, Materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina); n.d, no detectado.

La glicerina altamente purificada puede ser vendida en el mercado de glicerina tradicional mientras que la nueva glicerina proveniente del proceso de producción de biodiésel puede alcanzar volúmenes diez veces superior que lo demandado por dicho mercado. La cantidad de glicerina que es refinada en la actualidad está disminuyendo a un ritmo constante debido a los altos costes en las etapas de destilación, el rápido crecimiento de la cantidad de glicerina cruda producida y la ausencia de mercados que absorban la

masiva superproducción (Figura 17). Generalmente, la glicerina cruda que no es refinada se quema, lo que supone una gran pérdida de una materia prima orgánica muy útil. Por tanto, se deben desarrollar nuevos procesos económicos para aumentar la demanda y el precio de la glicerina cruda y, de este modo, asegurar la sostenibilidad del sector del biodiésel (Pagliaro y Rossi, 2010).

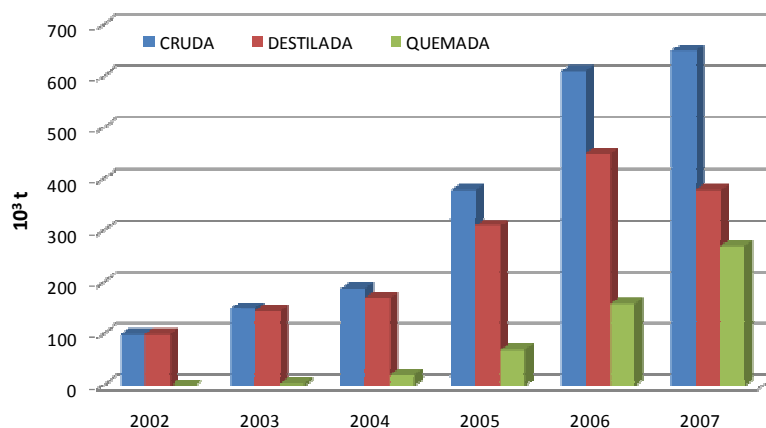


Figura 17. Comparación entre la glicerina cruda, la glicerina destilada y la cantidad de glicerina sin refinar que normalmente es quemada (Katryniok y col., 2010).

### 3.3. APLICACIONES DE LA GLICERINA

#### 3.3.1. Aplicaciones tradicionales

Hoy en día, la glicerina presenta una amplia variedad de aplicaciones tradicionales, tales como emulgente, suavizante, plastificante, estabilizante y humectante para pastelería, heladería y tabaquería; en lociones corporales, enjuagues bucales e innumerables preparados farmacéuticos y cosméticos; como medio protector para congelación de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos; en tintas de impresión, resinas de pinturas; mezclas anticongelantes; y como materia prima para la nitroglicerina, resinas alquídicas y poliuretanos (Figura 18). La función principal de la glicerina en la mayoría de las aplicaciones es la de absorber la humedad del ambiente y en ocasiones proporcionar suavidad. Por otro lado, la efectividad de la glicerina como plastificante y lubricante hace que sea usado en una amplia variedad de aplicaciones, especialmente en el procesado de alimentos al tratarse de un compuesto no tóxico.

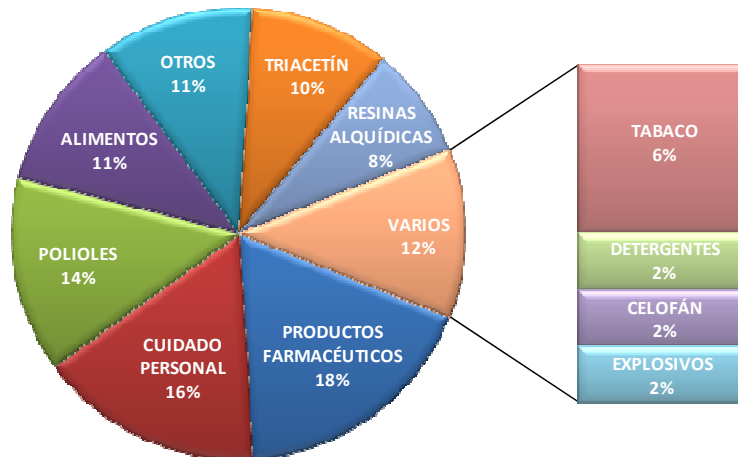


Figura 18. Volúmenes y usos industriales de la glicerina (Pagliaro y col., 2007).

El uso de la glicerina dentro de la **industria farmacéutica y cosmética** es el más conocido y el que da mayor valor a la glicerina. La producción de glicerina grado farmacéutico o para su uso en cosméticos exige una destilación triple, por lo que es un proceso costoso. En estos momentos, este mercado se encuentra próximo a la saturación, como ya se ha comentado, por lo que difícilmente podrá ser ésta la salida comercial para la mayor parte de la glicerina producida en la industria del biodiésel. Además, existe el peligro de contaminación de la glicerina pudiendo perjudicar a las personas: el metanol es tóxico, el aceite empleado en la producción de biodiésel puede provenir de variedades nocivas como la *Jatropha Curca* o aceites usados. Investigaciones recientes en el análisis químico pormenorizado de los gases de combustión de la glicerina, han demostrado la presencia de metales pesados, altamente tóxicos. A la luz de todo esto, se entiende que el uso de glicerina procedente de la transesterificación para uso humano no es un asunto sencillo, y que merece muchos más estudios, análisis y controles que los actuales (Huix, 2007).

Otro de los usos tradicionales de la glicerina es su empleo como componente en **detergentes**. Este uso da menor valor a la glicerina que su uso farmacéutico, pues el requerimiento de calidad es menor. Se requiere una destilación simple de la glicerina y el agua, con eliminación de sales. Este mercado se encuentra ahora mismo saturado, y difícilmente experimentará crecimientos significativos, que permitan absorber mucha más cantidad de glicerina que la que está siendo absorbida actualmente (Huix, 2007).

### 3.3.2. Aplicaciones futuras

Hoy en día, los bajos precios de la glicerina pueden abrir numerosos mercados nuevos en la producción de polímeros, éteres y otros compuestos. En un futuro cercano, el potencial de conversión de materias renovables en sustancias químicas de alto valor puede facilitar el desplazamiento de los productos de origen fósil. La conversión de glicerina en

hidrógeno o gas de síntesis puede contribuir al uso de energías limpias y renovables. Está claro que un gran número de compuestos químicos pueden obtenerse a partir de glicerina. En este contexto, los catalizadores representan un punto clave en la tecnología química verde de activación y utilización de la glicerina.

### **3.3.2.1. Aprovechamiento energético de la glicerina mediante combustión directa.**

Su ventaja más clara es que no hay que transformar la glicerina en otros productos para su uso, solamente se requiere su purificación mediante una destilación simple. Una vez libre de agua y sales puede ser usada como biocombustible directamente sin mayores transformaciones ni cambios (Huix, 2007). Sin embargo, la glicerina tiene un poder calorífico bajo debido a su alto contenido en oxígeno.

La glicerina se puede usar en la propia planta de biodiésel, produciendo prácticamente toda la energía calorífica requerida para generar el vapor necesario para la planta de refino de aceite y transesterificación. Este aspecto es muy importante, pues elimina casi totalmente la necesidad de producir el biodiésel usando combustibles fósiles y contribuye a la disminución de emisiones de CO<sub>2</sub>.

Aunque técnicamente es posible quemar como combustible la glicerina cruda, con sales y agua, para producir vapor es completamente inviable. Las sales no se oxidan durante la combustión y permanecen en suspensión junto con los gases de combustión en forma de microgotas, en estado líquido. En el momento en que entran en contacto con la primera superficie fría (los tubos del generador de vapor) solidifican y se depositan en su mayor parte, bloqueando los tubos del generador al poco tiempo. Los sólidos depositados de sodio, y especialmente los de potasio, corroen de forma rápida los tubos. Además, la emisión de la caldera produce una cantidad de sólidos en suspensión muy por encima de cualquier límite, en forma de partículas de pequeño tamaño, lo que dificulta cualquier filtrado o lavado (Huix, 2007).

Otro problema presente en la combustión de glicerina cruda es la generación de acroleínas y otros productos de pirólisis. La glicerina debe ser quemada en calderas especiales, diseñadas de forma expresa. Presenta también problemas de atomización debido a su alta viscosidad y antes de la emisión final, es necesario el filtrado de los gases para poder cumplir con los niveles de emisión más rigurosos.

### **3.3.2.2. Valorización química de la glicerina.**

La glicerina ha despertado especial interés dentro de la oleoquímica intermedia debido a su amplia versatilidad como unidad estructural de partida, para la síntesis de una gran variedad de productos químicos de elevado valor añadido. En los últimos años, este interés se ha reforzado por varios factores de oportunidad como son: el aumento de los cultivos oleaginosos de alto rendimiento, la tendencia mundial a buscar sustitutos a los productos sintéticos por productos biodegradables de baja toxicidad e impacto ambiental, las modificaciones en la oferta y la demanda de productos derivados del petróleo y el gas y

el exceso de oferta de glicerina causado por el incremento de la producción de biodiésel y, en consecuencia, la fuerte y continuada caída de su precio. Todos estos factores conducen a una nueva situación en la que la glicerina pasará de ser un producto químico a ser un material de partida (“*building block*”) para la producción de nuevos productos de elevado valor añadido y con mayores volúmenes de producción.

Las posibilidades de obtención de productos químicos derivados de glicerina es muy elevada, tal y como se refleja en la Figura 19, y existen multitud de líneas de investigación que están analizando nuevas aplicaciones de la glicerina (Chun-Hui y col., 2008). A continuación se va a desarrollar cada una de las posibles rutas químicas indicadas en la Figura 19.

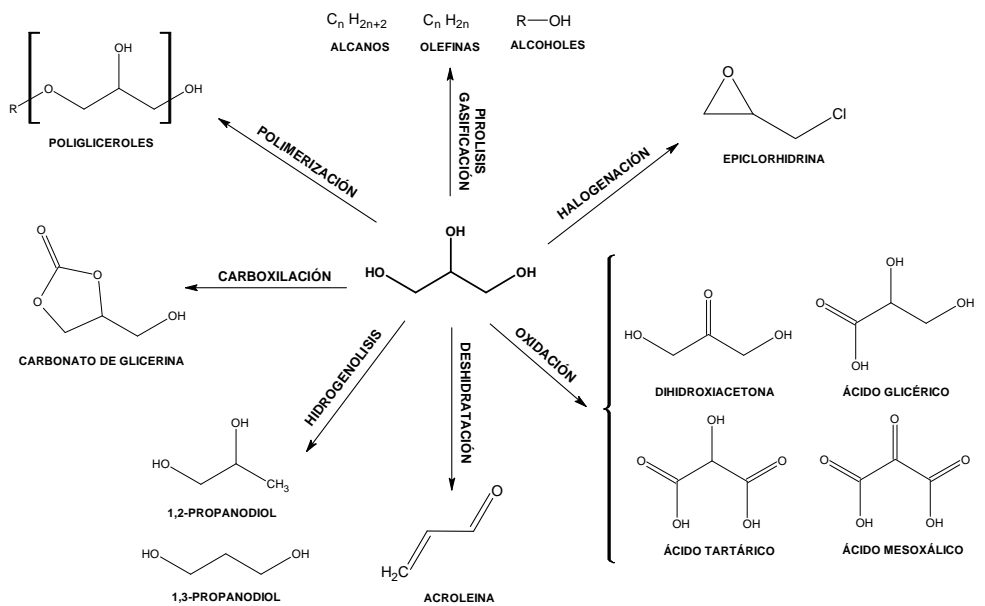


Figura 19. Plataforma de la glicerina para la síntesis de compuestos químicos.

◆ **Carboxilación.**

Mediante la carboxilación se obtiene el **carbonato de glicerina**, producto relativamente nuevo en la industria química con un gran potencial. Sus principales aplicaciones son: componente en membranas de separación de gases, disolvente para diferentes materiales (barnices, pegamentos, cosméticos y farmacéuticos) y biolubricante debido a su adhesión a superficies metálicas y a su resistencia a la oxidación, hidrólisis y presión. Puede ser preparado directamente en una reacción catalizada por lipasas (Pagliaro y col., 2007) (Figura 20).

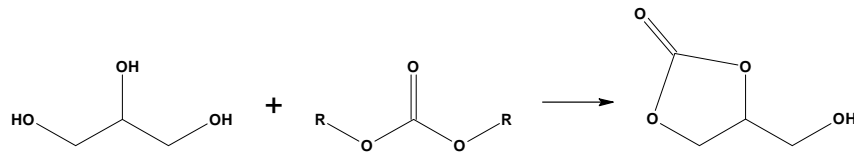


Figura 20. Producción de carbonato de glicerina por la acción de lipasas.

También existe la posibilidad de la síntesis directa del carbonato de glicerina por conversión de glicerina con dióxido de carbono, objetivo prometedor y de gran interés (Zheng y col., 2008) (Figura 21).

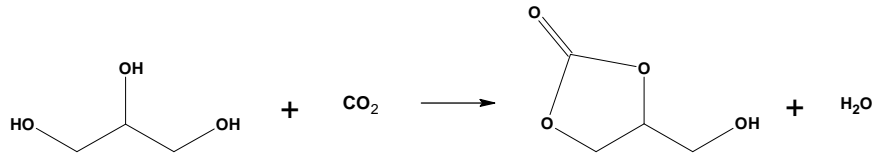


Figura 21. Producción de carbonato de glicerina con CO<sub>2</sub>.

El carbonato de glicerina es un producto económico que se emplea como materia de partida para la producción de ésteres o glicidol, que a su vez sirven para la obtención de materiales poliméricos de alto valor añadido. En la actualidad se buscan nuevas aplicaciones. Además de ser un compuesto de alto valor en la producción de resinas epoxi y poliuretanos, el glicidol puede ser polimerizado en un poliéter polioliol denominado poliglicerol. Su alta funcionalidad junto con la versatilidad y muy estudiada reactividad de sus grupos hidroxilo, es la base de la gran variedad de derivados (Pagliaro y col., 2007).

#### ◆ Deshidratación.

La deshidratación de la glicerina conlleva la producción de **acroleína**, intermedio versátil muy empleado por la industria química para la producción de ácido acrílico, metionina (alimentación animal), plásticos acrílicos, resinas poliméricas superabsorbentes, poliuretanos y detergentes. El proceso convencional de producción de acroleína se basa en la oxidación de propileno en presencia de un catalizador metálico heterogéneo (óxido mixto Bi/Mo) a altas temperaturas (> 300 °C) con rendimientos superiores al 90 % (Keulks y col., 1978).

Adicionalmente a la ruta petroquímica, se puede obtener acroleína a partir de glicerina con excelentes rendimientos usando un método introducido a mediados de los 90 por Degussa (Girke y col, 1995), que se basa en la deshidratación de la glicerina sobre catalizadores sólidos ácidos, como por ejemplo, zeolitas (Figura 22). El proceso no fue comercializado por razones económicas en comparación con la ruta comercial de producción. Más recientemente, se ha investigado el uso de agua sub- y supercrítica como medio de reacción pero, de nuevo, la conversión y las selectividades alcanzadas no son adecuadas para que el proceso sea económico (Pagliaro y col., 2007).



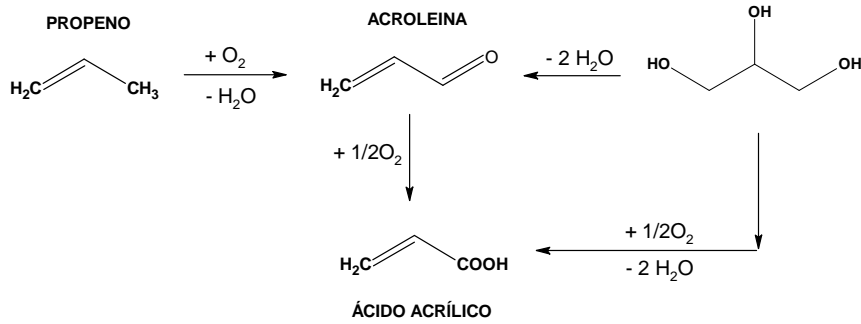


Figura 22. Producción de acroleína y ácido acrílico basado en propeno o glicerina.

Además de la ruta química, la acroleína puede ser producida por biocatálisis. La glicerina puede ser fermentada por *Lactobacillus reuteri* y a continuación sometida a una deshidratación térmica (Vollenweider y col., 2004).

#### ◆ Halogenación.

Otra salida novedosa para la glicerina derivada del biodiésel, es la producción de **epiclorhidrina** mediante un proceso de halogenación. La epiclorhidrina es un epóxido usado para la producción de resinas epoxi y con aplicaciones en la industria papelera, farmacéutica y en la purificación de aguas.

Actualmente, la epiclorhidrina se sintetiza comercialmente a partir de glicerina y HCl en presencia de ácidos orgánicos que actúan como catalizador, en fase gaseosa entre 180 - 220 °C y a una presión de 1-5 bar (Figura 23). En el siguiente paso, se obtiene la epiclorhidrina mediante la dechloración con NaOH (Pagliaro y Rossi, 2008). De esta manera, la glicerina natural se usa como un sustituto de las reservas de propileno empleado en el proceso de producción original de la epiclorhidrina. En conjunto, este proceso basado en la glicerina denominado Epicerol, presenta ventajas en comparación con el proceso convencional: la materia prima es renovable, el consumo de agua es un 90 % menor, se reducen los efluentes clorados y el agente de cloración usado (HCl) es más barato que el empleado en el proceso anterior (D'Aquino, 2007).

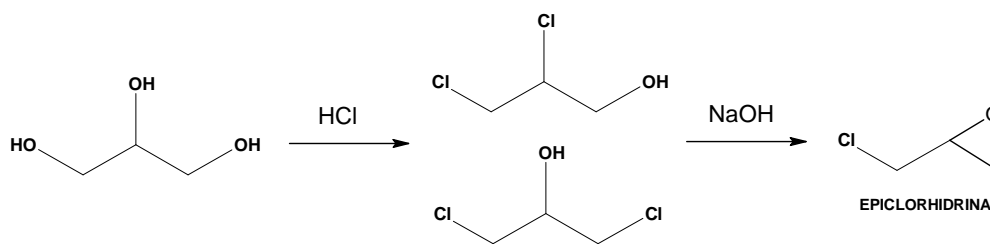
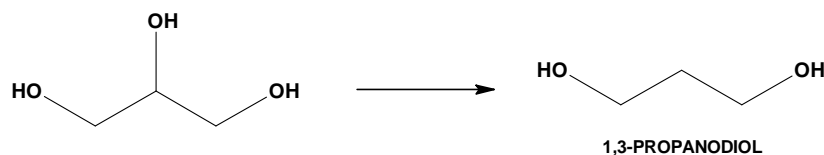


Figura 23. Producción de epiclorhidrina a partir de glicerina.

En Mayo del 2007 Solvay arrancó una planta de producción de epiclorhidrina en Francia siendo la primera aplicación comercial del proceso Epicerol, el cual usa como materia prima la glicerina obtenida como subproducto en la producción de biodiésel. Las instalaciones empleadas previamente fueron utilizadas para la producción de glicerina a partir de epiclorhidrina (Pagliaro y Rossi, 2008).

◆ **Hidrogenolisis.**

La glicerina puede servir como materia prima en la producción fermentativa de **1,3-propanodiol**, uno de los dos componentes primarios de las fibras *Sonora* y *Corterra* (el otro es el ácido tereftálico), un poliéster con potencial excelente para su uso en fibras textiles y alfombras que ha sido denominado “*el nuevo nylon*”. Alguno de los problemas que presenta el proceso convencional de síntesis de 1,3-propanodiol son la alta presión aplicada y el uso de disolventes aromáticos. Por ello, su obtención a partir de glicerina (Figura 25) resulta ser una alternativa atractiva que se puede llevar a cabo mediante diversas formas: catálisis heterogénea, catálisis homogénea o biocatálisis (Behr y col., 2007).



**Figura 24.** Conversión de glicerina en 1,3-propanodiol.

La producción de propilenglicol (**1,2-propanodiol**) mediante hidrogenolisis de la glicerina es un proceso usado comercialmente (Pagliaro y Rossi, 2008). El método se basa en la hidrogenolisis (deshidratación seguida de una hidrogenación) de glicerina sobre un catalizador de cobre y cromo ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) a 200 °C y menos de 10 bares (en comparación con los 260 °C y más de 150 bares de otros sistemas) acoplado a una destilación reactiva. El mecanismo de reacción consiste en un proceso de dos etapas (Figura 25). La primera etapa de formación del acetol ocurre a presión atmosférica mientras que la posterior hidrogenación ocurre a 200 °C y 10 bares de hidrógeno. Obtenemos propilenglicol con un rendimiento del 73 % y con un coste significativamente inferior al propilenglicol obtenido a partir del petróleo. Principalmente, existen dos ventajas de este nuevo proceso. Primeramente, el catalizador se puede usar para convertir la glicerina cruda sin ninguna purificación adicional (el catalizador soportado se envenena fácilmente por contaminantes como los cloruros) (Miyazawa y col., 2006). Por otro lado, la hidroxiacetona (acetol) formada como producto intermedio, es un importante monómero usado en la industria para fabricar polioles, de esta manera, el proceso establece más aplicaciones y mercados para productos procedentes de la glicerina.

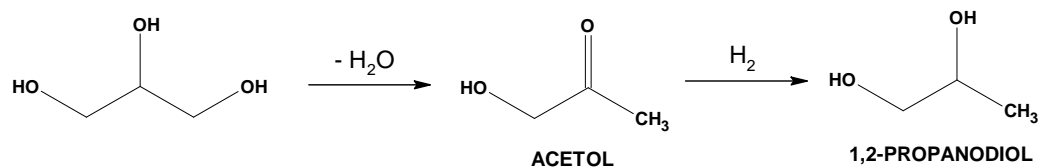


Figura 25. Conversión de glicerina en 1,2-propanodiol.

El propilenglicol obtenido a partir de glicerina es denominado propilenglicol renovable, ya que ofrece beneficios medioambientales como, por ejemplo, un menor consumo de agua, siendo competitivos sus costes de producción. Además, ofrece las mismas características en términos de calidad y prestaciones que el propilenglicol convencional.

Las aplicaciones del propilenglicol son múltiples: anticongelante, refrigerante, lubricante, disolvente, pinturas, cosméticos, farmacia, industria alimentaria, etc. y además se puede usar como producto intermedio para la síntesis de otros compuestos. Actualmente, hay diferentes empresas con patentes y en fase de desarrollo (BASF Patente) por lo que esta tecnología tiene una alta probabilidad de éxito.

#### ◆ Oxidación.

La oxidación de glicerina consiste en un conjunto complejo de reacciones que pueden conducir a un gran número de productos (Figura 26). Muchos de estos productos son intermedios de reacción o compuestos de química fina de alto valor añadido. Sin embargo, hasta hoy eran sintetizados a través de procesos caros, por lo que su utilización a escala industrial es todavía baja (Behr y col., 2007).

La amplia funcionalización de la molécula triol con reactividades similares en los grupos hidroxilo hace particularmente difícil la oxidación selectiva (Behr y col., 2007).

- La oxidación de los grupos hidroxilo primarios producen **ácido glicérico** en primer lugar y más adelante **ácido tartárico**, componentes comerciales de interés.
- La oxidación de los grupos hidroxilo secundarios produce **dihidroxiacetona** (DHA), importante sustancia de química fina. La DHA es el principal ingrediente en la preparación de todos los bronceadores y, en la actualidad, es producida (con un mercado global de cerca de 2000 toneladas al año) por fermentación microbiana de glicerina sobre *Gluconobacter oxydans*. Recientemente, se ha descubierto una conversión limpia y directa de la glicerina en DHA por oxidación anódica en presencia del catalizador TEMPO, con rendimientos similares al proceso biotecnológico. No se usa ningún oxidante químico durante todo el proceso y el radical TEMPO puede recuperarse totalmente al final de la reacción a través de una extracción simple.
- La oxidación de los tres grupos hidroxilo proporciona **ácido mesoxálico**, molécula altamente funcionalizada, excelente componente de detergentes.

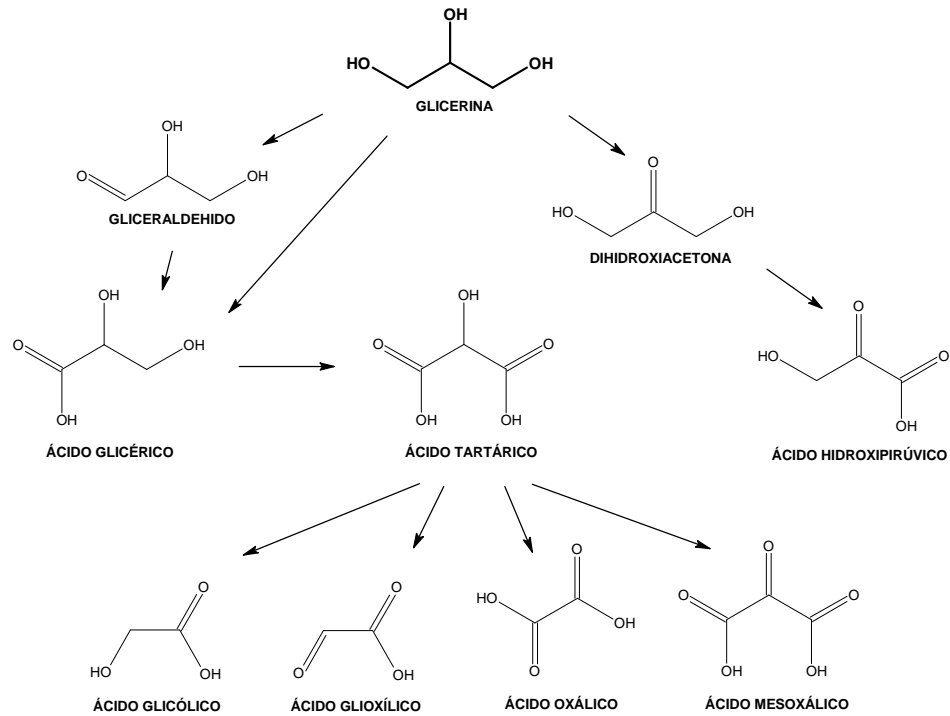


Figura 26. Esquema de los productos obtenidos en la oxidación de la glicerina.

◆ **Fabricación de metanol y etanol.**

En el caso de la fabricación de **metanol**, éste podría ser reprocesado en la propia planta de transesterificación, para reutilizarla en el mismo proceso. Según diversas estimaciones, las primeras tecnologías estarán disponibles entre el 2012 y 2015, lo que permitirá a partir de ese momento el diseño y construcción de plantas que procesen la glicerina con esas nuevas tecnologías (Huix, 2007).

Diversos investigadores han identificado el proceso metabólico y las condiciones que permiten a la *E. coli* convertir la glicerina en **etanol** a través de un proceso de fermentación anaeróbica. No solo la conversión del proceso es muy eficiente, sino que se estima que los costes de operación pueden ser 40 % inferiores a los de producción de etanol a partir de maíz (Huix, 2007).

◆ **Elaboración de nuevos disolventes y nuevos polímeros.**

Esta aplicación tiene un futuro prometedor, pues a partir de glicerina se están diseñando un sinfín de procesos que permitirán en un futuro no demasiado lejano la fabricación de nuevos disolventes y nuevos polímeros que puedan empezar a sustituir a los actuales procedentes del petróleo por otros renovables y sostenibles, procedentes de la glicerina. En el caso de los **nuevos disolventes** es necesario el desarrollo de aplicaciones, encontrándose estas investigaciones en un grado primario. En el caso de los **polímeros**,

éstos deben ser ampliamente testados y probados antes de su comercialización, tanto desde el punto de vista de resistencia mecánica y durabilidad como para su uso alimentario.

◆ **Polimerización.**

La polimerización de la glicerina produce los poligliceroles, que son líquidos viscosos, muy solubles en agua y en disolventes orgánicos polares como el metanol y no volátiles a temperatura ambiente. Un gran número de poligliceroles se encuentran comercialmente disponibles para una amplia variedad de aplicaciones en la industria cosmética y farmacéutica. Trabajos recientes han estudiado la eterificación de glicerina selectiva hacia di- y tri-gliceroles en presencia de óxidos metálicos (Figura 27). Se comprobó cómo al aumentar la basicidad del catalizador aumentaba la conversión de glicerina (Ruppert y col., 2008).

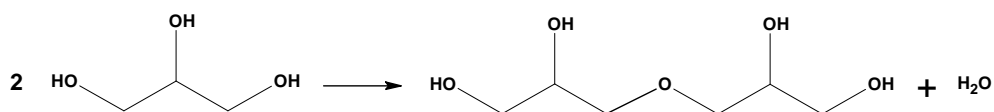


Figura 27. Polimerización de la glicerina para la formación de poligliceroles.

### 3.3.2.3. Obtención de gas de síntesis.

Otra aplicación potencial de la glicerina es su conversión a gas de síntesis, mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, permitiendo la producción de una gran variedad de importantes sustancias químicas. Tal formación es crucial para el futuro de las biorrefinerías porque el gas de síntesis se puede usar para la producción de combustibles y diferentes sustancias químicas (Figura 28) (Pagliaro y col., 2007).

El gas de síntesis puede convertirse en **metanol** sobre un catalizador de cobre o zinc. El metanol es uno de los reactivos necesarios en la síntesis del biodiésel, que si se obtiene a partir del gas de síntesis, estaría basado exclusivamente en materias primas de origen renovable. En las plantas de biodiésel actuales, el metanol empleado en la etapa de transesterificación todavía se sintetiza a partir del petróleo (Behr y col., 2007). Por otro lado, la fermentación de carbohidratos como la glucosa da lugar a **etanol**.

Por otro lado, el gas de síntesis también puede ser utilizado en la reacción de Fischer-Tropsch para la producción de carburantes (**hidrocarburos líquidos**), con la gran ventaja de que la mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}$  no contiene impurezas oxigenadas, haciendo que la reacción sea mucho más fácil de llevar a cabo. Una cuidada selección del catalizador de platino permite que la relación de los gases producidos en la degradación de la glicerina se pueda ajustar a 2/1, valor más adecuado para el proceso de Fischer-Tropsch por minimización de la extensión de la reacción de *Water Gas Shift* (reduciendo la cantidad de agua en la alimentación). El balance energético para este par de reacciones es también favorable. La formación de gas de síntesis a partir de glicerina es altamente endotérmica, pero la

conversión del gas de síntesis en alcanos es altamente exotérmica, por lo que, en conjunto, la conversión de glicerina en alcanos por la combinación de reformado y síntesis Fischer-Tropsch es ligeramente exotérmica (Pagliaro y col., 2007).

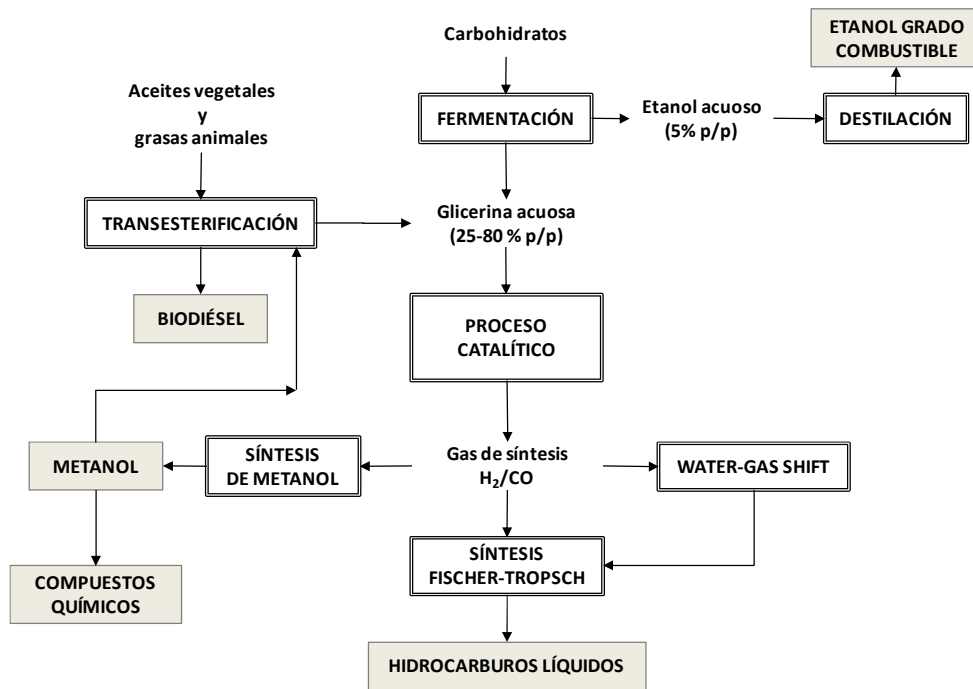


Figura 28. Vista esquemática de la producción de combustibles líquidos y sustancias químicas a través del procesado catalítico de la glicerina.

Existen diversos procesos para obtener gas de síntesis a partir de glicerina (Behr y col., 2008):

- ✓ **Reformado con vapor:** El reformado con vapor de la glicerina se lleva a cabo en fase vapor normalmente a presión atmosférica y a altas temperaturas (400 °C). El gas de síntesis se obtiene con una relación molar  $H_2/CO$  de aproximadamente 1,33. Esta relación se puede aumentar por la reacción de *Water Gas Shift*, que convierte el monóxido de carbono en dióxido de carbono. En conjunto, la glicerina puede ser convertida en  $H_2$  y  $CO_2$  (Hirai y col., 2005). Los catalizadores típicos son platino o rutenio.
- ✓ **Reformado en fase acuosa:** En este proceso, la glicerina se mantiene en la fase líquida. Se necesitan presiones mucho más altas (25-35 bar), mientras que la temperatura de reacción puede ser ligeramente inferior (125 °C). En estas condiciones, la reacción de *Water Gas Shift* es termodinámicamente mucho más favorable. Los metales en la fase acuosa, como Pd, Pt o Ni-Sn, muestran una alta selectividad a la producción de

hidrógeno, mientras que el catalizador de Ni soportado tiende a desactivarse debido a la sinterización de partículas metálicas. Como la separación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es relativamente fácil, el reformado en fase acuosa se puede usar para obtener H<sub>2</sub> puro (Davda y col., 2005).

- ✓ **Gasificación en agua supercrítica:** Es una nueva tecnología para convertir biomasa húmeda en H<sub>2</sub> o gas de síntesis. La glicerina puede ser usada como material de partida en la gasificación en agua supercrítica. Esta reacción puede ser llevada a cabo sin catalizador, pero se obtienen mejores resultados si se usan metales de transición. La conversión de glicerina aumenta con la temperatura desde 20 % (a 450 °C) hasta 90 % (a 700 °C). La composición del gas también cambia ligeramente con la temperatura; a mayor temperatura, mayor es la cantidad de H<sub>2</sub> que se obtiene (Kersten y col., 2006).

#### **3.3.2.4. Alimentación de animales de granja.**

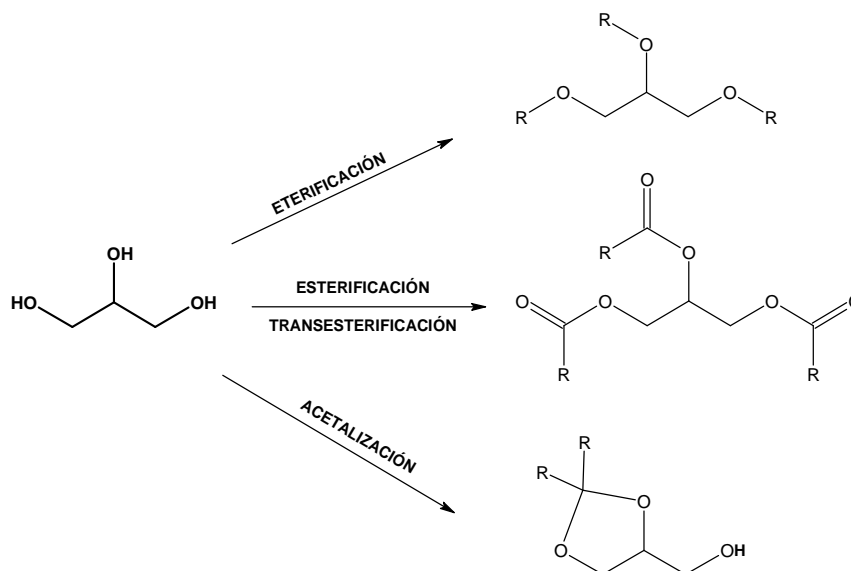
Esta salida comercial es aparentemente muy interesante, pues la glicerina podría ser añadida a los piensos directamente, sin destilar. Se ha comprobado que la sustitución de un 5 % del maíz alimentado por glicerina pura no modifica la calidad de los cerdos ensayados, mientras que un 10 % de sustitución causa un peor crecimiento y eficiencia alimentaria aunque sin empeorar la calidad de la carne. En un futuro habría que estudiar si los animales podrían tolerar sin mayores consecuencias la salinidad presente en la glicerina y establecer la dosificación óptima (Della Casa y col., 2009). Sin embargo, el riesgo de contaminación existe, con la posibilidad de que ésta pase a las personas con la carne, como ya existen precedentes en el pasado dentro de la UE con otros contaminantes presentes en animales de granja.

#### **3.3.2.5. Transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción.**

En la actualidad, la glicerina tiene aún un precio relativamente elevado para ser utilizada con fines energéticos, pero el gran aumento en su producción puede dar lugar en el futuro a que su disponibilidad exceda de forma importante la demanda para sus usos tradicionales (principalmente síntesis de diferentes compuestos de la química fina de la industria farmacéutica y cosmética) y que, por tanto, se produzca una importante disminución de su precio.

La glicerina no puede ser añadida directamente como combustible debido a su baja solubilidad en hidrocarburos. Además, tiene una alta viscosidad y a altas temperaturas causaría problemas en el motor debido a su descomposición y polimerización (Noureddini y col., 1998). Aunque podría ser quemada para la obtención de energía calorífica, como ya se ha indicado, también puede ser procesada para la obtención de productos de mayor valor añadido. Una alternativa que está adquiriendo gran interés es la transformación de glicerina en compuestos oxigenados que puedan ser utilizados como componentes del biodiésel o del gasóleo de automoción convencional. En esta línea están siendo exploradas reacciones de eterificación, esterificación, acetalización y transesterificación con el objetivo

de eliminar los grupos alcohol de la glicerina y convertirla en compuestos miscibles con el biodiésel y carburantes de origen fósil (Klepáčová y col., 2007; Gonçalves y col., 2008; Deutsch y col., 2007, Delgado, 2004). En la Figura 29 se esquematizan las diferentes alternativas de aprovechamiento de la glicerina para su transformación en componentes de carburantes.



**Figura 29.** Alternativas de aprovechamiento de la glicerina para la obtención de componentes para carburantes.

Esta alternativa tiene un gran atractivo económico, ya que revaloriza un subproducto aumentando el rendimiento del proceso de transesterificación. Por otro lado, la transformación de la glicerina para su aplicación en la industria de química fina requiere una purificación previa de dicho producto, mientras que un proceso integrado de producción de biodiésel y transformación de glicerina con menor grado de refinado reduciría los costes de purificación. Además, es importante indicar, por una lado, la necesidad de alcanzar los objetivos propuestos en la UE por la *Directiva 2009/28/CE* (para el año 2020, un 10 % de la energía consumida en el transporte debe proceder de fuentes renovables) y por otro, la creciente demanda que existe en la actualidad de nuevos aditivos específicos para mejorar las propiedades del biodiésel que sean biodegradables, no tóxicos y renovables. Esta alternativa es la que se va a desarrollar en la presente *Tesis Doctoral*, por lo que el siguiente punto de la *Introducción (Punto 4)* se dedicará a esta alternativa.

Por otro lado, se ha intentado convertir la glicerina en algún producto que pudiera ser mezclado con gasolina. La glicerina puede ser convertida catalíticamente en una mezcla de alcoholes de bajo peso molecular con ZrO<sub>2</sub> sulfatada y otros catalizadores o con microorganismos como *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium pasteurianum*, *Citrobacter*



*freundii* y *Enterobacter agglomerans* (Barbirato y col., 1998). La extracción de un átomo de oxígeno de la glicerina produce propanodiol y de forma similar, eliminando un átomo de oxígeno del propanodiol, se obtiene propanol. Convertir la glicerina en una mezcla de alcoholes con concentraciones específicas permite a la glicerina ser mezclada con la gasolina (Sandun y col., 2007).

Hay una serie de ventajas asociadas a la mezcla de hidrocarburos oxigenados con combustibles de origen fósil. La más evidente es el desplazamiento de combustibles fósiles por compuestos de origen renovables. También los hidrocarburos oxigenados mejoran las emisiones producidas a través del tubo de escape (Menzel y col., 1997). Las mezclas de 10 % de etanol seco con gasolina sin plomo (E10) y las mezclas de 85 % de etanol con 15 % de gasolina (E85) son comercializadas en varios países, incluyendo Estados Unidos, para motores de encendido por chispa (Hansen y col., 2005). Las emulsiones etanol-diésel pueden dar resultados beneficiosos en términos de reducción de emisiones en motores diésel (Ahmed, 2001). En mezclas de un 15 % etanol-diésel, se consigue cerca de un 41 % de reducción en emisión de partículas y un 5 % en emisiones de NO<sub>x</sub> (Ahmed, 2001; Ali y col., 1995).

#### **4. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA EN COMPUESTOS OXIGENADOS PARA LA FORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN**

Los aditivos para combustibles son sustancias químicas que, añadidas en pequeñas cantidades, contribuyen a la limpieza de alguna parte del motor (como el carburador, la entrada a la válvula o la entrada al inyector de combustible), previenen la combustión incompleta, así como protegen de la corrosión a las distintas partes del motor, lo que conduce a una mejor aceleración y comportamiento del motor, mejorando el consumo de combustible y reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero. Existen diversos tipos de aditivos derivados del petróleo y de la biomasa que pueden clasificarse en: oxigenados, nitrogenados, agentes antidetonantes, dispersantes de cera, metálicos y colorantes.

En los últimos años, se está produciendo un extraordinario esfuerzo por desarrollar y sintetizar combustibles más eficientes y limpios que puedan conducir a una disminución de las emisiones contaminantes y de CO<sub>2</sub>. De ahí la importancia de emplear **aditivos oxigenados** en la formulación de combustibles de automoción, cuyos principales beneficios son un aumento en el índice de octano y una mejora de la calidad de la combustión, lo que contribuye a reducir la emisión de partículas y la producción de monóxido de carbono. La estructura molecular, la concentración de oxígeno y el porcentaje añadido al combustible pueden influir en la reducción de la cantidad de partículas emitidas (Ribeiro y col., 2007). Marchetti y col. (2003) también comprobaron que un contenido en oxigenados del 10-25 % (v/v) puede reducir la emisión de partículas. Los compuestos oxigenados usados comúnmente son aquellos que incluyen grupos funcionales como alcoholes, éteres y ésteres. Dentro de los alcoholes, el metanol, etanol, propanol y butanol pueden ser usados

como combustibles en motores. Sin embargo, sólo los dos primeros se encuentran ampliamente disponibles y son económicamente viables para ser usados en motores de combustión interna (Demirbas, 2008). Durante muchos años, el MTBE fue añadido como componente a la gasolina con el fin de aumentar el índice de octano (Nadim y col., 2001). Comercialmente, se obtiene mediante la reacción química del metanol y el isobuteno. Sin embargo, este compuesto oxigenado fue considerado de alto riesgo para la salud en el año 2000, según la Agencia Internacional de la Investigación sobre el Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección Medioambiental (USEP, 1996). En los últimos años, el ETBE se está imponiendo sobre los otros aditivos por ser sus emisiones menos tóxicas. Además, el ETBE es mucho menos soluble en agua que el MTBE, lo que disminuye la posibilidad de contaminar las aguas. Por estas razones, su uso se está imponiendo en Europa, prevaleciendo sobre la mezcla con la gasolina. Las refinerías españolas con capacidad de producción de MTBE han realizado las modificaciones oportunas en sus instalaciones para poder utilizar etanol en vez de metanol en la formulación del aditivo.

La transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción, mediante reacciones de eterificación, esterificación, transesterificación y acetilación, surge como una opción de gran interés al resultar económicamente beneficioso en el proceso de producción de biodiésel. Los éteres, ésteres y acetales de glicerina pueden reemplazar los compuestos empleados comúnmente como aditivos en los combustibles, los cuales dependen de la escasez de su suministro, de los precios inestables y de la creciente preocupación medioambiental sobre el abastecimiento de petróleo. Estos compuestos basados en glicerina son excelentes aditivos con un gran potencial para la formulación de diésel y biodiésel, ya que contribuyen a la reducción de la emisión de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos (Kesling y col., 1994). Además, pueden actuar como mejoradores de las propiedades de fluidez en frío y disminuir la viscosidad del biodiésel (Noureddini, 2000, 2001). Este hecho es de gran importancia debido a la creciente demanda de nuevos aditivos específicos para el biodiésel, biodegradables, no tóxicos y renovables. Por otro lado, estos compuestos también pueden ser usados como aditivos antidetonantes en gasolinas (Wessendorf, 1995; Delfort y col., 2001; Delfort y col., 2005; Kesling y col., 1994) y como mejoradores del octanaje, constituyendo una alternativa a los trialquiléteres (MTBE y ETBE) comerciales (Weirauch, 2002).

Por tanto, la importancia de la transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de diésel, gasolina, biodiésel y mezclas biodiésel-diésel se resume a continuación:

- ◆ Resulta una alternativa para rescatar el excedente de glicerina, solucionando la situación de saturación actual, lo cual podría arruinar la economía y el mercado de la glicerina, así como la producción de biodiésel y la industria oleoquímica.

- ◆ Es una fuente renovable, biodegradable, con gran valor medioambiental, que favorece la no dependencia de las cada vez más escasas reservas de origen fósil. Su uso como combustible aumentaría el rendimiento total de biodiésel aproximadamente un 20 % vol. Esta materia prima alternativa podría jugar un papel muy importante en el desarrollo de la industria basada en biorrefinerías (Figura 30).
- ◆ Proporciona aditivos de alta calidad que ofrecen combustibles económicos y de alto valor, capaces de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, mejorar las propiedades en frío y la viscosidad de combustibles líquidos, actuar como antidetonantes en gasolinas, mejorar el índice de octano y sustituir al controvertido éter metílico terciario (MTBE).

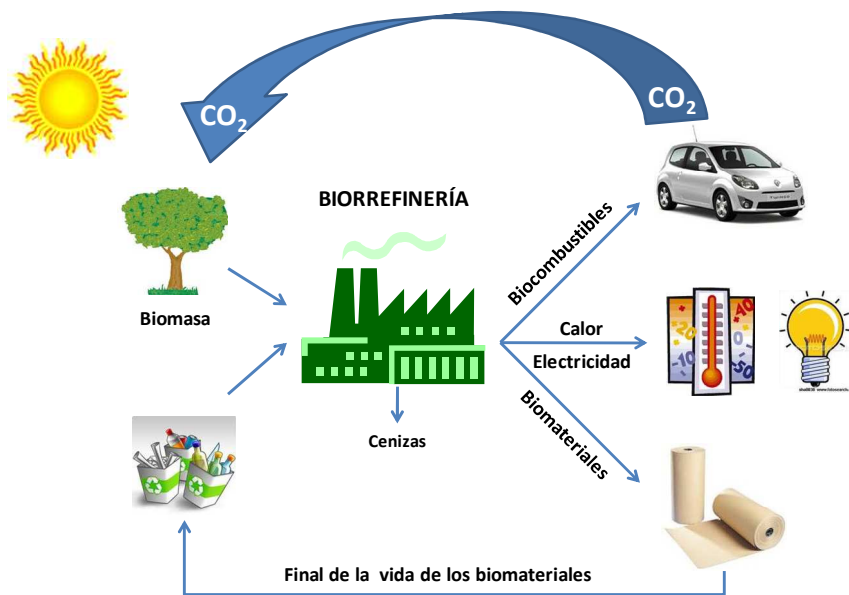


Figura 30. Interrelación de la biomasa con la industria basada en biorrefinerías.

En la presente *Tesis Doctoral* se ha llevado a cabo un profundo estudio de las condiciones de reacción óptimas de distintas rutas químicas que transforman la glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles:

1. Reacción de glicerina con isobuteno (eterificación).
2. Reacción de glicerina con ácido acético (esterificación).
3. Reacción de glicerina con acetato de metilo (transesterificación).
4. Reacción de glicerina con acetona (acetalización).
5. Reacción de eterificación de glicerina con etanol (eterificación).

A continuación se describen estas reacciones y los avances científicos descritos en bibliografía que serán punto de partida de las actividades de la presente *Tesis Doctoral*.

#### 4.1. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ISOBUTENO

Los éteres son compuestos de fórmula R-O-R' en la que R y R' pueden ser grupos alquilo o arilo (fenilo). Los éteres podrían considerarse derivados del agua, por simple sustitución de los átomos de hidrógeno por grupos alquilo. Se caracterizan por su falta de reactividad química lo que les hace ser muy empleados como disolventes en un gran número de reacciones orgánicas. Los más empleados son el dietil éter y el tetrahidrofurano. Otros éteres, como el dioxano y el 1,2-dimetoxietano, aunque no tan empleados como los dos anteriores, también se suelen utilizar como disolventes para las reacciones orgánicas. Los éteres carecen del grupo hidroxilo polar de los alcoholes pero siguen siendo compuestos polares. Al no poder formar enlaces de hidrógeno entre sí, son más volátiles que los alcoholes con pesos moleculares semejantes. Uno de los posibles métodos a seguir para la producción de éteres es la eterificación de un alcohol y un alqueno en presencia de un catalizador ácido sin la generación de ningún subproducto no deseado (Figura 31).

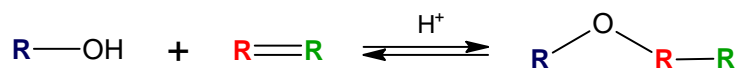


Figura 31. Reacción genérica de eterificación entre un alcohol y un alqueno.

##### 4.1.1. Esquema de reacción

Una de las alternativas estudiadas en la presente *Tesis Doctoral* consiste en eterificar la glicerina con alquenos para obtener compuestos oxigenados ramificados que presenten propiedades adecuadas para ser susceptibles de ser añadidos en la formulación de gasóleos y gasolinas. En particular, la obtención de alquiléteres de glicerol a partir de la eterificación con isobuteno es de gran interés (Bradin, 1996; Nouredini, 1998; Nouredini, 2001; SAE International, 2003). El isobuteno reacciona con la glicerina en presencia de catalizadores ácidos para obtener una mezcla de éteres mono- (MTBGs), di- (DTBGs) y tri-*terc*-butilglicerol (TTBG). Los MTBGs y los DTBGs pueden incluir varios isómeros dependiendo de la posición en la eterificación con la molécula de glicerina, como se puede observar en la Figura 32.

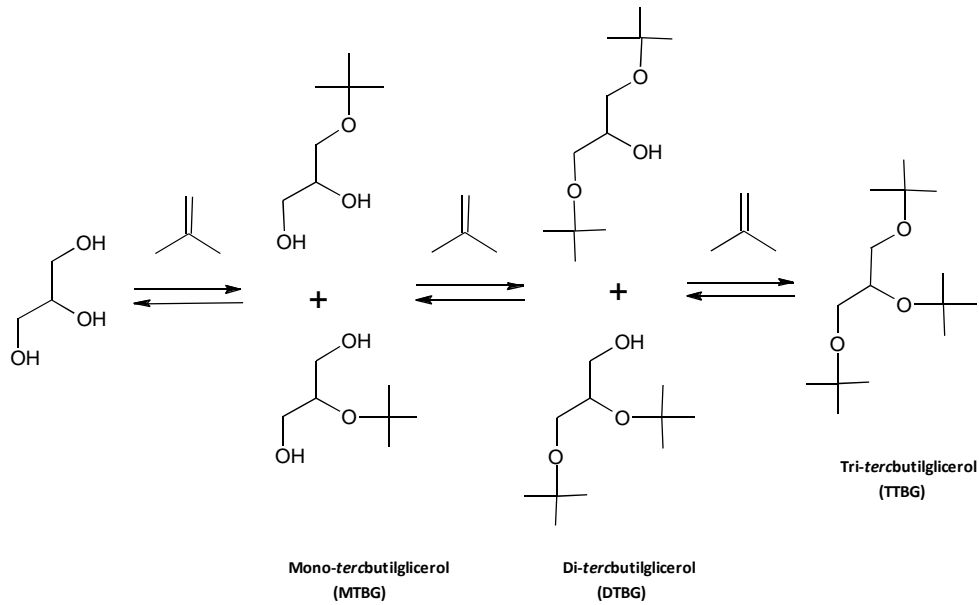


Figura 32. Reacción de eterificación de glicerina con isobuteno.

En las condiciones de operación en las que se lleva a cabo la eterificación de la glicerina (catálisis ácida), se producen reacciones no deseadas. La principal reacción secundaria es la dimerización de isobuteno para dar hidrocarburos de ocho átomos de carbono (C8) (Figura 33), aunque también se pueden producir trómeros (C12) y tetrómeros (C16) del isobuteno (Karinen y col., 2006). La dimerización del isobuteno ocurre cuando se trabaja con un gran exceso del mismo, obteniéndose trimetil-1-penteno y trimetil-2-penteno (di-isobutenos, DIB). Por otro lado, cuando pequeñas cantidades de agua están presentes en el medio de reacción, se puede producir la hidratación del isobuteno para formar *terc*-butanol (TB) (Figura 34). En el caso de emplear glicerina farmacéutica como materia prima, para minimizar esta reacción sería imprescindible llevar a cabo un buen secado del catalizador ácido, ya que se trata de materiales hidrófilos con avidez por el agua (Melero y col., 2006). En el caso de emplear glicerina técnica o cruda, la formación de *terc*-butanol es inevitable, ya que dicha glicerina viene impurificada con agua (Klepáčová y col., 2007).

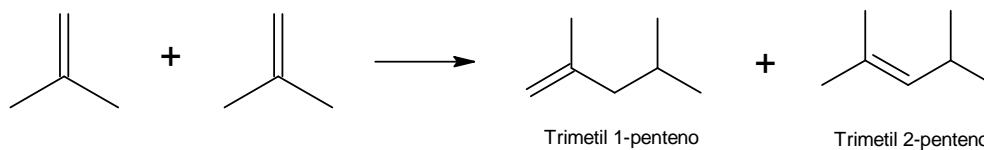


Figura 33. Reacción secundaria de dimerización de isobuteno.

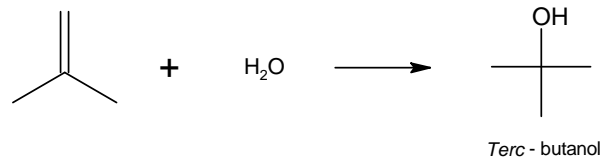


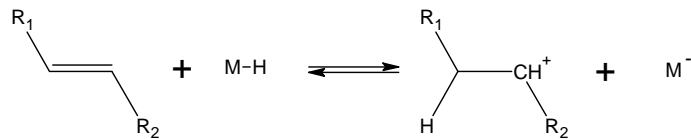
Figura 34. Reacción secundaria de hidratación de isobuteno.

Es conveniente minimizar la extensión de ambas reacciones secundarias, ya que por un lado se produce pérdida de materia prima (isobuteno) y, por otro, es necesario llevar a cabo una purificación de los productos de reacción. Este control de las reacciones secundarias puede llevarse a cabo mediante la optimización de las condiciones de reacción, el control de las propiedades del catalizador y de la presencia de agua en el medio de reacción.

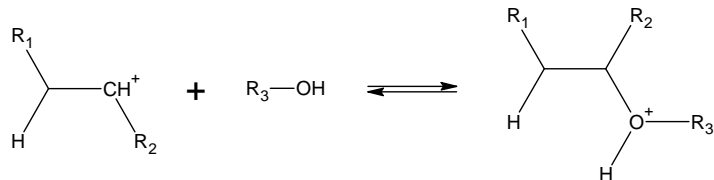
#### 4.1.2. Mecanismo de reacción: eterificación de un alcohol y un alqueno

La adición de alcoholes a dobles enlaces es catalizada por catalizadores ácidos y básicos. Cuando la reacción se da con catálisis ácida, el mecanismo es electrofílico. El mecanismo de reacción, considerando un catalizador ácido heterogéneo genérico M-H, transcurre mediante la formación de iones oxonio, y se puede dividir en tres etapas (Smith y March, 2007):

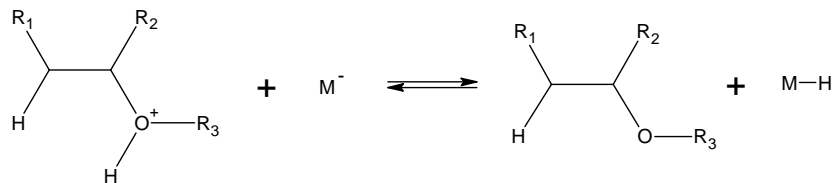
1.- Protonación del alqueno: el catalizador ácido (M-H) cede un protón al alqueno.



2.- El carbocatión resultante combinado con una molécula de alcohol forma el ion oxonio.



3.- Por último, se forma el éter y se recupera el catalizador.



La adición cumple la regla de Markovnikov. Los alcoholes primarios dan mejores resultados que los secundarios mientras que los terciarios son muy inactivos. Este es un método conveniente para la preparación de éteres terciarios mediante el uso de un alqueno adecuado. Por otro lado, la reacción de eterificación se verá favorecida con alquenos que puedan dar lugar a carbocationes terciarios, más estables que los secundarios y éstos, a su vez, que los primarios.

#### 4.1.3. Catalizadores empleados en la reacción de eterificación con isobuteno

Se han dedicado numerosos estudios a la eterificación de glicerina con isobuteno usando diferentes tipos de catalizadores como zeolitas (Dewattines y col., 1994), resinas de intercambio iónico (Kesling y col., 1994 y Behr y col., 2001) y algún catalizador homogéneo como el ácido p-toluensulfónico (Behr y col., 2002).

Sin embargo, estudios recientes se han centrado en la eterificación de glicerina con isobuteno sobre resinas de intercambio iónico sulfónicas (Behr y col., 2002; Karinen y col., 2006; Klepáčová y col., 2007). La fortaleza ácida del catalizador, así como la naturaleza del mismo son los factores más importantes que influyen en la actividad catalítica de la reacción en estudio. Klepáčová y col. (2005 y 2007) investigaron la diferencia entre las resinas de intercambio iónico Amberlyst-15 y Amberlyst-35 y las zeolitas de gran tamaño de poro H-Y y H-Beta. Las resinas de intercambio iónico presentaron los mejores resultados, obteniéndose una selectividad a los compuestos de interés (DTBGs y TTBG) en torno a 88 %, tras 8 horas de reacción a 60 °C. Sobre las zeolitas no se observó la producción del derivado tri-sustituido, debido a impedimentos difusionales originados por el menor tamaño de poro que presentan estos materiales.

Los dos reactivos implicados en esta reacción son de naturaleza muy diferente. La glicerina es un compuesto muy viscoso, polar e hidrofílico, mientras que el isobuteno es ligero, apolar e hidrofóbico. Por ello, ambos compuestos muestran muy baja solubilidad y forman dos fases líquidas cuando están en contacto. Por estas razones, el proceso de eterificación depende en gran medida de la transferencia de materia entre ambas fases (Karinen y col., 2006). Con el objetivo de mejorar dicha transferencia de materia, Mangourilos y col. (2009) llevaron a cabo la reacción de eterificación en presencia de un emulgente catiónico usando una resina de intercambio iónico sulfónica. Los resultados obtenidos muestran que, en presencia del emulgente, la distribución de los productos de reacción se desplaza hacia la formación de los derivados DTBGs y TTBG. Sin embargo, la oligomerización del isobuteno también se ve incrementada.

Recientemente, Lee y col. (2010) realizaron un estudio de la actividad de resinas sulfónicas ácidas y parcialmente neutralizadas mediante intercambio parcial de los protones ácidos con cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , observando una mayor actividad de la resina ácida y una supresión de la oligomerización del isobuteno con las resinas parcialmente neutralizadas. Por otro lado, el uso de heteropoliácidos y líquidos iónicos con acidez Brønsted, inmisible en los éteres más sustituidos, inhibe la producción de TTBG.

Estos hechos confirman la posibilidad de obtener distintas distribuciones de productos en la eterificación de glicerina con isobuteno.

Muy recientemente, Zhao y col. (2011) han presentado un catalizador sulfónico a partir de cáscaras de cacahuete, subproducto no comestible formado principalmente por celulosa y hemicelulosa, mediante un método de carbonización y sulfonación parcial. A continuación, estudiaron su actividad catalítica en la eterificación de glicerina con isobuteno, obteniendo conversiones de glicerina del 100 % y selectividad hacia los éteres DTBGs y TTBG de 92,1 %.

La Figura 35 muestra el proceso diseñado por ARCO (Gupta, 1995) para la eterificación de glicerina con isobuteno usando ácido p-toluensulfónico como catalizador. Dicho proceso consta de un reactor, donde se logra una conversión parcial de glicerina, conduciendo la corriente de salida a un separador de fases. La fase inferior, que contiene la glicerina no reaccionada, el catalizador y una alta concentración de mono-éteres, es recirculada al reactor. El isobuteno es retirado de la fase superior mediante un separador flash y la fase líquida residual, que contiene los éteres, se lava con agua para retirar los mono-éteres, las trazas de glicerina y el catalizador residual.

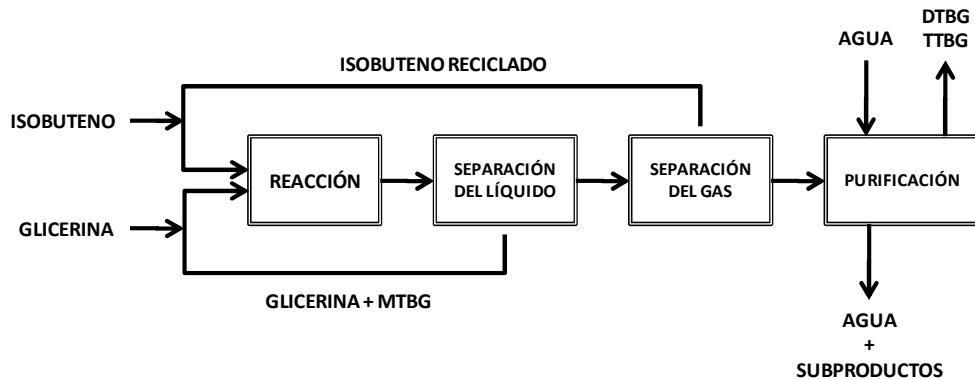
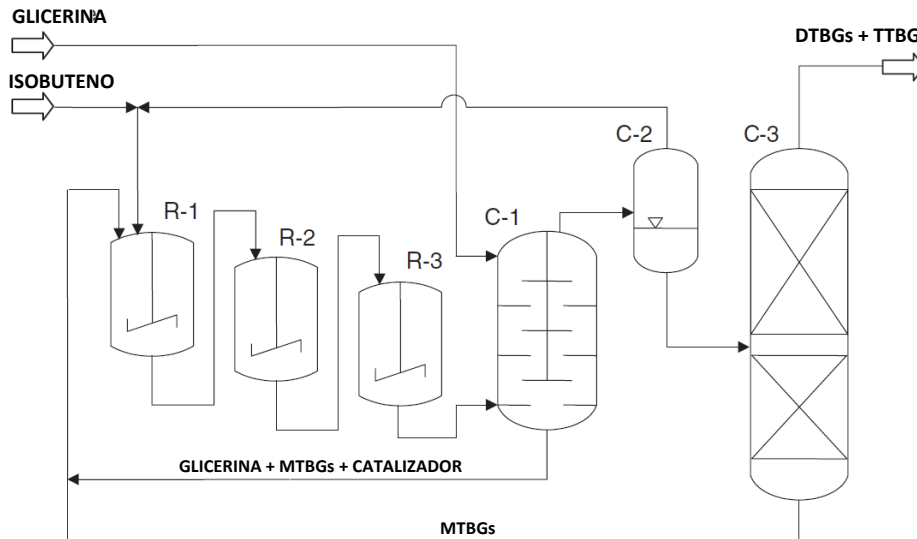


Figura 35. Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por ARCO (1995).

Posteriormente, Behr y Obendorf (2003), desarrollaron un nuevo proceso empleando el mismo catalizador homogéneo, en el que se alcanzaban altas conversiones de glicerina (Figura 36). El proceso consta de un reactor en cascada de 3 etapas (R-1 a R-3) con un tiempo de residencia de 6 horas, 90 °C y 2 MPa de presión, seguido de una extracción (C-1) a la presión de reacción. El isobuteno es alimentado directamente al reactor mientras que la glicerina es alimentada al extractor (5 etapas teóricas), extrayendo el catalizador y los mono-éteres del producto de reacción. Dicha mezcla es devuelta al reactor, así como el isobuteno no reaccionado. El producto recuperado por el fondo de la columna de separación flash (C-2) se lleva a una columna de rectificación a vacío (C-3) obteniendo por cabeza los éteres de interés a 500 Pa.





**Figura 36.** Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por Behr y Obendorf (2003).

Más recientemente, Di Serio y col. (2009) desarrollaron un nuevo esquema del proceso de eterificación de glicerina con isobuteno, más simple y más económico que los descritos anteriormente (Figura 37). Este nuevo proceso está basado en la presencia de una columna de extracción (4) de 6 platos teóricos, usando biodiésel como disolvente extractor. De esta manera, solo los productos solubles en biodiésel (DTBGs y TTBG) son extraídos mientras que el resto (MTBGs y glicerina sin reaccionar) son recirculados de nuevo al proceso. Es necesario retirar los hidrocarburos formados como consecuencia de las reacciones secundarias de los productos de reacción antes de llevar a cabo la extracción con biodiésel. Esta operación se realiza en un separador flash (2) que opera a 60 °C y 500 Pa. La corriente gaseosa es alimentada a otra unidad de separación (3) que opera a 1 bar y 10 °C para retirar los hidrocarburos  $C_8$ - $C_{12}$  en fase líquida que pueden ser aprovechados como componente de gasolinas. Sin embargo, es necesario controlar la oligomerización del isobuteno ya que, aunque los diisobutenos tienen un alto número de octano (RON/MON = 100/89), los oligómeros de mayor tamaño no son útiles como componentes en gasolinas debido a su alto peso molecular y su baja volatilidad (Honkela y Krause, 2003). La fase gaseosa obtenida de la unidad 3 solo contiene isobuteno que es recirculado de nuevo al reactor.

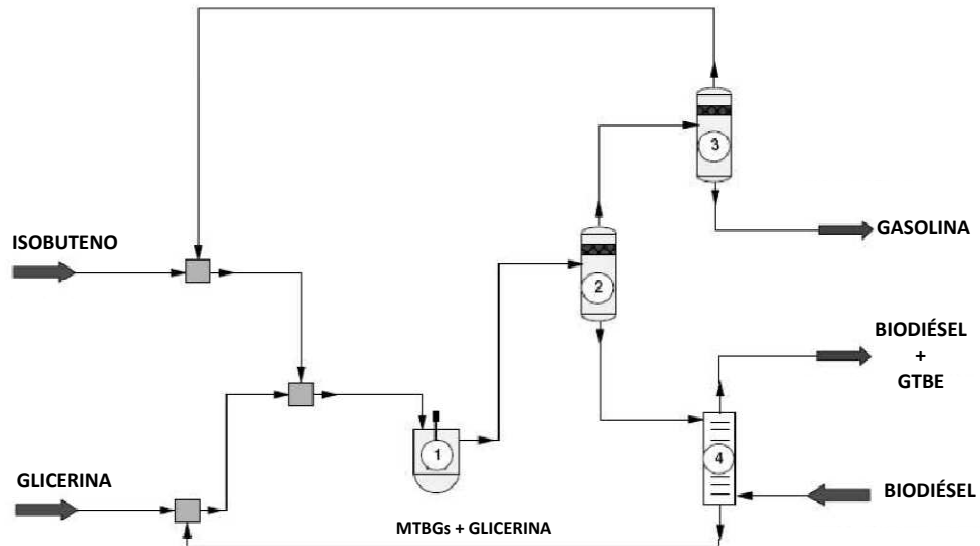


Figura 37. Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por Di Serio y col. (2009). GTBE: DTBGs y TTBG.

#### 4.1.4. Los éteres de glicerina como componentes en combustibles

Los derivados MTBGs presentan una baja solubilidad en combustibles diésel mientras que los derivados DTBGs y TTBG son perfectamente miscibles y presentan un alto contenido en oxígeno, 23,5 % (DTBGs) y 18,5 % (TTBG). Su adición al gasóleo convencional permite un descenso en las emisiones de partículas sólidas, hidrocarburos y monóxido de carbono (Kesling y col., 1994; Jaecker-Voirol y col., 2008) y una mejora en la calidad del combustible (aumento del número de cetano). Además estos aditivos permiten una mejora de las propiedades en frío y una disminución de la viscosidad cuando son añadidos al biodiésel (Noureddini, 2000; Noureddini, 2001). Un factor limitante en los FAME es el punto de niebla; para el diésel el valor se encuentra en torno a  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que para el biodiésel es cercano a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cuando se mezcla un 20 % de éteres de glicerina con biodiésel, el punto de niebla se ve reducido en 5 grados y la viscosidad puede disminuir hasta un 8 % (Noureddini y col., 1998). Además, la mezcla presenta características de combustión semejantes a los combustibles procedentes del petróleo sin afectar al funcionamiento del motor.

Por otro lado, estos derivados también pueden ser utilizados como aditivos mejoradores del número de octano para gasolinas y aceleradores de la ignición, lo que supone una alternativa a los éteres comerciales metil *terc*-butil éter (MTBE) y etil *terc*-butil éter (ETBE) (Wessendorf, 1995). Karinen y col. (2006) afirmaron que los éteres de glicerina obtenidos tienen un número de octano de 112-128 (RON) y 91-99 (MON). Por tanto, con

estos compuestos se puede mejorar la eficiencia de la combustión en motores de combustión interna y disminuir las emisiones de contaminantes.

Es importante indicar que estos productos no son 100 % biocomponentes, si el isobuteno es de origen fósil. En este caso, el porcentaje de origen "bio" es 62 % para los derivados mono-sustituídos (MTBGs), 45 % para los di-sustituídos (DTBGs) y 35 % para los tri-sustituídos (TTBG).

## 4.2. ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO

La reacción de esterificación consiste en la formación de un éster a partir de un ácido y un alcohol en presencia de un catalizador ácido (Figura 38). La industria química produce grandes cantidades de ésteres y dada su importancia, se han desarrollado numerosos procesos para obtenerlos. Las reacciones de esterificación se efectúan en presencia de un catalizador ácido, puesto que en ausencia de ácidos fuertes estas reacciones proceden de forma muy lenta. Si está presente una cantidad catalítica de ácido, el equilibrio se alcanza al cabo de unas horas calentando una mezcla del ácido carboxílico y del alcohol. Para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster se añade un exceso de alguno de los reactivos o se elimina el agua formada durante la reacción. El procedimiento más común para la obtención de ésteres es el calentamiento de una mezcla de alcohol y del ácido correspondiente con ácido sulfúrico, utilizando el reactivo más económico en exceso para aumentar el rendimiento. El ácido sulfúrico sirve en este caso tanto de catalizador homogéneo como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción. A veces es sustituido por ácido fosfórico concentrado (Smith y March, 2007).

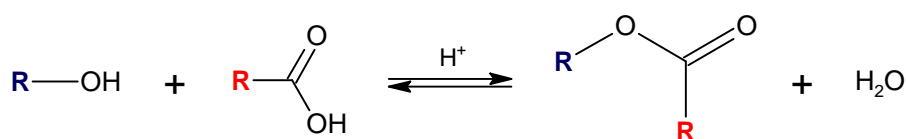


Figura 38. Reacción genérica de esterificación o acetilación.

### 4.2.1. Esquema de reacción

La reacción que se va a estudiar en la presente *Tesis Doctoral* es la esterificación de glicerina con ácido acético por ser una de las posibles alternativas a la transformación del subproducto obtenido en la producción del biodiésel. De esta reacción se va a obtener una distribución de productos compuesta por monoacetilgliceroles o monoacetín (MAGs), diacetilgliceroles o diacetín (DAGs) y triacetilglicerol o triacetín (TAG). Los MAGs y los DAGs pueden incluir varios isómeros dependiendo de la posición en la esterificación con la molécula de glicerina como se puede observar en la Figura 39.

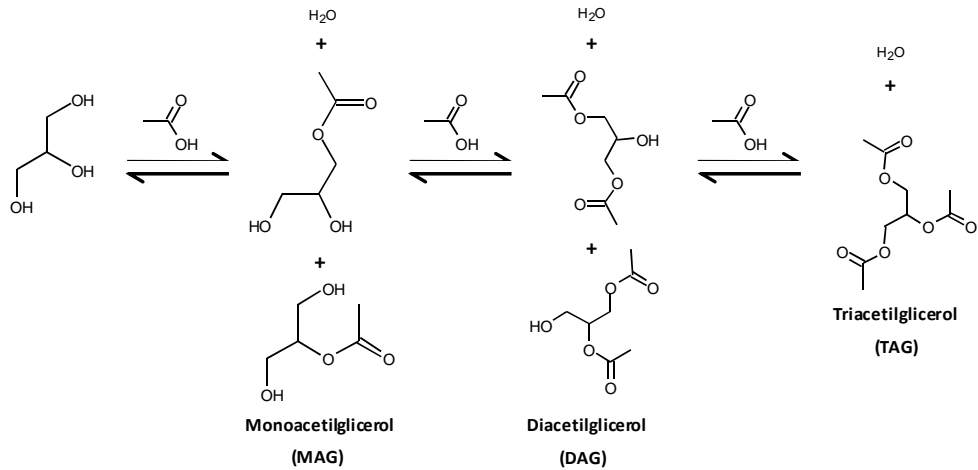
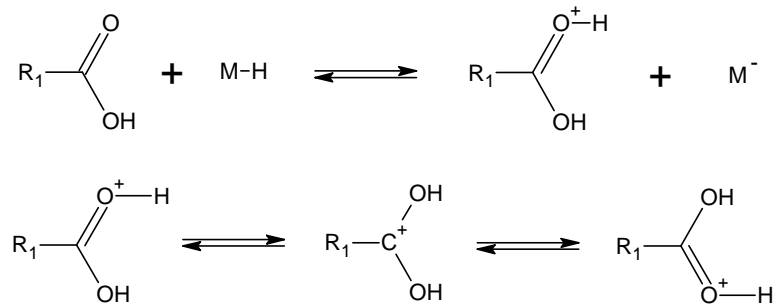


Figura 39. Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.

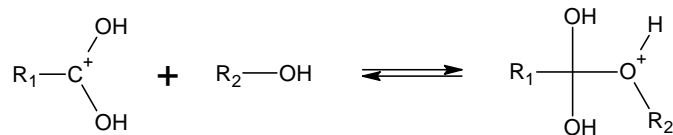
#### 4.2.2. Mecanismo de reacción: esterificación

La reacción de esterificación pasa por un ataque nucleofílico del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico. El protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua. El papel del catalizador es el de aumentar la actividad carbonílica (la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono) por protonación de uno de los oxígenos del ácido. El mecanismo de reacción, considerando un catalizador ácido heterogéneo genérico M-H, se puede dividir en cinco etapas (Smith y March, 2007):

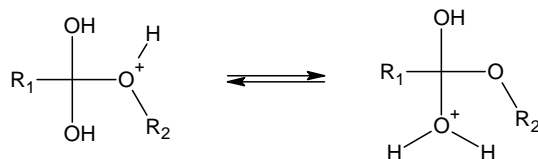
1.- El catalizador cede un protón al ácido, estando dicha carga positiva deslocalizada sobre toda la parte derecha de la molécula.



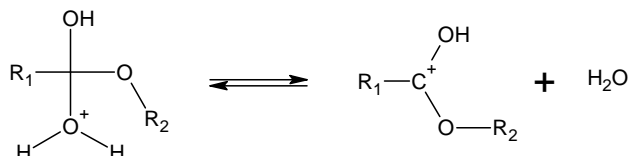
2.- La carga positiva del átomo de carbono es atacada por uno de los pares de electrones del oxígeno de la molécula de alcohol.



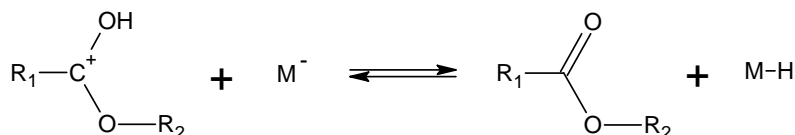
3.- El protón se transfiere del átomo de oxígeno inferior a uno de los otros oxígenos de la molécula.



4.- Se pierde una molécula de agua y obtenemos una estructura similar a la del primer paso en la que la carga positiva se encuentra deslocalizada.



5.- Por último, se forma el éster y se recupera el catalizador.



#### 4.2.3. Catalizadores empleados en la reacción de esterificación

Los catalizadores sólidos ácidos más usados para la producción de ésteres son las resinas orgánicas de intercambio iónico, como la Amberlyst-15 (Yadav y col., 2002), las zeolitas (Kirumakki y col., 2004) y los heteropoliácidos soportados en sílice (Sepúlveda y col., 2005). No obstante, estos materiales han mostrado una serie de limitaciones debido a la baja estabilidad térmica (resinas), problemas difusionales (zeolitas) o pérdida de centros ácidos activos debido a su alta solubilidad en medios polares (heteropoliácidos). Además, la presencia de agua puede afectar seriamente a la actividad catalítica debido a la naturaleza altamente higroscópica de estos materiales (Okuhara, 2002), siendo muy común la eliminación del medio de reacción del agua formada. Una alternativa prometedora es el Nafion soportado en sílice, serie de catalizadores SAC (Liu, 2006).

En bibliografía se encuentran disponibles numerosos estudios y patentes relacionados con la esterificación de glicerina con ácido acético. Gonçalves y col. (2008) llevaron a cabo un profundo estudio de diferentes catalizadores sólidos ácidos: Amberlyst-15, K-10 montmorillonita, ácido nióbbico y zeolitas como HZSM-5 y HUSY. Observaron que el catalizador más activo y selectivo era la resina de intercambio iónica Amberlyst-15 con una conversión del 97 % y unas selectividades de 54 % al diacetín, 31 % al monoacetín y 13 % al triacetín después de 30 minutos de reacción. La conclusión alcanzada tras este trabajo fue que la distribución de poros y las propiedades de hidrofobicidad son, respectivamente, las

principales razones de las limitaciones difusionales y de la desactivación de los centros ácidos por inhibición con agua. A la misma conclusión llegaron Luque y col. (2008) que hicieron una comparación de distintos catalizadores ácidos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zirconia sulfatada y el material carbonoso mesoporoso Starbon® 400- $\text{SO}_3\text{H}$  bajo irradiación de microondas. En este trabajo se optimizaron las condiciones para maximizar la producción de cada uno de los compuestos, alcanzándose para el caso del triacetín y el catalizador Starbon® 400- $\text{SO}_3\text{H}$  selectividades del 77 %.

Los heteropoliácidos (HPAs) son ácidos Brønsted fuertes, que catalizan una amplia variedad de reacciones. Las mayores desventajas de los HPAs como catalizadores son la baja estabilidad térmica, baja superficie específica ( $1 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), problemas de separación del medio de reacción y solubilidad. Con la finalidad de aumentar el área superficial e incluso aumentar el número de centros ácidos accesibles, se pueden soportar sobre otros materiales como zeolitas, carbón activo o sílice. Ferreira y col. (2009) estudiaron la actividad del ácido dodecamolibdofosfórico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) introducido en la zeolita USY y del ácido dodecatungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) dentro de una matriz silícea con diferentes cantidades de heteropoliácido (HPA) en la reacción de glicerina con ácido acético. Se observó cómo la actividad catalítica mejoraba a mayores contenidos de HPA hasta una determinada cantidad a partir de la cual la actividad catalítica disminuía debido a una disminución de la superficie específica y volumen de microporos que conlleva limitaciones difusionales. El ácido nióbico es conocido por su elevada acidez y se usa comúnmente para catalizar reacciones ácidas. Por ello, Balaraju y col. (2009) estudiaron las propiedades catalíticas de HPA soportados sobre ácido nióbico llegando a conversiones del 90 % en 30 minutos de reacción y selectividades a triacetín del 20 % en 4 horas. El ácido tungstofosfórico soportado sobre Cs-zirconia también ha mostrado conversiones elevadas (superiores al 90 %) en la reacción en estudio (Jagadeeswaraiyah y col., 2010). Sin embargo, el uso de heteropoliácidos en la reacción de acetilación de glicerina con ácido acético no produce cantidades elevadas de TAG.

También se ha estudiado la actividad de distintos catalizadores basados en zirconia como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (Reddy y col, 2010). Los mejores resultados fueron obtenidos con la combinación  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , alcanzándose conversiones cercanas al 100 % con un máximo de selectividad al triacetín de 80 % tras 60 horas de reacción. Se observó cómo los factores que más afectan a la producción del derivado trisustituido son el tiempo de reacción, la concentración de ácido acético y la naturaleza del catalizador.

En todos los estudios comentados hasta ahora, se obtiene una mezcla de mono-, di- y triacetín. De hecho, estos tres ésteres derivados de la glicerina presentan puntos de ebullición muy próximos lo que provoca que el proceso de separación sea difícil y muy costoso. Solo empleando una alta relación molar (ácido acético/glicerina 24/1) y una presión muy elevada (200 bar) con Amberlyst-15 como catalizador, se ha logrado un 100 % de selectividad al triacetín (Rezayat y Ghaziaskar, 2009). Liao y col. (2010) llevaron a cabo

unos cálculos teóricos llegando a la conclusión de que la reacción de acetilación con ácido acético es un proceso endotérmico que requiere una gran cantidad de energía para introducir el tercer grupo acetilado y producir triacetín. Sin embargo, la reacción de acetilación con anhídrido acético es exotérmica, por lo que se favorece la formación del derivado trisustituido. Silva y col. (2010) estudiaron la acetilación de glicerina con anhídrido acético usando diferentes catalizadores sólidos ácidos. El uso de zeolita beta o la Montmorillonita K-10 produce 100 % de triacetín a 60 °C y 20 minutos de reacción. La resina ácida Amberlyst-15 requiere tiempos de reacción más largos mientras que el fosfato de niobio solo da el 100 % de selectividad al triacetín a elevadas temperaturas.

#### 4.2.4. Los ésteres de glicerina como componentes en combustibles

De los tres compuestos obtenidos en la esterificación de glicerina con ácido acético, los productos de interés son tanto el diacetilglicerol como el triacetilglicerol, ya que se trata de derivados que podrán ser utilizados en la formulación de biodiésel al ser solubles en el mismo. Como se puede observar de los datos mostrados en la Tabla 6, el derivado triacetilado añadido al biodiésel va a provocar una mejora en las características del biocombustible, mejorando sus propiedades en frío y su viscosidad (Delgado, 2004). Casas y col. (2010) llevaron a cabo un estudio de los parámetros de calidad del biodiésel al añadir diferentes concentraciones de triacetín a biodiésel de distinta procedencia (palma, soja, girasol y colza). Las especificaciones europeas actuales limitarían la cantidad de triacetín añadida en un 10 % m/m (EN 14214) mientras que según las pautas descritas por la American Society for Testing Materials (ASTM) D6751 no habría ninguna restricción para añadir cantidades hasta un 20 % m/m. Se observó una disminución del punto de niebla y del punto de vertido debido al punto de congelación del triacetín. Sin embargo, la mayor viscosidad del triacetín impide un descenso del punto de obstrucción de filtro en frío. Por otro lado, la densidad y viscosidad de las mezclas aumentó con el contenido de triacetín, mientras que el punto de inflamación, el poder calorífico y el número de cetano disminuyeron (cabe la posibilidad de incorporar aditivos mejoradores del número de cetano para solucionar este inconveniente). Saka e Isayama (2009) alcanzaron conclusiones semejantes en la incorporación de triacetín al FAME en una relación 3/1, sin apenas observar efectos adversos en las propiedades estudiadas.

**Tabla 6.** Mejoras de las propiedades en frío en mezclas de biodiésel con triacetín (Delgado, 2004).

PARÁMETRO	BIODIÉSEL <sup>a</sup>	BIODIÉSEL + 1 % TRIACETÍN	BIODIÉSEL + 5 % TRIACETÍN	BIODIÉSEL + 10 % TRIACETÍN
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	0,859	0,862	0,869	0,881
P.c. <sup>b</sup> (°C)	-7	-16	-16	-17
Viscosidad a -10 °C (cSt)	-	-	931,2	453,9

<sup>a</sup> Ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos a partir de aceite de colza.

<sup>b</sup> Punto de congelación de la mezcla.

Otra alternativa es añadir el triacetín como componente a gasolinas, lo que mejora las propiedades antidetonantes (Tabla 7) (Wessendorf, 1995).

Tabla 7. Propiedades del triacetín como componente de combustibles (Wessendorf, 1995).

DENSIDAD (g·cm <sup>-3</sup> )	PTO. EBULLICIÓN (°C)	SOLUBILIDAD EN COMBUSTIBLES			
		Gasolina	Diésel	FAME	
1,10	259	+	+	+	
PRUEBA EN MOTORES					
MON <sup>a</sup>		RON <sup>b</sup>		CN <sup>c</sup>	
Gasolina	10 % Mix	Gasolina	10 % Mix	Diésel	10 % Mix
85,3	88,0	97,0	98,3	50,5	45,0

<sup>a</sup> Número de octano del motor. <sup>b</sup> Número de octano calculado. <sup>c</sup> Número de cetano.

Por otro lado, la mezcla de DAG y TAG puede estar impurificada por MAGs los cuales, al presentar dos grupos hidroxilos en su molécula, son los compuestos más polares de los tres productos, lo que les confiere una alta solubilidad en agua. Por ello, no es adecuada su adición al biodiésel y es importante evitar su formación en el proceso, ya que de lo contrario, habría que realizar un proceso de purificación para su eliminación. Además, el agua que haya presente en el medio de reacción arrastrará este compuesto por lo que no se podrá recuperar para su utilización como biodiésel y generará un residuo indeseable. Por tanto, para evitar este problema será necesario conseguir una elevada selectividad hacia la formación de DAG y TAG, para lo cual será necesario explorar las condiciones de reacción y el catalizador empleado.

Aunque no puedan ser empleados como componente en combustibles, los MAGs son moléculas anfifílicas usadas como surfactantes no iónicos y emulgentes. Habitualmente son aplicadas en la industria alimentaria (aditivos de comida, margarinas, salsas) y cosmética (en cremas y lociones para mejorar la consistencia de las mismas). Además, debido a sus excelentes propiedades lubricantes y plásticas, son usados en la formulación y procesamiento de aceites para la maquinaria de la industria textil. Cabe destacar la necesidad de purificar los MAGs mediante destilación, si va a ser destinado a uso alimentario, ya que presenta mejores propiedades emulgentes que una mezcla de diferentes acilgliceroles (Zheng y col., 2008).

#### 4.3. TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA

La transesterificación es un proceso de intercambio del grupo *alcoxi* de un éster por el de un alcohol en presencia de un catalizador ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl seco) o básico



(generalmente un alcóxido). Se trata de una reacción de equilibrio en la que se obtiene como coproducto otro alcohol diferente al inicial (Figura 40).

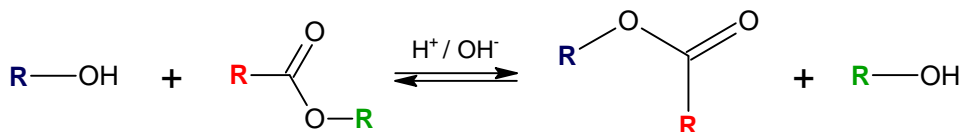


Figura 40. Reacción genérica de transesterificación o alcoholólisis.

Esta reacción también es conocida como *alcoholólisis*, ya que el éster sufre un ataque nucleófilo por parte del alcohol. Para desplazar el equilibrio de esta reacción hacia la formación de productos es necesario utilizar un gran exceso de uno de los reactivos, o bien eliminar uno de los productos de la mezcla reaccionante. De esta manera, puede llevarse la reacción hasta la conversión total.

Los ésteres son compuestos moderadamente polares. Las interacciones dipolo-dipolo contribuyen a las fuerzas de atracción intermoleculares que hacen que los ésteres tengan puntos de ebullición más altos que los hidrocarburos similares en forma y peso molecular. Dado que carecen de grupos hidroxilo, las moléculas de éster no pueden formar enlaces de hidrógeno unos con otros; consecuentemente, los ésteres tienen puntos de ebullición menores que los alcoholes de peso molecular comparable. Los ésteres pueden participar en enlaces de hidrógeno con otras sustancias que contengan grupos hidroxilo (agua, alcoholes, ácidos carboxílicos). Esto confiere a los ésteres de bajo peso molecular cierta solubilidad en agua (Smith y March, 2007).

#### 4.3.1. Esquema de reacción

Otra estrategia para la síntesis de ésteres de glicerina es el proceso de transesterificación de acetato de metilo con glicerina, obteniendo metanol como subproducto que podría ser reciclado para la producción de FAME. El acetato de metilo se puede obtener directamente de la esterificación de ácido acético y metanol en presencia de algún ácido fuerte como el ácido sulfúrico, pero también es un subproducto en la producción de polivinilalcohol (PVA) en cantidades relativamente elevadas (por cada kilogramo de PVA, se obtiene 1,68 kg de acetato de metilo). Algunos grupos de investigación estudian revalorizar este compuesto mediante transesterificación con n-butanol para obtener metanol, reactivo empleado en el propio proceso de producción del PVA, más acetato de n-butilo, importante disolvente para plásticos y resinas (Bozek-Winkler y col., 2006). Otros autores, en cambio, plantean la hidrólisis del acetato de metilo para dar ácido acético y metanol, los cuales podrían ser utilizados de nuevo en el proceso (Pöpken y col., 2000). La producción mundial de PVA en el año 2006 se situó alrededor de un millón de toneladas (Chinn y col., 2007), lo que implica la generación de aproximadamente 1,68 MTm de acetato de metilo como subproducto, mientras que la producción de glicerina estimada

en la UE para el año 2010 es cercana al millón de toneladas. De esta forma, el uso de acetato de metilo en la transformación de glicerina aparece como una alternativa interesante para la producción de acetatos de glicerina.

En la transesterificación de acetato de metilo con glicerina se va a obtener una distribución de productos compuesta por monoacetilgliceroles o monoacetín (MAGs), diacetilgliceroles o diacetín (DAGs) y triacetilgliceroles o triacetín (TAG). En cada una de las transformaciones sucesivas se obtiene metanol como subproducto. Los MAGs y los DAGs pueden incluir varios isómeros dependiendo de la posición en la eterificación con la molécula de glicerina como se puede observar en la Figura 41.

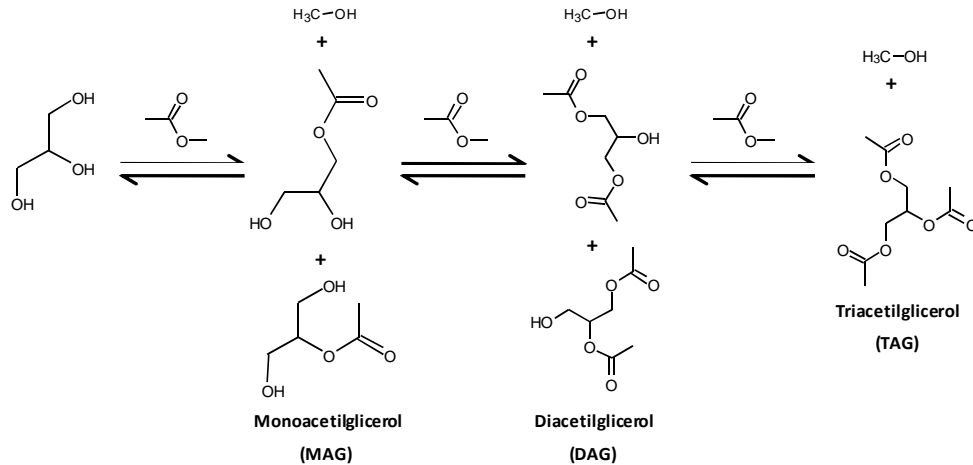


Figura 41. Reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina.

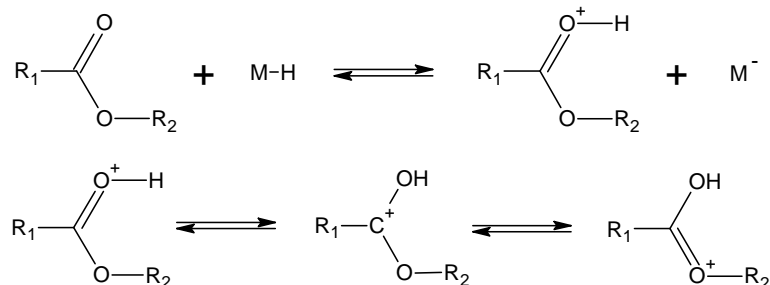
Cabe destacar la posibilidad de llevar a cabo la interesterificación de aceites vegetales con acetato de metilo para la producción simultánea de FAME y triacetín como viene descrito en la bibliografía (Usai y col., 2010; Campanelli y col., 2010). Sin embargo, esta reacción requiere condiciones de reacción más severas que el proceso de metanólisis convencional y el producto final de reacción, que debido a la estequiometría de la reacción tendrá un 20 % p. de triacetín disuelto en FAME, no cumpliría las especificaciones europeas actuales descritas para el biodiésel EN 14214 (Casas y col., 2010).

#### 4.3.2. Mecanismo de reacción: transesterificación

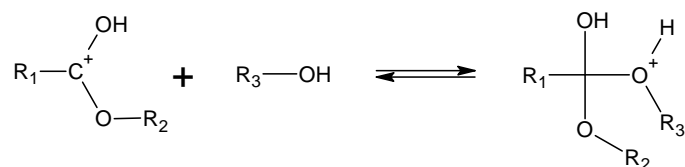
Los ésteres sufren la sustitución nucleófila característica de los derivados de ácidos carboxílicos. El ataque ocurre en el carbono carbonílico deficiente en electrones, y da como resultado el reemplazo del grupo  $\text{OR}'$  por  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}''$  o  $-\text{NH}_2$ . En las reacciones catalizadas por ácido, el protón se une al oxígeno carbonílico, por lo que el carbono correspondiente es aún más susceptible al ataque nucleofílico. El mecanismo de reacción, considerando un

catalizador ácido heterogéneo genérico M-H, se puede dividir en cinco etapas (Smith y March, 2007; Schuchardt y col., 1998):

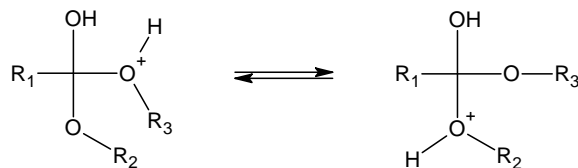
1.- Protonación del grupo carbonilo mediante la cesión de un protón procedente del catalizador. La carga positiva estará deslocalizada sobre toda la parte derecha de la molécula.



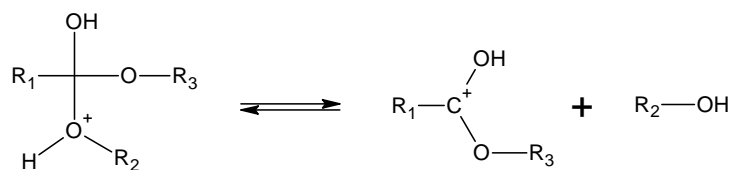
2.- Ataque nucleófilo del alcohol sobre el intermedio carbocatión para dar lugar a un intermedio tetraédrico.



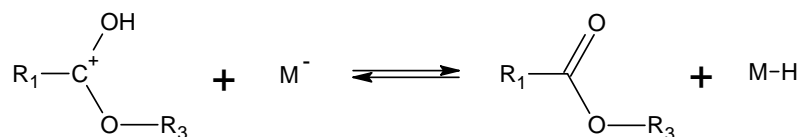
3.- El protón se transfiere al oxígeno del grupo metoxi de la molécula.



4.- Se pierde una molécula de alcohol (metanol en este caso) para dar lugar a una estructura similar a la del primer paso en la que la carga positiva estaba deslocalizada.



5.- Por último, se forma el éster y se recupera el catalizador.



#### *4.3.3. Catalizadores empleados en la reacción de transesterificación*

Tradicionalmente, los procesos de transesterificación industrialmente se han llevado a cabo mediante catálisis básica, empleando compuestos como NaOH, KOH o CH<sub>3</sub>ONa. Debido al gran número de inconvenientes que supone el uso de catalizadores homogéneos, en la actualidad se ha comprobado que materiales sólidos básicos como óxidos metálicos, hidrocalcitas, sepiolita y materiales mesoporosos son catalizadores adecuados en reacciones de transesterificación de glicerina (Corma y col., 1998; Bancquart y col., 2001).

En catálisis ácida, el proceso de transesterificación es catalizado por ácidos de Brønsted, preferiblemente por ácidos sulfónicos o sulfúrico. Estos catalizadores dan altas selectividades hacia ésteres alquílicos, pero las reacciones son lentas y se requieren temperaturas sobre 100 °C y más de 3 horas para completar la conversión. Además, hay que emplear altas relaciones molares entre los reactivos para favorecer la formación de los productos (Schuchardt y col., 1998).

La reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina apenas ha sido estudiada por otros autores. Delgado (2004) describe la síntesis de triacetín mediante la reacción de glicerina y acetato de metilo en presencia de hidróxido potásico como catalizador.

En el caso de la producción simultánea de FAME y triacetín (interesterificación de aceites vegetales con acetato de metilo), se han llevado a cabo estudios utilizando catálisis básica (Delgado, 2010), catálisis enzimática (Xu y col., 2005; Usai y col., 2010) y condiciones supercríticas (Saka y Isayama, 2009; Campanelli y col., 2010; Tan y col., 2010). Hasta el momento, no se ha documentado ninguna investigación siguiendo la ruta de la catálisis ácida.

#### *4.3.4. Los ésteres de glicerina como componentes en combustibles*

Los productos obtenidos en esta reacción son los mismos que en la esterificación de glicerina con ácido acético. Por tanto, los productos de interés son tanto el diacetín como el triacetín. Estos compuestos añadidos al biodiésel producen una mejora de las propiedades en frío y de la viscosidad del biocombustible final (Delgado, 2004). Además, el triacetín también podría adicionarse a las gasolinas por sus características antidetonantes, propiedad muy importante en este tipo de motores (Wessendorf, 1995).

### **4.4. ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA**

Los acetales son compuestos que se caracterizan por poseer cuatro enlaces C-O, lo que podría llevar, en primera instancia, a considerarlos como si fuesen una clase particular de éteres. Sin embargo, los acetales también se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono unido simultáneamente a dos átomos de oxígeno. Este átomo de carbono se denomina carbono acetálico y es la guía adecuada para efectuar una desconexión correcta

de los acetales. Los acetales se obtienen por reacción del correspondiente compuesto carbonílico con un alcohol en presencia de un catalizador ácido (Figura 42).

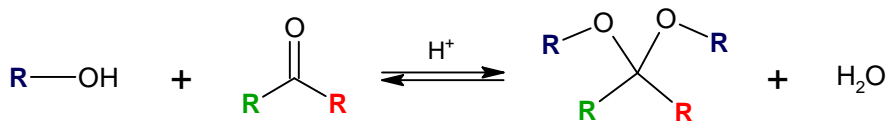


Figura 42. Reacción genérica de formación de acetales o acetalización.

La reacción de acetalización es una reacción de equilibrio. Los productos de la reacción son el acetal y agua. Para desplazar el equilibrio hacia la derecha y conseguir un rendimiento elevado de acetal se puede emplear un gran exceso de alguno de los reactivos (el compuesto carbonílico o el alcohol) o bien eliminar uno de los productos de la reacción (por ejemplo el agua) a medida que se va generando.

#### 4.4.1. Esquema de reacción

Los acetales y cetales se pueden formar por reacción de glicerina con aldehídos o cetonas obteniéndose ciclos de 5 o 6 miembros. La reacción llevada a cabo en la presente *Tesis Doctoral* consiste en la formación de un cetal (englobado bajo la denominación genérica de acetal) a partir de acetona y glicerina en presencia de un catalizador ácido (Figura 43).

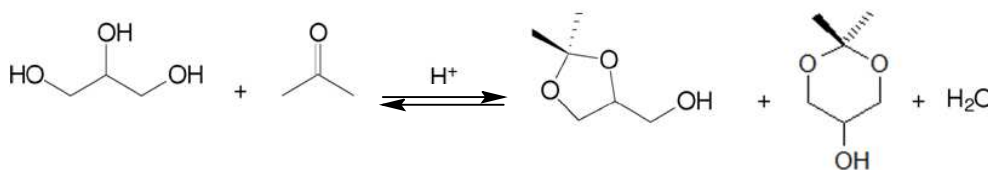


Figura 43. Reacción de acetalización de glicerina y acetona.

En la reacción de acetalización de la glicerina con acetona se obtiene tanto agua como el producto denominado solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol) siendo éste el producto de interés. El solketal se emplea como disolvente y también se utiliza en suspensiones dentro de la industria farmacéutica. El interés de este compuesto en el presente trabajo de investigación radica en el hecho de que puede ser incorporado al biodiésel con el fin de mejorar sus propiedades como combustible (Bruchmann y col., 1999; Hillion y col., 2007; García y col., 2008).

La constante de equilibrio de la reacción planteada no es favorable. De esta manera, es necesario añadir un exceso de alguno de los reactivos para desplazarlo hacia la formación de los productos. Bruchmann y col. (1999) usaron un exceso de aldehído o cetona que continuamente era retirado por destilación para favorecer la irreversibilidad de la reacción e incrementar de esta forma la conversión de glicerina. Se mantenía constante el nivel de líquido en el reactor mediante alimentación continua de cetona o aldehído seco.

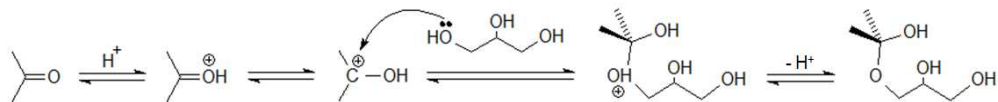
Otra forma de aumentar la formación de productos es eliminando el agua formada en la reacción como se indica en diversas investigaciones (Jay y col., 2001; Delfort y col., 2003 y 2004; Deutsch y col., 2007). La eliminación *in-situ* del agua generada también se ha llevado a cabo mediante el uso de desecantes como sulfato sódico, pentóxido de fósforo o tamices moleculares. Estos procesos no son adecuados a escala industrial ya que el desecante constituye un residuo que hay que tratar o regenerar (Bruchmann y col., 1999).

También se ha descrito en bibliografía cómo el uso de disolventes como benceno, tolueno, éter de petróleo o cloroformo, aumenta la conversión de glicerina (Deutsch y col., 2007). Sin embargo, este método no es muy eficiente en esta reacción, además de que el uso de disolventes genera problemas medioambientales.

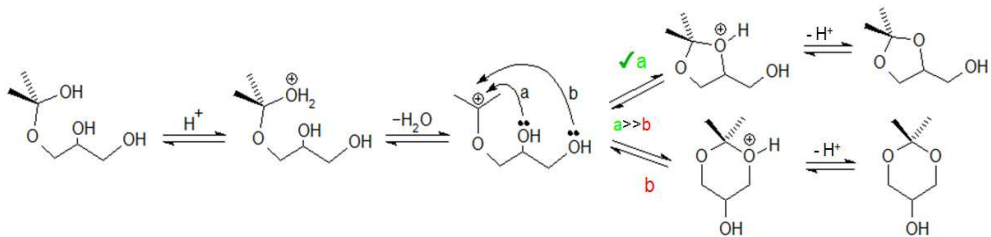
#### 4.4.2. Mecanismo de reacción: acetalización

En lo referente al mecanismo a través del cual sucede la reacción entre la glicerina y la acetona para formar solketal, se pueden distinguir dos etapas bien diferenciadas (Silva y col., 2009):

**1.- Formación del hemiacetal mediante una adición nucleofílica del alcohol al grupo carbonilo.** El catalizador ácido protona al grupo carbonilo y el alcohol, que es un nucleófilo débil, ataca al grupo carbonilo que se encuentra activado por el efecto de la protonación. La pérdida de un protón del intermedio cargado positivamente origina un hemiacetal y la recuperación del catalizador.



**2.- Transformación del hemiacetal en el acetal final.** Por lo general, los hemiacetales son compuestos termodinámicamente inestables y, en presencia de un exceso del alcohol, continúan reaccionando hasta convertirse en acetales. Este proceso se inicia con la protonación del hemiacetal por el catalizador ácido, lo que genera un intermedio que fácilmente se deshidrata formando un carbocatión terciario estabilizado por resonancia. El ataque nucleofílico del alcohol al carbocatión seguido de la desprotonación conduce a la formación de los cetales con estructuras de anillo pentagonal o hexagonal y se restituye el protón de nuevo al catalizador.



Cabe destacar que en esta reacción en concreto la forma pentagonal de solketal es la mayoritaria representando más del 90 % del total formado, lo que difiere notablemente de lo sucedido en otras reacciones de síntesis de acetales que implican compuestos carbonílicos diferentes de la acetona. A modo de ejemplo, cuando la reacción tiene lugar con formaldehído, el compuesto dotado del anillo de seis miembros es el mayoritario (70 %) (Silva y col., 2009).

#### 4.4.3. *Catalizadores empleados en la reacción de acetalización*

Es necesario llevar a cabo la reacción de acetalización con catálisis ácida. Los catalizadores ácidos más usados para la reacción de glicerina con aldehídos o cetonas son catalizadores homogéneos (principalmente ácido p-toluensulfónico) (Delgado, 2004; Bruchmann y col., 1999; García y col., 2008), resinas orgánicas de intercambio iónico (Gerard y col., 2005; Delfort y col., 2003; Deutsch y col., 2007; Wessendorf, 1995) y zeolitas ácidas (Deutsch y col., 2007; Silva y col., 2009).

Con la finalidad de desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, se han empleado procesos continuos de eliminación del agua formada en la acetalización de glicerina con butiraldehído, benzaldehído, formaldehído y acetona, con catalizadores heterogéneos como las resinas comerciales macroporosas englobadas en la familia de las Amberlyst (Jay y col., 2001; Delfort y col., 2003 y 2004; Deutsch y col., 2007). Umbarkar y col. (2009) sintetizaron catalizadores ácidos mesoporosos  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  probándolos posteriormente en la reacción de glicerina con benzaldehído.

Más recientemente, Silva y col. (2009) llevaron a cabo una comparativa de distintos catalizadores, Amberlyst-15, zeolita Beta (Si/Al=16), montmorillonita K-10 y ácido p-toluensulfónico, como catalizadores en la acetalización de glicerina con acetona y con formaldehído. Para el caso de la acetona, la Amberlyst-15 fue el catalizador con el que se obtuvo los mejores resultados logrando una conversión de glicerina del 95 % en solo 15 minutos de reacción. Sin embargo, para el caso del formaldehído, los mejores resultados se obtuvieron con la zeolita Beta (95 % de conversión en 60 minutos de reacción) debido a que su carácter hidrofóbico previene la difusión del agua formada por el interior de los poros conservando la fortaleza de los centros ácidos y evitando la reacción inversa. Ferreira y col. (2010) estudiaron el uso de heteropoliácidos soportados en sílice en la reacción de glicerina con acetona mostrando elevados valores de selectividad hacia el solketal (aproximadamente el 98 % con conversiones cercanas al 100 %).

#### 4.4.4. *Los acetales de glicerina como componentes en combustibles*

Existen diversas investigaciones que sostienen la posible incorporación de los acetales de glicerina como componentes en combustibles. Delfort y col., (2003) afirman que la concentración de acetales o cetales de glicerina en el biodiésel podría oscilar entre 0,1 y 20 % en peso y la reducción de emisión de partículas, al incorporar un 5 % v. de acetales a un combustible diésel, estaría comprendida entre un 16,7 y un 23 %. Cabe destacar que la

concentración de estas especies deberá ser mayor cuanto más saturados sean los ácidos grasos de los que proceda el biodiésel en cuestión. De este modo, si éste proviene de grasas de origen animal se requerirán concentraciones superiores que cuando derive de aceites vegetales.

Merece la pena reseñar que los acetales o cetales de glicerina, como el solketal, no sólo pueden incorporarse a los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos, sino que también son susceptibles de emplearse con diésel de origen petrolífero. Esto permite mejorar el comportamiento en frío y la viscosidad de las mezclas de gasóleos y biocombustibles (Delgado, 2004), que al menos a medio plazo será la principal forma de incorporación del biodiésel en el mercado. Su adición también conduce a una disminución de emisión de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos (Delfort y col., 2003).

Los acetales y cetales de glicerina también se pueden usar como aditivos aceleradores de la ignición o antidetonantes en motores de combustión. Se puede añadir hasta un 10 % en volumen al combustible usado (Gerard y col., 2005) y su principal ventaja es la reducción de la emisión de partículas (Delfort y col., 2004). Más recientemente, Mota y col. (2010) llevaron a cabo un estudio con mezclas de solketal con gasolina en distintas proporciones. La adición de solketal provocó una disminución en la formación de gomas y un aumento del número de octano hasta 2,5 puntos sin modificar de forma significativa la curva de destilación de la gasolina.

#### 4.5. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ETANOL

Como se ha comentado anteriormente, los éteres son compuestos de fórmula R-O-R', poco reactivos, polares y con bajo punto de ebullición. En este caso, la síntesis de estos elementos se va a llevar a cabo por medio de la deshidratación molecular de dos alcoholes bajo condiciones ácidas obteniendo como resultado un éter y agua (Figura 44). Debido a su bajo coste, éste es el procedimiento más común usado en la industria para la producción de éteres.

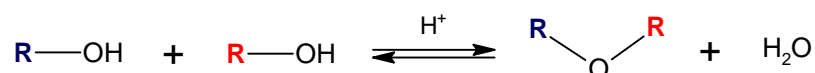


Figura 44. Deshidratación molecular de dos alcoholes.

##### 4.5.1. Esquema de reacción

Otra de las alternativas estudiadas en la presente *Tesis Doctoral* consiste en eterificar la glicerina con alcoholes para obtener compuestos oxigenados. La reacción consiste en la condensación de ambos alcoholes mediante catálisis ácida, con la consiguiente eliminación de moléculas de agua. En particular, la obtención de alquiléteres de glicerina a partir de la eterificación con etanol resulta una alternativa de gran interés, ya que el uso de etanol



como segundo alcohol hace que esta reacción de deshidratación sea medioambientalmente favorable. El etanol es un compuesto renovable que puede ser obtenido como producto de la fermentación de la biomasa, asegurándonos su abastecimiento y bajo coste.

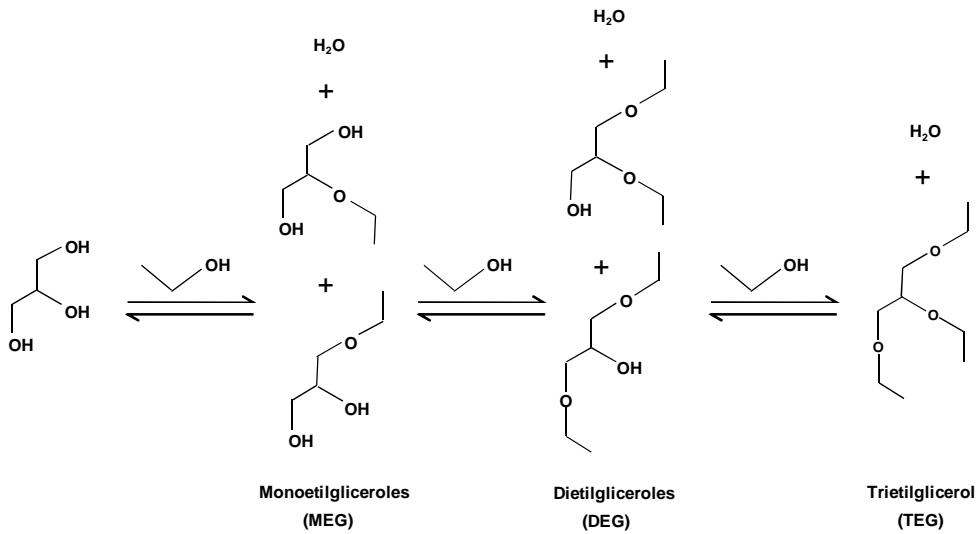


Figura 45. Reacción de esterificación de glicerina con etanol.

La molécula de glicerina tiene tres grupos hidroxilo que pueden condensar dando lugar a tres tipos de sustitución, mono-, di- y tri-sustituidos y como resultado se obtienen cinco tipos de estructuras diferentes. En la Figura 45 se representa la reacción global de esterificación de glicerina con etanol. Como se puede observar, de esta reacción se va a obtener una distribución de productos formada por: monoetilglicerol (MEGs), dietilglicerol (DEGs) y trietilglicerol (TEG). Estos compuestos se diferencian en el grado de sustitución de los grupos hidroxilo de la molécula primaria de glicerina. Los MEGs y los DEGs pueden incluir varios isómeros dependiendo de la posición en la esterificación con la molécula de glicerina.

A la vez que se produce la esterificación de la glicerina, el etanol reacciona consigo mismo dando lugar a la formación de dietiléter (DEE) (Figura 46). Sería conveniente minimizar la extensión de dicha reacción secundaria, ya que además de suponer una pérdida de materia prima (etanol), es necesario llevar a cabo una purificación de los productos de reacción.

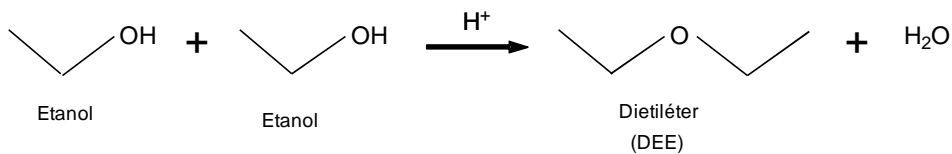
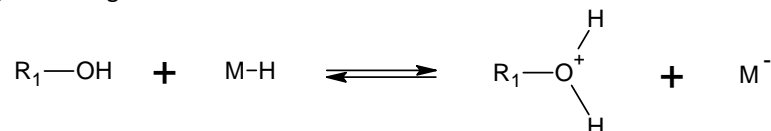


Figura 46. Formación de dietiléter por condensación de etanol.

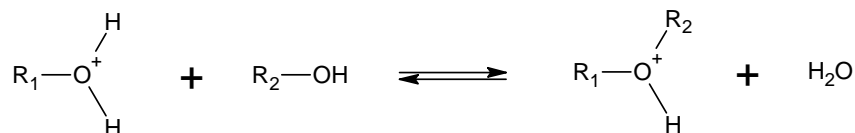
#### 4.5.2. Mecanismo de reacción: eterificación de alcoholes

La reacción de eterificación de alcoholes es una reacción de condensación catalizada por un ácido de Brønsted. Transcurre mediante un equilibrio químico, siendo dicho equilibrio más favorable para alcoholes primarios. Para incrementar la conversión de equilibrio se suele trabajar con sistemas que eliminan el H<sub>2</sub>O del medio de reacción. El mecanismo de reacción, considerando un catalizador ácido heterogéneo genérico M-H, transcurre mediante la formación de iones oxonio, y se puede dividir en tres etapas (Smith y March, 2007):

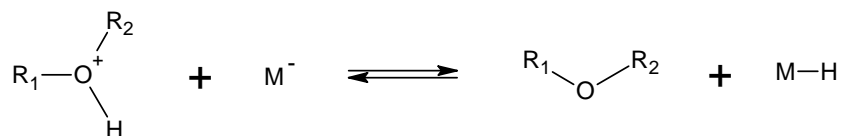
1.- Protonación del alcohol: el catalizador ácido (M-H) cede un protón a uno de los alcoholes, dando lugar a un *ion oxonio*.



2.- El intermedio generado resulta atacado por el oxígeno de otra molécula de alcohol. El mecanismo de esta etapa es de *sustitución nucleófila*, pero depende de la naturaleza del alcohol: si se trata de un alcohol terciario el mecanismo es *S<sub>N</sub>1* (sustitución nucleófila unimolecular, con formación del carbocatión terciario antes del proceso de sustitución), mientras que si es un alcohol primario el mecanismo es *S<sub>N</sub>2* (sustitución nucleófila bimolecular, en una única etapa).



3.- Por último, se forma el éter y se recupera el catalizador.



#### 4.5.3. Catalizadores empleados en la reacción de eterificación con alcoholes

La eterificación de glicerina con alcoholes es una reacción poco estudiada en bibliografía. Mota y col. (2009) estudiaron la eterificación de glicerina con alcohol bencílico sobre diferentes catalizadores ácidos. Los mejores resultados fueron obtenidos con el uso de la resina ácida Amberlyst-35 y la zeolita H-Beta, que se mostró bastante selectiva a la formación del mono-éter. Además de los éteres de glicerina, también se observó la formación de di-benzil-éter, procedente de la autoeterificación del ácido bencílico debido al exceso del mismo utilizado. Gu y col. (2008) estudiaron la eterificación de glicerina con 1-fenil-1-propanol sobre diversos catalizadores sólidos ácidos. Los mejores resultados se

obtuvieron con sílice funcionalizada con grupos sulfónicos obteniéndose mayoritariamente los derivados mono sustituidos. También se estudió el rendimiento al mono-éter de otros alcoholes empleando el mismo catalizador: isoborneol (83 %) y 1,3-difenil-2-propanol (96 %). Con alcoholes primarios, el rendimiento obtenido es considerablemente menor: con octanol se obtuvo un 61 % de rendimiento de mono-éter después de 39 horas de reacción a 80 °C.

Luque y col. (2008) llevaron a cabo un estudio completo del catalizador Starbon® sulfonado (material mesoporoso carbonoso) utilizando irradiación con microondas, mostrando resultados semejantes a los obtenidos con materiales síliceos mesoestructurados sulfonados y mejor actividad que la zeolita Beta y el ácido p-toluensulfónico en la reacción de eterificación de glicerina con distintos alcoholes.

Pariente y col. (2009) llevaron a cabo un estudio de diferentes tipos de catalizadores sólidos ácidos incluyendo resinas sulfónicas, zeolitas y sílices funcionalizadas. La actividad de los catalizadores es función de la acidez y de la polaridad de su superficie. En relación con la densidad y la fortaleza de los centros ácidos, los materiales con carácter hidrofóbico no son activos, ya que no se produce la adsorción de glicerina. Por el contrario, una fuerte adsorción de glicerina en las superficies polares de las zeolitas con alto contenido en aluminio también conduce a bajas actividades. Los mejores resultados fueron los obtenidos con materiales de polaridad intermedia como las resinas sulfónicas, Amberlyst, (52 % de conversión de glicerina y 90 % de selectividad a los compuestos MAGs) y las sílices sulfónicas (68 % de conversión y selectividades del 75 % y 25 % a MAGs y DAGs).

#### 4.5.4. *Los éteres glicerina como componentes en combustibles*

Los derivados di- y tri-sustituidos, DEGs y TEG, son los llamados éteres superiores aptos como componentes del diésel o biodiésel, ya que al eliminar los grupos polares hidroxilos, estos compuestos son solubles en medios apolares como los hidrocarburos (Behr y col. 2008).

Por otro lado, los derivados mono-sustituidos, MEGs, son compuestos intermedios muy interesantes en la producción de distintos compuestos químicos. Concretamente, son precursores de los dioxolanos (Green y Wuts, 1999), compuestos aptos para ser incorporados al diésel y que se obtienen fácilmente por reacción con un sustrato que contenga un grupo carbonilo bajo condiciones de reacción suaves (Pariente y col, 2008). Se ha demostrado que estos compuestos oxigenados mezclados con combustible diésel pueden disminuir la emisión de partículas y la generación de NO<sub>x</sub> (Pariente y col. 2008). Por tanto, todos los compuestos generados de la reacción de condensación de glicerina y etanol son aplicables para producir mejoras en combustibles.

## 5. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales porosos despiertan elevado interés tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos o soportes de especies activas. Se clasifican según su tamaño de poro en:

- Microporosos, aquellos de diámetro de poro inferior a 20 Å.
- Mesoporosos, aquellos de diámetro de poro entre 20 y 500 Å.
- Macroporosos, aquellos de diámetro de poro superior a 500 Å.

Los materiales microporosos abarcan materiales muy variados, desde la sílice amorfa y los geles de sílice, hasta materiales cristalinos como las **zeolitas**. Precisamente estas últimas son los materiales porosos con mayor aplicación industrial en los últimos años.

Los materiales mesoestructurados han despertado el interés de la comunidad científica desde principio de los 90. Se busca sintetizar materiales con mayor tamaño de poro, manteniendo al mismo tiempo la estructura cristalina de las zeolitas.

De entre todas las estructuras con ordenamiento mesoscópico, la de mayor interés para el presente trabajo de investigación es la denominada **SBA-15** (Figura 47). Se sintetizó por primera vez en 1998 usando un copolímero tribloque (óxido de etileno y óxido de propileno) como agente director de la estructura, dando como resultado estructuras de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal y con tamaños de poros uniformes (Zhao y col., 1998). El copolímero tribloque más adecuado es el *Pluronic 123*, ya que favorece la formación de una estructura hexagonal. Los materiales SBA-15 se sintetizan en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas altamente ordenadas. Tras la síntesis de estos sólidos mesoporosos es preciso eliminar el surfactante, que permanece ocluido dentro de los canales, usando diferentes métodos como la calcinación a elevada temperatura en aire (inviabile cuando los materiales incorporen funcionalidades orgánicas), la extracción con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas o con disolventes orgánicos (Davis y col., 1993; Zhao y col., 1998; Kawi y col., 1998).

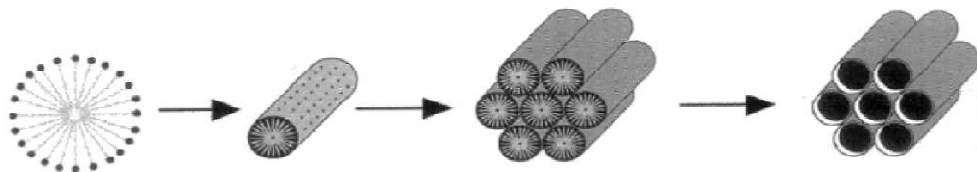


Figura 47. Secuencia de síntesis de un material SBA-15.

En comparación con otros tipos de materiales mesoporosos, el material SBA-15 presenta una mayor estabilidad térmica debido a su considerable espesor de pared. Además, no sólo consta de la red ordenada de canales mesoporosos hexagonales sino que

también dispone de microporos que conectan dichos canales entre sí de forma aleatoria (Figura 48).

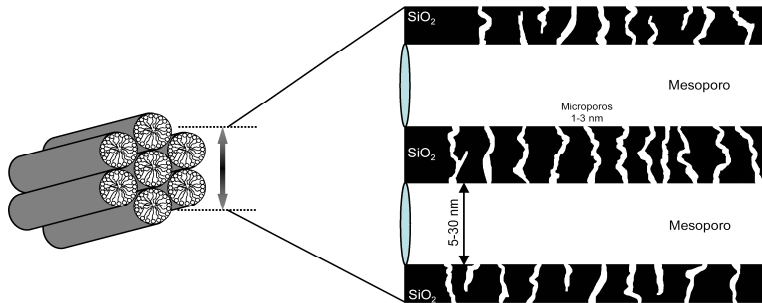


Figura 48. Microporos y mesoporos que conforman el material SBA-15.

### 5.1. MODIFICACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Un aspecto importante en los materiales mesoporosos ordenados es la posibilidad de incorporar heteroátomos y/o funcionalidades orgánicas, ya sea en la superficie de los canales, formando parte integral de las paredes o atrapados dentro de la estructura porosa. De esta forma, la matriz silíceo proporciona la estabilidad térmica, mecánica o estructural, mientras que los heteroátomos y las funciones orgánicas constituyen o son precursores de las especies activas en la aplicación del material.

La funcionalización orgánica permite modificar las propiedades fisicoquímicas de los materiales silíceos mesoestructurados, pudiendo así controlar las propiedades superficiales, incorporar centros activos de diferente naturaleza y conseguir materiales con propiedades específicas. La incorporación de grupos orgánicos permite introducir un amplio número de funcionalidades orgánicas en las superficies internas de los poros de los materiales. Existen diversos procedimientos para llevar a cabo la funcionalización, entre los que destacan:

- **Anclaje o “grafting”** de los grupos funcionales. En una etapa previa se prepara el soporte sobre el que se va a anclar el compuesto orgánico. Utilizando los grupos hidroxilo superficiales se obtiene un enlace a través de un átomo de oxígeno (Si-O-Si-R) (Figura 49) (Moller y col., 1998; Clark y col., 1998; Brunel y col., 1999).

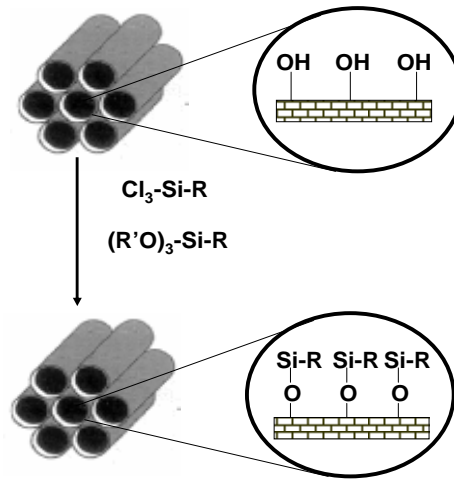


Figura 49. Incorporación de la funcionalidad orgánica mediante anclaje o "grafting".

- **Co-condensación o condensación** conjunta de los precursores de silicio y de los compuestos organosilanos en presencia de distintos agentes surfactantes. La funcionalidad se produce a la vez que la síntesis del material y la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de toda la superficie del material (Figura 50) (Huo y col., 1996; Burkett y col., 1996; Macquarrie; D., 1996).

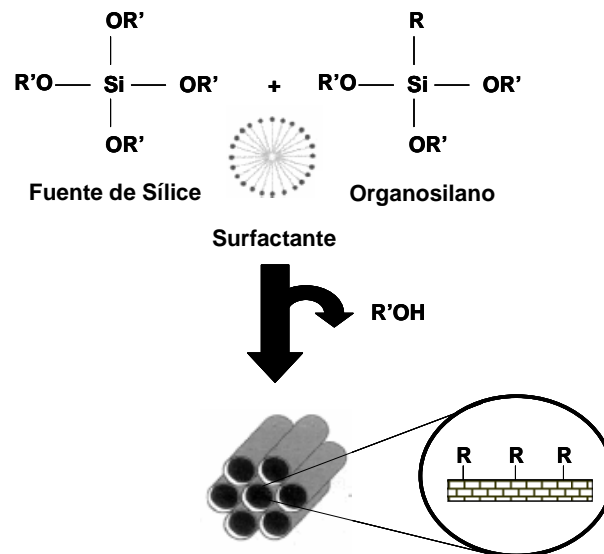


Figura 50. Incorporación de la funcionalidad orgánica mediante síntesis directa.

## 5.2. INCORPORACIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

En los procesos que requieran catálisis ácida para su consecución, el anclaje de centros ácidos en un soporte mesoporoso de elevada superficie específica resulta de gran interés. Una alternativa prometedora en esta línea es la constituida por los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos, ya que combinan una fortaleza ácida relativamente elevada junto con una gran superficie específica y una alta accesibilidad a sus centros ácidos. Estos materiales disponen de poros uniformes y de tamaño elevado que permiten una rápida difusión de los reactivos y productos en el interior de su estructura (Dubé y col., 2008; Melero y col., 2006).

En la realización de la presente *Tesis Doctoral*, se sintetizaron materiales de tipo SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónicos y arilsulfónicos, en ambos casos con una condensación conjunta de la fuente de silicio y del precursor del grupo sulfónico. En la Figura 51 se esquematizan dichos materiales, dotados de canales mesoporosos de estructura hexagonal y con los grupos ácidos anclados en sus paredes.

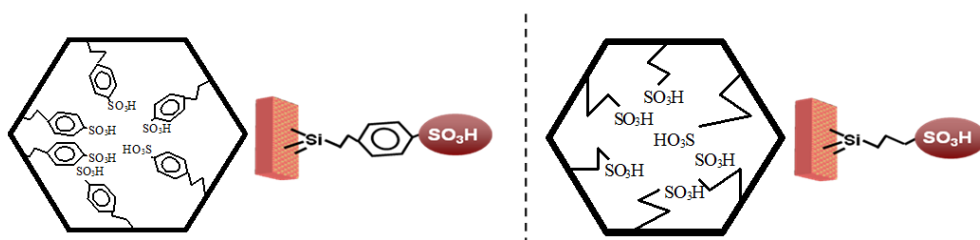


Figura 51. Estructura de la sílice SBA-15 arilsulfónica (izquierda) y propilsulfónica (derecha).

En los procesos de catálisis ácida, tan importante como el número de centros ácidos es la **fortaleza** de éstos, que influirá de manera decisiva en su actividad. La escala de fortaleza ácida de los grupos sulfónicos habituales es la indicada en el Figura 52.

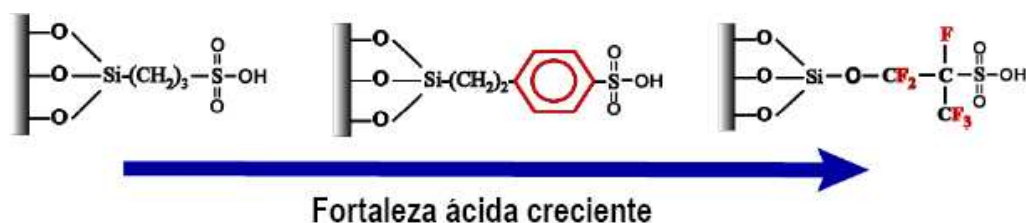


Figura 52. Escala de fortaleza ácida de grupos sulfónicos.

El incremento de la fuerza ácida de unos grupos respecto de otros se debe al efecto atractor ejercido sobre los electrones, de forma que cuanto mayor sea la estabilidad de la

forma aniónica  $-\text{SO}_3^-$ , se liberará con mayor facilidad el correspondiente  $\text{H}^+$  responsable del efecto catalítico. De este modo, el anillo aromático existente en los grupos arilsulfónicos eleva la estabilidad de la forma desprotonada, efecto que se acentúa con los fluorosulfónicos por la elevada presencia de átomos de flúor (los más electronegativos del sistema periódico).

### 5.3. MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

La estructura de la sílice SBA-15 posee grupos hidroxilos en su superficie que le confieren cierto carácter hidrofílico. Por ello, con el fin de obtener una estructura hidrofobizada, es posible modificarla anclando sobre dichos grupos compuestos como el trimetilmetoxi silano que le confieran una afinidad menor por compuestos polares.

Otra posibilidad para conseguir una mayor hidrofobicidad consiste en modificar las paredes silíceas de los mesoporos mediante la síntesis de sílices mesoestructuradas con **paredes híbridas** ("Periodic Mesoporous Organosilica", PMO), de manera que la funcionalidad hidrófoba sea inherente a la estructura de las paredes (Dubé y col., 2008), no perjudicando las características superficiales del material (Figura 53).

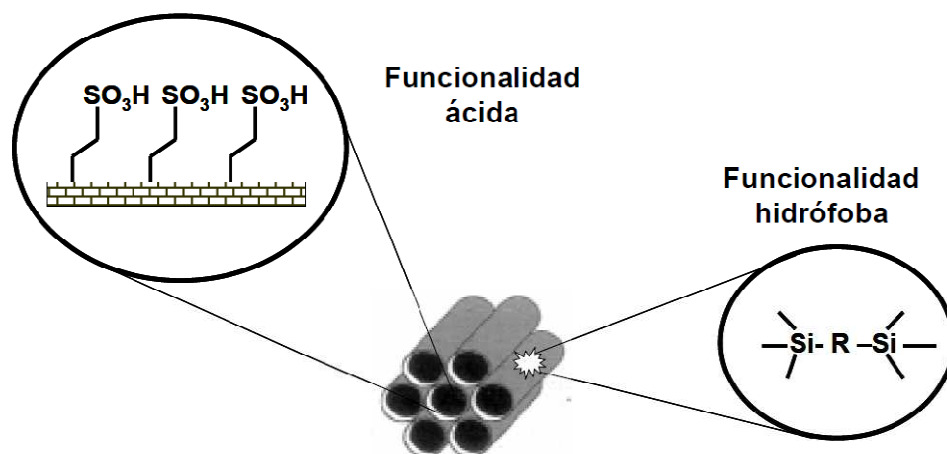


Figura 53. Estructura de un PMO funcionalizado con grupos sulfónicos.

### 5.4. CATALIZADORES ÁCIDOS COMERCIALES

A continuación, se describen los materiales comúnmente empleados en la catálisis ácida:

- **Catalizadores homogéneos** como el ácido sulfúrico o el ácido p-toluensulfónico. Estos compuestos tienen una capacidad ácida muy alta, al igual que la accesibilidad a todos sus centros ácidos que puede considerarse del 100 %, ya que carecen de problemas



difusionales debido a su carácter homogéneo. Sin embargo, la utilización de estos compuestos presenta riesgos potenciales, tales como el peligro en su manejo, la alta corrosividad, la elevada producción de residuos tóxicos y la dificultad de separarlos del medio que obliga a incorporar complejos sistemas de purificación e impide normalmente su reutilización. Para evitar todo ello y cumplir con las estrictas regulaciones medioambientales actuales, se debe evitar el uso de los catalizadores ácidos homogéneos convencionales.

- **Zeolitas.** Son sólidos cristalinos microporosos constituidos principalmente por aluminosilicatos y formados por una serie de canales y cavidades. El enorme interés de estos materiales radica en sus amplias aplicaciones catalíticas dentro de sectores industriales como el refino del petróleo, la industria petroquímica y la síntesis de productos químicos de interés en química fina. Su comportamiento catalítico se debe a la presencia de centros activos de elevada acidez. Sin embargo, estos materiales presentan una importante limitación. El tamaño de sus cavidades y canales a menudo es excesivamente pequeño para transformar moléculas de gran tamaño como las involucradas en numerosos procesos de química fina, cosmética, farmacéutica, etc. Por ello, estas moléculas no pueden acceder al interior del sistema microporoso.
- **Resinas de intercambio iónico.** Se trata de resinas catiónicas fuertemente ácidas. Estos materiales consisten típicamente en cadenas de poliestireno unidas mediante divinilbenceno (DVB), la cantidad del cual determina el grado de entrelazado y regula la rigidez de la estructura química. Los grupos ácidos son introducidos por sulfonación, por ejemplo con ácido sulfúrico. Si todos los anillos de benceno están monosulfonados, se consigue una acidez del orden de  $5 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}$ . Los centros ácidos sulfónicos se sitúan en los macroporos de fácil acceso y también en las microesferas del gel (Jerábek, 1979). Estas resinas catiónicas fuertemente ácidas, son térmicamente estables hasta  $110 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por encima de estas temperaturas, se observa una pérdida de actividad catalítica, debido a la hidrólisis de los grupos activos sulfónicos. El agua presenta un efecto inhibitor porque se adsorbe fuertemente sobre el catalizador. Además, la presencia de ciertos cationes también son perjudiciales porque neutralizan los grupos ácidos (se produce intercambio iónico). Normalmente, los principales inconvenientes de las resinas sulfónicas son las bajas áreas superficiales y la falta de estabilidad térmica (Viinikainen y col., 2007).
- **Resinas sulfónicas soportadas.** Una alternativa interesante consiste en soportar las resinas de intercambio iónico sobre la superficie de una estructura silícea mesoporosa, a fin de incrementar su superficie específica y de mejorar su estabilidad térmica. Este es el caso del material SAC-13, resina funcionalizada con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice no ordenada.

La incorporación de grupos sulfónicos sobre materiales silíceos mesoestructurados ha generado catalizadores ácidos efectivos con mejores propiedades catalíticas en

comparación con la catálisis homogénea convencional y la catálisis ácida heterogénea (Melero y col., 2006). Además, este tipo de materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos ya han sido empleados en la conversión de moléculas biorenovables (Mbaraka y col., 2003, Mbaraka y col., 2005, Dhepe y col., 2005 y Bootsma y col., 2007) mostrando un mejor comportamiento catalítico que las resinas sulfónicas comerciales. Estos materiales con gran superficie específica, mesoporos interconectados y una alta accesibilidad a los fuertes centros ácidos de Brønsted, pueden ser excelentes candidatos para las reacciones de transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles, objeto de la presente *Tesis Doctoral*.

# *OBJETIVOS*

---



El objetivo principal de la presente *Tesis Doctoral* es la obtención de compuestos oxigenados que puedan ser utilizados en la formulación de combustibles de automoción mediante la transformación catalítica de la glicerina. Con dicha finalidad se han seleccionado cinco sistemas de reacción: eterificación de glicerina con isobuteno, esterificación de glicerina con ácido acético, transesterificación de acetato de metilo con glicerina, acetalización de glicerina con acetona y eterificación de glicerina con etanol.

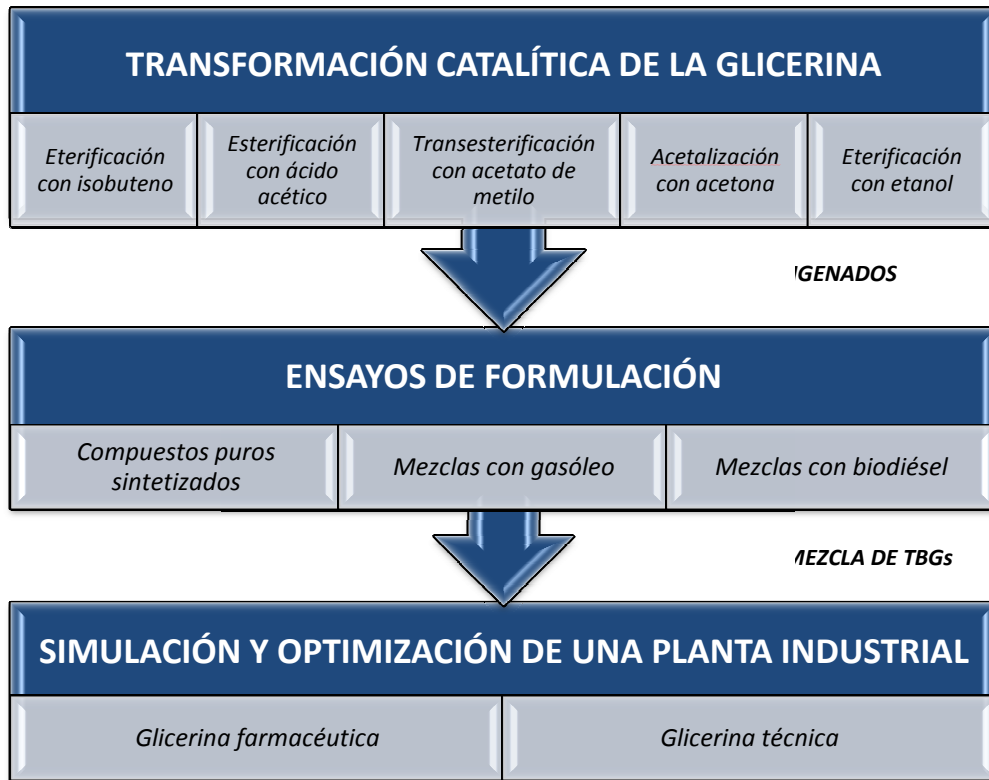
En el primer capítulo de la presente investigación se va a proceder al estudio sistemático de las condiciones de reacción de cada uno de los **sistemas de reacción** seleccionados. Se pretende hallar las condiciones de operación óptimas que permitan alcanzar altas conversiones de glicerina y elevadas selectividades hacia los productos de interés en cada caso. Del mismo modo, se van a emplear catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos sintetizados y catalizadores sulfónicos comerciales utilizados en procesos industriales de catálisis ácida con fines comparativos. También se pretende estudiar los fenómenos de desactivación y regeneración de los catalizadores mesoestructurados sintetizados en las condiciones y sistemas de reacción seleccionados así como la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel.

En segundo lugar, se pretende llevar a cabo **ensayos de formulación** de los derivados de la glicerina sintetizados en el capítulo anterior en mezclas con gasóleo y biodiésel. La evaluación de estos compuestos puros y como componentes del gasóleo convencional y biodiésel resulta necesaria para conocer el comportamiento de este tipo de compuestos

oxigenados cuando son incorporados al combustible y comprobar hasta qué punto se ven modificadas las propiedades de dichos combustibles.

Finalmente, se va a llevar a cabo la **simulación** de una planta industrial para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno, mediante el uso del programa informático *Aspen Plus*. El libro de procesos a desarrollar deberá incluir la descripción de la planta de producción, las condiciones de operación a escala industrial, el diseño de los separadores y reactores, la descripción del catalizador empleado así como diversos estudios de optimización del proceso.

En el siguiente esquema se presenta de forma resumida las líneas generales que pretende abarcar la presente *Tesis Doctoral*.



*PROCEDIMIENTO*  
*EXPERIMENTAL*

---





## 1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

Los distintos productos químicos empleados en el desarrollo de la presente investigación se describen a continuación clasificados según la aplicación para la que han sido utilizados.

### 1.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

- **1,2-Bis(trietoxisilil)etano** (BTSE)  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si}](\text{CH}_2)_2[\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3]$ . Pureza  $\geq 96$  % (SIGMA-ALDRICH).
- **2-(4-Clorosulfonilfenil)-etiltrimetoxisilano** (CSPTMS)  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si}-(\text{CH}_2)_2-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_2\text{Cl}]$ . Pureza 50 % (GELEST).
- **3-Mercaptopropil-trimetoxisilano** (MPTMS)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ . Pureza  $\geq 95$  % (SIGMA-ALDRICH).
- **Ácido clorhídrico** (HCl). Disolución acuosa 35 % (SCHARLAU).
- **Agua desionizada**.
- **Agua oxigenada** ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Pureza 30 % (MERK).
- **Etanol** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Pureza  $\geq 96$  % (SCHARLAU).
- **Poli (etilenglicol) – block – poli (propilenglicol) – block – poli (etilenglicol)**, también denominado Pluronic 123.  $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ .  $M_n = 5800$  aprox. (SIGMA-ALDRICH).

- **Tetraetilortosilicato** (TEOS). Pureza  $\geq 98$  % (SIGMA-ALDRICH).
- **Trimetilmetoxisilano** ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>). Pureza  $\geq 99,9$  % (SIGMA-ALDRICH).

### 1.2. CATALIZADORES COMERCIALES

- **Amberlyst™ - 15** (ROMH & HAAS, comercializado por SIGMA-ALDRICH).
- **Amberlyst™ - 36** (ROMH & HAAS, comercializado por SIGMA-ALDRICH).
- **Amberlyst™ - 70** (ROMH & HAAS, comercializado por SIGMA-ALDRICH).
- **Nafion® SAC-13** (DUPONT, comercializado por SIGMA-ALDRICH).
- **Sílice amorfa funcionalizada con grupos arilsulfónicos** (SiO<sub>2</sub>-Aril). Si-(ácido etilfenilsulfónico) (SILICYCLE).
- **Sílice amorfa funcionalizada con grupos propilsulfónicos** (SiO<sub>2</sub>-Propil). Si-(ácido propilsulfónico) (SILICYCLE).
- **CT-275** (PUROLITE).
- **Zeolita β** (Zeolyst International).

### 1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

- **Hidróxido sódico** (NaOH). Concentración 0,01M (SCHARLAU).
- **Cloruro de sodio** (NaCl). (SCHARLAU).

### 1.4. ENSAYOS CATALÍTICOS

- **Acetato de metilo** (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Pureza  $\geq 99,8$  % (FLUKA).
- **Acetona** (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O). Pureza 99,93 % (SCHARLAU).
- **Ácido acético** (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Pureza  $\geq 99,7$  % (SIGMA-ALDRICH).
- **Anhídrido acético** (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>). Pureza  $\geq 99,5$  % (SCHARLAU).
- **Etanol** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O). Pureza  $\geq 99,9$  % (SCHARLAU).
- **Glicerina cruda** (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>). Pureza 85,8%. Agua 8,04%. Sales 5,2 % (ACCIONA).
- **Glicerina farmacéutica** (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>). Pureza 99,9 % (ACCIONA).
- **Glicerina técnica** (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>). Pureza 91,6 %. Agua 6,2 % (ACCIONA).
- **Isobuteno**. Envasado en botellas de aluminio con una carga de 5,2 kilos y con una pureza superior al 99 % (AIR LIQUID).
- **Nitrógeno**. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).

## 1.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

### 1.5.1. Calibración del cromatógrafo de gases

- **1,4-Butanodiol** ( $C_4H_{10}O_2$ ). Pureza > 99 % (RIEDEL - de HAËN).
- **2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano** (solketal,  $C_6H_{12}O_3$ ). Pureza  $\geq$  98 % (SIGMA-ALDRICH).
- **3-Etoxi-1,2-propanodiol** (monoetilglicerol,  $C_5H_{14}O_3$ ). Pureza 98 % (SIGMA-ALDRICH).
- **2,4,4-trimetil-1-penteno** (diisobuteno,  $C_8H_{16}$ ). Pureza 96 % (SIGMA-ALDRICH).
- **Diacetato de glicerina o diacetín** ( $C_7H_{12}O_5$ ). Pureza  $\approx$  50 % (SIGMA-ALDRICH).
- **Etanol** ( $C_2H_5O$ ). Pureza  $\geq$  99,9 % (SCHARLAU).
- **Monoacetato de glicerina o monoacetín** ( $C_5H_{10}O_4$ ). Pureza  $\approx$  40 % (ACROS ORGANICS).
- **Terc-butanol** ( $C_4H_{10}O$ ). Pureza 99 % (SIGMA-ALDRICH).
- **Triacetato de glicerina o triacetín** ( $C_9H_{14}O_6$ ). Pureza  $\geq$  99,0 % (FLUKA).

### 1.5.2. Gases de cromatografía

- **Aire sintético**. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Helio**. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Hidrógeno**. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Nitrógeno**. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).

## 1.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMBUSTIBLES

- **1-Propanol** ( $C_3H_8O$ ). Pureza  $\geq$  99 % (SCHARLAU).
- **2-Propanol** ( $C_3H_8O$ ). Pureza  $\geq$  99,5 % (SCHARLAU).
- **Ácido acético glacial** ( $C_2H_4O_2$ ). Pureza  $\geq$  99,5 % (SCHARLAU).
- **Ácido benzoico** ( $C_7H_6O_2$ ). (SCHARLAU).
- **Biodiésel** (éster metílico). (ECOPROMA).
- **Ciclohexano** ( $C_6H_{12}$ ). Pureza  $\geq$  99,5 % (SCHARLAU).
- **Etanol** ( $C_2H_5O$ ). Pureza 95 % (SCHARLAU).

- Éter dietílico (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O). (SCHARLAU).
- Gasóleo. (REPSOL).
- Heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>). Pureza ≥ 99 % (ALDRICH).
- Hidrogenofteralato de potasio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>). (ACROS ORGANICS).
- Hidróxido de potasio (KOH). Pureza 90 % (SCHARLAU).
- HYDRANAL®-Composite 5. (SIGMA-ALDRICH).
- HYDRANAL®-Solver (Crude) oil. (SIGMA-ALDRICH).
- HYDRANAL®-Water Standard 10.0. (SIGMA-ALDRICH).
- Isooctano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>). Pureza 99,75 % (SCHARLAU).
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH). Pureza 99,9 % (SCHARLAU).
- Tiosulfato de sodio pentahidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O). (SCHARLAU).

## 2. PREPARACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS

En el presente trabajo de investigación se han preparado diferentes materiales mesoestructurados silíceos tipo SBA-15, todos ellos sintetizados siguiendo la metodología de *síntesis directa* para la incorporación de grupos sulfónicos.

### 2.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS PROPILSULFÓNICOS (10 %). Pr-SBA-15 (10)

El material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos ha sido sintetizado mediante síntesis directa, según el procedimiento descrito por Margolese y col. (2000), con oxidación simultánea de los grupos propiltiol a grupos propilsulfónicos. Se ha sintetizado un material con un porcentaje molar del 10 %, el cual se refiere a átomos de Si unidos mediante enlace Si-C a grupos propilsulfónicos con respecto al número total de átomos de silicio presentes en el medio de síntesis.

La composición molar del medio de síntesis para 4 gramos de surfactante *Pluronic 123* fue: 0,0369 TEOS: 0,0041 MPTMS: 0,0369 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,24 HCl: ≈6,67 H<sub>2</sub>O. Para llevar a cabo su síntesis, en un vaso de precipitados se añaden 4 g de surfactante (Pluronic 123) que se disuelven en 125 g de HCl 1,9 M a temperatura ambiente y con agitación. Una vez finalizada la disolución se aumenta la temperatura hasta 40 °C y se añade de una sola vez y con fuerte agitación la fuente de sílice (TEOS). La disolución resultante se deja en agitación durante un tiempo aproximado de prehidrólisis de 45 minutos. Posteriormente, se adiciona de una vez y con elevada agitación el precursor de los grupos sulfónicos (MPTMS) junto con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % peso). Se mantiene la disolución a temperatura constante y con fuerte agitación durante 20 horas. Finalmente, la disolución obtenida se envejece a

100 °C durante 24 horas. El producto resultante se filtra y se deja secar a temperatura ambiente durante toda la noche. El surfactante se elimina de los poros del material por extracción a reflujo con etanol durante 24 horas (100 ml de etanol por gramo de material sintetizado). En la resaca33321 54 se resume gráficamente el procedimiento descrito así como el detalle a nivel microscópico.

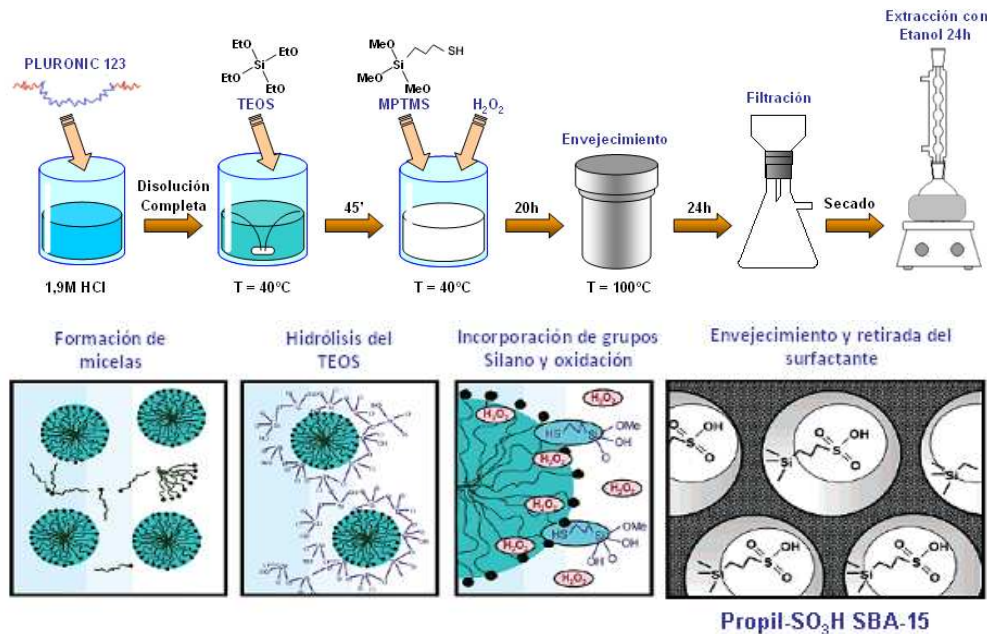


Figura 54. Síntesis de la sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos propilsulfónicos (Melero y col. 2006).

## 2.2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS

Los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos arilsulfónicos también fueron sintetizados siguiendo una estrategia de síntesis directa empleando como precursor del grupo sulfónico el organosilano 2-(4-Clorosulfonilfenil)-etiltrimetoxisilano (CSPTMS). El procedimiento estándar seguido es el descrito por Melero y col. (2002). Al igual que en el caso anterior, el porcentaje molar de grupos sulfónicos se refiere a átomos de Si unidos mediante enlace Si-C a grupos arilsulfónicos con respecto al número total de átomos de silicio presentes en el medio de síntesis.

A continuación se van a describir los distintos materiales funcionalizados con grupos arilsulfónicos que se han sintetizado durante la presente investigación. Por un lado, se ha modificado la cantidad de grupos sulfónicos incorporados y, por otro, se han modificado las propiedades superficiales del material.

2.2.1. Sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10%). Ar-SBA-15 (10)

El procedimiento de síntesis es similar al descrito previamente (Figura 55). Para este catalizador, la composición molar del medio de síntesis para 4 gramos de surfactante *Pluronic 123* fue: 0,0369 TEOS: 0,0041 CSPTMS: 0,24 HCl:  $\approx 6,67$  H<sub>2</sub>O. En un vaso de precipitados se disuelven 4 gramos de *Pluronic 123* mediante agitación en 125 ml de HCl 1,9 M a temperatura ambiente. Se calienta la disolución hasta una temperatura de 40 °C antes de añadir la fuente de sílice (TEOS). El tiempo de prehidrólisis del TEOS es de 45 minutos. Una vez finalizada la prehidrólisis de la fuente de sílice, se añade el precursor de los grupos sulfónicos, en este caso 2-(4-clorosulfonilfenil)-etiltrimetoxisilano (CSPTMS). La disolución resultante se mantiene en agitación a una temperatura de 40 °C durante 20 horas. Posteriormente se procede a su envejecimiento sometiendo a la disolución a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. Finalmente el producto se filtra y se extrae con etanol a reflujo durante 24 horas (100 ml de etanol por gramo de material sintetizado).

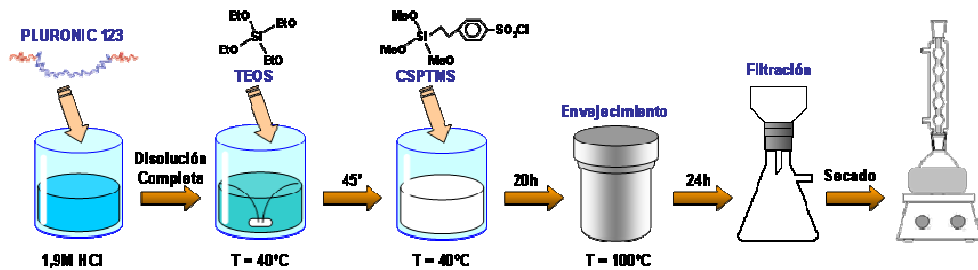
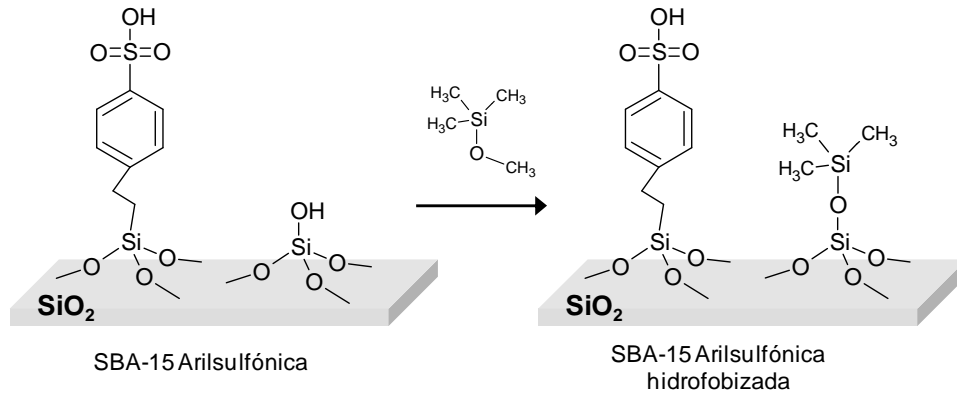


Figura 55. Síntesis de la sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos.

2.2.2. Sílice mesoestructurada hidrofobizada y funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10%). Ar-SBA-15 (10)<sub>H</sub>

Con el objetivo de obtener un material de mayor hidrofobicidad, se preparó un material adicional a partir de la sílice Ar-SBA-15 (10%) sintetizada. Para ello, se hicieron reaccionar los grupos hidroxilos superficiales (Si-OH) añadiendo 1 gramo de trimetilmetoxisilano por gramo de catalizador arilsulfónico, proceso que se desarrolló en tolueno a reflujo durante un tiempo de 12 horas (Figura 56). Este catalizador será referido como Ar-SBA-15 hidrofobizado.



**Figura 56.** Proceso de silanización de la sílice mesoporosa Ar-SBA-15.

### 2.2.3. Sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos (30%). Ar-SBA-15 (30)

En este caso, se incrementó el número de centros ácidos en el material. Para ello se siguió el mismo procedimiento de síntesis del caso anterior, variando únicamente las cantidades añadidas del precursor de sílice (TEOS) y del precursor de los grupos arilsulfónicos (CSPTMS). La composición molar del medio de síntesis para 4 gramos de surfactante *Pluronic 123* fue: 0,0286 TEOS; 0,0123 CSPTMS; 0,24 HCl;  $\approx 6,67$  H<sub>2</sub>O.

## 2.3. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS (PMO) FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS

Los materiales mesoestructurados híbridos funcionalizados con grupos sulfónicos fueron sintetizados empleando una estrategia de síntesis directa. El procedimiento estándar seguido es similar al descrito para obtener mesoestructuras funcionalizadas del tipo SBA-15 con grupos alquilsulfónicos que conlleva una única etapa mediante el ya citado método de síntesis directa (Melero y col., 2002), incorporando la adición de bisalcoxisilanos funcionales. Se prepararon dos tipos de materiales híbridos con un grado de hibridación del 50 % de las especies de silicio del soporte. Nuevamente, como surfactante director de la estructura se empleó el copolímero de tres bloques poli(óxido de polietileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (*Pluronic 123*). El material final obtenido es el correspondiente PMO funcionalizado con grupos sulfónicos.

A continuación se van a describir los distintos materiales híbridos sintetizados en función del tipo de grupo sulfónico incorporado que actuará como centro activo del catalizador.

*2.3.1. Sílice mesoestructurada con paredes híbridas funcionalizada con grupos propilsulfónicos (10 %). Pr-PMO (10)*

Este material fue sintetizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos, con la salvedad de la adición del bis-trialcoxiorganosilano (BTSE). La composición molar del medio de síntesis para 4 gramos de surfactante *Pluronic 123* fue: 0,0185 TEOS: 0,0090 BTSE: 0,0041 MPTMS: 0,0369 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,24 HCl: ≈6,67 H<sub>2</sub>O. Una vez completada la disolución del *Pluronic 123* en HCl 1,9 M y ajustada la temperatura a 40 °C, se añaden de una sola vez y con fuerte agitación las fuentes de silicio (TEOS y BTSE, previamente mezclados). Tras un tiempo de prehidrólisis de los precursores de silicio de 45 minutos, se añade el MPTMS junto con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % peso). Se mantiene la disolución a temperatura constante y con agitación fuerte durante 20 horas. Se envejece la disolución durante 24 horas. Posteriormente, el producto resultante se filtra y se extrae como ya ha sido indicado.

*2.3.2. Sílice mesoestructurada con paredes híbridas funcionalizada con grupos arilsulfónicos (10 %). Ar-PMO (10)*

Este material fue sintetizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con grupos arilsulfónicos, con la salvedad de la adición del bis-trialcoxiorganosilano (BTSE). En este caso, la composición molar del medio de síntesis para 4 gramos de surfactante *Pluronic 123* fue: 0,0185 TEOS: 0,0090 BTSE: 0,0041 CSPTMS: 0,24 HCl: ≈6,67 H<sub>2</sub>O. Una vez completada la disolución del *Pluronic 123* en medio ácido y ajustada la temperatura a 40 °C, se añaden de una sola vez y con fuerte agitación las fuentes de sílice (TEOS y BTSE previamente mezclados). Tras un tiempo de prehidrólisis de los precursores de silicio de 45 minutos, se añade el CSPTMS. Se mantiene la disolución a temperatura constante y con agitación fuerte durante 20 horas. Se envejece la disolución durante 24 horas. Posteriormente, el producto resultante se filtra y se extrae, como ya se ha comentado.

### **3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Una vez sintetizados los catalizadores, es necesario llevar a cabo su caracterización para determinar las propiedades morfológicas, físicas y químicas. De esta forma, podemos predecir sus propiedades catalíticas tal como su actividad, su estabilidad térmica, su resistencia a la desactivación y su capacidad de regeneración.

En la Tabla 8 se describen brevemente las técnicas y equipos empleados así como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas.



Tabla 8. Resumen de las técnicas de caracterización.

TÉCNICA	DESCRIPCIÓN	EQUIPO	CONDICIONES ENSAYO
<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)</b>	Basado en la Ley de Bragg, permite conocer el ordenamiento mesoscópico del catalizador.	PHILIPS X-PERT MPD	Radiación $\alpha$ de Cu: ( $\lambda = 1,54056$ ) Intensidad: 40 mA Potencial: 450 kV Tamaño de paso: 0,03° Tiempo acumulación: 5 s
<b>ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub></b>	Permite conocer la superficie específica del material, así como el volumen, diámetro y distribución del tamaño de poro, a partir de la isoterma de fisiorción de N <sub>2</sub> a 77 K.	MICROMERITICS TRISTAR-3000	Desgasificación: 90 °C (5 °C/min), 30 min 120 °C (5 °C/min), 720 min Adsorción: Gas adsorbido N <sub>2</sub> Temperatura 77 K
<b>ENSAYO TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)</b>	Proporciona una medida cuantitativa del cambio de peso asociado a transiciones térmicas. Esta técnica permite estimar la incorporación de especies orgánicas durante la síntesis y su estabilidad térmica.	SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA	T <sub>inicial</sub> : 50 °C T <sub>final</sub> : 700 °C V <sub>calificación</sub> : 5 °C/min Q <sub>aire</sub> alimentado: 100 ml/min
<b>CAPACIDAD ÁCIDA</b>	Permite determinar la concentración de grupos ácidos presentes en el material. Para ello se intercambia los protones del catalizador por iones Na <sup>+</sup> de una disolución NaCl y se valora con NaOH. Se construye la curva de valoración que permite conocer el punto de equivalencia.	pH-METRO	Temperatura ambiente NaCl: 2 M NaOH: 0,01 M
<b>ANÁLISIS ELEMENTAL (CHNOS)</b>	Proporciona una medida cuantitativa de la cantidad de azufre presente en el material sintetizado.	ELEMENTAR (Vario EL III)	Gas portador: He Caudal He: 250 ml/min

#### 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS

La Tabla 9 resume las propiedades texturales y las capacidades ácidas de los materiales síliceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos sintetizados en la presente investigación. Adicionalmente, en el *Anexo I* se muestran gráficamente los resultados obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados.

**Tabla 9.** Propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas para las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos.

Catalizador	PROPIEDADES TEXTURALES				
	$d_{100}^a$ (Å)	$D_{poro}^b$ (Å)	Área BET ( $m^2/g$ )	$V_{poro}^c$ ( $cm^3/g$ )	$E_{pared}^d$ (Å)
Pr-SBA-15 (10)	104	81	721	1,44	39
Ar-SBA-15 (10)	108	92	712	1,03	32
Ar-SBA-15 (10) <sub>H</sub>	114	83	533	0,75	48
Ar-SBA-15 (30)	111	73	492	0,53	55
Pr-PMO (10)	99	70	742	1,41	44
Ar-PMO (10)	104	68	733	1,16	52

Catalizador	CAPACIDAD Y FORTALEZA ÁCIDA		
	Valoración ( $mmol H^+/g$ ) <sup>e</sup>	Densidad centros ácidos ( $\mu mol H^+/m^2$ )	T límite <sup>f</sup> (°C)
Pr-SBA-15 (10)	0,94	1,30	≈ 350
Ar-SBA-15 (10)	1,06	1,49	≈ 350
Ar-SBA-15 (10) <sub>H</sub>	1,04	1,95	≈ 350
Ar-SBA-15 (30)	1,90	3,86	≈ 350
Pr-PMO (10)	0,96	1,29	≈ 350
Ar-PMO (10)	1,13	1,54	≈ 350

<sup>a</sup> Espaciado  $d$  (100), medido mediante DRX.

<sup>b</sup> Diámetro de poro ( $D_p$ ), aplicando el modelo BJH.

<sup>c</sup> Volumen de poro ( $V_p$ ), medido a  $P/P_0 = 0,975$ .

<sup>d</sup> Espesor de pared ( $E_{pared}$ ) =  $a_0 - D_p$  (donde  $a_0 = d(100) / \sqrt{3}$ ), suponiendo geometría hexagonal plana.

<sup>e</sup> Capacidad ácida obtenida directamente mediante valoración ácido-base usando NaCl 2 N y NaOH 0,01 M.

<sup>f</sup> Temperatura límite determinada mediante el análisis termogravimétrico (TG).

Los resultados de DRX y de las isothermas de adsorción de  $N_2$  evidencian el ordenamiento mesoscópico y las grandes superficies específicas junto con una distribución de poros estrecha centrada entre 70 – 80 Å (tamaño suficiente para evitar los impedimentos estéricos debidos al tamaño de poro cuando se trabaja con sustratos de gran tamaño como los derivados de la glicerina). Los valores obtenidos son los característicos de

los materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos (Melero y col., 2006). Todos los materiales sintetizados presentan una capacidad ácida en torno a 1 mmol H<sup>+</sup>/g excepto el catalizador Ar-SBA-15 (30) en el que se han incorporado un mayor número de grupos sulfónicos (1,9 mmol H<sup>+</sup>/g). Por otro lado, se observa cómo el proceso de silanización no modifica la mesoestructura del material Ar-SBA-15<sub>H</sub>, aunque la incorporación del trimetilsilano en los poros del catalizador produce un aumento del espesor de las paredes acompañado por una ligera disminución del volumen de poro y de la superficie específica. De la misma manera, los materiales mesoestructurados híbridos funcionalizados con grupos sulfónicos, Pr-PMO (10) y Ar-PMO (10), presentan propiedades ácidas y texturales semejantes a los catalizadores puramente silíceos, aunque se observa un peor ordenamiento mesoscópico con unos canales hexagonales menos definidos, debido a la presencia de especies orgánicas dentro de la estructura silícea. Asimismo, en dichos catalizadores se observa una disminución en el diámetro de poro y un aumento del espesor de las paredes.

En la Tabla 10 se resumen los datos de caracterización suministrados por los proveedores correspondientes a los catalizadores comerciales ensayados en la presente investigación. Estos catalizadores han sido evaluados con fines comparativos. Es importante indicar que en los catalizadores comerciales, la temperatura límite suministrada se refiere a la temperatura límite de operación mientras que en los materiales mesoestructurados sintetizados, dicha temperatura es determinada a partir del análisis termogravimétrico e indica la temperatura a la que comienza la descomposición de los grupos sulfónicos en condiciones dinámicas de calentamiento (5 °C/min) y un caudal de aire de 100 mL/min.

**Tabla 10.** *Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores comerciales.*

Catalizador	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)	T <sub>límite operación</sub> (°C)	Densidad (μmol/m <sup>2</sup> )
Amberlyst-15	≥4,70	45	0,4	300	120	104,4
Amberlyst-36	≥5,40	33	0,2	240	150	163,6
Amberlyst-70	2,55	36	-	220	190	70,8
CT-275	≥5,20	20-40	0,4-0,6	400-700	145	173,3
SAC-13	0,12	>200	0,6	>100	200	0,6
Pr-SiO <sub>2</sub>	1,04	301 <sup>a</sup>	0,44 <sup>a</sup>	20-200 <sup>a</sup>	> 200	3,4
Ar-SiO <sub>2</sub>	0,78	279 <sup>a</sup>	0,38 <sup>a</sup>	20-200 <sup>a</sup>	> 200	2,8

<sup>a</sup> Determinado experimentalmente mediante la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

En la Figura 57 se muestra una representación esquemática de los distintos materiales comerciales. Los catalizadores Amberlyst y CT-275 son resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas con base de poliestireno modificado con grupos sulfónicos, el SAC-13 es

una resina tipo Nafion soportada sobre sílice amorfa no ordenada y con grupos perfluorosulfónicos y, tanto el Ar-SiO<sub>2</sub> como el Pr-SiO<sub>2</sub>, son materiales silíceos amorfos (no mesoestructurados) funcionalizados con grupos arilsulfónicos y propilsulfónicos, respectivamente.

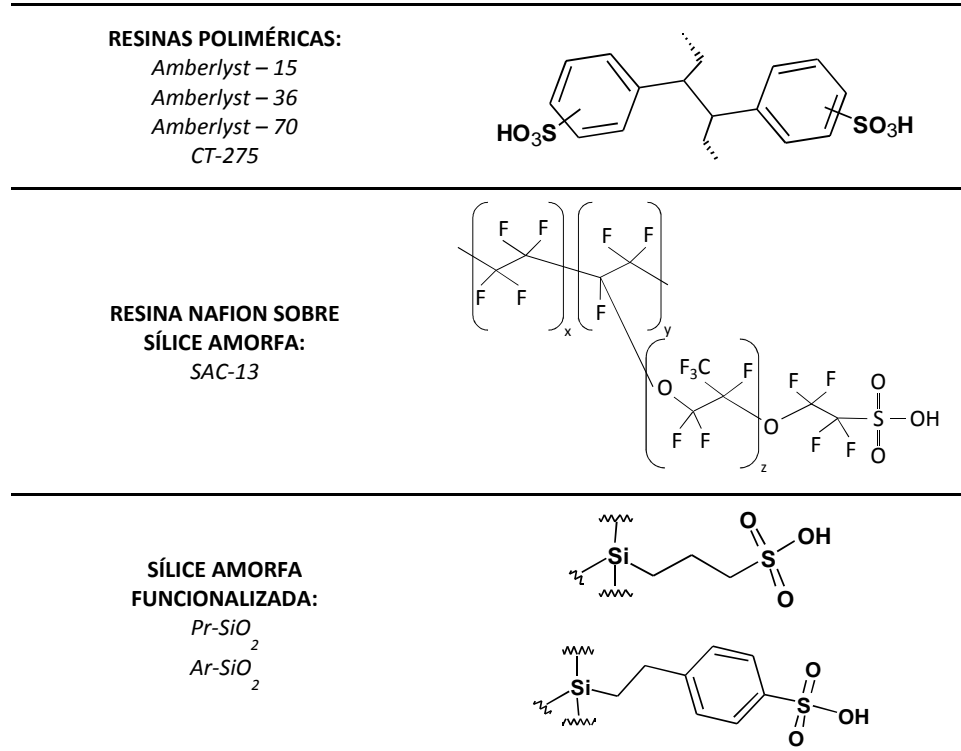


Figura 57. Representación esquemática de los materiales comerciales empleados.

## 5. ENSAYOS CATALÍTICOS

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores, se procede a su evaluación en las diferentes reacciones químicas de interés en la presente investigación, esto es, la transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles. En este sentido, a continuación se van a describir las instalaciones experimentales empleadas en cada una de las reacciones estudiadas, el procedimiento experimental, las condiciones de reacción, los métodos de separación y purificación de los derivados de la glicerina, así como la identificación y análisis de los productos de reacción.

### 5.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En función de las características de cada sistema de reacción, se han empleado diferentes tipos de instalaciones experimentales. En total, a lo largo del desarrollo de la presente investigación, se han utilizado tres instalaciones experimentales diferentes.

5.1.1. Reacciones de eterificación y transesterificación de glicerina

Las distintas reacciones de eterificación de glicerina con olefinas y etanol, así como de transesterificación de acetato de metilo con glicerina, se llevaron a cabo en un **reactor autoclave** de acero inoxidable modelo EZE SEAL® de 100 ml, suministrado por *Autoclave Engineers*. El reactor catalítico cuenta con diferentes orificios en la parte superior para la entrada y salida de los diferentes productos (Figura 58).

La calefacción del reactor se realiza mediante una manta calefactora conectada a un controlador automático de temperatura. La medida y control de la temperatura de reacción se realiza por medio de un termopar tipo K alojado en una vaina de acero inoxidable, introducida axialmente a través de las conexiones superiores del reactor. El controlador de temperatura digital (EUROTHERM 2408) de acción PID permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de  $\pm 1$  °C. La medida de presión del interior del sistema se hace por medio de un transductor de presión.

La agitación se lleva a cabo mediante un sistema de agitación MagneDrive II accionado por un motor de velocidad variable (límite de velocidad 1000 rpm) que cuenta con un sistema de refrigeración para evitar su sobrecalentamiento. Para conseguir una agitación adecuada del medio de reacción se ha empleado un agitador de cuatro aspas inclinadas especialmente diseñado para el procesado de mezclas de elevada viscosidad lo que favorece el contacto entre ambas fases inmiscibles glicerina-olefina o glicerina-acetato de metilo (Figura 58).

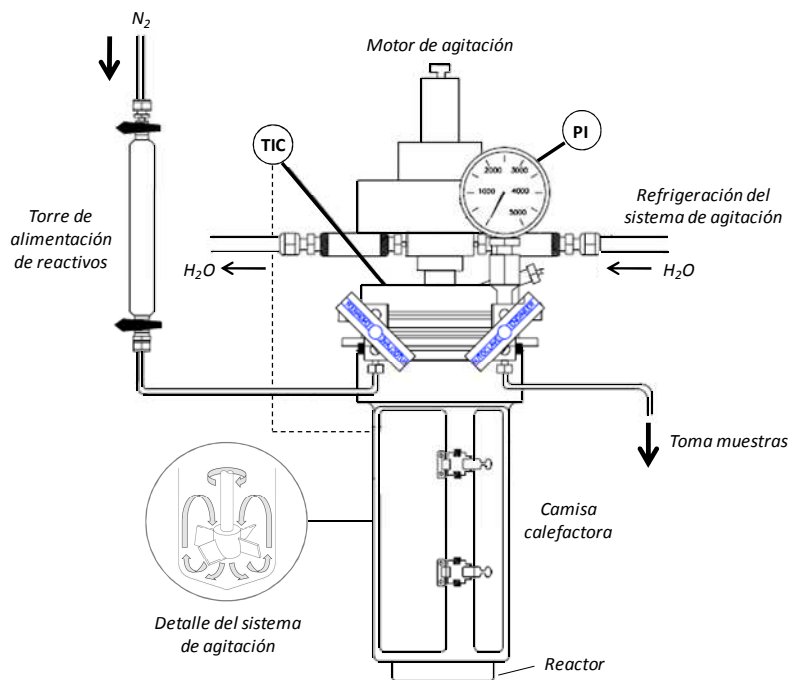


Figura 58. Esquema detallado del sistema de reacción autoclave.

5.1.2. Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético

Para llevar a cabo las reacciones de esterificación de glicerina con ácido acético se han empleado dos instalaciones experimentales con el objetivo de hacer un estudio comparativo de ambas, atendiendo a los resultados obtenidos. A continuación, se describe de forma detallada el conjunto de elementos que conforman cada una de las instalaciones.

- Reactor autoclave de acero inoxidable (Figura 58).
- Reactor Dean-Stark (Figura 59).

La segunda de las instalaciones, conocida como **reactor Dean-Stark**, consiste en un matraz de vidrio de fondo redondo acoplado a una columna de reflujo mediante el dispositivo Dean-Stark. En la columna de reflujo es donde se produce la condensación de los compuestos más volátiles evaporados del medio de reacción (Figura 59). Este tipo de instalación permite una extracción continua del líquido que cae tras su condensación.

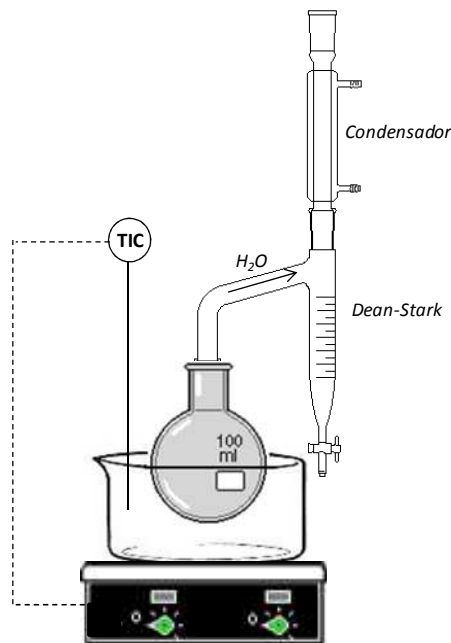


Figura 59. Esquema detallado del sistema de reacción Dean-Stark.

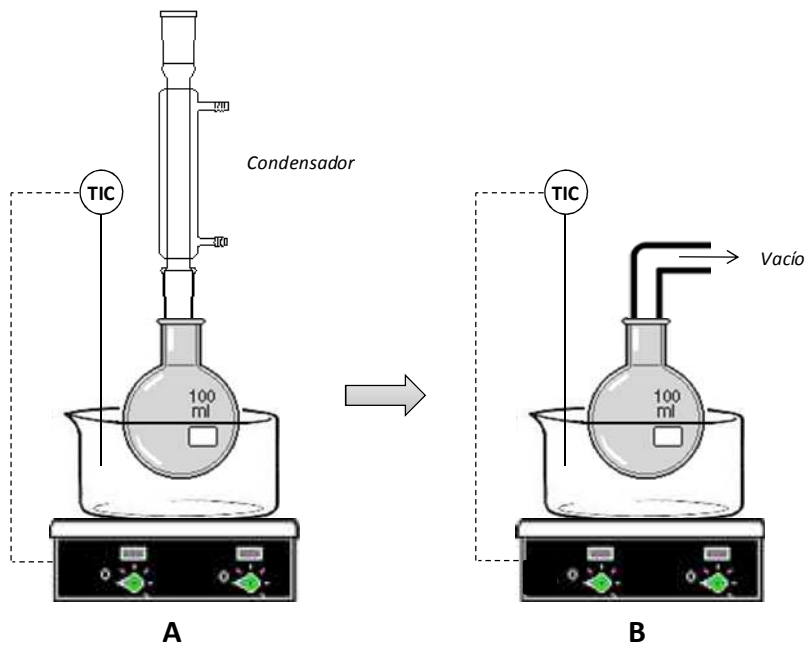
Este tipo de instalación tiene como objetivo desplazar el equilibrio de la reacción de esterificación mediante la continua eliminación por destilación del agua formada. En este caso, el calor aportado a la reacción se realiza mediante un baño de silicona, situado sobre una placa calefactora, en el que se sumerge un matraz de fondo redondo que contiene el medio de reacción y un imán para mantener una agitación continua. La columna de reflujo se conecta al matraz mediante una trampa Dean-Stark, que consta de una rama lateral en la

que se recoge el condensado, evitando así que vuelva al medio de reacción. La instalación experimental se completa con un controlador digital de temperatura (SENSOTHERM-II) de acción PID conectado a la placa calefactora que permite mantener la temperatura deseada del baño con variaciones de  $\pm 1$  °C. Este tipo de controlador consta de un termopar, el cual se encuentra sumergido en el baño de silicona.

Es importante destacar algunos aspectos relacionados con el empleo de la instalación descrita. Resulta necesario controlar el volumen de destilado para evitar que éste pueda rebosar y volver al medio de reacción, anulando así el efecto buscado sobre el equilibrio de la reacción. Relacionado con este aspecto también es importante evitar la condensación de los vapores formados en la boca de unión al matraz, por lo que la rama lateral del Dean-Stark debe aislarse térmicamente.

### 5.1.3. Reacción de acetalización de glicerina con acetona

En el caso de la acetalización de glicerina con acetona, las reacciones se llevaron a cabo en un **sistema con alimentación y extracción discontinua** (Figura 60).



**Figura 60.** Esquema detallado del sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua. A: 1ª etapa → reacción; B: 2ª etapa → extracción a vacío.

Dicha instalación consiste en un matraz de tres bocas donde se alojan los reactivos, dispuesto a reflujo (para la condensación de los compuestos evaporados) y sumergido en un baño de agua. La calefacción del baño, y consecuentemente la del sistema de reacción,

se realiza mediante una placa calefactora a la que se conecta, para la medida y control de la temperatura, un termopar inmerso en el propio baño. El controlador de temperatura digital SENSOTHERM-II de acción PID permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de  $\pm 1$  °C. La agitación se lleva a cabo mediante el agitador magnético de velocidad variable de la placa que impulsa un imán dispuesto a tal efecto en el interior del matraz. En la Figura 60 se esquematiza la instalación experimental descrita. La reacción se lleva a cabo en dos etapas, una primera en la que la mezcla de reacción se mantiene a reflujo con agitación y una segunda en la que el agua producida durante la reacción y el exceso de acetona son retirados mediante extracción a vacío.

## 5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1. Reacción de eterificación de glicerina con olefinas

El procedimiento experimental que se sigue en las reacciones de eterificación de glicerina con olefinas se resume a continuación:

1. Se pesan los reactivos en el vaso del reactor y se coloca la junta en el vaso del reactor para garantizar un buen cierre hermético.
2. A continuación, se cierra el autoclave ejerciendo una fuerza de 25 N·m con una llave manométrica y se comprueba que las válvulas de entrada y de salida del autoclave están perfectamente cerradas. Se coloca la manta calefactora y se presuriza el sistema de reacción con 5 bares de nitrógeno para garantizar que la reacción transcurre en fase líquida. En el caso de utilizar olefinas en estado gas (butenos e isobutenos), es necesario usar un dispositivo de acero inoxidable cargado con dicho reactivo que se conecta a la conexión de gases del reactor y se impulsa con nitrógeno. La cantidad de reactivo introducido se calcula por diferencia de pesada y se realizan las cargas necesarias hasta introducir la cantidad requerida en cada caso.
3. Seguidamente, se abre el agua de refrigeración y se comprueba que el termopar está introducido correctamente. Se pone en marcha la agitación a la velocidad deseada, se selecciona el programa de temperaturas y se presiona el botón *RUN* para iniciar la reacción con una rampa de calentamiento de aproximadamente 5 °C/min.
4. Una vez terminada la reacción, se procede al enfriamiento y apertura del reactor y se aísla el producto de reacción.

En este momento, el modo de proceder es diferente en función de la conversión de glicerina alcanzada:

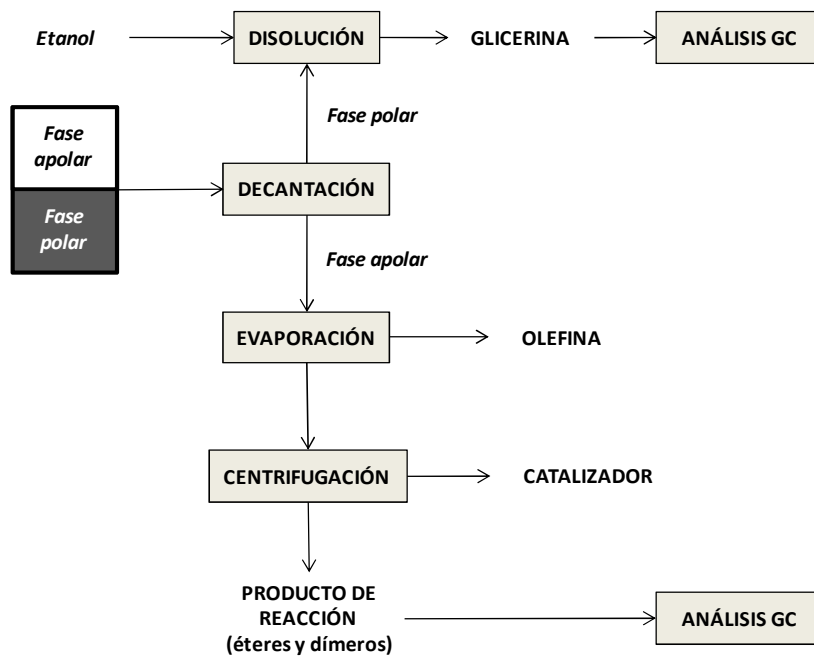
- a) Cuando tenemos una baja conversión de glicerina (inferior al 60 %), se obtienen **dos fases**, una polar en la zona inferior que contiene principalmente la glicerina que no ha reaccionado y el catalizador y otra fase apolar en la zona superior con la



olefina en exceso y los productos de reacción. La separación de ambas fases se realiza mediante decantación. Por un lado, se disuelve la fase polar en etanol y se analiza por cromatografía de gases. Por otro lado, se evapora la olefina de la fase apolar empleando un rotavapor y se analiza la disolución resultante.

- b) Cuando la conversión de glicerina es elevada (superior al 60 %), se obtiene una **única fase**. Esto se debe a que la glicerina que no ha reaccionado se termina disolviendo en la fase apolar dando lugar a una única fase en la que se encuentra disuelta el exceso de olefina, la glicerina sin reaccionar y los productos de reacción. El procedimiento a seguir es similar al descrito para la fase apolar en el caso de tener dos fases, es decir, eliminar la olefina empleando un rotavapor, separar el catalizador mediante centrifugación y analizar el producto obtenido.

La Figura 61 esquematiza el procedimiento que se lleva a cabo para la separación de los productos de reacción que posteriormente serán cuantificados.



**Figura 61.** Procedimiento experimental a seguir en las reacciones de eterificación de glicerina con olefinas.

### 5.2.2. Reacciones de esterificación de glicerina con ácido acético y eterificación de glicerina con etanol

Para llevar a cabo las reacciones de esterificación de glicerina con ácido acético y de eterificación de glicerina con etanol en el reactor autoclave, se siguen los pasos 1, 2, 3 y 4 descritos en el apartado anterior. La muestra obtenida una vez abierto el reactor, se filtra a

vacío para separar el catalizador del medio de reacción, se anota su peso total y se prepara para su posterior cuantificación. En este caso, la separación de los productos de reacción es más sencilla al obtener una única fase.

El procedimiento seguido en las reacciones de esterificación de glicerina con ácido acético realizadas en el reactor Dean-Stark, se detalla a continuación:

1. Se establece la temperatura deseada en el baño de silicona.
2. A continuación, se pesan los reactivos correspondientes en el matraz de fondo redondo, se introduce el imán agitador y se acopla el matraz a la columna de reflujo mediante el dispositivo Dean-Stark. Se abre el agua de refrigeración y se eleva la agitación hasta 500 rpm.
3. Seguidamente, se introduce el matraz en el baño, de manera que la mezcla de reacción se encuentre sumergida en su totalidad, momento que se considera tiempo inicial de la reacción.
4. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se enfría el matraz durante 10 minutos y se procede al análisis de productos pesando previamente la mezcla obtenida.

#### 5.2.3. *Reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina*

El procedimiento experimental seguido en las reacciones de transesterificación de acetato de metilo con glicerina es similar al descrito para el uso del reactor autoclave en las anteriores reacciones de eterificación y esterificación (pasos 1, 2, 3 y 4). Una vez terminada la reacción, la muestra obtenida se filtra a vacío para separar el catalizador del medio de reacción y se lava con unos 10 mL de acetato de metilo para arrastrar todos los compuestos. A continuación, la disolución filtrada se introduce en el rotavapor durante 30-45 minutos a 80 °C para eliminar el acetato de metilo (reactivo añadido en exceso) y el metanol (subproducto de la reacción). Una vez concentrados los productos de reacción, se anota su peso total y se prepara la muestra para su cuantificación.

#### 5.2.4. *Acetalización de glicerina con acetona*

Las reacciones de acetalización de glicerina con acetona empleando el sistema de alimentación y extracción discontinua, fueron llevadas a cabo siguiendo un procedimiento basado en 2 etapas (Figura 60):

- 1ª Etapa.** La mezcla de reacción (glicerina, acetona y catalizador) es agitada bajo reflujo en un matraz de fondo redondo de 100 mL. La agitación se fija en 500 rpm mediante un agitador magnético introducido en el matraz mientras que se mantiene una temperatura de 70 °C en el baño de agua en el que se sumerge el matraz. La duración de esta etapa es a lo que denominaremos posteriormente tiempo de carga.

**2º Etapa.** Tras el tiempo de reacción, se retira el agua generada durante la reacción junto con el exceso de acetona mediante una extracción a vacío durante 15 minutos manteniendo la temperatura en 70 °C.

Es importante comentar que en este tipo de instalación, el tiempo de reacción se indica mediante el concepto de carga. Se denomina carga a cada uno de los ciclos compuestos por un determinado tiempo de reflujo seguido de una extracción a vacío y la adición de acetona fresca (igual cantidad que la inicial) para comenzar un nuevo ciclo.

Al finalizar la reacción correspondiente a la última carga efectuada no se realiza la extracción a vacío, lo que implica que en el caso de llevar a cabo reacciones de una única carga, en ningún momento se aplicará vacío sobre el sistema.

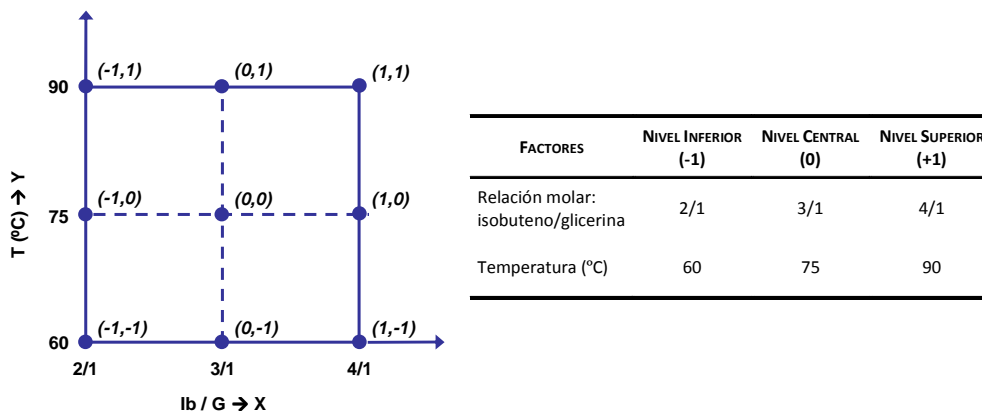
**5.3. ENSAYOS CATALÍTICOS: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES**

A continuación, se detallan las distintas condiciones de reacción en las que se han llevado a cabo los sistemas de reacción estudiados.

5.3.1. Eterificación de glicerina con isobuteno

**A. Diseño de experimentos**

Primeramente se llevó a cabo un diseño de experimentos cuyos experimentos se muestran en la Tabla 11 (el fundamento y el procedimiento de los diseños de experimentos se encuentran desarrollados en el Anexo II).



**Figura 62.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la eterificación de glicerina farmacéutica con isobuteno.

**Tabla 11.** Matriz del diseño de experimentos  $3^2$  en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	lb/G → X	T (°C) → Y	Punto del diseño
EI-1	4/1 +1	90 +1	(+1,+1)
EI-2	2/1 -1	90 +1	(-1, +1)
EI-3	4/1 +1	60 -1	(+1, -1)
EI-4	2/1 -1	60 -1	(-1, -1)
EI-5	3/1 0	75 0	(0, 0)
EI-6	3/1 0	75 0	(0, 0)
EI-7	3/1 0	75 0	(0, 0)
EI-8	3/1 0	75 0	(0, 0)
EI-9	4/1 +1	75 0	(+1, 0)
EI-10	3/1 0	90 +1	(0, +1)
EI-11	2/1 -1	75 0	(-1, 0)
EI-12	3/1 0	60 -1	(0, -1)

**B. Minimización de MTBGs**

**Tabla 12.** Minimización del derivado MTBGs en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	IB/G	Tiempo (h)
EI-13	2/1	4
EI-14	3/1	4
EI-15	5/1	4
EI-16	4/1	1
EI-17	4/1	6
EI-18	5/1	6

### C. Estudio comparativo de catalizadores

**Tabla 13.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	Catalizador
EI-19	1	Pr-SBA-15 (10)
EI-20	1	Ar-SBA-15 (10)
EI-21	1	Amberlyst-15
EI-22	1	Amberlyst-36
EI-23	1	CT-275
EI-24	1	SAC-13
EI-25	4	Blanco
EI-26	4	Ar-SBA-15 (10)
EI-27	4	Amberlyst-15
EI-28	4	Amberlyst-36
EI-29	4	CT-275
EI-30	4	SAC-13

**Tabla 14.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,053 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	Catalizador
EI-31	4	Amberlyst-15
EI-32	4	SAC-13

### D. Estudio de la reutilización del catalizador

**Tabla 15.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	Estado catalizador
EI-33	Fresco
EI-34	2 <sup>o</sup> uso
EI-35	3 <sup>er</sup> uso
EI-36	4 <sup>o</sup> uso

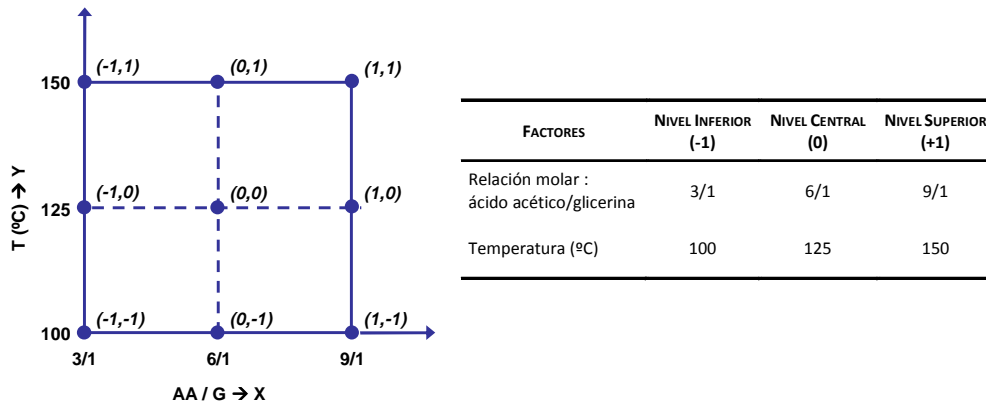
**E. Influencia de la pureza de la glicerina**

**Tabla 16.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Glicerina	Catalizador	Cat/G (% m/m)	Tiempo (h)
EI-37	Cruda	Ar-SBA-15 (10)	5	4
EI-38	Técnica	Ar-SBA-15 (10)	2,5	4
EI-39	Técnica	Ar-SBA-15 (10)	5	4
EI-40	Técnica	Ar-SBA-15 (10)	5	8
EI-41	Técnica	Ar-SBA-15 (10)	7,5	4
EI-42	Técnica	Ar-SBA-15 (30)	5	4
EI-43	Cruda	Amberlyst-15	25	4
EI-44	Cruda	CT-275	5	4
EI-45	Técnica	CT-275	2,5	4
EI-46	Técnica	CT-275	5	4
EI-47	Técnica	CT-275	7,5	4

5.3.2. Esterificación de glicerina con ácido acético

**A. Diseño de experimentos**



**Figura 63.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la esterificación de glicerina farmacéutica con ácido acético.

**Tabla 17.** Matriz del diseño de experimentos  $3^2$  en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	AA/G →	X	T (°C) →	Y	Punto del diseño
EAc-1	3/1	-1	100	-1	(-1, -1)
EAc-2	3/1	-1	125	0	(-1, 0)
EAc-3	3/1	-1	150	+1	(-1, +1)
EAc-4	6/1	0	100	-1	(0, -1)
EAc-5	6/1	0	125	0	(0, 0)
EAc-6	6/1	0	150	+1	(0, +1)
EAc-7	9/1	+1	100	-1	(+1, -1)
EAc-8	9/1	+1	125	0	(+1, 0)
EAc-9	9/1	+1	150	+1	(+1, +1)
EAc-10	6/1	0	125	0	(0, 0)
EAc-11	6/1	0	125	0	(0, 0)

### B. Estudio comparativo de catalizadores

**Tabla 18.** Estudio comparativo de catalizadores en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	Catalizador
EAc-12	Blanco
EAc-13	Ar-SBA-15 (10)
EAc-14	Amberlyst-15
EAc-15	SAC-13

### C. Estudio de la reutilización del catalizador

**Tabla 19.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	Estado catalizador
EAc-16	Fresco
EAc-17	2º uso
EAc-18	3º uso

**D. Influencia de la pureza de la glicerina**

**Tabla 20.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	Glicerina
EAc-19	Técnica
EAc-20	Cruda

**E. Maximización de triacetín**

**Tabla 21.** Maximización de triacetín en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; \*anhídrido acético añadido gota a gota.

Reacción	Instalación	Tiempo (h)	T (°C)	AA/G	Anh/G
EAc-21	Autoclave	1	125	9/1	0
EAc-22	Autoclave	2	125	9/1	0
EAc-23	Autoclave	6	125	9/1	0
EAc-24	Autoclave	2	125	12/1	0
EAc-25	Autoclave	2	125	15/1	0
EAc-26	Dean-Stark	2	135	9/1	0
EAc-27	Dean-Stark	2	125	9/1	0
EAc-28	Dean-Stark	4	135	9/1	0
EAc-29	Dean-Stark	2	145	9/1	0
EAc-30	Dean-Stark	2	155	9/1	0
EAc-31	Dean-Stark	6	135	9/1	0
EAc-32	Dean-Stark	2	135	12/1	0
EAc-33	Dean-Stark	2	135	15/1	0
EAc-34	Dean-Stark	4	155	15/1	0
EAc-35	Dean-Stark	2	155	-	9/1
EAc-36	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,4/1
EAc-37	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,8/1
EAc-38	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,4/1*
EAc-39	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,8/1*



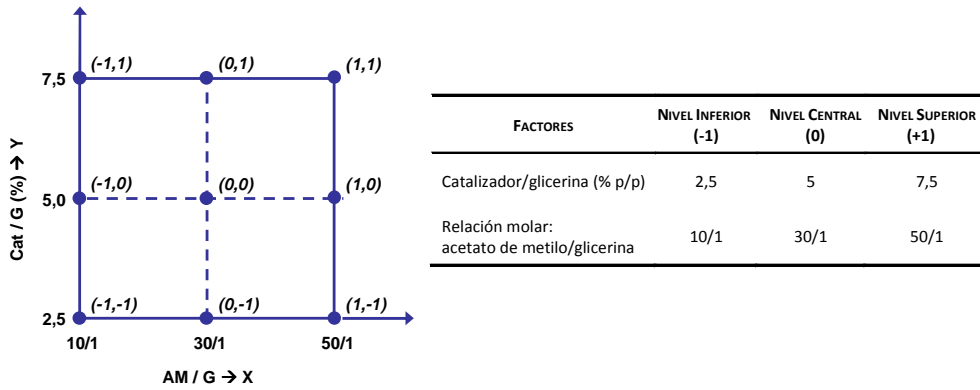
5.3.3. Transesterificación de acetato de metilo con glicerina

A. Estudios preliminares

**Tabla 22.** Estudios preliminares en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	T (°C)
TAm-1	1	170
TAm-2	2	170
TAm-3	4	170
TAm-4	6	170
TAm-5	8	170
TAm-6	16	170
TAm-7	24	170
TAm-8	4	120
TAm-9	4	145
TAm-10	4	195

B. Diseño de experimentos



**Figura 64.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina farmacéutica.

**Tabla 23.** Matriz del diseño de experimentos  $3^2$  en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	AM/G → X	Cat/G (%) → Y	Punto del diseño
TAm-11	30/1 0	5,0 0	(0, 0)
TAm-12	10/1 -1	7,5 +1	(-1, +1)
TAm-13	50/1 +1	2,5 -1	(+1, -1)
TAm-14	30/1 0	7,5 +1	(0, +1)
TAm-15	30/1 0	2,5 -1	(0, -1)
TAm-16	50/1 +1	7,5 +1	(+1, +1)
TAm-17	30/1 0	5,0 0	(0, 0)
TAm-18	50/1 +1	5,0 0	(+1, 0)
TAm-19	10/1 -1	5,0 0	(-1, 0)
TAm-20	30/1 0	5,0 0	(0, 0)
TAm-21	30/1 0	5,0 0	(0, 0)
TAm-22	10/1 -1	2,5 -1	(-1, -1)

### C. Estudio comparativo de catalizadores

**Tabla 24.** Estudio comparativo de catalizadores en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol  $H^+$ /g de glicerina; AM/G = 10/1;  $T = 170$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	Catalizador
TAm-23	Blanco
TAm-24	Pr-SBA-15 (10)
TAm-25	Ar-SBA-15 (30)
TAm-26	Amberlyst-70
TAm-27	SAC-13
TAm-28	Pr-SiO <sub>2</sub>
TAm-29	Ar-SiO <sub>2</sub>

**D. Estudio de la reutilización del catalizador**

**Tabla 25.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica;  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Reacción	AM/G	Cat/G (% m/m)	Estado catalizador
TAm-30	10/1	7,5	Fresco
TAm-31	10/1	7,5	2º uso
TAm-32	10/1	7,5	3 <sup>er</sup> uso
TAm-33	50/1	2,5	Fresco
TAm-34	50/1	2,5	2º uso
TAm-35	50/1	2,5	3 <sup>er</sup> uso

**E. Influencia de la pureza de la glicerina**

**Tabla 26.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 7,5 % (m/m); AM/G = 50/1;  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Reacción	Glicerina
TAm-36	Técnica
TAm-37	Cruda

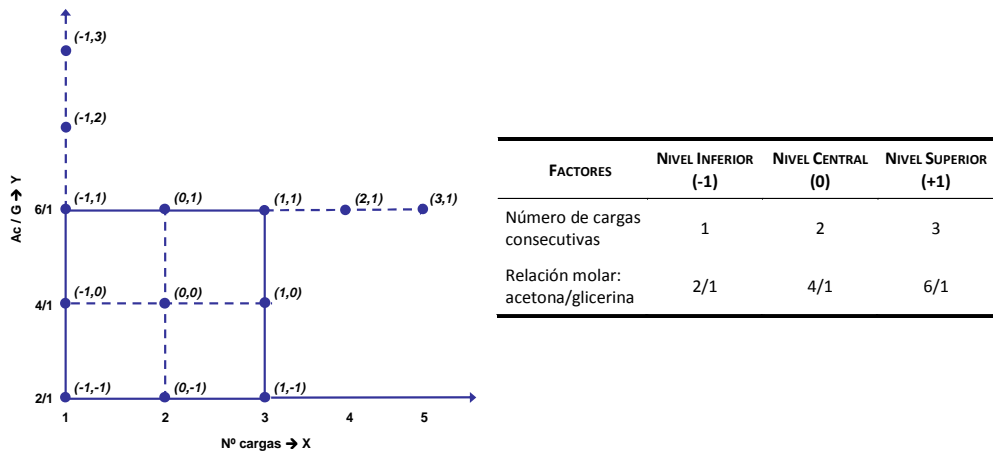
5.3.4. Acetalización de glicerina con acetona

**A. Estudios preliminares**

**Tabla 27.** Estudios preliminares en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1;  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 500 rpm;  $cargas = 1$ .

Reacción	Tiempo carga (h)
AA-1	0,167
AA-2	0,25
AA-3	0,5
AA-4	1
AA-5	2

**B. Diseño de experimentos**



**Figura 65.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la acetalización de glicerina farmacéutica con acetona.

**Tabla 28.** Matriz del diseño de experimentos  $3^2$  y su ampliación, en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm;  $t_{carga} = 0,5$  h.

Reacción	Nº cargas → X	Ac/G → Y	Punto del diseño
AA-6	1 -1	2/1 -1	(-1, -1)
AA-7	1 -1	4/1 0	(-1, 0)
AA-8	1 -1	6/1 +1	(-1, +1)
AA-9	2 0	2/1 -1	(0, -1)
AA-10	2 0	4/1 0	(0, 0)
AA-11	2 0	6/1 +1	(0, +1)
AA-12	3 +1	2/1 -1	(+1, -1)
AA-13	3 +1	4/1 0	(+1, 0)
AA-14	3 +1	6/1 +1	(+1, +1)
AA-15	2 0	4/1 0	(0, 0)
AA-16	2 0	4/1 0	(0, 0)
AA-17	1 -	8/1 -	Ampliación
AA-18	1 -	10/1 -	Ampliación
AA-19	4 -	6/1 -	Ampliación
AA-20	5 -	6/1 -	Ampliación

### C. Estudio comparativo de catalizadores

**Tabla 29.** Estudio comparativo de catalizadores en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica;  $Cat/G = 5 \%$  (m/m);  $Ac/G = 6/1$ ;  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 500 rpm;  $cargas = 1$ .

Reacción	Catalizador	Tiempo carga (h)
AA-21	Blanco	0,5
AA-22	Blanco	8
AA-23	Ar-SBA-15 (10) <sub>H</sub>	0,5
AA-24	Ar-PMO	0,5
AA-25	Ar-SiO <sub>2</sub>	0,5
AA-26	Pr-SBA-15 (10)	0,5
AA-27	Pr-PMO	0,5
AA-28	Pr-SiO <sub>2</sub>	0,5
AA-29	Amberlyst-15	0,5
AA-30	SAC-13	0,5

### D. Estudio de la reutilización del catalizador

**Tabla 30.** Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua;  $Cat/G = 5 \%$  (m/m);  $Ac/G = 6/1$ ;  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 500 rpm;  $cargas = 3$ ;  $t_{carga} = 0,5 \text{ h}$ .

Reacción	Glicerina	Estado catalizador
AA-31	Farmacéutica	Fresco
AA-32	Farmacéutica	2º uso
AA-33	Farmacéutica	3 <sup>er</sup> uso
AA-34	Técnica	Fresco
AA-35	Técnica	2º uso
AA-36	Técnica	3 <sup>er</sup> uso
AA-37	Cruda	Fresco
AA-38	Cruda	2º uso
AA-39	Cruda	3 <sup>er</sup> uso
AA-40	Cruda	Reg.

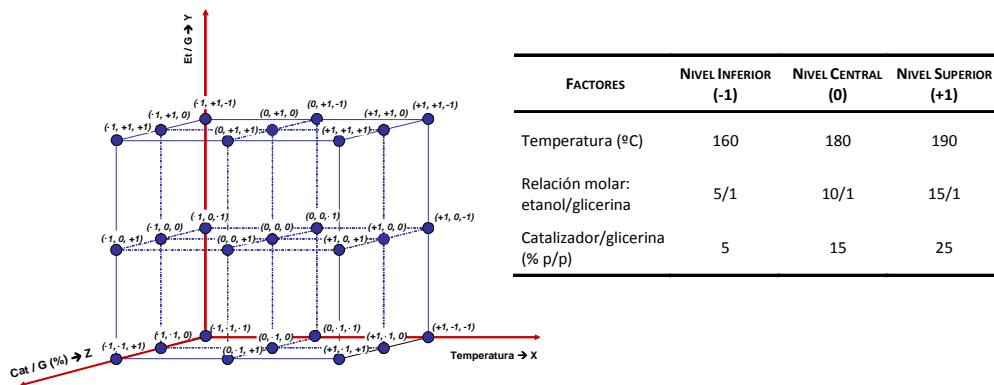
**E. Influencia de la pureza de la glicerina**

**Tabla 31.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3;  $t_{carga} = 0,5$  h.

Reacción	Glicerina	Catalizador
AA-41	Farmacéutica	Blanco
AA-42	Técnica	Blanco
AA-43	Cruda	Blanco
AA-44	Farmacéutica	Amberlyst-15
AA-45	Técnica	Amberlyst-15
AA-46	Cruda	Amberlyst-15

5.3.5. Eterificación de glicerina con etanol

**A. Diseño de experimentos**



**Figura 66.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la eterificación de glicerina farmacéutica con etanol

**Tabla 32.** Matriz del diseño de experimentos  $3^3$  en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C) → X	Et/G → Y	Cat/G (%) → Z	Punto del diseño			
EE-1	180	0	10	0	15	0	(0, 0, 0)
EE-2	160	-1	5	-1	25	1	(-1, -1, +1)
EE-3	180	0	5	-1	5	-1	(0, -1, -1)
EE-4	180	0	15	1	15	0	(0, +1, 0)
EE-5	200	1	10	0	15	0	(+1, 0, 0)
EE-6	180	0	10	0	15	0	(0, 0, 0)
EE-7	160	-1	5	-1	5	-1	(-1, -1, -1)
EE-8	200	1	15	1	25	1	(+1, +1, +1)
EE-9	160	-1	15	1	5	-1	(-1, +1, -1)
EE-10	160	-1	10	0	15	0	(-1, 0, 0)
EE-11	160	-1	10	0	5	-1	(-1, 0, -1)
EE-12	180	0	15	1	5	-1	(0, +1, -1)
EE-13	200	1	15	1	15	0	(+1, +1, 0)
EE-14	180	0	10	0	5	-1	(0, 0, -1)
EE-15	160	-1	15	1	25	1	(-1, +1, +1)
EE-16	180	0	5	-1	25	1	(0, -1, +1)
EE-17	200	1	15	1	5	-1	(+1, +1, -1)
EE-18	160	-1	5	-1	15	0	(-1, -1, 0)
EE-19	200	1	5	-1	15	0	(+1, -1, 0)
EE-20	200	1	5	-1	25	1	(+1, -1, +1)
EE-21	200	1	10	0	5	-1	(+1, 0, -1)
EE-22	200	1	10	0	25	1	(+1, 0, +1)
EE-23	160	-1	15	1	15	0	(-1, +1, 0)
EE-24	180	0	10	0	25	1	(0, 0, +1)
EE-25	160	-1	10	0	25	1	(-1, 0, +1)
EE-26	180	0	15	1	25	1	(0, +1, +1)
EE-27	180	0	10	0	15	0	(0, 0, 0)
EE-28	180	0	5	-1	15	0	(0, -1, 0)
EE-29	200	1	5	-1	5	-1	(+1, -1, -1)

### B. Estudio comparativo de catalizadores

**Tabla 33.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm,  $t_r = 4$  h; (a) carga de catalizador = 0,15 mmol  $H^+$ /g de glicerina; (b) carga de catalizador = 0,20 mmol  $H^+$ /g de glicerina.

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Catalizador
EE-30	160	14	Ar-SBA-15 (10)
EE-31	160	14	Amberlyst-70
EE-32	160	14	SAC-13
EE-33	160	14	Zeolita $\beta$
EE-34	200	19	Blanco
EE-35	200	19	Ar-SBA-15 (10)
EE-36	200	19	Amberlyst-70
EE-37	200	19	SAC-13
EE-38	200	19	Zeolita $\beta$
EE-39	160	(a)	Amberlyst-70
EE-40	200	(b)	Amberlyst-70

### C. Estudio de la reutilización del catalizador

**Tabla 34.** Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Estado catalizador
EE-41	160	14	Fresco
EE-42	160	14	2º uso
EE-43	160	14	3º uso
EE-44	160	14	Regenerado
EE-45	200	19	Fresco
EE-46	200	19	2º uso
EE-47	200	19	3º uso
EE-48	200	19	Regenerado



#### D. Influencia de la pureza de la glicerina

**Tabla 35.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Et/G = 15/1; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Glicerina
EE-49	160	14	Técnica
EE-50	160	14	Cruda
EE-51	200	19	Técnica
EE-52	200	19	Cruda

#### 5.4. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Tanto para la identificación de los diferentes productos de reacción como para su cuantificación, se empleó la técnica de cromatografía de gases (GC). En este apartado se detallan las condiciones en las que se realizaron los análisis cromatográficos, así como el calibrado del propio análisis y la forma de preparar las muestras, todo ello con objeto de determinar la conversión de glicerina y las selectividades a los diferentes productos alcanzadas en cada ensayo catalítico.

El cromatógrafo de gases empleado fue un equipo VARIAN modelo 3900 con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID)
- Columna capilar VARIAN CP-WAX 52 CB, longitud 30 m x diámetro 0,25 mm, espesor de película (DF) 0,25  $\mu\text{m}$ . Esta columna cuenta con una fase estacionaria polar y una temperatura máxima de operación de 250 °C en condiciones isoterma y 265 °C con programa de temperaturas.

Puesto que los productos de reacción de las distintas reacciones presentan propiedades similares ha sido posible trabajar con unas condiciones de análisis cromatográfico constantes, que se describen en la Tabla 36.

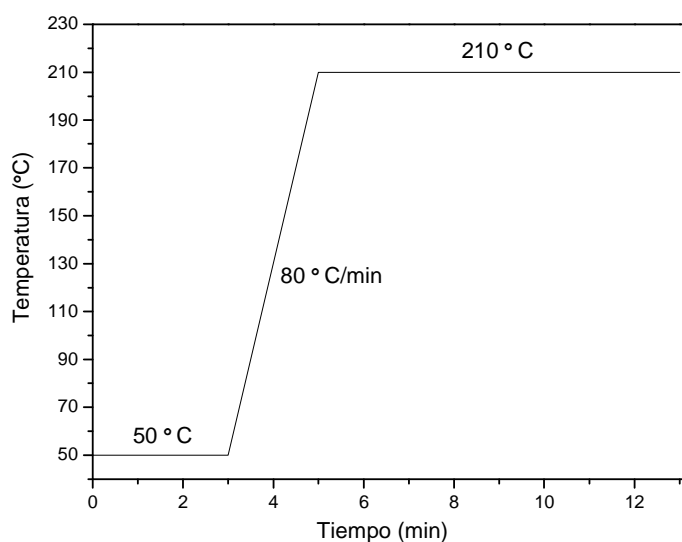
Para todos los ensayos catalíticos de la presente investigación se empleó el mismo método de preparación de muestras: se tomó 0,3–0,5 g de muestra, se disolvió en aproximadamente 2,5 g de etanol (disolvente empleado para diluir las muestras y analizarlas por cromatografía) y se añadió una cantidad conocida del compuesto patrón 1,4-butanodiol (0,01 g).

La identificación de los compuestos que aparecen en los cromatogramas de las muestras analizadas se ha realizado a partir de los tiempos de retención de compuestos comerciales inyectados en las mismas condiciones que las usadas para el análisis de la mezcla de reacción. En el *Anexo III*, se muestran ejemplos de los cromatogramas de cada

una de las reacciones estudiadas donde aparecen identificados los picos de interés en cada caso.

**Tabla 36.** Condiciones cromatográficas de análisis de la mezcla de reacción.

- 
- |   |   |
|---|---|
| • Temperatura del inyector: 230 °C.                 | • Caudal de aire: 300 mL/min.           |
| • Temperatura del detector: 250 °C.                 | • Caudal de H <sub>2</sub> : 30 mL/min. |
| • Caudal de gas por columna: 1,5 mL/min.            | • Caudal de make-up: 30 mL/min.         |
| • Relación de split: 1/100.                         | • Volumen de inyección: 0,5 µL.         |
| • Tiempo total de análisis : 13 minutos             |   |
| • Programa de temperatura del horno:                |   |
| 1) Temperatura constante: 50 °C durante 3 minutos.  |   |
| 2) Rampa de temperatura 80 °C/min hasta 210 °C.     |   |
| 3) Temperatura constante: 210 °C durante 8 minutos. |   |
- 



La cuantificación de los diferentes productos de reacción se ha llevado a cabo empleando un *compuesto patrón* añadido a las muestras en cantidad conocida. El patrón utilizado en todos los casos ha sido 1,4-butanodiol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>). Se ha elegido este compuesto por ser inerte en los procesos catalíticos estudiados, así como por presentar tiempos de retención diferentes a los de los productos y reactivos. Los calibrados de cromatografía de los reactivos y productos de reacción se han obtenido a partir de los compuestos puros suministrados por las correspondientes casas comerciales en las mismas condiciones del análisis de las muestras y se muestran en la Tabla 37.

Tabla 37. Rectas de calibrado de los compuestos presentes en las distintas reacciones estudiadas.

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	RECTA DE CALIBRADO	
		Ecuación <sup>a</sup>	Regresión (R <sup>2</sup> )
<b>ETERIFICACIÓN CON ISOBUTENO</b>			
1,4-Butanodiol <sup>b</sup>	7,87	-	-
Diisobutenos	3,26	y = 3,9245·x	0,9943
Terc-butanol	3,97	y = 1,8109·x	0,9967
Tri-terc-butilglicerol	6,12	n.d. <sup>c</sup>	-
Di-terc-butilglicerol <sup>d</sup>	6,46 – 6,64	n.d. <sup>c</sup>	-
Mono-terc-butilglicerol	7,42	y = 1,1043·x	0,9974
Glicerina	11,43	y = 0,5638·x + 0,0315	0,9996
<b>ESTERIFICACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO</b>			
1,4-Butanodiol <sup>b</sup>	7,87	-	-
Triacetín	8,68	y = 1,0896·x – 0,1707	0,9993
Diacetín <sup>d</sup>	10,08 – 10,38	y = 0,5378·x + 0,3349	0,9994
Monoacetín	11,00	y = 0,5693·x + 0,3888	0,9990
Glicerina	11,43	y = 0,5638·x + 0,0315	0,9996
<b>ACETALIZACIÓN CON ACETONA</b>			
1,4-butanodiol <sup>b</sup>	7,87	-	-
Solketal	6,81	y = 0,9956·x – 0,4189	0,9994
Glicerina	11,43	y = 0,5746·x – 0,0315	0,9996
<b>ETERIFICACIÓN CON ETANOL</b>			
1,4-Butanodiol <sup>b</sup>	7,87	-	-
Trietilglicerol	5,98	n.d. <sup>c</sup>	-
Dietilglicerol <sup>d</sup>	6,38 – 6,52	n.d. <sup>c</sup>	-
Monoetilglicerol <sup>d</sup>	7,47 – 7,88	y = 0,943·x – 0,1445	0,9992
Glicerina	11,43	y = 0,5638·x + 0,0315	0,9996

<sup>a</sup>  $y = (\text{Área}_{\text{Compuesto}} / \text{Área}_{\text{Patrón Interno}})$ ;  $x = (\text{Masa}_{\text{Compuesto}} / \text{Masa}_{\text{Patrón Interno}})$ .

<sup>b</sup> Patrón interno.

<sup>c</sup> n.d. = producto puro no disponible. En estos casos se realizaron los cálculos de conversión a partir de la recta de calibrado obtenida para el derivado mono sustituido correspondiente al asumir que su comportamiento en cromatografía es semejante.

<sup>d</sup> Debido a la presencia de isómeros estructurales, se obtienen dos tiempos de detección correspondientes a cada uno de los compuestos.

Los parámetros de reacción seleccionados para evaluar los resultados catalíticos son: conversión de glicerina ( $X_G$ ) (Ecuación (1)) y selectividad ( $S_i$ ), rendimiento ( $R_i$ ) o distribución ( $D_i$ ) en peso de los productos derivados de la glicerina (Ecuaciones (2), (3) y (4)).

1. Conversión de glicerina ( $X_G$ ):

$$X_G(\%) = \frac{\text{moles iniciales de glicerina} - \text{moles finales de glicerina}}{\text{moles totales de glicerina alimentados}} \times 100 \quad [1]$$

2. Selectividad de la glicerina al producto i ( $S_i$ ):

$$S_i(\%) = \frac{\text{moles del compuesto i obtenido}}{\text{moles de glicerina convertidos}} \times 100 \quad [2]$$

3. Rendimiento de la glicerina al producto i ( $R_i$ ):

$$R_i(\%) = \frac{\text{moles del compuesto i obtenido}}{\text{moles totales de glicerina alimentados}} \times 100 \quad [3]$$

4. Distribución másica del producto i ( $D_i$ ):

$$D_i(\%) = \frac{\text{masa del compuesto i obtenido}}{\text{masa total de productos de reacción}} \times 100 \quad [4]$$

## 6. REUTILIZACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

El procedimiento experimental seguido en la **reutilización** del catalizador en las distintas reacciones de transformación de glicerina se resume a continuación:

- *Esterificación de glicerina con isobuteno y esterificación de glicerina con ácido acético.* Tras cada uso, se recuperó el catalizador mediante centrifugación (30 minutos a 11000 rpm). A continuación, se sometió al catalizador recuperado a un proceso de lavado superficial con el objetivo de arrastrar los restos de productos que pudieran haberse quedado adheridos. Para ello, se mantuvo el catalizador en etanol a reflujo durante 4 horas, se filtró a vacío y se dejó secar a 70 °C para eliminar los restos de disolvente.
- *Transesterificación de acetato de metilo con glicerina y esterificación de glicerina con etanol.* Tras cada uso, se recuperó el catalizador mediante centrifugación (30 minutos a 11000 rpm). A continuación, se sometió al catalizador recuperado a un proceso de lavado combinado para intentar arrastrar los compuestos que hubieran podido quedar adsorbidos superficialmente. Para ello, se mantuvo el catalizador en etanol a reflujo durante 4 h, se filtró a vacío para recuperarlo y de nuevo se mantuvo a reflujo en hexano durante otras 4 h. Se filtró nuevamente y se dejó secar a 70 °C para eliminar los restos de disolvente. El hecho de emplear dos disolventes de diferente polaridad se debe a la presencia de compuestos tanto apolares (productos de la reacción) como polares (glicerina) en el medio de reacción, los cuales son susceptibles de quedar adheridos en el catalizador.

- *Acetalización de glicerina con acetona.* En este caso, no se aplicó ningún tipo de operación previa de lavado. Tras cada uso, se recuperó el catalizador mediante centrifugación (30 minutos a 11000 rpm). Una vez recuperado el catalizador, se dejó secar a 70 °C.

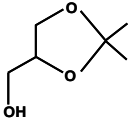
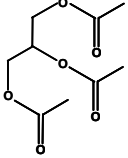
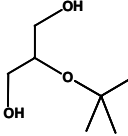
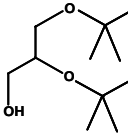
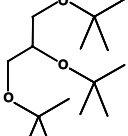
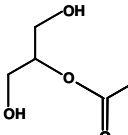
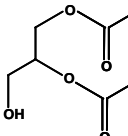
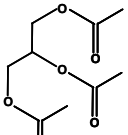
El procedimiento experimental seguido en la **regeneración** del catalizador en las distintas reacciones de transformación de glicerina está basado en el procedimiento descrito por Li y col. (2009), que se fundamenta en un intercambio iónico que regenera la forma ácida de los centros activos. A continuación, se recoge el método empleado:

- 1) Se centrifuga el medio de reacción (30 minutos a 11000 rpm) eliminando el líquido sobrenadante. Se lava el material con etanol a reflujo durante 4 horas (100 ml de etanol por gramo de catalizador) y se filtra a vacío. El objetivo de esta etapa es retirar los compuestos que hubieran podido quedar adsorbidos superficialmente.
- 2) Se introduce el catalizador en 100 ml de una disolución de HCl 1,9 M y se mantiene durante 30 minutos con agitación moderada para favorecer el intercambio iónico.
- 3) Finalmente se filtra y se lava el catalizador con agua desionizada hasta que las aguas de lavado alcancen pH neutro, indicativo de haber eliminado el HCl ocluido en el material, que podría dar lugar a una falsa actividad catalítica. Se deja secar el catalizador a 90 °C durante toda la noche.

## 7. ENSAYOS DE FORMULACIÓN

Los ensayos de formulación han consistido en la preparación de mezclas de gasóleo y biodiésel con los compuestos oxigenados derivados de la glicerina sintetizados en la presente investigación. Estas mezclas han sido evaluadas mediante diferentes técnicas de caracterización de biocombustibles y combustibles fósiles, en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la URJC, en los laboratorios del Centro de Tecnología de Repsol y en los laboratorios de Acciona. En la Tabla 38 se muestran los compuestos oxigenados evaluados en los ensayos de formulación y se resumen sus principales propiedades fisicoquímicas. En el caso de los compuestos solketal y el triacetín, dada la dificultad de aislamiento del resto de productos, se utilizaron los compuestos puros adquiridos a *Sigma-Aldrich*.

Tabla 38. Compuestos oxigenados derivados de glicerina probados en la formulación de biodiésel.

Compuesto oxigenado	Nombre	Estructura	Fórmula	Peso molecular (g/mol)
<b>SOLKETAL</b>	2,2-Dimetil-4-hidroxi-1,3-dioxolano 98 % (m/m)		$C_6H_{12}O_3$	132,16
<b>TRIACETÍN</b>	Tri-acetilglicerol (TAG) 99 % (m/m)		$C_9H_{14}O_6$	218,20
<b>MEZCLA DE TERC-BUTILGLICEROL (TBGs)</b>	Mono- <i>terc</i> -butilglicerol (MTBGs) 5 % (m/m)		$C_7H_{16}O_3$	148,20
	Di- <i>terc</i> -butilglicerol (DTBGs) 55 % (m/m)		$C_{11}H_{24}O_3$	204,20
	Tri- <i>terc</i> -butilglicerol (TTBG) 38 % (m/m)		$C_{15}H_{32}O_3$	260,20
<b>MEZCLA DE ÉSTERES DE GLICERINA (AGs)</b>	Mono-acetilglicerol (MAGs) 6 % (m/m)		$C_5H_{10}O_4$	134,10
	Di-acetilglicerol (DAGs) 45 % (m/m)		$C_7H_{12}O_5$	176,10
	Tri-acetilglicerol (TAG) 47 % (m/m)		$C_9H_{14}O_6$	218,20

### 7.1. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON BIODIÉSEL DE DIFERENTES COMPUESTOS OXIGENADOS DERIVADOS DE LA GLICERINA

Los ensayos de formulación de biodiésel con diferentes compuestos oxigenados derivados de la glicerina se realizaron en los laboratorios de caracterización de biocombustibles (PETROLAB) de la Universidad Rey Juan Carlos. En la Tabla 39 se muestra el listado de las mezclas preparadas. El biodiésel utilizado para la preparación de las distintas mezclas (B100) proviene de la transesterificación de aceite de soja y fue suministrado por la planta de producción de biodiésel de *Ecoproma* en Montalbo (Cuenca, España).

**Tabla 39.** Mezclas de biodiésel con compuestos oxigenados derivados de la glicerina ensayadas.

MEZCLAS	COMPUESTOS AÑADIDOS	COMPOSICIÓN EN PESO (g)	
		Biodiésel	Derivado de glicerina
B100	-	100	0
S <sub>1</sub>	Solketal	100	10
S <sub>2</sub>			14,4
T <sub>1</sub>	Triacetín	100	10
T <sub>2</sub>			23,7
E <sub>1</sub>	Mezcla de éteres (TBGs)	100	10
E <sub>2</sub>			25,8
ES <sub>1</sub>	Mezcla de ésteres (AGs)	100	5
ES <sub>2</sub>			10

Las mezclas preparadas han sido analizadas mediante la evaluación de las propiedades que se describen en la Tabla 40 y que se recogen en su mayoría en la norma EN 14214.

**Tabla 40.** Parámetros de calidad evaluados a las mezclas de biodiésel con compuestos oxigenados derivados de la glicerina.

ENSAYOS	UNIDADES	LÍMITES		MÉTODO
		INFERIOR	SUPERIOR	
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 3679
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0	-	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> /100 g	-	120 (140) <sup>a</sup>	EN 14111
Poder calorífico	cal/g	-	-	ASTM D-240
Punto de vertido	°C	-	-	ISO 3016
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)	°C	-	-	EN 116 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> En España el límite es 140 g I<sub>2</sub>/100g debido a la naturaleza de los aceites vegetales disponibles en esta región. <sup>b</sup> Para propiedades dependientes de las condiciones climatológicas, se dan diferentes opciones en función de la estación y del país.

## 7.2. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON GASÓLEO DE MEZCLAS DE *TERC*-BUTILGLICEROLES

Los ensayos de formulación de gasóleos con mezclas de *terc*-butilgliceroles se realizaron en los laboratorios de caracterización de combustibles del Centro de Tecnología de Repsol (Móstoles). En la Tabla 41 se muestra el listado de las muestras ensayadas y en la Tabla 42 las propiedades evaluadas mediante ensayos normalizados.

**Tabla 41.** Mezclas de gasóleo con *terc*-butilgliceroles ensayadas.

MEZCLAS	COMPOSICIÓN EN VOLUMEN (%)	
	GASÓLEO	TBGs
M1	0	100
M2	100	0
G1	99,4	0,6
G2	99	1



**Tabla 42.** Parámetros de calidad evaluados a la mezcla pura de terc-butilgliceroles y a las mezclas de gasóleo con terc-butilgliceroles.

ENSAYOS	UNIDADES	LÍMITES		MÉTODO
		INFERIOR	SUPERIOR	
<b>MEZCLA PURA TBGs (M1)</b>				
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 3679
Estabilidad a la oxidación RANCIMAT	horas	6,0	-	EN 14112
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Índice de ácida	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Destilación simulada	°C	-	-	ASTM D-2887
<b>FORMULACIÓN GASÓLEO</b>				
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	0,82	0,845	ASTM D-4052-96
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2,0	4,5	ASTM-D-445-06
Contenido en aromáticos	% m/m	-	8	ASTM D6591 - 06
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)				
- Invierno	°C	-	-10	EN 116
- Verano		-	0	
Punto de niebla	°C	-	-	ASTM-D-2500-05
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	ASTM D-5453:08b
Punto de inflamación	°C	55	-	ASTM-D-93/07
Residuo carbonoso (10% v/v Destil.)	% m/m	-	0,30	ASTM D4530-07
Contenido en cenizas	% m/m	-	0,01	ASTM D482-03
Contaminación total	ppm	-	24	DIN 51419
Estabilidad oxidación	mg/kg	-	25	ASTM D2274
Estabilidad a la oxidación RANCIMAT	horas	20	-	EN 14112
Lubricidad, diámetro huella corregido a 60 °C	µm	-	460	CEC-F-06-A-96
Destilación				
- 65 % recogido		250	-	
- 85 % recogido	°C	-	350	ASTM D86-07b
- 95 % recogido		-	360	
Contenido en FAME	% v/v	-	7	UNE EN 14078
Filtrabilidad FBT	-	-	1,5	IP 387
Número de cetano	-	51	-	ASTM D-6890-06

### 7.3. ENSAYOS DE FORMULACIÓN CON BIODIÉSEL DE DIFERENTE NATURALEZA DE MEZCLAS DE *TERC*-BUTILGLICEROLES

Los ensayos de formulación de biodiésel de diferente naturaleza con mezclas de *terc*-butilgliceroles se realizaron en los laboratorios de caracterización de combustibles de Acciona (Caparroso). En la Tabla 43 se muestra el listado de las muestras ensayadas y en la Tabla 44 las propiedades evaluadas mediante ensayos normalizados (norma EN 14214 completa).

**Tabla 43.** Mezclas de biodiésel con *terc*-butilgliceroles ensayadas.

MEZCLAS	COMPOSICIÓN EN VOLUMEN (%)			
	BIODIÉSEL			TBGs
	COLZA	SOJA	PALMA	
M3	100	0	0	0
M4	0	100	0	0
M5	0	0	100	0
B1	95	0	0	5
B2	90	0	0	10
B3	0	95	0	5
B4	0	90	0	10
B5	0	0	95	5
B6	0	0	90	10

### 7.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MEZCLA DE *TERC*-BUTILGLICEROLES

El estudio de la estabilidad al almacenamiento de la mezcla de TBGs se ha realizado en diferentes condiciones:

1. Temperatura ambiente y en presencia de radiación solar.
2. Temperatura ambiente y en ausencia de radiación solar.
3. 0 °C y en ausencia de radiación solar.

La estabilidad de la mezcla en las distintas condiciones de almacenamiento se ha evaluado mediante el análisis cromatográfico de su composición durante un periodo de 18 meses.

**Tabla 44.** Parámetros de calidad evaluados a las mezclas de biodiésel con terc-butilgliceroles.

ENSAYOS	UNIDADES	LÍMITES		MÉTODO
		INFERIOR	SUPERIOR	
Contenido en FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0	-	EN 14112
Índice de áidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> /100 g	-	120 (140) <sup>a</sup>	EN 14111
Éster metílico de ácido linoléico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos poliinsaturados	% (m/m)	-	1	-
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)	°C	-	-	EN 116 <sup>b</sup>
Filtrabilidad FBT	-	-	-	IP 387

<sup>a</sup> En España el límite es 140 g I<sub>2</sub>/100g debido a la naturaleza de los aceites vegetales disponibles en esta región. <sup>b</sup> Para propiedades dependientes de las condiciones climatológicas, se dan diferentes opciones en función de la estación y del país.



*RESULTADOS  
y DISCUSIÓN*

---



El apartado de resultados y discusión de la presente *Tesis Doctoral* se ha estructurado en tres capítulos:

- ❖ **CAPÍTULO 1.** Transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción.
- ❖ **CAPÍTULO 2.** Ensayos de formulación de los derivados de la glicerina en mezclas con gasóleo y biodiésel.
- ❖ **CAPÍTULO 3.** Simulación de una planta industrial para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno.

Como ya se comentó en el apartado de *Introducción*, existe un enorme interés por el desarrollo de nuevas aplicaciones para la glicerina, subproducto obtenido en la producción de biodiésel. Particularmente, en el caso que nos ocupa, la investigación se ha centrado en la transformación de glicerina en compuestos oxigenados que puedan ser utilizados como componentes del biodiésel o del gasóleo de automoción convencional. Concretamente, se han explorado reacciones de eterificación, esterificación, acetalización y transesterificación con el objetivo de eliminar los grupos alcohol de la glicerina y convertirla en compuestos miscibles con el biodiésel y con los carburantes de origen fósil.

En una segunda etapa se llevaron a cabo ensayos de formulación de mezclas de gasóleo convencional y de biodiésel de distinta procedencia con diferentes proporciones de los compuestos previamente sintetizados en el capítulo anterior. La evaluación de estos compuestos puros y como componentes del gasóleo convencional y biodiésel resulta necesaria para conocer el comportamiento de este tipo de compuestos oxigenados cuando

son incorporados al combustible, así como para comprobar hasta qué punto se ven modificadas las propiedades de dichos combustibles.

Finalmente, se desarrolló un libro de procesos para el diseño de una planta industrial de producción de *terc*-butilgliceroles (mezcla de éteres obtenidos de la eterificación de glicerina con isobuteno). Este libro incluye la descripción de la planta de producción, las condiciones de operación a escala industrial, el diseño de los separadores y reactores, la descripción del catalizador empleado así como diversos estudios de optimización del proceso.



# **CAPÍTULO 1**

***TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA EN  
COMPUESTOS OXIGENADOS PARA LA  
FORMULACIÓN DE COMBUSTIBLES DE  
AUTOMOCIÓN***



El objetivo del presente capítulo se ha centrado en profundizar en el conocimiento de las diferentes variables de reacción que influyen en la transformación de glicerina en compuestos oxigenados. Para ello se han estudiado las variables de mayor relevancia cuando se trata de reacciones químicas: temperatura de la reacción, relación molar de los reactivos, pureza de la materia prima utilizada, tiempo de reacción, naturaleza y reutilización del catalizador, etc. Estos estudios han permitido obtener las condiciones óptimas para llevar a cabo cada una de las reacciones de interés. Los sistemas de reacción estudiados han sido los siguientes:

1. Eterificación de glicerina con isobuteno.
2. Esterificación de glicerina con ácido acético
3. Transesterificación de acetato de metilo con glicerina.
4. Acetalización de glicerina con acetona.
5. Eterificación de glicerina con etanol.

Al tratarse de sistemas completamente diferentes, los resultados obtenidos y la discusión de los mismos van a describirse en diferentes apartados.



**APARTADO 1**  
**ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON**  
**ISOBUTENO**



La eterificación de glicerina con isobuteno en presencia de catalizadores ácidos de diferente naturaleza ha sido estudiada en numerosos trabajos (Dewattines y col., 1994; Kesling y col., 1994; Behr y col., 2002; Karinen y col., 2006; Klepáčová y col., 2007). Los productos obtenidos son una mezcla de éteres mono- (MTBGs), di- (DTBGs) y tri- sustituidos (TTBG), siendo los dos últimos los de interés en la formulación de combustibles. Este apartado de la memoria de investigación tiene como objetivo establecer las condiciones de operación que maximicen la selectividad a productos de interés (DTBGs y TTBG) y la conversión de glicerina, minimizando reacciones secundarias, en presencia de catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos. También se pretende llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento catalítico con catalizadores ácidos comerciales utilizados en procesos industriales de catálisis ácida. Del mismo modo, se estudiará la reutilización del catalizador así como la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel (agua y sales).

#### **1.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

En esta parte del trabajo de investigación se optimizó la producción de alquil-éteres de glicerina usando el catalizador ácido mesoestructurado Pr-SBA-15 (10), con la finalidad comprobar si este tipo de materiales presenta un buen comportamiento catalítico en la reacción en estudio. La optimización se llevó a cabo mediante el desarrollo de un diseño factorial y la construcción de superficies respuesta (Box y col., 1978). Se realizó un diseño de experimentos con el objeto de estudiar el efecto de la temperatura y de la concentración de reactivos tanto en la conversión de glicerina como en la selectividad hacia los

correspondientes éteres derivados. De esta manera, la concentración de reactivos y la temperatura fueron los factores y la conversión y selectividad a los distintos productos tras 4 horas de reacción, las respuestas. Estas variables fueron escogidas debido a que son las que presentan una mayor influencia en un proceso de equilibrio como el sistema de reacción en estudio. Por un lado, la temperatura influye tanto en la cinética de la reacción como en el equilibrio termodinámico mientras que la relación molar entre los reactivos juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción en el sentido de los productos, así como en la extensión de reacciones secundarias no deseadas.

Ambos factores van a variar entre tres valores o niveles distintos:

- **Relación molar isobuteno/glicerina (Ib/G).** Niveles: 2/1 (-1) – 3/1 (0) – 4/1 (+1). Con una relación molar inferior al nivel mínimo escogido, los productos de reacción van a consistir mayoritariamente en los derivados monosustituídos, que no son deseables como componentes de combustibles debido a su baja solubilidad en combustibles diésel. Por otro lado, una mayor relación molar favorece la dimerización del isobuteno obteniéndose trimetil-1-penteno y trimetil-2-penteno (di-isobutenos, DIB) (Klepáčová y col., 2006). Además, hay que unir a esto la limitada disponibilidad de isobuteno en refinería donde se utiliza principalmente para la preparación de ETBE y alquilatos. Por tanto, es muy importante favorecer elevadas conversiones de glicerina hacia los derivados di- y tri-sustituídos en presencia de la menor relación molar posible de isobuteno.
- **Temperatura.** Niveles: 60 °C (-1) – 75 °C (0) – 90 °C (+1). Con una temperatura inferior a 60 °C la reacción de eterificación transcurre de forma muy lenta. Por otro lado, los experimentos previos confirmaron que una temperatura superior a 90 °C implica un incremento inicial de la conversión (primeros 30 minutos) y una posterior desalquilación de los éteres, lo que implica la descomposición en glicerina e isobuteno, es decir, se produce la reacción inversa a la deseada. Además, una elevada temperatura favorece las reacciones secundarias de oligomerización de olefinas (Klepáčová y col., 2006).

De este modo, se obtiene un diseño factorial de  $3^2$  experimentos en el que se van a llevar a cabo 9 reacciones y 3 repeticiones del experimento correspondiente al punto central para determinar la variabilidad de los resultados y evaluar los errores experimentales. Todos los ensayos fueron realizados con glicerina farmacéutica, usando un 5 % en peso de catalizador respecto a la glicerina, durante un tiempo de reacción de 4 h y con el catalizador Pr-SBA-15 (10). Los resultados de conversión de glicerina y de selectividades hacia los derivados MTBGs, DTBGs y TTBG de cada una de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos, se muestran en la Tabla 45. Las columnas 4 y 5 representan los niveles de los factores codificados -1, 0, +1 en una escala adimensional y las columnas 2 y 3 representan los niveles de los factores en su escala real.



**Tabla 45.** Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos  $3^2$  en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	lb/G	T (°C)	I <sub>RM</sub>	I <sub>T</sub>	DATOS EXPERIMENTALES				DATOS CALCULADOS			
					X <sub>G</sub> (%)		Selectividades (%)		X <sub>G</sub> (%)		Selectividades (%)	
					S <sub>MTBGs</sub>	S <sub>DTBGs</sub>	S <sub>DTBGs</sub>	S <sub>TTBG</sub>	S <sub>MTBGs</sub>	S <sub>DTBGs</sub>	S <sub>DTBGs</sub>	S <sub>TTBG</sub>
EI-1	4/1	90	+1	+1	97	16	62	22	97	18	59	23
EI-2	2/1	90	-1	+1	61	51	45	4	63	51	47	2
EI-3	4/1	60	+1	-1	69	61	38	1	69	63	34	2
EI-4	2/1	60	-1	-1	61	81	19	0	62	82	20	-2
EI-5	3/1	75	0	0	86	12	66	20	86	18	64	18
EI-6	3/1	75	0	0	87	13	66	21	86	18	64	18
EI-7	3/1	75	0	0	84	21	65	14	86	18	64	18
EI-8	3/1	75	0	0	85	20	64	16	86	18	64	18
EI-9	4/1	75	+1	0	90	14	59	27	90	10	66	24
EI-10	3/1	90	0	+1	88	30	58	12	86	29	59	13
EI-11	2/1	75	-1	0	72	36	56	8	69	36	53	12
EI-12	3/1	60	0	-1	73	70	30	0	72	67	33	0

Es importante indicar que, en las condiciones de reacción ensayadas, no se obtuvo ningún otro producto procedente de la glicerina ni de otras reacciones secundarias, siendo los únicos productos detectados en el análisis cromatográfico los éteres derivados de la glicerina: MTBGs, DTBGs y TTBG. Por ello, la producción de oligómeros de isobuteno no ha sido considerada en la optimización de las condiciones de operación al resultar insignificante en presencia del catalizador Pr-SBA-15 (10) y en el intervalo de condiciones de reacción estudiadas. Para la optimización de las condiciones de reacción, se han fijado como objetivos la maximización de la conversión de glicerina y la selectividad a los productos de interés (DTBGs y TTBG).

### 1.1.1. Modelos estadísticos y tecnológicos

De la matriz generada con los datos experimentales y asumiendo un modelo polinomial de segundo orden, se obtuvieron las ecuaciones 1-10 mediante un análisis de regresión múltiple (Tabla 46), donde las variables independientes corresponde a la relación molar Ib/G (**RM**) y la temperatura (**T**). En dichos modelos se obtienen los distintos coeficientes que representan la influencia de cada variable, el efecto cuadrático de cada variable y la interacción de primer orden de las dos variables. Los modelos estadísticos se obtienen con los niveles codificados (-1, 0, +1, en una escala adimensional) y nos proporcionan información sobre la influencia real de cada variable en el proceso. Por ello, la influencia de los factores (temperatura y relación molar isobuteno/glicerina) sobre las respuestas, se discuten usando los modelos estadísticos mostrados en las ecuaciones 1-5. Por otro lado, los modelos tecnológicos se obtienen con los valores reales de las variables.

**Tabla 46.** Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la eterificación de glicerina con isobuteno.

MODELOS ESTADÍSTICOS		
$X_G = 86,16 + 10,33 I_{RM} + 7,17 I_T - 6,50 I_{RM}^2 + 7,00 I_{RM}I_T - 7,00 I_T^2$	$(r^2=0,986)$	(1)
$S_{MTBGs} = 17,54 - 12,83 I_{RM} - 19,17 I_T + 5,37 I_{RM}^2 - 3,75 I_{RM}I_T + 30,37 I_T^2$	$(r^2=0,984)$	(2)
$S_{DTBGs} = 64,46 + 6,50 I_{RM} + 13,00 I_T - 5,37 I_{RM}^2 - 0,50 I_{RM}I_T - 18,87 I_T^2$	$(r^2=0,965)$	(3)
$S_{TTBG} = 17,58 + 6,33 I_{RM} + 6,17 I_T + 0,25 I_{RM}^2 + 4,25 I_{RM}I_T - 11,25 I_T^2$	$(r^2=0,935)$	(4)
$S_{DTBGs + TTBG} = 82,04 + 12,83 I_{RM} + 19,17 I_T - 5,12 I_{RM}^2 + 3,75 I_{RM}I_T - 30,12 I_T^2$	$(r^2=0,987)$	(5)
MODELOS TECNOLÓGICOS		
$X_G = -109,167 + 14,3333 RM + 3,74444 T - 6,5 RM^2 + 0,466667 RM T - 0,0311111 T^2$	$(r^2=0,986)$	(6)
$S_{MTBGs} = 903,375 - 26,3333 RM - 20,7778 T + 5,375 RM^2 - 0,25 RM T + 0,135 T^2$	$(r^2=0,984)$	(7)
$S_{DTBGs} = -547,792 + 41,25 RM + 13,55 T - 5,375 RM^2 - 0,03333 RM T - 0,0838889 T^2$	$(r^2=0,965)$	(8)
$S_{TTBG} = -247,667 - 13,4167 RM + 7,39444 T + 0,25 RM^2 + 0,283333 RM T - 0,0522222 T^2$	$(r^2=0,935)$	(9)
$S_{DTBGs + TTBG} = -795,292 + 24,8333 RM + 20,6111 T - 5,125 RM^2 + 0,25 RM T - 0,133889 T^2$	$(r^2=0,987)$	(10)

*Nota:* RM, relación molar isobuteno/glicerina; T, temperatura; I, valor codificado;  $X_G$ , conversión de glicerina; S, selectividad a los distintos productos de reacción.

El análisis estadístico del intervalo experimental estudiado identifica que la relación molar lb/G es el factor más importante en la conversión de glicerina (ecuación (1)). El segundo factor en importancia es la temperatura seguido por la interacción relación molar – temperatura. Todos ellos tienen un efecto positivo, lo que implica que un aumento en la relación molar y en la temperatura produce un aumento en la conversión de glicerina. Además, los efectos cuadráticos de ambas variables tienen una influencia negativa en la conversión de glicerina lo que indica que un aumento en las variables de operación no produce un aumento constante en la conversión, al ser el efecto de la curvatura bastante significativo a altos valores de las variables estudiadas.

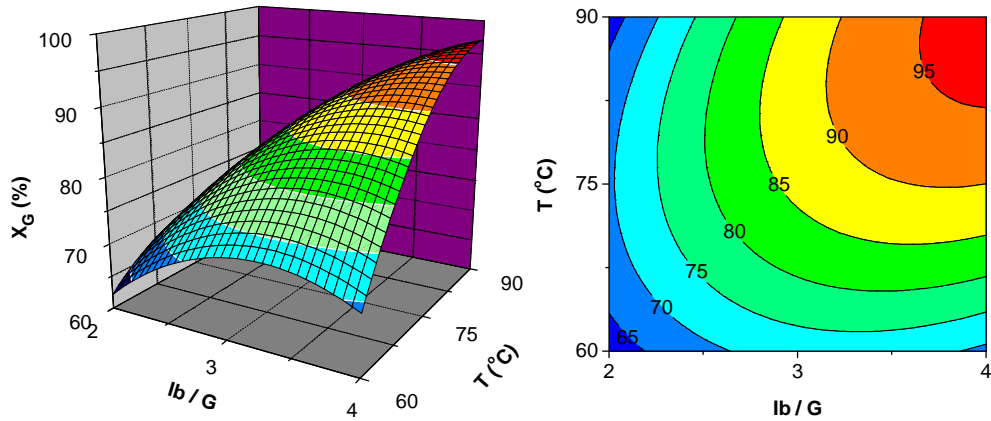
Como los éteres más sustituidos (DTBGs y TTBG) son los productos más adecuados para utilizarlos como componentes de combustibles, las condiciones óptimas desde el punto de vista de las selectividades hacia estos compuestos son aquellas en las que se obtenga la menor selectividad hacia el derivado mono sustituido (MTBGs). De acuerdo con la ecuación (2), la temperatura es el factor más importante en la selectividad hacia los MTBGs, teniendo un efecto negativo sobre esta respuesta. Sin embargo, el efecto cuadrático de la temperatura tiene una influencia positiva muy significativa en dicha selectividad que indica la existencia de curvatura, lo que implica que un aumento en la temperatura no produce una disminución constante en la selectividad hacia los MTBGs. La relación molar lb/G también presenta un efecto negativo sobre la respuesta, por lo que un aumento de esta variable se traduce en un descenso en la selectividad hacia el derivado monosustituido, ya que se favorece el desplazamiento de la reacción con la consecuente transformación de los MTBGs en los derivados más sustituidos.

Las ecuaciones (3) y (8) representan los modelos obtenidos para la selectividad hacia los DTBGs mientras que las ecuaciones (4) y (9) son las correspondientes a la selectividad hacia el producto TTBG. Por otro lado, es interesante estudiar el efecto de las condiciones de operación en la selectividad hacia la suma de los derivados DTBGs y TTBG. Por ello, las ecuaciones (5) y (10) mostradas en la Tabla 46, representan los modelos estadísticos y tecnológicos para la selectividad combinada de los DTBGs y TTBG, respectivamente. El factor más importante en las ecuaciones (3), (4) y (5) sigue siendo la temperatura (excepto en la selectividad hacia TTBG, ecuación (4), donde la influencia de la temperatura y de la relación molar son similares) aunque en estos casos presenta un efecto positivo, por lo que la selectividad a los productos de interés se favorece trabajando a elevadas temperaturas. De igual modo, se observa un efecto cuadrático de la temperatura muy significativo que nos indica la presencia de un máximo de la temperatura para cualquier valor de la relación molar lb/G debido a la desalquilación que sufren estos productos a elevadas temperaturas. Finalmente, la relación molar lb/G presenta un efecto positivo, ya que al aumentar la cantidad de isobuteno en el medio de reacción, se favorece la formación de los derivados más sustituidos. No obstante, la influencia de la relación molar lb/G es menos significativa que el correspondiente efecto de la temperatura.

1.1.2. Superficies respuesta y de contorno

Las ecuaciones obtenidas se pueden utilizar como predictivas para, de esta forma, llegar a obtener las condiciones óptimas de reacción en el campo experimental estudiado. Por otro lado, a partir de los valores de conversión y selectividades, que se obtienen sustituyendo los distintos niveles de ambas variables, obtenemos la representación de las superficies respuesta y de contorno. En los ejes x e y se representan los valores de las dos variables que han sido estudiadas en sus niveles mínimo, medio y máximo mientras que en el eje z se representan las variables respuesta: conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos de la reacción.

La Figura 67 muestra la superficie respuesta y de contorno para la conversión de glicerina con isobuteno. En la representación se observa un aumento claro en la conversión de glicerina a elevadas temperaturas y relaciones molares lb/G, tal y como se concluyó a partir del modelo estadístico mostrado en la ecuación (1). Igualmente, se observa el efecto de la interacción entre ambos factores, así como el efecto de la curvatura.



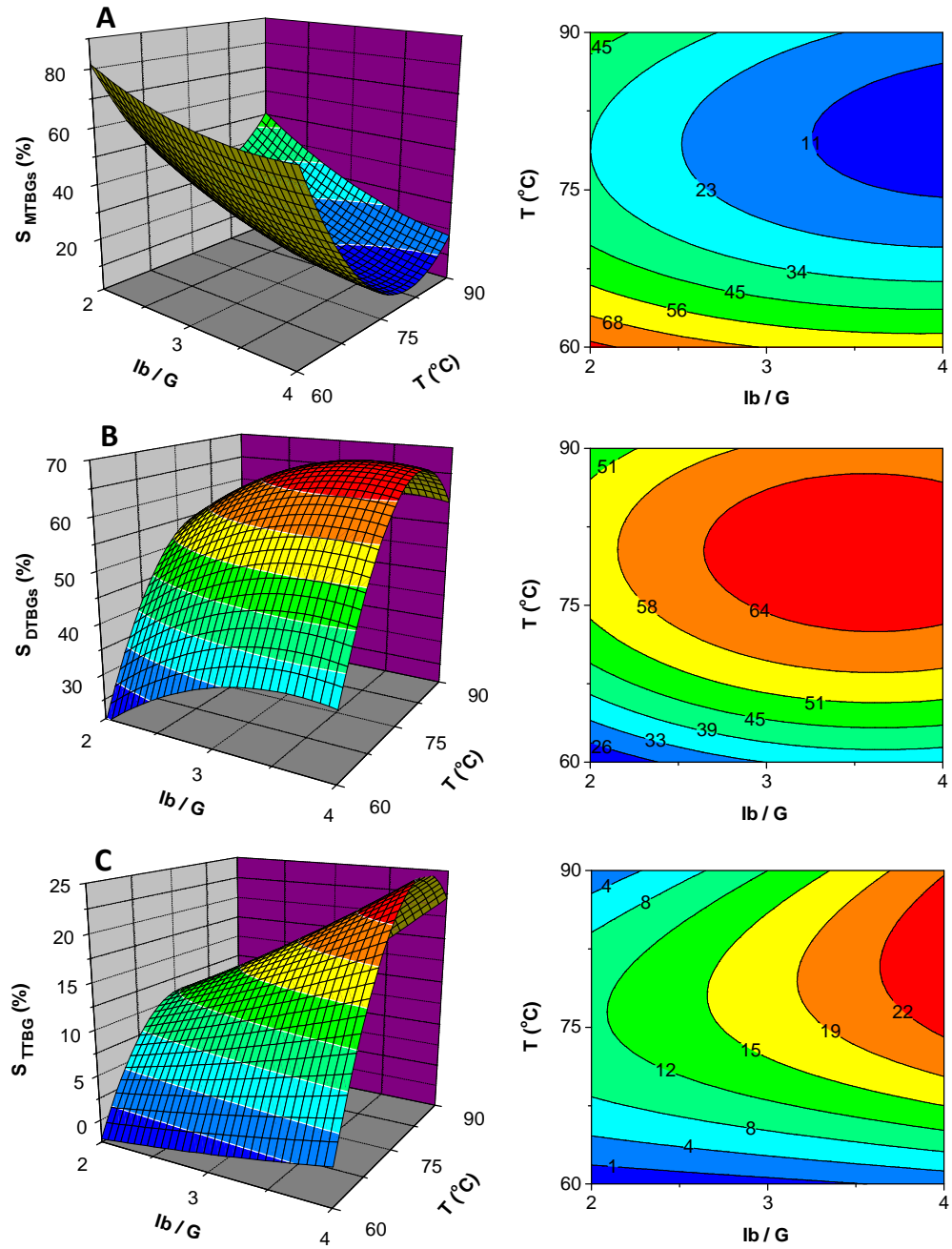
**Figura 67.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la eterificación con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Por ello, desde el punto de vista de la conversión de glicerina, los valores óptimos de las variables estudiadas corresponden a la máxima relación molar lb/G (4/1) y la máxima temperatura (90 °C). En la Tabla 47 se muestran las condiciones de reacción del nivel óptimo y la predicción de las respuestas estudiadas por los modelos no lineales que figuran en la Tabla 46.

**Tabla 47.** Condiciones de reacción óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno y resultados calculados mediante el modelo. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 5 % (m/m);  $t_r = 4h$ .

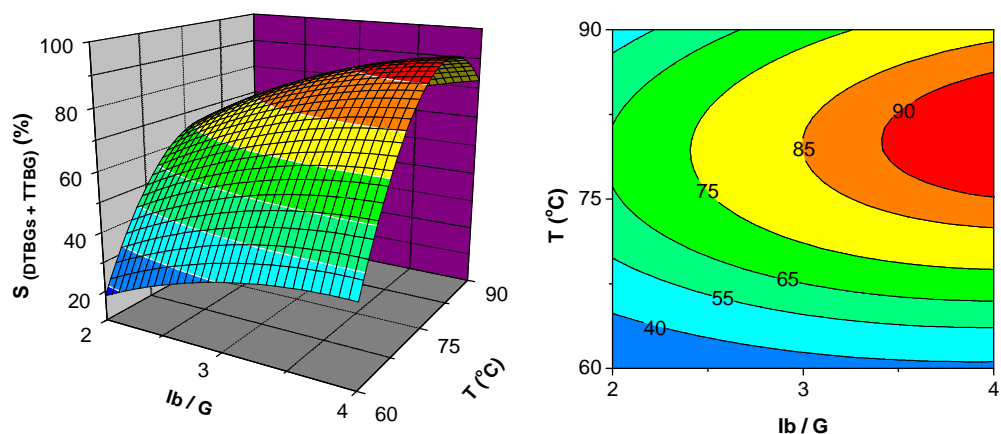
Punto del diseño	lb/G	T (°C)	$X_G$ (%)	$S_{MTBGs}$ (%)	$S_{DTBGs}$ (%)	$S_{TTBG}$ (%)	$S_{DTBGs+TTBG}$ (%)
(1, 1)	4/1	90	97	18	59	23	83

La Figura 68 muestra las superficies respuesta y de contorno para las selectividades hacia los distintos productos en la eterificación de glicerina con isobuteno: MTBGs, DTBGs y TTBG. Según la Figura 68A y como consecuencia del efecto cuadrático de la temperatura observado en la ecuación (2), la selectividad hacia los productos MTBGs pasa por un mínimo en función de la temperatura para cualquier valor de la relación molar lb/G. Esto indica que la desalquilación de los éteres más sustituidos (DTBGs y TTBG), con la consiguiente formación de MTBGs e isobuteno, se ve favorecida a elevadas temperaturas, aunque la velocidad de reacción también aumente con esta variable. Además, la selectividad a MTBGs disminuye con el aumento de la relación molar lb/G, favoreciendo la formación de los derivados di- y tri- sustituidos. En este sentido, las menores selectividades hacia los MTBGs se obtienen a temperaturas entre 80 - 85 °C con la mayor relación molar lb/G (4/1). Las Figuras 68B y 68C representan las superficies respuesta de las selectividades hacia los DTBGs y TTBG respectivamente, mostrando tendencias muy similares. En este caso, el efecto de la curvatura provoca la existencia de un máximo en función de la temperatura para cualquier valor de la relación molar lb/G debido a la desalquilación que sufren estos productos a elevadas temperaturas. Además, ambas respuestas aumentan con la relación molar, siendo este aumento, en el caso de la selectividad hacia TTBG, más pronunciado a valores elevados de temperatura debido a la significativa interacción entre ambas variables en estudio.



**Figura 68.** Superficies respuesta y de contorno de la selectividad hacia los productos de la eterificación de glicerina con isobuteno. A:  $S_{MTBGs}$ ; B:  $S_{DTBGs}$ ; C:  $S_{TTBG}$ . Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

En la Figura 69 se representa la superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los compuestos deseados. De acuerdo con esta figura, la selectividad a la suma de los productos DTBGs y TTBG sigue la tendencia opuesta a la selectividad hacia el derivado monosustituido, aumentando con la relación molar lb/G y alcanzando un valor máximo en función de la temperatura. Seguidamente de este máximo, se produce un descenso de la respuesta, a la temperatura máxima estudiada.



**Figura 69.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DTBGs y TTBG en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Por tanto, a la vista de estos resultados y desde el punto de vista de la selectividad hacia los productos de interés, las condiciones de reacción óptimas para alcanzar el objetivo deseado son una relación molar alta (4/1) y una temperatura moderada (81 °C). En la Tabla 48 se muestran las condiciones de reacción del nivel óptimo así como los resultados calculados mediante los modelos de ajuste mostrados en la Tabla 46 y los resultados experimentales.

**Tabla 48.** Condiciones óptimas que maximizan la selectividad a los productos de interés en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 5 % (m/m);  $t_r = 4$  h.

lb/G	T (°C)	Resultados	$X_G$ (%)	$S_{MTBGs}$ (%)	$S_{DTBGs}$ (%)	$S_{TTBG}$ (%)	$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
4/1	81	Calculados	95	6	68	26	94
		Experimentales	93	10	64	26	90

### 1.1.3. Selección de las condiciones óptimas

Una vez analizadas las superficies respuesta, se procede a la elección de las condiciones óptimas de reacción que se corresponderán con aquellas que nos proporcione un máximo tanto de conversión de glicerina como de selectividad a los productos de interés (DTBGs y TTBG). Analizando cada uno de los factores por separado tenemos que:

- El aumento de la relación molar Ib/G consigue maximizar tanto la conversión de glicerina como la formación de los compuestos DTBGs y TTBG.
- El aumento de la temperatura afecta de forma positiva a la conversión pero no así a la selectividad hacia los productos de interés. Temperaturas elevadas conllevan la desalquilación de los éteres formados y, por tanto, la disminución de los derivados más sustituidos.

De esta manera, el diseño de experimentos nos indica que las condiciones óptimas en la eterificación de glicerina farmacéutica con isobuteno son una elevada relación molar Ib/G (4/1) y una temperatura moderada (81 °C) para obtener elevadas conversiones y selectividades a los productos de interés DTBGs y TTBG, minimizando la formación del derivado monosustituido. Estas condiciones coinciden con las condiciones óptimas desde el punto de vista de la selectividad a los productos de interés mostradas en la Tabla 48.

### 1.1.4. Estimación del error experimental

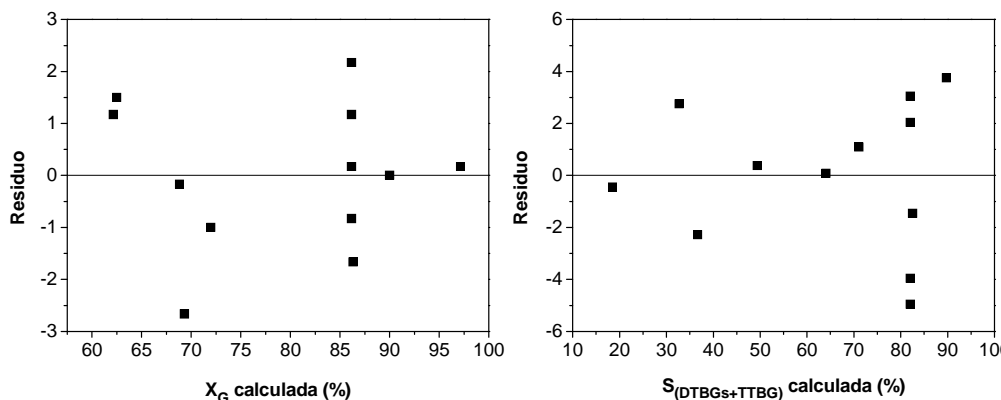
Finalmente, con los experimentos repetidos del punto central, se ha calculado el promedio aritmético y la desviación estándar para cada una de las respuestas (Tabla 49). Como se puede observar, todas las desviaciones estándar son pequeñas por lo que los errores experimentales correspondientes a los resultados de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos no son excesivamente significativos.

**Tabla 49.** Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la eterificación de glicerina con isobuteno en las condiciones del punto central del diseño de experimentos.

$X_G$ (%)	$S_{MTBGs}$ (%)	$S_{DTBGs}$ (%)	$S_{TTBG}$ (%)
86 ± 1,3	17 ± 4,7	65 ± 1,0	18 ± 3,3

De forma adicional, la Figura 70 muestra la representación gráfica de la distribución de los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y observados de la conversión de glicerina y de la selectividad combinada hacia DTBGs y TTBG para todo el rango de datos.





**Figura 70.** Representación de los residuos de la conversión de glicerina y de la selectividad combinada hacia DTBGs y TTBG.

En ambos casos, la distribución de los residuos no sigue ninguna tendencia con respecto a las variables predichas por los modelos. Todos los residuos son inferiores a 3 para la conversión de glicerina e inferiores a 6 para la selectividad hacia DTBGs y TTBG, lo que indica que los modelos representan de forma adecuada la influencia de ambas variables dentro del intervalo experimental estudiado.

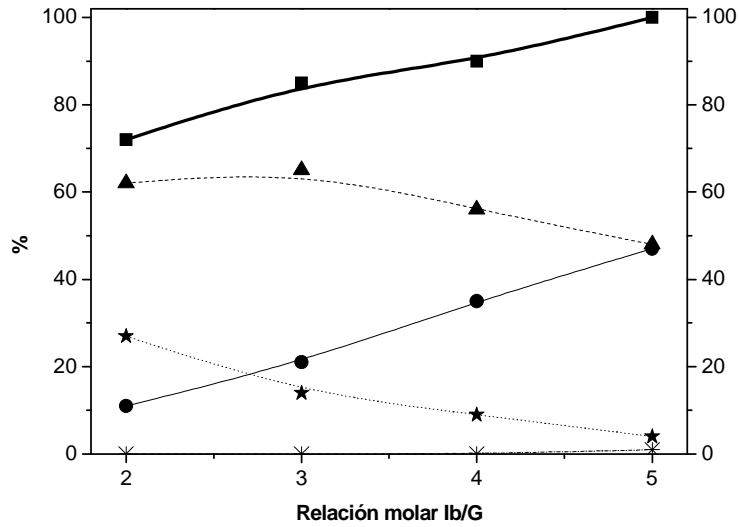
## 2.2. MINIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE MTBGs

A partir de los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, se ha considerado de interés modificar las condiciones de reacción con el objeto de minimizar la formación del derivado mono-sustituido. Para ello, se ha aumentado la relación molar de isobuteno/glicerina y el tiempo de reacción. En la Tabla A6 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones.

### ➤ Influencia de la relación molar Ib/G

Inicialmente, se estudió el efecto de aumentar la relación molar Ib/G fuera del intervalo estudiado en el propio diseño de experimentos manteniendo fijas el resto de variables: temperatura, 75 °C, tiempo de reacción, 4 h, catalizador, Pr-SBA-15 (10), y relación másica catalizador/glicerina, 5 %. La Figura 71 muestra la evolución de la conversión de glicerina y la distribución de productos en función de la relación molar Ib/G. La tendencia obtenida muestra cómo un aumento de la relación molar de los reactivos resulta en una disminución progresiva de la cantidad de MTBGs producidos, ya que la presencia de mayor cantidad de isobuteno en el medio de reacción favorece la formación de los derivados más sustituidos al reaccionar los MTBGs con el exceso de isobuteno alimentado. Sin embargo, el hecho de aumentar la cantidad de isobuteno en el medio de reacción provoca el inicio de la reacción secundaria no deseada de dimerización del isobuteno y la consecuente aparición de los diisobutenos en la distribución de productos. Es

importante destacar que con una relación molar Ib/G de 5 se alcanza una conversión de glicerina del 100 %.



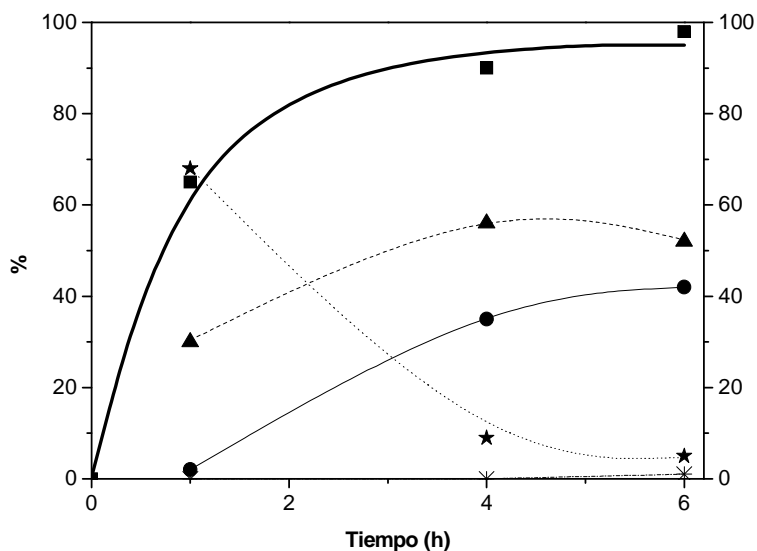
**Figura 71.** Evolución de la conversión de glicerina y de la distribución másica de productos en función de la relación molar Ib/G. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4h. —■—  $X_G$ ; —▲—  $D_{DTBGs}$ ; —●—  $D_{TTBG}$ ; —★—  $D_{MTBGs}$ ; —\*—  $D_{DIB}$ .

➤ **Influencia del tiempo de reacción**

A continuación, se estudió el efecto del tiempo de reacción en la eterificación de glicerina con isobuteno manteniendo fijas el resto de variables: temperatura, 75 °C, relación molar Ib/G, 4/1, catalizador, Pr-SBA-15 (10) y relación másica catalizador/glicerina, 5 %. Al igual que en el caso anterior, un mayor tiempo de reacción favorece la formación de los derivados más sustituidos (DTBGs y TTBG), productos de interés de la reacción estudiada (Figura 72). Como se puede observar, no se produce la formación de los diisobutenos hasta las 6 horas de reacción, siendo la conversión de glicerina alcanzada en esas condiciones muy cercana al 100 %.

➤ **Elección de las condiciones de reacción de mínima formación de MTBGs.**

Por último se llevó a cabo la reacción EI-18 en la que se incrementó de forma conjunta la relación molar (5/1) y el tiempo de reacción (6 horas) obteniéndose una selectividad a los derivados de interés (DTBGs y TTBG) de 95 % junto con una producción de diisobutenos de 4 % en peso y una elevada conversión de glicerina ( $\approx$  100 %). Por tanto, a la vista de todos los resultados, las mejores condiciones en cuanto a la minimización de los MTBGs, se obtienen aumentando el tiempo de reacción y la relación molar aunque esto conlleva un ligero aumento en la formación de los dímeros del isobuteno.



**Figura 72.** Evolución de la conversión de glicerina y de la distribución másica de productos en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm. —■—  $X_G$ ; —★—  $D_{MTBGs}$ ; —▲—  $D_{DTBGs}$ ; —●—  $D_{TTBG}$ ; —\*—  $D_{DIB}$ .

### 2.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Inicialmente, se evaluó la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno en las condiciones óptimas del diseño de experimentos y en ausencia de catalizador (**blanco de reacción**). De esta forma, se comprobó la necesidad de llevar a cabo la reacción en presencia de catalizadores, dada la baja conversión alcanzada en la reacción EI-25, en la que la presencia de dos fases hace que no sean cuantificables los resultados e indica una muy baja conversión de glicerina. Por tanto, dado que la presencia de catalizadores permite alcanzar en poco tiempo conversiones y selectividades notablemente superiores, se requerirá su utilización para el desarrollo de la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno.

A continuación, se llevó a cabo un estudio comparativo de diferentes catalizadores ácidos con el fin de comparar la conversión de glicerina y las selectividades a los distintos productos y determinar los catalizadores ácidos más apropiados para este tipo de reacción. Las condiciones de reacción ensayadas fueron: temperatura, 75 °C, relación molar lb/G, 4/1, relación másica catalizador/glicerina, 5 %. Para una mejor evaluación de los distintos catalizadores, se han considerado dos tiempos de reacción diferentes, a 1 y 4 horas. En las Tablas A7 y A8 del Anexo V se muestran los resultados catalíticos obtenidos en las distintas reacciones.

Los distintos catalizadores evaluados en la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno se pueden agrupar en:

- Materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y sintetizados en el presente trabajo de investigación:
  - SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos: **Pr-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)**.
- Catalizadores ácidos comerciales basados en resinas de intercambio iónico:
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-15**.
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-36**.
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **CT-275**.
  - Resina iónica con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice: **SAC-13**.

1.3.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos

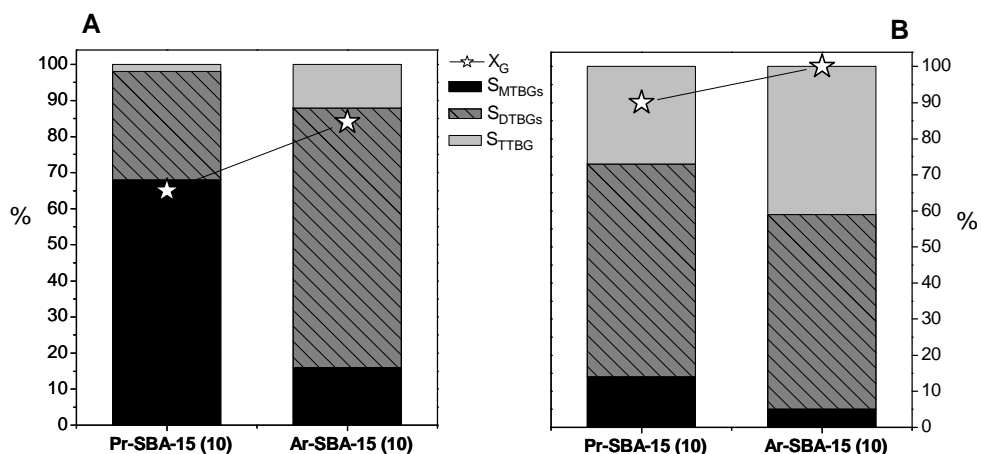
La viabilidad de modificar la fuerza ácida de los grupos sulfónicos incorporados en el soporte silíceo mesoestructurado tipo SBA-15 ha supuesto mejoras en la actividad catalítica en diversas reacciones de catálisis ácida (Melero y col., 2006). Teniendo esto en cuenta, el comportamiento catalítico del material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos (Pr-SBA-15 (10)) se ha comparado con el material SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)) en la eterificación de glicerina con isobuteno. Las propiedades texturales y la capacidad ácida de ambos materiales se resumen en la Tabla 50. Se observa para ambos catalizadores valores similares.

**Tabla 50.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)
Pr-SBA-15 (10)	81	721	0,94
Ar-SBA-15 (10)	92	712	1,06

En la Figura 73 se muestran los valores de conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos de reacción para ambos catalizadores. Las mayores conversiones de glicerina ( $X_G$ ) se obtuvieron con la muestra funcionalizada con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)) para ambos tiempos de reacción. De hecho, después de solo 4 horas de reacción, la conversión de glicerina sobre este catalizador alcanzó un valor del 100 %, siendo la conversión también elevada en tan solo una hora de reacción ( $X_G = 84$  %). Ambos catalizadores también muestran claras diferencias en la selectividad hacia los diferentes productos de eterificación. El catalizador Ar-SBA-15 (10) conduce a la mayor producción de DTBGs y TTBG. En términos de selectividad hacia los di- y tri- éteres, se obtiene un valor de

92 % sobre el catalizador Ar-SBA-15 después de 4 horas de reacción ( $S_{DTBGs+TTBG} = 77 %$  después de 1 hora). Además, no se detectaron productos procedentes de la oligomerización de isobuteno incluso después de 4 horas de reacción con ambos catalizadores. Puesto que ambos catalizadores mesoestructurados presentan similares propiedades texturales y capacidades ácidas, la diferencia en su comportamiento catalítico debe atribuirse a la menor fortaleza ácida de los grupos propil-SO<sub>3</sub>H en comparación con la de los grupos aril-SO<sub>3</sub>H (Melero y col., 2002 y 2006). Por tanto, la mayor fortaleza de los centros ácidos favorece la conversión de glicerina hacia la formación de los productos derivados de interés sin favorecer las reacciones secundarias de formación de diisobutenos.



**Figura 73.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con los catalizadores sintetizados. A:  $t_r = 1 h$ ; B:  $t_r = 4 h$ . Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

### 1.3.2. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y resinas sulfónicas comerciales

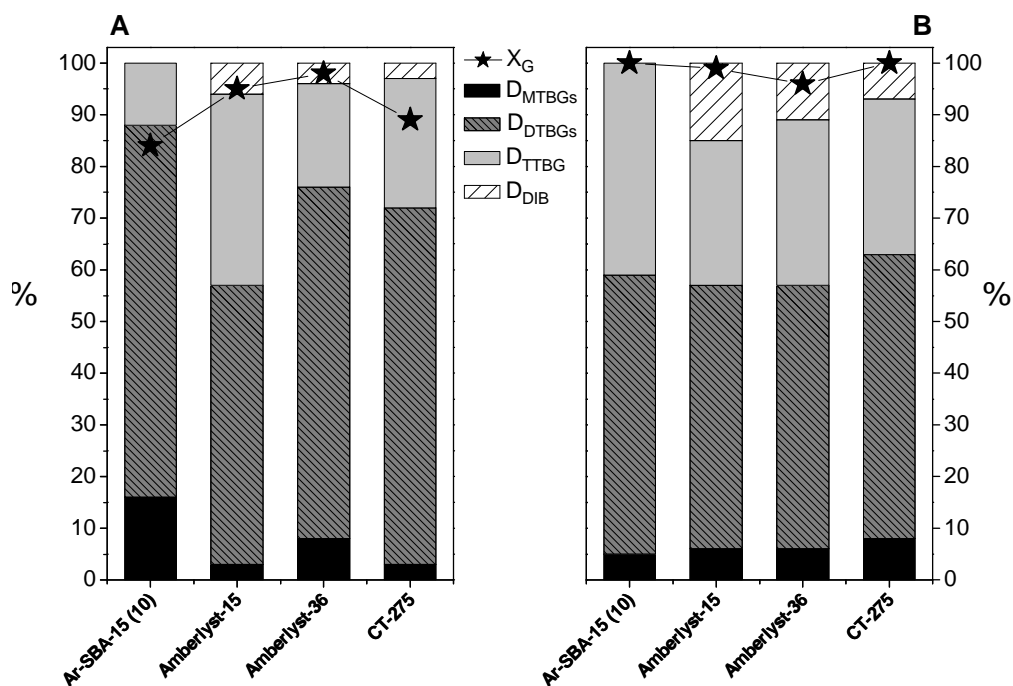
Otra finalidad de la presente investigación es comprobar el comportamiento catalítico de las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos con las resinas sulfónicas macroporosas, disponibles comercialmente y utilizadas en procesos industriales de catálisis ácida. De esta manera, se ha comparado la actividad y la selectividad del material mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)) con las obtenidas con varias resinas sulfónicas ácidas como la Amberlyst-15, Amberlyst-36 y CT-275 y con una resina perfluorosulfónica soportada sobre sílice (catalizador SAC-13). Estas resinas ácidas se usan industrialmente en diferentes procesos de catálisis ácida como la producción de etil *terc*-butil éter (ETBE) para la formulación de gasolinas (Li-Min y Burtron, 1989, Umar y col., 2009). También, se han descrito previamente como catalizadores activos en la derivatización de la glicerina para obtener aditivos de combustibles mostrando ser activas y selectivas en la *terc*-butilación de la glicerina con isobuteno (Karinen y Krause,

2006; Behr y Obendorf, 2001; Klepáčová y col., 2005; Klepáčová y col, 2007). La Tabla 51 resume las propiedades texturales y la capacidad ácida de los catalizadores comerciales, proporcionadas por los correspondientes suministradores.

**Tabla 51.** Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)
Amberlyst-15	300	45	≥4,70
Amberlyst-36	240	33	≥5,40
CT-275	400-700	20-40	≥5,20
SAC-13	> 100	> 200	0,12

La Figura 74 muestra la conversión de glicerina y la distribución másica de los distintos productos de reacción obtenida con el catalizador Ar-SBA-15 (10) y las resinas sulfónicas comerciales. Considerando la conversión de glicerina ( $X_G$ ), después de 1 hora de reacción, todos los catalizadores comerciales (excepto el SAC-13) dieron conversiones más altas que los materiales mesoestructurados, alcanzando valores cercanos al 100 % (Figura 74A). Este hecho evidencia la alta actividad catalítica de estos materiales poliméricos, principalmente atribuido a la mayor concentración de centros sulfónicos (Tabla 51). No obstante, se debe destacar que después de 4 horas de reacción, el catalizador Ar-SBA-15 (10) muestra una conversión de glicerina del 100 %, similar a la obtenida con las resinas sulfónicas (73B). Por tanto, a pesar de su menor capacidad ácida (alrededor de 5 veces inferior), el material Ar-SBA-15 (10) se muestra como un catalizador excelente y competitivo para la reacción de *terc*-butilación de glicerina como consecuencia de la gran accesibilidad de los centros ácidos. El catalizador SAC-13 presenta poca actividad incluso después de 4 horas de reacción, obteniéndose un sistema bifásico con una baja conversión de glicerina (por esta razón no ha sido representado gráficamente). Este resultado resulta sorprendente, ya que debido a la presencia de átomos de flúor cercanos al grupo sulfónico en la resina SAC-13, la fortaleza ácida de este catalizador es superior a la del resto de catalizadores ensayados. La baja actividad del catalizador SAC-13 en la eterificación de glicerina con isobuteno puede ser atribuida a su limitada capacidad ácida, 0,12 mmol H<sup>+</sup>/g, lo cual podría dificultar la disponibilidad de centros activos para que se produzca la catálisis ácida. Por otro lado, la gran fortaleza ácida presente en este tipo de grupos sulfónicos, les confiere un elevado carácter hidrofílico que dificulta la difusión y transporte de las moléculas apolares de isobuteno hacia los centros activos.



**Figura 74.** Conversión de glicerina y distribución másica de productos con el catalizador Ar-SBA-15 (10) y las resinas sulfónicas comerciales. A:  $t_r = 1$  h; B:  $t_r = 4$  h. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ib/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Por otro lado, las resinas sulfónicas muestran interesantes modificaciones en la distribución de productos de reacción. Después de 1 hora de reacción las resinas comerciales proporcionan menores cantidades de MTBGs que el material Ar-SBA-15 (10) (Figura 74A). De esta manera, la cantidad de MTBGs alcanza un mínimo de 3 % en peso para las resinas CT-275 y Amberlyst-15 después de una hora de reacción. Sin embargo en este caso la conversión de glicerina lograda es todavía relativamente baja (89 % y 95 %, respectivamente), siendo este parámetro incluso más importante que la cantidad de MTBGs. Cuando consideramos tiempos de reacción de 4 horas (Figura 74B), la cantidad de MTBGs obtenida en los productos de reacción es inferior del 10 % en peso en todos los catalizadores. Es importante señalar que las resinas sulfónicas favorecen las reacciones de desalquilación de los éteres di- y tri- sustituidos a tiempos elevados de reacción, según se va consumiendo el isobuteno para formar DIBs.

Otro aspecto importante es la formación de productos procedentes de la oligomerización del isobuteno. Observando la distribución de productos obtenida con cada uno de los catalizadores, es importante destacar que bajo las condiciones de reacción óptimas, las resinas sulfónicas catalizan la formación de diisobutenos de una forma significativa. Las resinas sulfónicas (Amberlyst-15, Amberlyst-36 y CT-275) presentan valores hasta un 15 % en peso en el producto de reacción. Una vez que la glicerina ha sido convertida casi completamente ( $X_G$  cercana al 100 %), estos catalizadores poliméricos

parecen ser capaces de dimerizar el isobuteno restante para producir los correspondientes diisobutenos. Estos resultados son consistentes con los valores mostrados previamente por otros autores donde se han considerado tiempos de reacción de 8 horas y se han obtenido incluso mayores cantidades de DIB (Klepáčová y col., 2005). Sin embargo, con el material silíceo mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos, Ar-SBA-15 (10), no se produce la formación de diisobutenos, incluso después de 4 horas de reacción. Esto puede atribuirse a su menor concentración de centros activos.

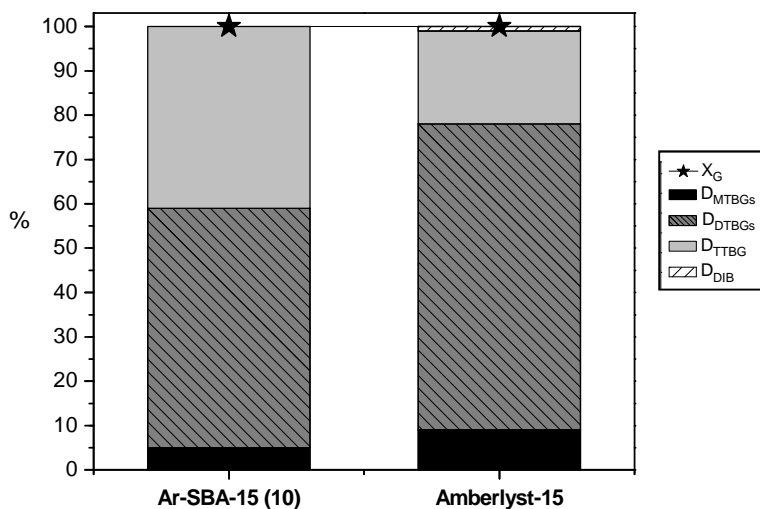
Por tanto, para realizar un mejor estudio comparativo entre ambos tipos de catalizadores, se ha considerado trabajar con concentración de centros ácidos similares en el medio de reacción. En la Figura 75 se muestran los resultados catalíticos de los catalizadores Ar-SBA-15 (10) y Amberlyst-15 en las mismas condiciones anteriores y una concentración de centros ácidos de 0,053 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina (relación másica catalizador/glicerina 5 % y 1 %, respectivamente). El catalizador SAC-13 presenta poca actividad incluso empleando una elevada carga de catalizador necesaria para igualar el número de centros ácidos al de los otros dos catalizadores en estudio (relación másica catalizador/glicerina = 44 %), obteniéndose igualmente un sistema bifásico con una baja conversión de glicerina (por esta razón no ha sido representado gráficamente).

En la Figura 75 se observa prácticamente la ausencia de diisobutenos con ambos tipos de catalizadores. Este hecho confirma que la producción de los dímeros del isobuteno en el estudio anterior es debido a la elevada concentración de centros ácidos de la resina comercial. Sin embargo, a igual número de centros ácidos, el material mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos produce una mayor cantidad de los derivados de interés ( $S_{DTBGs + TTBG} = 92\%$ ), más concretamente del derivado trisustituido, que la obtenida con la resina polimérica. Por tanto, se puede afirmar que el entorno polimérico (tipo poliestireno) para los centros ácidos SO<sub>3</sub>H, dificulta la accesibilidad de reactivos en mayor medida que un entorno silíceo mesoestructurado (Ar-SBA-15 (10)). Por otro lado, la baja actividad del catalizador SAC-13 obtenida nuevamente en la eterificación de glicerina con isobuteno en la comparativa llevada a cabo a igual número de centros ácidos, definitivamente es atribuida a la gran fortaleza ácida presente en este tipo de grupos sulfónicos (grupos fluorosulfónicos), que les confiere un elevado carácter hidrofílico que dificulta la difusión y transporte de las moléculas apolares de isobuteno hacia los centros activos.

Por tanto, este estudio permite concluir que el catalizador Ar-SBA-15 (10) proporciona una conversión total de glicerina con una mínima formación del derivado monosustituido (MTBGs) y sin producción de diisobutenos, resultados no descritos con anterioridad en otros trabajos (Klepáčová y col., 2006; Karinen y Krause, 2006; Di Serio y col., 2010). Este hecho supone un beneficio importante si los productos van a ser usados como componentes de gasóleo, ya que los oligómeros del isobuteno pueden conducir a la formación de depósitos indeseables en el motor durante la combustión y por tanto deberían ser eliminados antes de su uso, aumentando de este modo los costes económicos.



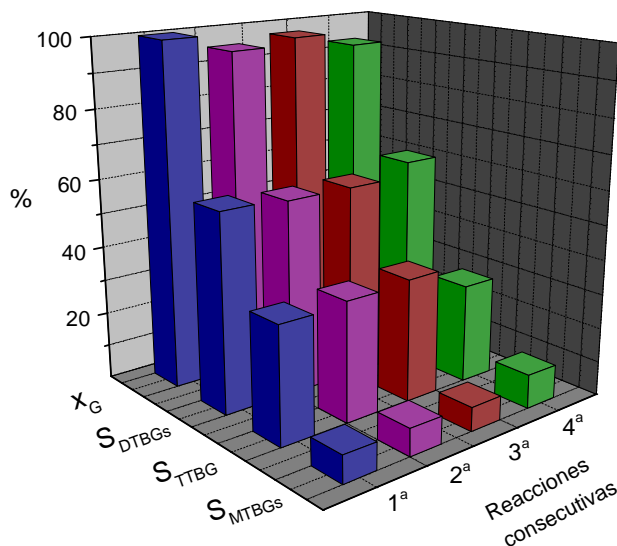
Incluso aunque los compuestos diisobutenos hidrogenados son buenos componentes de gasolinas (iso-octanos) y podrían usarse como componentes de gasolinas, los bajos rendimientos hacia los diisobutenos en esta reacción junto con los costes de hidrogenación y separación que serían necesarios, harían que el proceso no fuera económicamente viable.



**Figura 75.** Conversión de glicerina y distribución másica de productos con el catalizador Ar-SBA-15 (10) y la resina sulfónica comercial Amberlyst-15. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,053 mmol  $H^+$ /g de glicerina; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

#### 2.4. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Por otro lado, también se llevó a cabo el estudio del tiempo de vida de la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10), al ser el catalizador con el que se obtienen los mejores resultados en la reacción estudiada. La Tabla A9 del Anexo V y la Figura 76 representan los resultados de cuatro reacciones consecutivas reutilizando el catalizador en las siguientes condiciones de operación: temperatura, 75 °C, relación molar lb/G, 4/1, relación másica catalizador/glicerina, 5 % y tiempo de reacción, 4 h. Después de cada reacción catalítica, se recuperó el catalizador mediante filtración, un suave lavado con etanol y acetona y un secado antes de cada nueva reacción. Como conclusión de los resultados mostrados en la Figura 76, se puede decir que sólo en la cuarta reacción consecutiva se observa una ligera pérdida de actividad y un pequeño aumento en la selectividad hacia los MTBGs. Por tanto, el uso reiterado del catalizador Ar-SBA-15 (10) en las condiciones de reacción estudiadas no conlleva la pérdida de la actividad catalítica ni la desactivación de los centros ácidos del catalizador, lo que supone una gran ventaja para ser considerado como alternativa a los catalizadores ácidos homogéneos convencionales.



**Figura 76.** Conversión de glicerina y selectividades hacia MTBGs, DTBGs y TTBG en cuatro reacciones consecutivas reutilizando el catalizador Ar-SBA-15(10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

## 2.5. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

Todos los experimentos descritos en los apartados anteriores se han realizado con glicerina de grado farmacéutico (pureza > 99,9 %). Sin embargo, para mejorar la economía del proceso, sería interesante poder utilizar glicerina de menor pureza. Por tanto, en este apartado se ha estudiado la influencia de las diferentes impurezas presentes en la glicerina procedente de la producción de biodiésel (agua y sales principalmente), sobre la actividad de los catalizadores CT-275 y Ar-SBA-15 (10) en la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno. En las Tablas A10, A11, A12 y A13 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones llevadas a cabo en este estudio.

En la Tabla 52 se recoge la composición de las diferentes glicerinas evaluadas. Así, la glicerina cruda es la que posee una mayor cantidad de agua y de sales, ya que ha sido sometida a un proceso de purificación menos exhaustivo después de su obtención en el proceso del biodiésel. La glicerina técnica, por el contrario, se consigue tras la eliminación de las sales presentes en la glicerina cruda, siendo su única impureza el agua. Finalmente, la glicerina farmacéutica es la de mayor pureza, cercana al 100 %, ya que se obtiene tras una destilación que retira los restos de agua presentes en la glicerina técnica.

**Tabla 52.** Composición de los distintos tipos de glicerinas.

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG <sup>c</sup> (%)
			NaCl	Otros <sup>b</sup>	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d <sup>d</sup>	n.d <sup>d</sup>
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

<sup>a</sup>Análisis proporcionado por ACCIONA Biocombustibles (método seguido: Standard BS5711).

<sup>b</sup>Otros compuestos inorgánicos excluyendo NaCl.

<sup>c</sup>MONG, materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina, etc.).

<sup>d</sup>n.d, no detectado.

Inicialmente, se ensayó cada una de las diferentes glicerinas en la eterificación con isobuteno con ambos catalizadores: Ar-SBA-15 (10) y CT-275, y en las siguientes condiciones de reacción: temperatura, 75 °C, relación molar Ib/G, 4/1, relación másica catalizador/glicerina, 5 % y tiempo de reacción, 4 h. Los resultados de conversión de glicerina y la distribución másica hacia los distintos productos de reacción, se muestran en la Tabla 53.

**Tabla 53.** Conversión de glicerina y distribución másica de productos en función de la pureza de la glicerina empleada y del catalizador empleado. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Cat/G = 5 % (m/m); Ib/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Catalizador	Glicerina	X <sub>G</sub> (%)	Distribución de productos (% m/m)					S <sub>DTBG+TTBG</sub> (%)
			MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
Ar-SBA-15 (10)	Farmacéutica	100	5	54	41	0	0	92
	Técnica	-	-	-	-	-	-	-
	Técnica *	76	44	44	2	0	10	41
	Cruda	-	-	-	-	-	-	-
CT-275	Farmacéutica	100	8	55	30	7	0	87
	Técnica	100	8	65	17	2	7	87
	Cruda	-	-	-	-	-	-	-

\* Tiempo de reacción: 8 horas.

Cuando la reacción de eterificación se lleva a cabo con glicerina técnica o cruda, es inevitable la formación de *terc*-butanol (TB), producto de la hidratación del isobuteno, ya que dichas glicerinas vienen impurificadas esencialmente con agua. En la Tabla 53 se muestra cómo la pureza de las distintas glicerinas influye en la eterificación de glicerina con isobuteno, tanto en la conversión de glicerina como en la distribución de los productos de

reacción. En el caso de la glicerina cruda, la presencia de cloruro sódico en el medio de reacción provoca el intercambio de los protones del grupo sulfónico por los iones  $\text{Na}^+$  de la sal, provocando la pérdida de la totalidad de los centros ácidos del catalizador. Por ello, al emplear glicerina cruda como materia prima se produce la desactivación de ambos catalizadores en estudio, resina sulfónica CT-275 y material mesoestructurado Ar-SBA-15 (10), siendo imposible la cuantificación de los productos de reacción al tratarse de una conversión muy baja.

La presencia de agua en el medio de reacción (glicerina técnica) influye en menor medida, especialmente en el catalizador CT-275, en cuyo caso los resultados son muy similares a los obtenidos con la glicerina farmacéutica. Cabe destacar una mayor producción de *terc*-butanol al haber una gran cantidad de agua en el medio. Sin embargo, con el catalizador Ar-SBA-15 (10) se observa una disminución significativa de su actividad al emplear glicerina técnica en lugar de glicerina farmacéutica observándose dos fases en el producto de reacción después de 4 horas de reacción. No obstante, tras 8 horas de reacción se obtienen resultados cuantificables aunque muy inferiores a los obtenidos con glicerina farmacéutica. La presencia de agua o trazas de otras impurezas diferentes al NaCl, afectan a la cinética de la reacción.

Se ha considerado de interés profundizar en el estudio de la glicerina técnica aumentando la cantidad de catalizador empleado en la reacción para comprobar la influencia de esta variable tanto en la conversión de glicerina como en la distribución de productos. Los resultados son los que se muestran en la Tabla 54. En el caso de emplear la resina sulfónica CT-275, a medida que aumenta la cantidad de catalizador se obtiene una mayor conversión de glicerina y una mejor distribución de los productos (mayor cantidad de DTBGs y TTBG) llegando a obtener resultados similares a los obtenidos con la glicerina farmacéutica aunque con un aumento en la producción de TB debido al agua presente en el medio de reacción, lo que provoca una ligera disminución en la formación de DIB.

**Tabla 54.** Conversión de glicerina técnica y distribución de productos en función de la carga de catalizador y del catalizador empleado. Condiciones de reacción: reactor autoclave;  $l_b/G = 4/1$ ;  $T = 75$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Catalizador	Cat/G (% m/m)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBG+TTBG}$ (%)
			MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
Ar-SBA-15 (10)	2,5	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-
	7,5	88	23	64	5	-	8	67
CT-275	2,5	91	44	45	3	-	8	41
	5	100	8	65	17	2	7	87
	7,5	100	6	53	29	4	8	89

Con el catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10), sólo se obtienen buenos resultados cuando se emplea una carga de catalizador de 7,5 % respecto a la glicerina. Además, los resultados son peores a los obtenidos con la glicerina farmacéutica. Con el objetivo de aumentar la capacidad ácida del catalizador mesoestructurado, se ha sintetizado el material Ar-SBA-15 (30) (capacidad ácida 1,9 mmol H<sup>+</sup>/g). En las mismas condiciones de reacción, este catalizador permitió un aumento apreciable de la transformación de glicerina a los correspondientes éteres ( $X_G = 77$  % después de 4 h de reacción) (Tabla 55). Estos resultados demuestran la importancia del número de centros ácidos del catalizador cuando la reacción se lleva a cabo con gliceras con elevado contenido en agua.

**Tabla 55.** Estudio de la influencia de la capacidad ácida del catalizador. Condiciones de reacción: glicerina técnica; catalizador/glicerina = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; t<sub>r</sub> = 4h.

Catalizador	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBG+TTBG}$ (%)
		MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
Ar-SBA-15 (10)	-	-	-	-	-	-	-
Ar-SBA-15 (30)	77	52	44	2	-	2	37

A la vista de todos estos resultados catalíticos, se puede afirmar que el uso de glicerina técnica como materia prima en la eterificación con isobuteno resulta perfectamente viable, aunque supone un aumento en la cantidad de catalizador empleada. No obstante, habría que evaluar el efecto del *terc*-butanol en la formulación de los combustibles. Por otro lado, el uso de glicerina cruda resulta inviable para este tipo de aplicación al contener una concentración de sales que inactivan los centros activos de los catalizadores ácidos sulfónicos estudiados.

## 2.6. ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON OTRAS OLEFINAS DE INTERÉS

Como ya se comentó previamente, la eterificación de glicerina con isobuteno es la más estudiada en bibliografía. Sin embargo, actualmente el isobuteno tiene su principal aplicación industrial en la preparación de ETBE y alquilatos para la formulación de gasolinas por lo que, una vez encontradas las condiciones óptimas en la eterificación con isobuteno, se ensayó la reacción con otras olefinas de interés como 1-buteno, 1-penteno, isoamileno y ciclopenteno, compuestos excedentes en refinería.

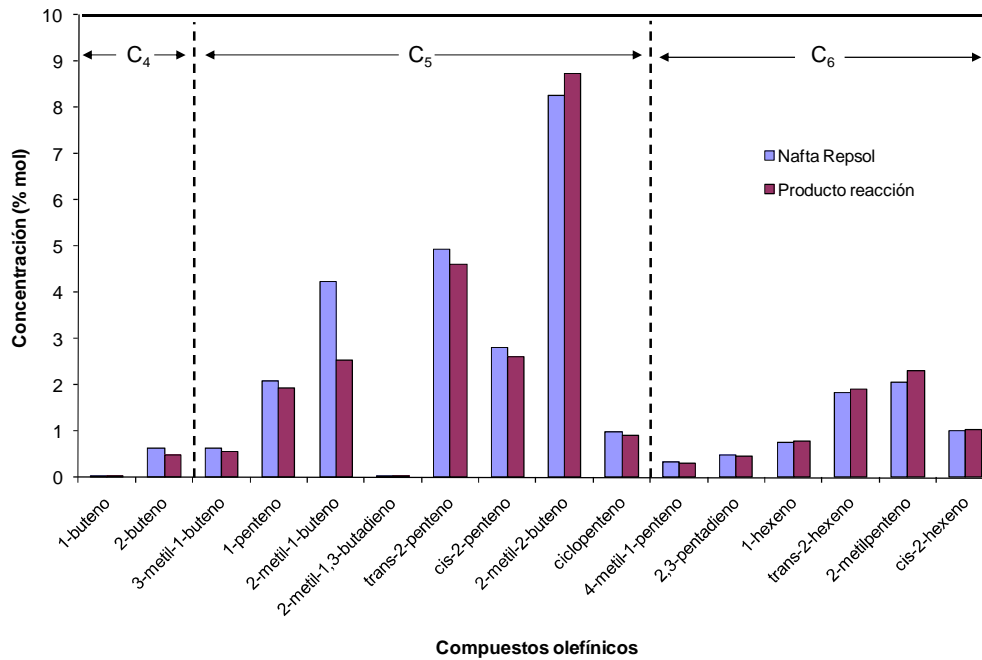
Modificando distintas variables, se llevó a cabo una serie de estudios en la eterificación de glicerina con **1-penteno**. Se ensayó un amplio intervalo de temperaturas (80 – 180 °C), distintos tiempos de reacción (1 – 10 h), relaciones molares olefina/glicerina (4/1 – 20/1), relaciones másicas catalizador/glicerina (10 – 50 %), velocidades de agitación (1000 – 3000 rpm), así como distintos tipos de catalizador (Amberlyst-15, Amberlyst-70, SAC-13). Una vez realizados los diferentes estudios, no se consiguió alcanzar conversiones

significativas en ninguna de las condiciones ensayadas, lo que indica que el 1-penteno no presenta la misma reactividad que el isobuteno en la eterificación de glicerina.

Al no obtener buenos resultados en las reacciones de eterificación de glicerina con 1-penteno, se pensó que la gran reactividad del isobuteno en este tipo de reacciones se debía a la ramificación presente en su molécula. Por ello se decidió realizar ensayos con **isoamileno** (2-metil-2-buteno), con una estructura similar al isobuteno y un átomo más de carbono. Por otro lado, también se ensayó la reacción de eterificación de glicerina con **1-buteno**, para comprobar si la reactividad del isobuteno se debe al número de átomos de carbono. Igualmente se quiso comprobar la reactividad del **ciclopenteno**. Sin embargo, ninguna de las olefinas nombradas mostró conversiones elevadas en la eterificación con glicerina en las condiciones ensayadas. El mejor resultado obtenido fue logrado con el isoamileno y en condiciones muy favorables tanto de tiempo (10 horas), como de cantidad de catalizador (catalizador/glicerina = 50 % m/m) y a una temperatura moderada (70 °C). La conversión alcanzada en este caso fue de 32 %.

La conclusión alcanzada después de todos los ensayos realizados es que las olefinas distintas al isobuteno no presentan la misma reactividad observada para dicho compuesto. Las variables más influyentes en la reacción en estudio son: la temperatura, el tiempo de reacción y la carga de catalizador. Es necesario trabajar a una temperatura moderada (70 °C) para obtener una alta conversión de equilibrio, por lo que el proceso está limitado por factores cinéticos. Por ello, para aumentar la velocidad de la reacción, es necesario emplear largos tiempos de reacción (10 h) y elevadas cantidades de catalizador (50 % m/m). En estas condiciones, solo se han logrado bajas conversiones de glicerina, en torno al 30 %, obteniéndose únicamente el derivado mono-sustituido.

Finalmente, se ensayó la reacción de eterificación de glicerina con una nafta real suministrada por Repsol con el fin de comprobar la reactividad de dicha mezcla de olefinas. Las condiciones de reacción seleccionadas fueron: una temperatura moderada (70 °C), un alto tiempo de reacción (10 h), una elevada cantidad de catalizador Amberlyst-15 (50 % m/m) y una relación másica nafta/glicerina de 3/1. Mediante el análisis cromatográfico se determinó que la conversión de glicerina alcanzada en este caso fue de un 20 %. En la Figura 77 se compara la cantidad de compuestos olefínicos presentes en la nafta original y en la nafta eterificada (producto de la reacción). En dicha figura se puede observar que las iso-olefinas de pequeño tamaño (C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>) disminuyen tras la reacción de eterificación. Sin embargo, las iso-olefinas de mayor número de átomos de carbono, se mantienen prácticamente constantes o aumentan ligeramente debido a que son compuestos más apolares lo que implica una menor reactividad en nuestro sistema. El compuesto que reacciona en mayor grado es el penteno ramificado 2-metil-1-buteno. Cabe destacar la diferencia de comportamiento respecto al otro penteno ramificado, 2-metil-2-buteno, el cual no se observa que reaccione.



**Figura 77.** Composición molar olefínica de la nafta empleada como reactivo y del producto obtenido tras la reacción de eterificación con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Amberlyst-15; Cat/G = 50 % m/m; nafta/G = 3/1 (m/m); T = 70 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 10 h.





**APARTADO 2**  
**ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON**  
**ÁCIDO ACÉTICO**



La incorporación de triacetato de glicerina, procedente de la esterificación de glicerina con ácido acético, en la formulación de combustibles, se presenta como una alternativa prometedora para mejorar las propiedades de los mismos (Wessendorf, 1995; Delgado, 2004; Saka e Isayama, 2009; Casas y col., 2010). Por dicha razón, la esterificación de glicerina con ácido acético en presencia de catalizadores ácidos de diferente naturaleza ha sido estudiada en diferentes trabajos (Yadav y col., 2002; Kirumakki y col., 2004; Sepúlveda y col., 2005; Gonçalves y col., 2008; Luque y col. 2008, Ferreira y col., 2009; 2008; Reddy y col, 2010). Los productos obtenidos son una mezcla de ésteres mono- (MAGs), di- (DAGs) y tri- sustituidos (TAG), siendo los dos últimos los de interés en la formulación de combustibles. Este apartado de la memoria de investigación tiene como objetivo establecer las condiciones de reacción que maximicen la selectividad a los productos de interés (DAGs y TAG) y la conversión de glicerina, en presencia de catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos. También se pretende llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento catalítico con catalizadores ácidos comerciales. Del mismo modo, se estudiará la reutilización del catalizador así como la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel (agua y sales).

### **2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

La optimización de las condiciones de operación se llevó a cabo siguiendo la metodología del diseño de experimentos. Las variables o factores elegidos fueron la

temperatura y la relación molar ácido acético/glicerina. La conversión de glicerina y la selectividad hacia los distintos productos tras 4 horas de reacción fueron las respuestas estudiadas. La selección de estas dos variables se basa en el hecho de que se tratan de los parámetros más influyentes en un proceso de equilibrio como es la esterificación de glicerina. La temperatura influye tanto en la cinética de la reacción como en el equilibrio termodinámico, mientras que la relación molar entre los reactivos juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción en el sentido de los productos. Todas las reacciones se llevaron a cabo con el catalizador Pr-SBA-15 (10), ya que como se observó en el apartado anterior (eterificación de glicerina con isobuteno), este catalizador presenta un buen comportamiento catalítico en reacciones de transformación de glicerina.

Ambos factores van a variar entre tres valores o niveles distintos:

- **Relación molar ácido acético/glicerina (AA/G).** Niveles: 3/1 (-1) – 6/1 (0) – 9/1 (1). Con una relación molar inferior al nivel mínimo escogido (relación estequiométrica), los productos de reacción van a consistir mayoritariamente en los derivados monosustituídos, que al presentar elevada solubilidad en agua son inadecuados como componentes de combustibles. Además, atendiendo a la economía del proceso, es muy importante favorecer elevada conversión de glicerina hacia los compuestos di- y tri- sustituidos en presencia de la menor relación molar posible de ácido acético.
- **Temperatura.** Niveles: 100 °C (-1) – 125 °C (0) – 150 °C (1). Con una temperatura inferior a 100 °C la reacción de esterificación transcurre de forma muy lenta debido a factores cinéticos. Por otro lado, una temperatura superior impediría el uso de numerosos catalizadores con una estabilidad térmica inferior.

De este modo tenemos un diseño factorial de  $3^2$  experimentos en el que se van a llevar a cabo 9 reacciones y 2 réplicas del punto central para comprobar la reproducibilidad y determinar el error experimental. Todos los ensayos fueron realizados con glicerina farmacéutica, usando un 4 % en peso de catalizador respecto a la glicerina, durante un tiempo de reacción de 4 h y con el catalizador Pr-SBA-15 (10). Los resultados de conversión de glicerina y de selectividades hacia los derivados MAGs, DAGs y TAG de cada una de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos, se muestran en la Tabla 56. Las columnas 4 y 5 representan los niveles de los factores codificados -1, 0, +1 en una escala adimensional y las columnas 2 y 3 representan los niveles de los factores en su escala real.

Es importante indicar que en el intervalo de condiciones ensayadas no se ha obtenido ningún otro producto procedente de la glicerina ni de otras reacciones secundarias, siendo los únicos productos detectados en el análisis cromatográfico los derivados acetilados de la glicerina: MAGs, DAGs y TAG. Para la optimización de las condiciones de reacción, se han fijado como objetivos la maximización de la conversión de glicerina y la selectividad a los productos de interés (DAGs y TAG).

**Tabla 56.** Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos  $3^2$  en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	AA/G	T (°C)	I <sub>RM</sub>	I <sub>T</sub>	DATOS EXPERIMENTALES				DATOS CALCULADOS			
					X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)		
						S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>		S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>
EAC-1	3/1	100	-1	-1	63	45	42	13	62	49	39	12
EAC-2	3/1	125	-1	0	57	58	33	9	57	53	36	11
EAC-3	3/1	150	-1	+1	47	49	40	11	48	50	40	10
EAC-4	6/1	100	0	-1	78	37	41	22	79	31	47	22
EAC-5	6/1	125	0	0	75	26	50	24	76	30	45	25
EAC-6	6/1	150	0	+1	72	22	48	30	69	23	48	29
EAC-7	9/1	100	+1	-1	78	20	52	28	78	22	49	29
EAC-8	9/1	125	+1	0	78	17	44	39	76	17	47	36
EAC-9	9/1	150	+1	+1	69	7	50	43	71	5	50	45
EAC-10	6/1	125	0	0	78	28	47	25	76	30	45	25
EAC-11	6/1	125	0	0	74	31	44	25	76	30	45	25

2.1.1. Modelos estadísticos y tecnológicos

De la matriz generada con los datos experimentales, y asumiendo un modelo polinomial de segundo orden, se obtuvieron las ecuaciones mostradas en la Tabla 57. De esta forma, obtenemos la ecuación de la superficie plana donde la variable  $I_{RM}$  o  $RM$  representa la relación molar AA/G y la variable  $I_T$  o  $T$  corresponde a la temperatura.

**Tabla 57.** Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la esterificación de glicerina con ácido acético.

MODELOS ESTADÍSTICOS	
$X_G = 76,21 + 9,67 I_{RM} - 5,17 I_T - 9,53 I_{RM}^2 + 1,75 I_{RM}I_T - 2,03 I_T^2$	$(r^2=0,987)$ (11)
$S_{MAGs} = 30,10 - 18,0 I_{RM} - 4,0 I_T + 4,74 I_{RM}^2 - 4,25 I_{RM}I_T - 3,26 I_T^2$	$(r^2=0,965)$ (12)
$S_{DAGs} = 44,89 + 5,17 I_{RM} + 0,5 I_T - 3,24 I_{RM}^2 + 2,76 I_T^2$	$(r^2=0,752)$ (13)
$S_{TAG} = 25,0 + 12,83 I_{RM} + 3,5 I_T - 1,5 I_{RM}^2 + 4,25 I_{RM}I_T + 0,5 I_T^2$	$(r^2=0,997)$ (14)
$S_{DAGs + TAG} = 69,89 + 18,0 I_{RM} + 4,0 I_T - 4,74 I_{RM}^2 + 4,25 I_{RM}I_T + 3,26 I_T^2$	$(r^2=0,967)$ (15)
MODELOS TECNOLÓGICOS	
$X_G = 11,4474 + 13,0073 RM + 0,46386 T - 1,05848 RM^2 + 0,0233333 RM T - 0,00324211 T^2$	$(r^2=0,987)$ (16)
$S_{MAGs} = -19,0263 - 5,23246 RM + 1,48526 T + 0,526316 RM^2 - 0,0566667 RM T - 0,00522105 T^2$	$(r^2=0,965)$ (17)
$S_{DAGs} = 88,193 + 6,03801 RM - 1,08526 T - 0,359649 RM^2 + 0,00442105 T^2$	$(r^2=0,752)$ (18)
$S_{TAG} = 30,8333 - 0,805556 RM - 0,4 T - 0,166667 RM^2 + 0,0566667 RM T + 0,0008 T^2$	$(r^2=0,997)$ (19)
$S_{DAGs + TAG} = 119,026 + 5,23246 RM - 1,48526 T - 0,526316 RM^2 + 0,0566667 RM T + 0,005221 T^2$	$(r^2=0,967)$ (20)

Nota: RM, relación molar ácido acético/glicerina; T, temperatura; I, valor codificado;  $X_G$ , conversión de glicerina; S, selectividad a los distintos productos de reacción.

De la ecuación (11) obtenida tras un análisis estadístico del intervalo experimental estudiado, se puede deducir que en la conversión de glicerina la variable que influye en mayor medida es la relación molar AA/G, mientras que la temperatura, al presentar un menor coeficiente, nos indica que se trata de un factor con menor influencia sobre la conversión, siendo ésta negativa. La primera de las conclusiones responde a un desplazamiento del equilibrio en el sentido de los productos a mayor cantidad de ácido acético presente en el medio de reacción, lo que conlleva conversiones de glicerina superiores. La influencia negativa, aunque menos significativa, de la temperatura puede explicarse atendiendo al efecto de la temperatura sobre el equilibrio de la reacción. A elevadas temperaturas y en presencia de agua (producto de la reacción), se favorece la reacción inversa de los ésteres formados, disminuyendo de esta forma la conversión de glicerina. Además, el efecto cuadrático de la relación molar tiene una influencia negativa en la conversión de glicerina, lo que indica que un aumento en dicha variable no produce un aumento constante en la conversión, al ser el efecto de la curvatura bastante significativo.

Observando la ecuación (12) se puede afirmar que, al igual que ocurría con la conversión de glicerina, la variable que más influye en la selectividad a los MAGs es la concentración de ácido acético. Sin embargo, en este caso el efecto que ejerce sobre la variable respuesta es negativo, ya que al haber en el medio de reacción moléculas de ácido acético en exceso, se va a ver favorecida la formación de los compuestos más sustituidos en lugar de los MAGs. La temperatura presenta una influencia menos significativa, pero igualmente negativa. La información que nos ofrecen los coeficientes de la ecuación (13) es que ambos factores estudiados, temperatura y relación molar AA/G, afectan ligeramente de forma positiva a la formación de los DAGs. Además, el nulo coeficiente obtenido para el término  $I_{RM}I_T$ , que conlleva su eliminación de la ecuación, nos indica que la interacción de ambos factores no presenta influencia alguna en el comportamiento del sistema. También es destacable el efecto cuadrático de ambas variables, siendo el de la temperatura positivo lo que indica la presencia de un mínimo y el de la relación molar negativo indicando un valor máximo en función de la temperatura. En cuanto a la formación de TAG (ecuación (14)), se ve claramente cómo el factor que afecta en mayor medida es la relación molar AA/G. Cuanto mayor sea el exceso de ácido acético, más favorecida va a estar la formación de TAG por reacciones consecutivas de transformaciones de los DAGs y MAGs en TAG por adición de una o dos moléculas de ácido acético. Además vemos cómo el efecto de la temperatura es inferior, por el menor valor del coeficiente, e igualmente con efecto positivo.

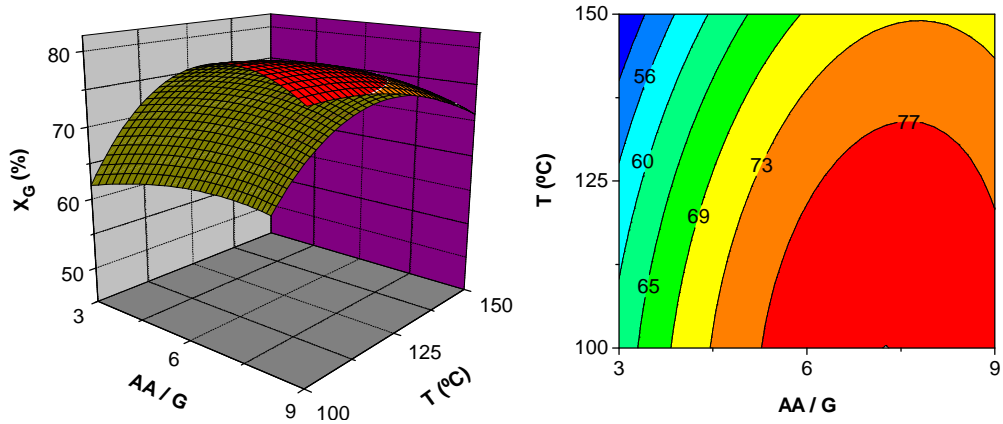
Como ya se ha comentado previamente, los componentes de mayor interés para ser utilizados como componentes de gasóleos son los di- y tri- derivados. Por ello, se ha considerado de interés estudiar la influencia de las condiciones de reacción en la selectividad de ambos compuestos (ecuación (15)). En este caso se observa cómo ambos factores (temperatura y concentración de ácido acético) influyen de manera positiva en la selectividad combinada a ambos productos, siendo la concentración de ácido acético el factor de mayor importancia.

### 2.1.2. Superficies respuesta y de contorno

Las ecuaciones obtenidas se pueden utilizar como predictivas para, de esta forma, llegar a obtener las condiciones óptimas de reacción. Por otro lado, a partir de los valores de conversión y selectividades que se obtienen sustituyendo los distintos niveles de ambas variables, obtenemos la representación de las superficies respuesta y de contorno. En los ejes  $x$  e  $y$  se representan los valores de las dos variables que han sido estudiadas en sus niveles mínimo, medio y máximo mientras que en el eje  $z$  se representan las variables respuesta: conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos de la reacción.

La Figura 78 muestra la superficie respuesta y de contorno para la conversión de glicerina. En la representación se observa claramente una tendencia ascendente de la conversión de glicerina con la concentración de ácido acético en el medio de reacción para todo el intervalo de temperaturas estudiado, con un ligero descenso a relaciones molares

elevadas. En este caso, el efecto de la curvatura parece provocar la existencia de un máximo en función de la relación molar sin ser éste demasiado pronunciado. Por el contrario, un aumento de la temperatura no implica un efecto positivo en la conversión sino todo lo contrario, siendo esta variación menos acusada que en el caso de la relación molar. Además se observa cómo el efecto negativo de la temperatura es más pronunciado cuando se trabaja con bajas relaciones molares AA/G. Todo ello confirma lo expuesto anteriormente, la concentración de ácido acético en el medio de reacción presenta una mayor influencia en la conversión que el efecto de la temperatura, siendo éste incluso negativo.



**Figura 78.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la esterificación con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

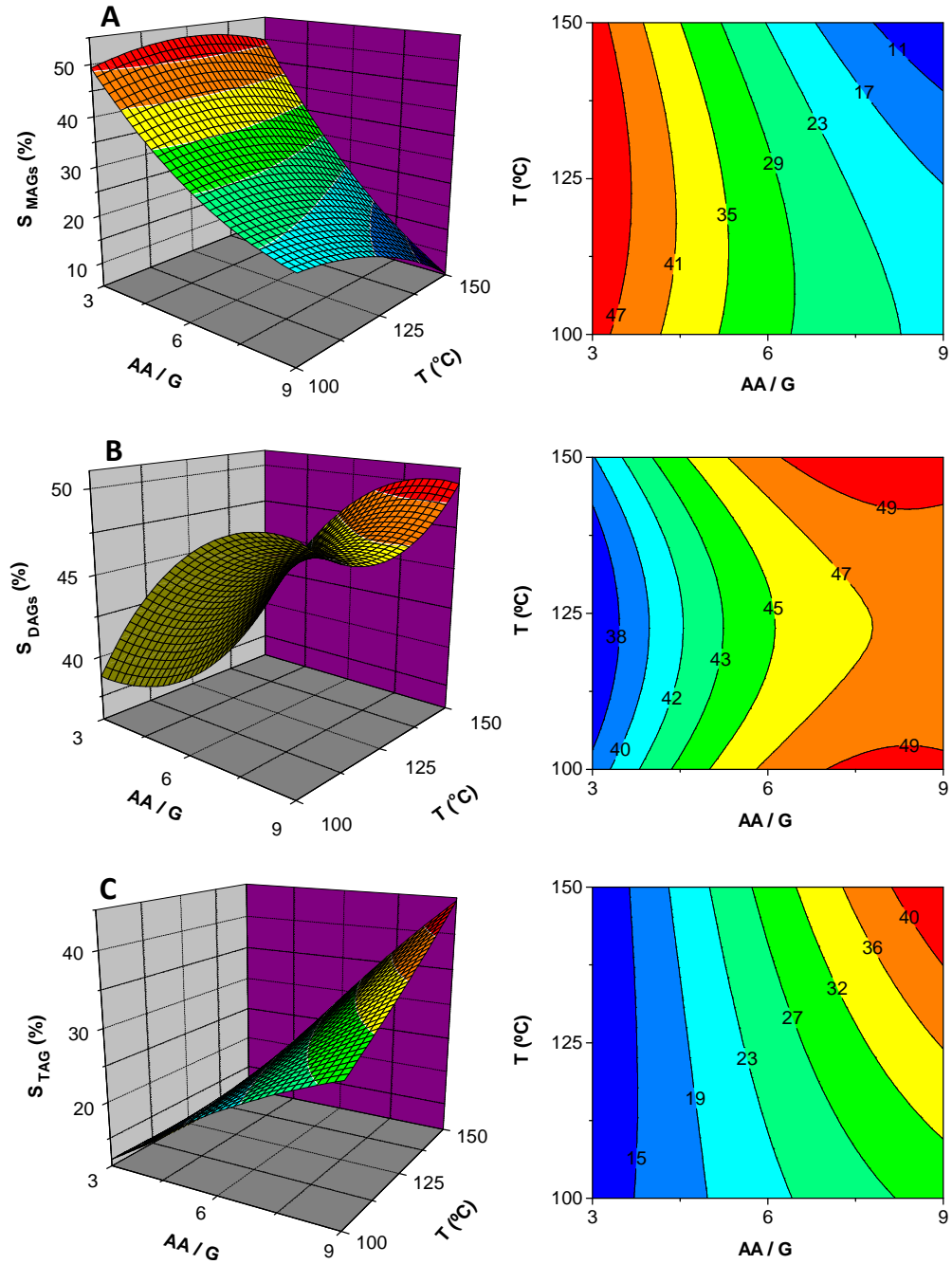
Por tanto, desde el punto de vista de la conversión de glicerina, los valores óptimos de las variables estudiadas, corresponden a una relación molar AA/G elevada (7/1) y la mínima temperatura ensayada (100 °C), a la espera de obtener más información en el estudio de otras variables respuesta. En la Tabla 58, se muestran las condiciones de reacción de estos niveles óptimos, así como los resultados calculados mediante los modelos de ajuste mostrados en la Tabla 57.

**Tabla 58.** Condiciones de reacción óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la esterificación con ácido acético y resultados calculados mediante el modelo. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m);  $t_r = 4$  h.

AA/G	T (°C)	$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)	$S_{DAGs + TAG}$ (%)
7/1	100	81	27	49	25	73

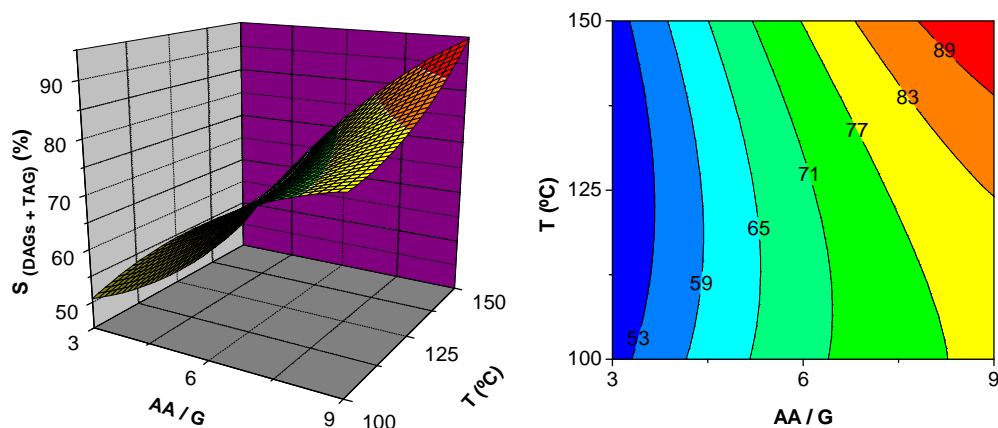


Sin embargo, el objetivo de la optimización de las condiciones de reacción no solo se centra en alcanzar la máxima conversión de glicerina, sino también en el aprovechamiento de los productos de reacción en la formulación del biodiésel. Desde este punto de vista, los derivados DAGs y TAG son los compuestos deseados. Por ello, en la Figura 79 se muestran las superficies respuesta y de contorno de las selectividades hacia los distintos productos acetilados, MAGs, DAGs y TAG, obtenidas a través de las ecuaciones de ajuste (17), (18) y (19). De las representaciones, se comprueba cómo al trabajar con elevada relación molar AA/G y alta temperatura se consigue minimizar la formación de los MAGs, siendo el efecto de la concentración de ácido acético mucho más influyente que el de la temperatura. Asimismo, se puede observar de forma más clara la tendencia de la selectividad a los DAGs en función de los dos factores estudiados, confirmando una tendencia no lineal para ambos. Por un lado, vemos cómo inicialmente a medida que aumenta la concentración de ácido acético en el medio, aumenta la formación de este producto ya que, como se comentó previamente, estas condiciones favorecen la formación de moléculas con un mayor número de grupos acetatos. Sin embargo, llega un momento en que el excesivo incremento del reactivo provoca una ligera disminución de la cantidad de DAGs formados debido a que estas condiciones favorecen aún más la formación de TAG. La temperatura influye en menor medida y con un efecto global negativo. Por tanto, las condiciones óptimas para la producción de DAGs son una relación molar AA/G intermedia y una baja temperatura. La Figura 79C muestra claramente que la formación de TAG se ve favorecida a altos niveles de ambas variables: alta temperatura y alta concentración de ácido acético en el medio de reacción, tendencia opuesta a la obtenida para los MAGs. Este hecho se puede explicar atendiendo a la energía de activación de cada una de las reacciones en serie que ocurren desde la molécula inicial de glicerina hasta obtener el derivado trisustituido. A medida que va aumentando el grado de sustitución de los grupos OH de la molécula de glicerina, la energía de activación para que se produzca la sustitución de los OH libres, es superior, al haber mayores impedimentos estéricos. Por ello, la producción de TAG aumenta con la temperatura, al contrario que ocurría con la conversión de glicerina.



**Figura 79.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los distintos productos en la esterificación de glicerina con ácido acético. A:  $S_{MAGs}$ ; B:  $S_{DAGs}$ ; C:  $S_{TAG}$ . Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Finalmente, en la Figura 80 se muestra la superficie respuesta y de contorno que representan, para cada nivel dentro del intervalo estudiado por el diseño de experimentos, el valor de la selectividad combinada hacia los productos de interés, DAGs y TAG. Como se puede observar, se obtiene una tendencia similar a la mostrada para la selectividad a TAG, obteniendo una mayor respuesta a altos niveles de ambas variables.



**Figura 80.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DAGs y TAG en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Por tanto, a la vista de estos resultados y desde el punto de vista de la selectividad hacia los productos de interés, las condiciones de reacción óptimas para alcanzar el objetivo deseado serían las correspondientes al punto del diseño de experimentos (1, 1). En la Tabla 59, se muestran las condiciones de reacción de este nivel óptimo así como los resultados calculados mediante los modelos de ajuste expuestos en la Tabla 57.

**Tabla 59.** Condiciones óptimas que maximizan la selectividad a los productos de interés en la esterificación de glicerina con ácido acético y resultados calculados mediante los modelos. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m);  $t_r = 4$  h.

Punto del diseño	AA/G	T (°C)	$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)	$S_{DAGs + TAG}$ (%)
(1, 1)	9/1	150	71	5	50	45	95

### 2.1.3. Selección de las condiciones óptimas

Una vez analizadas las superficies respuesta, se procede a la elección de las condiciones óptimas de reacción que se corresponderán con aquel punto de la gráfica que nos proporcione un máximo tanto de conversión de glicerina como de selectividad hacia los productos de interés (DAGs y TAG). Analizando cada uno de los factores estudiados por separado tenemos que:

- El aumento de la relación molar AA/G consigue maximizar tanto la conversión de glicerina como la formación de DAGs y TAG.
- El aumento de la temperatura afecta negativamente a la conversión, mientras que la selectividad a los productos de interés se ve favorecida.

Por tanto, la conclusión que se obtiene del diseño de experimentos llevado a cabo es que la maximización de ambos objetivos se consigue trabajando con un exceso de ácido acético de 3 sobre el estequiométrico y una temperatura intermedia de 125 °C. En la Tabla 60 se muestran las condiciones óptimas así como los resultados experimentales y la predicción de las respuestas estudiadas mediante los modelos de ajuste que figuran en la Tabla 57.

**Tabla 60.** Condiciones óptimas seleccionadas en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m);  $t_r = 4h$ .

Punto del diseño	AA/G	T (°C)	Resultados	$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)	$S_{DAGs + TAG}$ (%)
(1, 0)	9/1	125	Calculados	76	17	47	36	83
			Experimentales	78	17	44	39	83

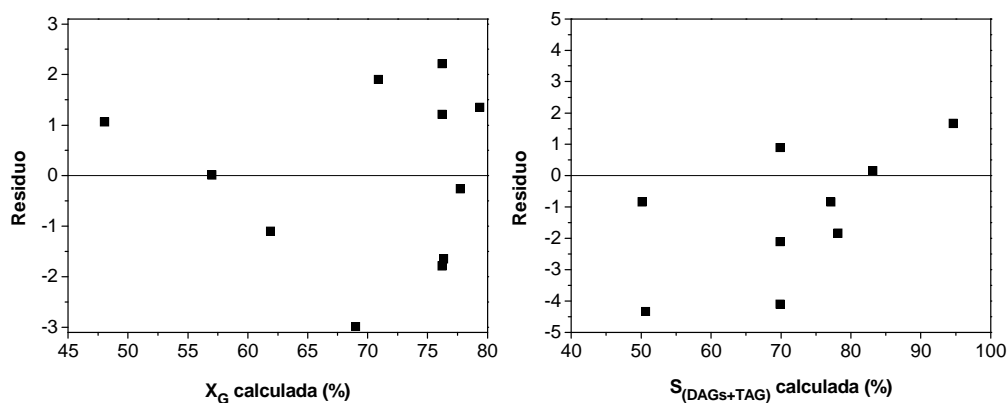
#### 2.1.4. Estimación del error experimental

El punto central del diseño de experimentos fue repetido dos veces para comprobar la reproducibilidad y obtener las desviaciones estándar de cada una de las respuestas estudiadas (Tabla 61). A la vista de estos datos, se puede concluir que el error experimental asociado a los parámetros medidos, es aceptable y no excesivamente significativo ya que todas las desviaciones estándar son pequeñas.

**Tabla 61.** Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la esterificación de glicerina con ácido acético en las condiciones del punto central del diseño de experimentos.

$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)
$76 \pm 2,1$	$28 \pm 2,5$	$47 \pm 3,0$	$25 \pm 0,6$

A continuación, se representa gráficamente la distribución de los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y observados de la conversión de glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG para todo el rango de datos (Figura 81).



**Figura 81.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG.

Como se puede observar, los valores calculados con las ecuaciones polinómicas correspondientes, son muy cercanos a los valores obtenidos de forma experimental. Todos los residuos son inferiores a 3 para el caso de la conversión de glicerina e inferiores a 5 para la selectividad hacia los compuestos de interés. Además, no se observa ninguna tendencia clara indicativa de errores experimentales sistemáticos. Por tanto, se puede afirmar que los modelos de ajuste obtenidos para las distintas respuestas, representan de forma adecuada la influencia de ambas variables dentro del intervalo experimental estudiado.

## 2.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Primeramente se llevó a cabo un **blanco de reacción**, es decir, se ensayó la reacción en ausencia de catalizador. Como se puede observar en la Tabla 62, se obtuvo una apreciable conversión pero con una moderada selectividad hacia los productos de interés, diacetil glicerol y triacetil-glicerol después de 4 horas de reacción. Este hecho indica que la reacción de esterificación entre la glicerina y el ácido acético en ausencia de catalizador progresa lentamente. La conversión obtenida se debe al propio reactivo, ácido acético, que al encontrarse en exceso en el medio de reacción, además de ser uno de los reactivos puede actuar también como catalizador ácido.

**Tabla 62.** Resultados de la esterificación de glicerina con ácido acético en ausencia de catalizador. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; AA/G = 9/1;  $T = 125$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
		$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$
EAc-12	64	56	38	7

Como consecuencia del pobre resultado del blanco de reacción tanto en términos de conversión de glicerina como de selectividad a DAGs y TAG, en esta sección se comparará la actividad catalítica en la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético de distintos catalizadores sulfónicos sintetizados y comerciales. Con ello, podremos establecer la influencia en su actividad catalítica de propiedades como el tipo y fortaleza de centro ácido del catalizador, la concentración de centros ácidos, la estabilidad térmica y el área superficial del material. Las condiciones de reacción ensayadas fueron las seleccionadas como óptimas del diseño de experimentos al ser en las que se obtienen elevadas conversiones y selectividades a los productos de interés: temperatura, 125 °C, relación molar AA/G, 9/1, relación másica catalizador/glicerina, 4 %. En la Tabla A15 del Anexo V se muestran los resultados catalíticos obtenidos en las distintas reacciones.

Los distintos catalizadores evaluados en la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético se pueden agrupar en:

- Materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y sintetizados en el presente trabajo de investigación:
  - SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos: **Pr-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)**.
- Catalizadores ácidos comerciales basados en resinas de intercambio iónico:
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-15**.
  - Resina iónica con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice: **SAC-13**.

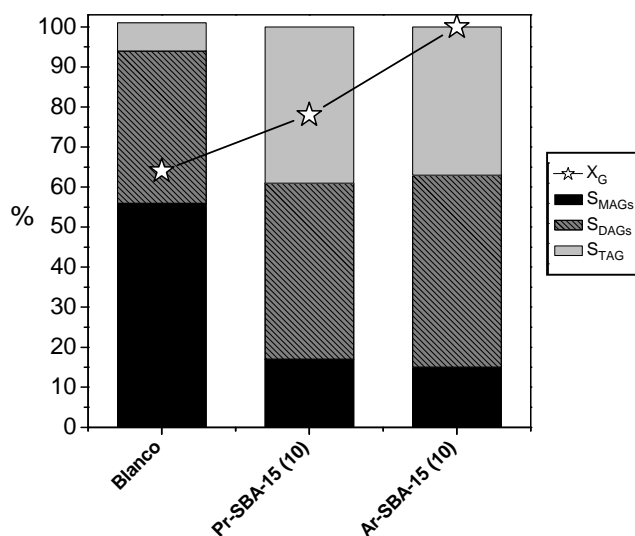
### 2.2.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos

Sobre este tipo de materiales se ha estudiado el efecto de la naturaleza del grupo sulfónico con el que se ha funcionalizado el material silíceo mesoestructurado. El comportamiento catalítico de los materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos difiere en función de la naturaleza de los grupos funcionales: grupos propilsulfónicos y grupos arilsulfónicos. La Tabla 63 resume las propiedades texturales y capacidades ácidas de los catalizadores comparados observándose propiedades similares para ambos.

**Tabla 63.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

Catalizador	Díámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	T <sub>límite</sub> (°C)
Pr-SBA-15 (10)	81	721	0,94	350
Ar-SBA-15 (10)	92	712	1,06	350

En la Figura 82 se presenta la conversión de glicerina después de 4 horas de reacción utilizando los dos catalizadores sintetizados junto con el blanco de reacción. Como se puede observar, la presencia de un catalizador ácido provoca un aumento considerable en la conversión de glicerina. El material que presenta una mayor actividad catalítica en estas condiciones de reacción, es el catalizador arilsulfónico (Ar-SBA-15 (10)), alcanzándose conversiones de glicerina del 100 %.



**Figura 82.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con los catalizadores sintetizados y el blanco de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

En la Figura 82 también se muestra la evolución de la selectividad a los distintos productos después de 4 horas de reacción para los materiales estudiados. Es muy interesante destacar el efecto de la presencia de un catalizador ácido para maximizar la selectividad a los derivados di- y tri- acetilados, ya que la reacción llevada a cabo en ausencia de catalizador proporciona preferentemente los derivados MAGs indeseados. La actividad obtenida en este caso se atribuye a la presencia en el medio de reacción de un exceso de ácido acético que actúa tanto de reactivo como de catalizador, aumentando la velocidad de la reacción. La influencia del tipo de catalizador es poco significativa, alcanzándose valores de selectividad a los compuestos de interés similares ( $S_{DAGs+TAG} > 80$  %). Puesto que ambos catalizadores ensayados están constituidos por sílices mesoestructuradas muy similares (como evidencian sus propiedades texturales y capacidades ácidas mostradas en la Tabla 63), las diferencias observadas en cuanto a conversión de glicerina, son consecuencia de la mayor actividad de los grupos arilsulfónicos frente a los grupos propilsulfónicos de menor fortaleza ácida. Por tanto, la mayor fortaleza de los centros ácidos del catalizador Ar-SBA-15 (10) favorece la conversión de la glicerina

hacia la formación de los productos derivados de interés, de la misma manera que se observó en la esterificación de glicerina con isobuteno.

### 2.2.2. Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos y resinas sulfónicas comerciales

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es el estudio comparativo entre los catalizadores sintetizados y otros sistemas catalíticos comerciales y utilizados convencionalmente en procesos industriales de catálisis ácida. De esta manera, se ha comparado la actividad y la selectividad del material mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)) con las obtenidas con la resina sulfónica Amberlyst-15 y la resina perfluorosulfónica Nafion soportada sobre sílice, SAC-13. Esto nos permitirá evaluar el efecto de la estabilidad térmica, de la superficie específica y de la fortaleza y capacidad ácida del catalizador sobre el desarrollo de la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.

La Tabla 64 resume las propiedades texturales y la capacidad ácida de los dos catalizadores comerciales en estudio. Para realizar los estudios comparativos de actividad, se va a tomar como referencia la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10), al resultar ser el mejor catalizador en el estudio anterior.

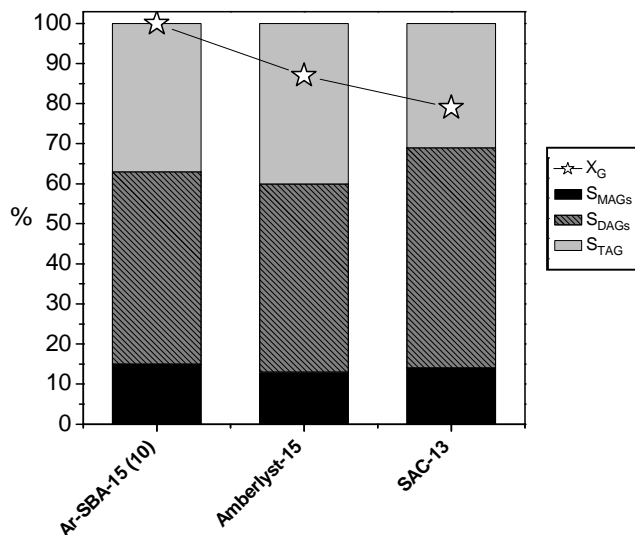
**Tabla 64.** Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales.

Catalizador	Díámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	T límite (°C)
Amberlyst-15	300	45	4,80	120
SAC-13	> 100	> 200	0,12	200

En la Figura 83 se presenta la conversión de glicerina después de 4 horas de reacción cuando se emplean resinas de poliestireno con grupos arilsulfónicos (Amberlyst-15) y resinas fluorosulfónicas soportadas sobre sílice (SAC-13) como catalizadores y se compara con el material funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)). Se observa cómo todos los materiales muestran un comportamiento similar siendo ligeramente superior la conversión alcanzada con el catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10).

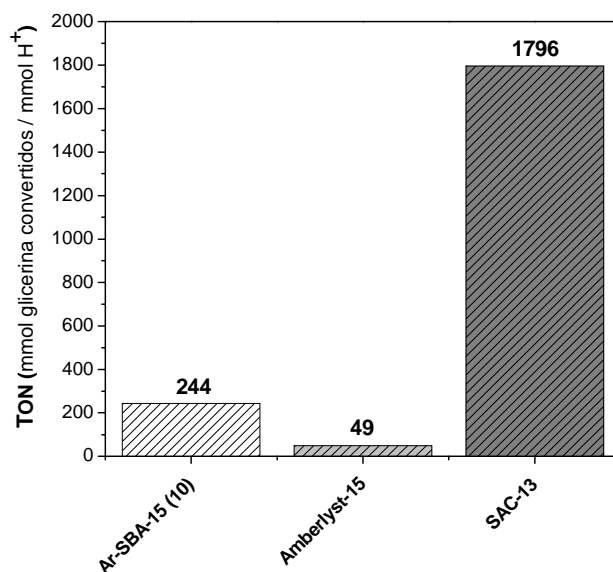
La Figura 83 también muestra las selectividades a los distintos productos de reacción al emplear resinas ácidas comerciales en comparación con el catalizador Ar-SBA-15 (10). Se observan tendencias similares para ambos tipos de catalizadores, lo que confirma que tras 4 horas de reacción, la selectividad se ve más influenciada por las condiciones de reacción que definen la distribución de productos, que por la naturaleza química de los catalizadores.





**Figura 83.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con el catalizador sintetizado Ar-SBA-15 (10) y las resinas ácidas comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Es importante indicar que el contenido en grupos sulfónicos para los tres catalizadores ensayados es muy diferente (Tabla 64). Destaca el hecho del catalizador SAC-13, con muy pocos grupos sulfónicos en comparación con el resto de catalizadores. Con el objeto de realizar una mejor comparación de la actividad catalítica de estos catalizadores, en la Figura 84 se muestra la actividad por centro ácido (TON) para ambos tiempos de reacción considerados. Estos resultados de actividad intrínseca evidencian claramente la mayor actividad de los grupos fluorosulfónicos. Es importante destacar que la tendencia observada está de acuerdo con el incremento de la fortaleza ácida de los grupos sulfónicos. Por otro lado, se observa una mayor actividad por centro ácido en el material Ar-SBA-15 (10) respecto la resina Amberlyst-15 (ambos con grupos arilsulfónicos) atribuido principalmente a la mejor dispersión y accesibilidad a los centros ácidos debido a la mayor área superficial del material mesoestructurado (mejores propiedades texturales). Se puede afirmar, por tanto, que la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético se ve favorecida por los grupos fluorosulfónicos frente a otros tipos de centros ácidos por la mayor fortaleza ácida que presentan estos grupos.



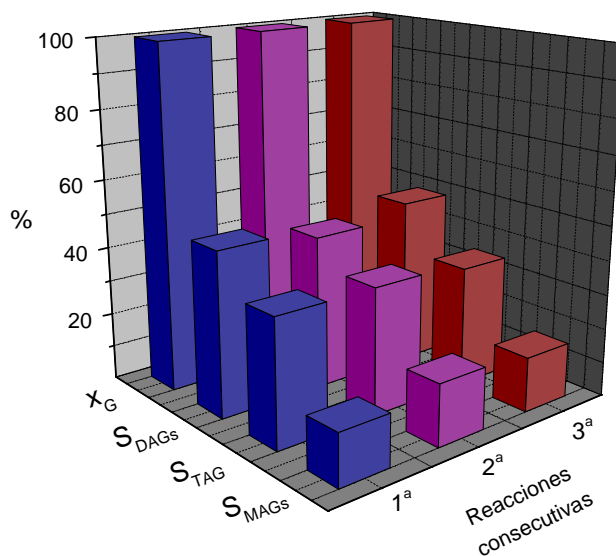
**Figura 84.** Actividad por centro ácido (TON) del Ar-SBA-15 (10) y resinas ácidas comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

La principal ventaja que ofrece el material Ar-SBA-15 (10) respecto a las resinas comerciales es su estabilidad térmica; el material mesoestructurado es mucho más estable térmicamente por lo que su uso en condiciones de alta temperatura (superior a 100 °C) no va a tener consecuencias negativas. En cambio, la resina Amberlyst-15 está trabajando en sus condiciones límite, lo que podría provocar la pérdida de su actividad catalítica en sucesivas reutilizaciones, siendo ésta precisamente una de las grandes ventajas que ofrecen los catalizadores heterogéneos. Este no es el caso del catalizador SAC-13, ya que el hecho de estar soportado sobre una matriz silíceas le confiere una alta estabilidad térmica, similar a la de los catalizadores mesoestructurados sintetizados.

### 2.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Un aspecto importante de un catalizador es su vida útil, que indica la posibilidad de ser reutilizado en el proceso. En este caso, se estudió la reutilización de la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10), considerada como óptima dentro de los materiales sintetizados. La Tabla A16 del Anexo V y la Figura 85 muestran los resultados de tres reacciones catalíticas consecutivas llevadas a cabo con el mismo catalizador y en las condiciones óptimas obtenidas del diseño de experimentos (temperatura, 125 °C; relación molar AA/G, 9/1; relación másica catalizador/glicerina, 4 %; tiempo de reacción, 4 h). Después de cada reacción, se recuperó el catalizador por filtración, se lavó con etanol y acetona a temperatura ambiente y se dejó secar al aire antes de ser usado en una nueva reacción. Como se puede observar de los resultados mostrados en la Figura 85, no se produce pérdida de la actividad catalítica tras tres reacciones consecutivas, obteniéndose

resultados semejantes en todas las reacciones tanto en conversión de glicerina como en la distribución de productos, tras 4 horas de reacción. Por tanto, el uso reiterado del catalizador Ar-SBA-15 (10) en las condiciones de reacción estudiadas no conlleva la pérdida de la actividad catalítica ni la desactivación de los centros ácidos del catalizador, lo que supone una gran ventaja para poder ser considerados sustitutos válidos de los catalizadores ácidos homogéneos convencionales.



**Figura 85.** Conversión de glicerina y selectividades hacia MAGs, DAGs y TAG en tres reacciones consecutivas reutilizando el catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

#### 2.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

Todos los experimentos descritos en los apartados anteriores se han realizado con glicerina de grado farmacéutico (pureza > 99,9 %). Sin embargo, para mejorar la economía del proceso, sería interesante poder utilizar glicerina de menor pureza. Por tanto, en este apartado se valora el efecto de la utilización de glicerinas de distintos grados de pureza, en función de los procesos de refino a los que haya sido sometida tras su obtención durante la producción de biodiésel. La composición de cada tipo de glicerina ensayada en la esterificación con ácido acético se muestra en la Tabla 65. La glicerina farmacéutica carece prácticamente de agua y sales, la glicerina técnica presenta un porcentaje de agua significativo y la glicerina cruda además de poseer elevadas concentraciones de agua, presenta una considerable concentración de sales.

Los diferentes tipos de glicerina son fruto del proceso de refino aplicado, en función del grado de pureza requerido de acuerdo con la aplicación a la que vaya dirigida. En el caso de perseguir la obtención de compuestos para el biodiésel, cuanto menor sea la purificación necesaria y, por tanto, menores los costes asociados a dichas operaciones, más rentable

resultará el proceso global. De ahí el interés del presente estudio, cuyo objetivo radica en analizar la posibilidad de llevar a cabo la síntesis acetatos a partir de glicerinas de baja pureza.

**Tabla 65.** Características de los distintos tipos de glicerina empleados<sup>a</sup>.

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG <sup>c</sup> (%)
			NaCl	Otros <sup>b</sup>	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d <sup>d</sup>	n.d <sup>d</sup>
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

<sup>a</sup>Análisis proporcionado por ACCIONA Biocombustibles (método seguido: Standard BS5711).

<sup>b</sup>Otros compuestos inorgánicos excluyendo NaCl.

<sup>c</sup>MONG, materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina, etc.).

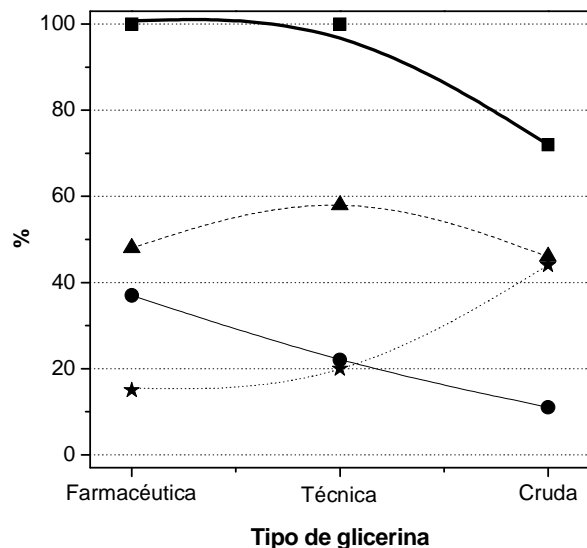
<sup>d</sup>n.d, no detectado.

La Tabla A17 del Anexo V y la Figura 86 muestran las conversiones alcanzadas para las diferentes glicerinas así como las selectividades a cada uno de los productos de reacción. Todas las reacciones se llevaron a cabo con el catalizador Ar-SBA-15 (10) considerado como óptimo dentro de los materiales sintetizados y en las condiciones óptimas obtenidas del diseño de experimentos (temperatura, 125 °C; relación molar AA/G, 9/1; relación másica catalizador/glicerina, 4 %; tiempo de reacción, 4 h).

Se observa cómo con la glicerina técnica se llega a un valor de conversión de glicerina total ( $X_G = 100$  %), mismo resultado que el obtenido con el empleo de glicerina farmacéutica. Sin embargo, en el caso de la glicerina cruda, se observa la desactivación del catalizador debido a la existencia de una elevada cantidad tanto de agua como de sales. La presencia de cloruro sódico en el medio de reacción produce el intercambio de los protones del grupo arilsulfónico por el sodio de la sal, provocando la pérdida de los centros activos. Por ello, en el caso de usar glicerina cruda como materia prima, la conversión alcanzada es inferior ( $X_G = 72$  %).

La Figura 86 también recoge la evolución de las selectividades a los distintos productos obtenidos a partir de las distintas materias primas. Así, cuando se usa glicerina farmacéutica, se consigue la mejor distribución de productos (mayor producción de los productos de interés DAGs y TAG), seguida de la glicerina técnica con la que se observa un ligero aumento de monoacetín y una disminución de triacetín en la mezcla producto de reacción. Estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de agua en el medio de reacción afecta a la distribución de productos ya que modifica la composición de equilibrio. Además, tal y como se observó en la esterificación de glicerina con isobuteno, la presencia de agua también afecta negativamente al catalizador, ya que se produce la solvatación de

algunos centros ácidos, dificultando el acceso a ellos (van Grieken y col., 2006; Morales y col., 2008). Por último, la glicerina cruda es la que proporciona una menor producción de los compuestos de interés junto con una mayor cantidad de monoacetín, debido a la comentada pérdida de actividad del catalizador por inactivación de los centros ácidos.



**Figura 86.** Influencia del tipo de glicerina empleada en la esterificación de glicerina con ácido acético con el catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. —■—  $X_{Gi}$ ; —★—  $S_{MAGSi}$ ; —▲—  $S_{DAGSi}$ ; —●—  $S_{TAG}$ .

A la vista de estos resultados catalíticos, se puede afirmar que el uso de glicerina técnica como materia prima en la esterificación con ácido acético resulta perfectamente viable y de gran interés, ya que al poseer una menor pureza su valor en el mercado es inferior al de la glicerina farmacéutica. Por otro lado, el uso de glicerina cruda resulta menos aconsejado al contener una concentración de sales que desactiva los centros activos del catalizador ácido arilsulfónico estudiado.

## 2.5. MAXIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE TRIACETÍN

Tal y como se comentó en el apartado de *Introducción* de la presente memoria, el derivado trisustituido, ampliamente conocido como triacetín, ha demostrado ser el producto más valioso desde el punto de vista de su utilización como componente en la formulación de combustibles. Por ello, con el objetivo de maximizar su producción en la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético, se procedió al estudio de la influencia de distintas variables que intervienen en el proceso, utilizando diferentes instalaciones experimentales. El punto de partida deriva de la optimización de las condiciones de operación mediante la metodología del diseño de experimentos para la

reacción de esterificación de glicerina con ácido acético descrita en el apartado 2.1. Los objetivos del presente estudio son los siguientes:

- I. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en un **reactor autoclave**.
- II. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en un **reactor Dean-Stark** (con destilación continua del agua formada durante la reacción).
- III. Selección de las condiciones de operación que maximicen la producción de TAG.
- IV. Estudio de la reacción de esterificación en dos etapas: una primera etapa con ácido acético como reactivo y una segunda con anhídrido acético.

En la Tabla A18 del *Anexo V* se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones llevadas a cabo con el objetivo de maximizar la producción de triacetín.

#### 2.5.1. *Reactor autoclave: estudio de la influencia de las condiciones de operación*

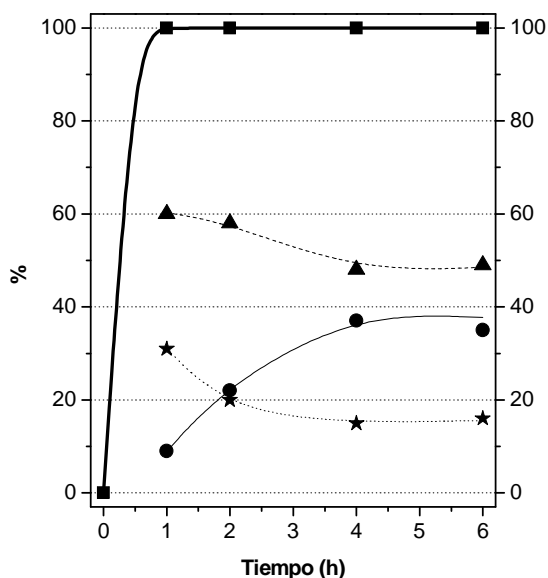
Con el objetivo de hallar las condiciones óptimas de operación que maximicen la producción de TAG, se llevó a cabo el estudio de la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético en un reactor autoclave, analizando la influencia del tiempo de reacción y la relación molar AA/G sobre la conversión de glicerina y la selectividad hacia los distintos productos de reacción. La temperatura fue previamente estudiada en el diseño de experimentos inicial fijándose como valor óptimo 125 °C. Sin embargo, para poder tener una visión más amplia de la influencia de la relación molar AA/G, se consideró oportuno llevar a cabo una ampliación del intervalo estudiado en el diseño de experimentos. Además, para conocer si se alcanzan las condiciones de equilibrio en las 4 horas de duración de la reacción, también se llevó a cabo un estudio de evolución con el tiempo.

##### ➤ *Evolución de la conversión y selectividad con el tiempo: curva cinética*

En base a los resultados obtenidos en el diseño de experimentos y en la comparativa de catalizadores previamente descritos, el estudio de la evolución de la reacción con el tiempo se llevó a cabo a una temperatura de 125 °C, con una relación molar AA/G de 9/1 y una cantidad constante de catalizador Ar-SBA-15 (10) de 4 % en peso respecto a la glicerina (condiciones óptimas obtenidas dentro del intervalo experimental de estudio del diseño). Para poder observar la influencia del tiempo de reacción sobre la conversión de glicerina y la selectividad hacia los distintos productos, se llevaron a cabo reacciones de 1, 2, 4 y 6 horas de duración. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 87.

A la vista de los resultados obtenidos, se observa claramente cómo la conversión de glicerina alcanza valores cercanos al 100 % desde la primera hora de reacción, manteniéndose constante a tiempos mayores. Por su parte, también se representa la variación de la selectividad hacia los distintos productos observados a medida que aumenta el tiempo de reacción. Se observa cómo, a medida que evoluciona el tiempo, la selectividad a los MAGs disminuye. Este comportamiento se debe a que se favorece la transformación de las moléculas de MAGs en DAGs y TAG por reacciones consecutivas. La evolución de la

selectividad a los DAGs evidencia el comportamiento típico de un compuesto intermedio, con una tendencia constante inicial y un posterior descenso más moderado que el de los MAGs debido a que en este caso sólo se produce la transformación de moléculas DAGs en TAG. Por otro lado, la selectividad a TAG mostrada sigue una tendencia continuamente creciente con el transcurso del tiempo, tal y como corresponde al producto final de reacciones en serie.



**Figura 87.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con el tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ .

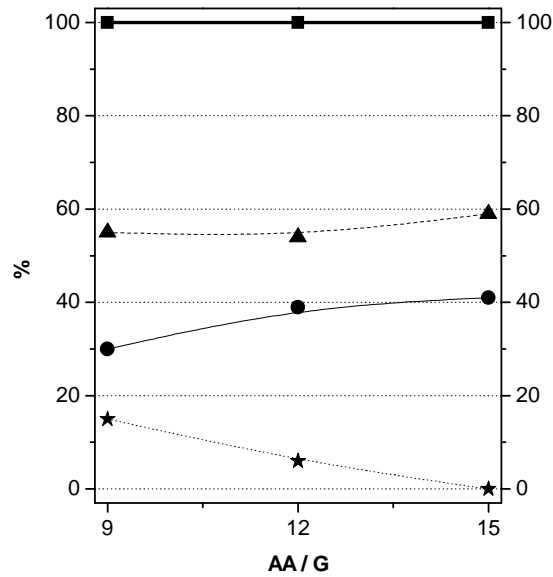
De forma general, los resultados obtenidos indican que se alcanzan las condiciones de equilibrio a bajos tiempo de reacción. Por tanto, un aumento del tiempo de reacción por encima de 4 horas parece ser innecesario.

#### ➤ Influencia de la relación molar

El hecho de no alcanzar, en el intervalo fijado en el diseño de experimentos, una tendencia asintótica con la relación molar AA/G, da una idea de que todavía se podrían mejorar los resultados al incrementar su valor, por lo que se llevaron a cabo reacciones con relaciones molares superiores. En este caso, se fijó un tiempo de reacción de 2 horas, una temperatura en 125 °C y una cantidad constante de catalizador Ar-SBA-15 (10) de 4 % en peso respecto a la glicerina. Se llevaron a cabo distintas reacciones, empleando relaciones molares AA/G de 12/1 y 15/1. Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 88.

Se observa una conversión de glicerina del 100 % en las tres reacciones estudiadas, lo que confirma lo mencionado en el estudio previo de la evolución con el tiempo: a partir de

la primera hora de reacción y a 125 °C, la conversión de la glicerina es prácticamente total. En cuanto a la selectividad hacia los distintos productos, los cambios observados confirman que la transformación hacia el producto de interés, TAG, es una transformación secuencial, esto es, previo paso o transformación del monoacetín en diacetín, para finalmente convertirse en el mencionado triacetín. A medida que aumenta la relación molar AA/G, la cantidad de MAGs presente en el medio de reacción disminuye, como consecuencia de su transformación en los productos di- y tri-sustituídos, llegando a ser prácticamente nula para una relación molar de 15/1. La cantidad de TAG presente en el medio de reacción aumenta de manera más pronunciada que la del derivado disustituído, a medida que aumenta la relación molar, lo que nuevamente nos lleva a comprobar que la transformación de los distintos productos de la reacción se realiza de forma secuencial, desde la glicerina hasta el triacetín, como corresponde a una reacción múltiple en serie.



**Figura 88.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la relación molar AA/G. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 2 h. —■— X<sub>G</sub>; ★····· S<sub>MAG</sub>; ····· S<sub>DAG</sub>; —●— S<sub>TAG</sub>.

Analizadas las distintas variables en el reactor autoclave, se observa una mayor influencia de la relación molar AA/G sobre la selectividad hacia los distintos productos de reacción, que del tiempo de reacción empleado. Por tanto, para dicha instalación, se fijaron como condiciones de operación óptimas que maximizan la producción del derivado trisustituído, un tiempo de reacción de 4 horas y una relación molar AA/G de 15/1.



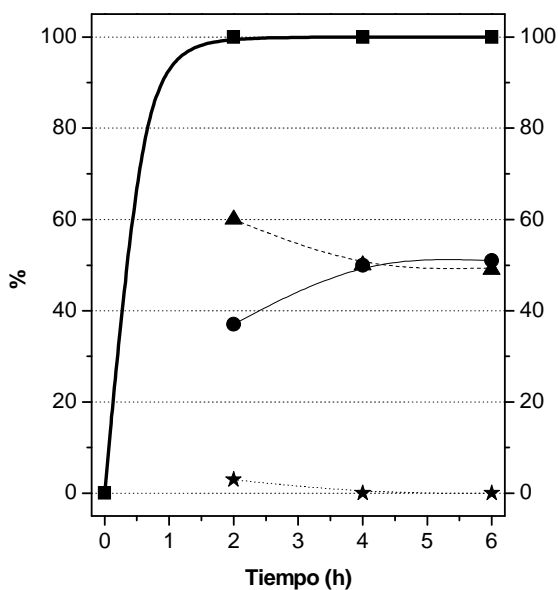
### 2.5.2. Reactor Dean-Stark: estudio de la influencia de las condiciones de operación

A diferencia del reactor autoclave, la instalación estudiada en este apartado permite la eliminación continua del agua formada durante la reacción, lo que provoca el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación de productos, de acuerdo al principio de *Le Châtelier*.

De forma análoga al reactor autoclave, se llevó a cabo el estudio de la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético en una instalación Dean-Stark, con el objetivo de hallar las condiciones óptimas de operación para la maximización del triacetín. En este caso, además del estudio de la evolución con el tiempo e influencia de la relación molar, se ha tenido en cuenta la influencia que pueda tener la temperatura sobre la selectividad a los distintos productos.

#### ➤ Evolución de la conversión y selectividad con el tiempo: curva cinética

Análogamente al procedimiento seguido en el reactor autoclave, se llevó a cabo el estudio de la evolución de la reacción con el tiempo, para lo cual se realizaron tres reacciones de 2, 4 y 6 horas de duración. Las reacciones se llevaron a cabo a 135 °C, con una relación molar AA/G de 9/1 y una cantidad constante de catalizador Ar-SBA-15 (10) de 4 % en peso respecto a la glicerina. Los resultados obtenidos, tanto de conversión de glicerina como de distribución de productos, se muestran en la Figura 89.



**Figura 89.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con el tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 135 °C; 500 rpm. —■— X<sub>G</sub>; —★— S<sub>MAG</sub>; —▲— S<sub>DAGs</sub>; —●— S<sub>TAG</sub>.

En la Figura 89 se puede observar cómo la conversión de glicerina alcanza el 100 % en todas las reacciones estudiadas por lo que se puede afirmar que a partir de las dos horas de reacción, la conversión de glicerina en los distintos productos de reacción es total.

En cuanto a la selectividad obtenida hacia los distintos productos, los resultados muestran al monoacetín como producto minoritario, dejando de estar presente en el medio de reacción cuando se lleva la reacción a tiempos superiores a 4 horas de duración. Los productos disustituido y trisustituido muestran una tendencia totalmente contraria: a bajos tiempos de reacción los DAGs se muestran como el producto mayoritario, disminuyendo su concentración en el medio a medida que aumenta el tiempo de reacción mientras que el TAG sigue una tendencia ascendente. A las 4 horas de reacción se observa cómo los DAGs y TAG presentan una selectividad cercana al 50 % cada uno, tendencia que parece permanecer durante las siguientes horas de reacción. Nuevamente, se demuestra que la formación de los distintos productos de reacción transcurre de una manera secuencial desde la glicerina hasta el TAG pasando por los compuestos intermedios MAGs y DAGs.

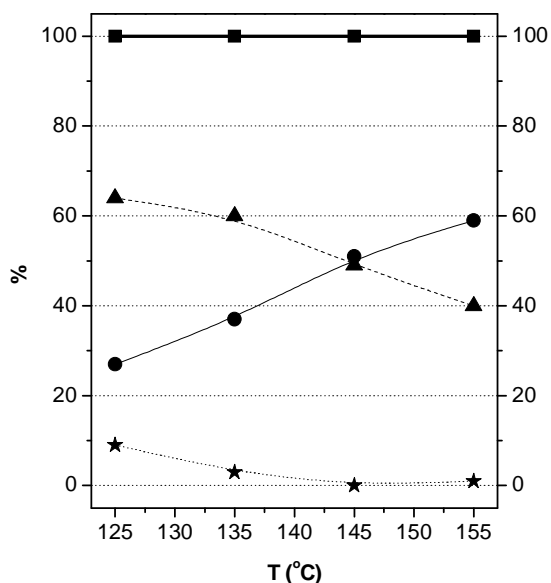
A la vista de estos resultados, y comparando con los obtenidos en el reactor autoclave, se puede afirmar que el uso de un sistema Dean-Stark (reacción-destilación) es adecuado para desplazar el equilibrio hacia la formación del producto más sustituido mediante la eliminación continua del agua formada durante la reacción.

#### ➤ **Influencia de la temperatura**

Para observar la influencia de la temperatura en la reacción de esterificación cuando se emplea una instalación Dean-Stark, se llevaron a cabo reacciones de 2 horas de duración, con una relación molar AA/G de 9/1 y una cantidad constante de catalizador Ar-SBA-15 (10) de 4 % en peso respecto a la glicerina, en la que se analizó la conversión de glicerina y la selectividad hacia los productos para distintas temperaturas: 125, 135, 145 y 155 °C (Figura 90).

Se puede observar una conversión de glicerina para cualquiera de las temperaturas ensayadas del 100 %, como cabía esperar tras lo desprendido del estudio anterior en el que a partir de 2 horas de reacción la conversión de glicerina era total. En cuanto a la selectividad a los distintos productos, se observa una tendencia similar a la obtenida en el estudio de evolución con el tiempo, en la que podemos ver cómo a medida que aumenta la temperatura la presencia del producto monosustituido disminuye llegando incluso a desaparecer del medio para temperaturas superiores a 145 °C. Los productos DAGs y TAG muestran nuevamente una tendencia contraria, mientras que el triacetín aumenta su concentración en el medio de reacción, los DAGs por su parte disminuyen su presencia a medida que aumenta la temperatura. Para una temperatura de 145 °C se produce la intersección de ambas tendencias, alcanzándose en este momento una selectividad aproximada del 50 % para ambos derivados. A partir de esta temperatura se consigue alcanzar selectividades mayores hacia el producto de interés ( $S_{TAG} \approx 60 \%$ ). Por tanto, se puede concluir que, en este tipo de instalación, una mayor temperatura se traduce en una

mayor velocidad de eliminación del agua formada durante la reacción, con el consecuente desplazamiento de la reacción hacia el compuesto de interés.

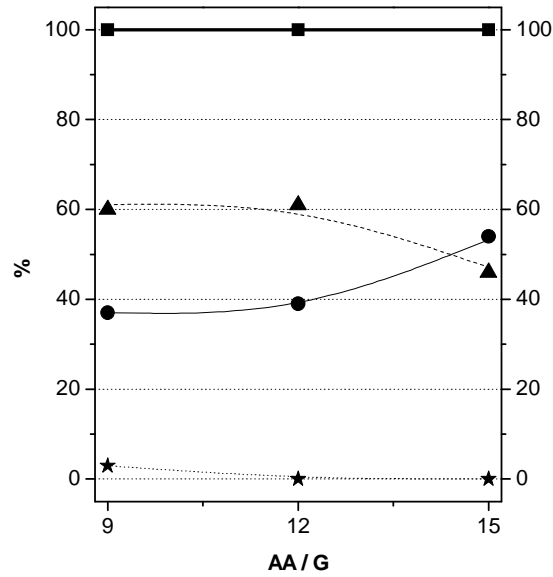


**Figura 90.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la temperatura. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; 500 rpm;  $t_r = 2$  h. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAG}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ .

#### ➤ Influencia de la relación molar

La última de las variables estudiadas en la instalación Dean-Stark es la relación molar AA/G. Para ello se fijó un tiempo de reacción de 2 horas, una temperatura de 135 °C y una cantidad constante de catalizador Ar-SBA-15 (10) de 4 % en peso respecto a la glicerina empleando distintas relaciones molares AA/G: 9/1, 12/1 y 15/1 (Figura 91).

Según muestra la Figura 91, la conversión de glicerina alcanzada en los tres ensayos realizados fue del 100 %, como era de esperar según los estudios previos. De manera análoga al resto de variables estudiadas, la relación molar presenta una influencia similar sobre los distintos productos de la reacción de esterificación. La presencia del producto monosustituido es casi nula, desapareciendo a medida que aumentamos la relación molar, los derivados DAGs presentan una tendencia descendente y el TAG aumenta con la relación molar. Dicha tendencia es menos pronunciada que en el caso de la variación de la temperatura ya que la selectividad a TAG solo alcanza valores superiores a la del DAGs para una relación molar AA/G de 15/1.



**Figura 91.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la relación molar AA/G. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); T = 135 °C; 500 rpm; t<sub>r</sub> = 2 h. —■— X<sub>G</sub>; —★— S<sub>MAG</sub>; —▲— S<sub>DAG</sub>; —●— S<sub>TAG</sub>.

### 2.5.3. Selección de las condiciones de operación óptimas

Llegados a este punto en el que se ha realizado el análisis de la influencia de las distintas variables que afectan a la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético para cada una de las instalaciones estudiadas, surge la necesidad de realizar un estudio comparativo con el objetivo de seleccionar las condiciones óptimas de operación que conduzcan a la maximización del producto de interés (TAG).

A la vista de los resultados obtenidos en las distintas instalaciones estudiadas, la primera conclusión evidente es que la instalación Dean-Stark proporciona una selectividad mayor hacia el producto de interés que la que se consigue obtener en el reactor autoclave. Esto es debido a la ya comentada influencia que sobre el equilibrio de reacción tiene la eliminación continua del agua formada durante la reacción, y que permite desplazar el equilibrio, mejorando de esta manera la producción de TAG obtenida en el reactor autoclave.

Una vez seleccionada la instalación experimental, es necesario seleccionar las condiciones de operación que maximicen la obtención del triacetín en dicha instalación, para lo cual se realiza un estudio minucioso de la influencia de cada una de las variables analizadas. Tanto el incremento del tiempo de reacción, de la temperatura y de la relación molar AA/G, afectan positivamente a la cinética de la reacción. Comparando las Figuras 89, 90 y 91 se fija un tiempo de reacción de 4 horas como el necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio, una temperatura de 155 °C y una relación molar AA/G de 15/1

como las condiciones óptimas para la maximización del producto de interés. Seleccionadas las condiciones óptimas que maximizan la producción de triacetín, se lleva a cabo la reacción en dichas condiciones. Los resultados se muestran en la Tabla 66.

**Tabla 66.** Condiciones óptimas para maximizar la producción de triacetín y resultados obtenidos. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm.

Reacción	Instalación	AA/G	T (°C)	t (h)	X <sub>G</sub> (%)	S <sub>MAGs</sub> (%)	S <sub>DAGs</sub> (%)	S <sub>TAG</sub> (%)
EAc-34	Dean-Stark	15/1	155	4	100	7	36	57

Comparando estos resultados con los obtenidos en las mismas condiciones de temperatura pero un tiempo de reacción inferior (2 h) y una menor relación molar AA/G (9/1) (EAc-34), se observa cómo los resultados son similares o incluso peores, ya que se obtiene una mayor cantidad del derivado mososustituido. La elevada temperatura a la que se está trabajando provoca una rápida evaporación tanto del agua formada durante la reacción como del ácido acético alimentado en exceso, al estar trabajando a una temperatura superior a la de su punto de ebullición. Este hecho provoca que durante la primera hora de reacción, la cantidad de ácido acético en el medio disminuya drásticamente, provocando que a medida que transcurre el resto del tiempo, se comience a producir el desplazamiento de la reacción en el sentido contrario al deseado. Por tanto, la relación molar AA/G y el tiempo de reacción tienen influencia en la reacción de esterificación cuando se trabaja a temperaturas cercanas a 135 °C, tal y como se desprende de los estudios anteriores. Sin embargo, esta influencia cobra menor importancia cuando la temperatura es más elevada, como en este caso (155 °C). Es importante comentar además que en ambos ensayos la conversión de glicerina alcanzada fue del 100 %.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se han fijado como condiciones óptimas de operación que permiten maximizar la producción de triacetín minimizando la cantidad de ácido acético y el tiempo de reacción, las que se muestran en la Tabla 67.

**Tabla 67.** Condiciones óptimas para maximizar la producción de triacetín y resultados obtenidos. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm.

CONDICIONES DE REACCIÓN					DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS			
Reacción	Instalación	AA/G	T (°C)	t (h)	X <sub>G</sub> (%)	S <sub>MAGs</sub> (%)	S <sub>DAGs</sub> (%)	S <sub>TAG</sub> (%)
EAc-30	Dean-Stark	9/1	155	2	100	1	40	59

#### 2.5.4. Estudio de la reacción de esterificación en dos etapas

Un modo de mejorar el proceso de esterificación es mediante el uso de agentes acilantes más reactivos que los ácidos carboxílicos, como son los haluros de ácido o los

anhídridos de ácido. Estos compuestos presentan un mayor poder de acetilación que el ácido acético, sin embargo, pueden dar problemas de corrosión, toxicidad, etc, además de tener unos precios superiores al del ácido acético. La esterificación con ácido acético es un proceso que requiere una alta demanda de energía para introducir el tercer grupo acetilado y obtener triacetín. Sin embargo, la acetalización con anhídrido acético favorece la formación de dicho compuesto (Silva y col., 2010). Por tanto, en el caso de la presente investigación también se ha evaluado el uso de anhídrido acético como agente acilante cuyo esquema de reacción se muestra en la Figura 92.

Se puede observar cómo a diferencia de la reacción con ácido acético, durante la esterificación con anhídrido acético no se obtiene agua como subproducto, sino que se obtiene una molécula de ácido, la cual puede reaccionar con la glicerina que no ha reaccionado en la primera etapa o con los productos mono- y di-sustituídos, aumentando de esta manera la conversión de glicerina y la selectividad hacia el TAG.

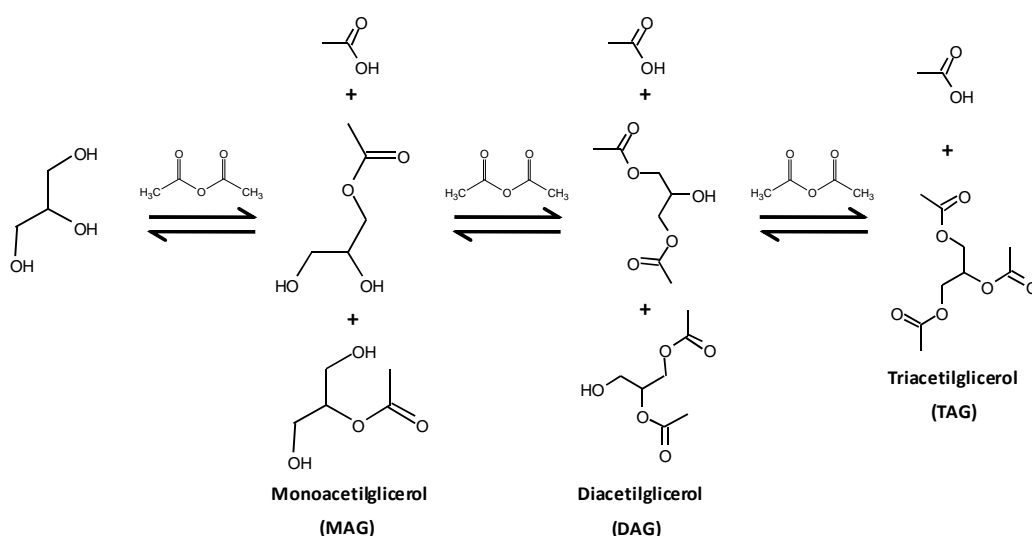


Figura 92. Reacción de esterificación de glicerina con anhídrido acético.

Liao y col. (2009 y 2010) evaluaron la posibilidad de llevar a cabo la reacción de esterificación en dos etapas, una primera etapa utilizando ácido acético como reactivo, tal y como se ha descrito anteriormente, y una segunda etapa añadiendo anhídrido acético en pequeñas cantidades con el objetivo de maximizar la obtención de TAG.

Partiendo de las condiciones de operación determinadas en el apartado anterior, se estudió la reacción de síntesis de acetatos de glicerina en dos etapas: una primera etapa consistente en hacer reaccionar la glicerina con ácido acético, tal y como se ha visto hasta ahora, en las condiciones óptimas determinadas (EAc-30) y una segunda etapa en la que se adiciona al medio de reacción una determinada cantidad de anhídrido acético.

En primer lugar y con el objetivo de determinar la máxima selectividad hacia el producto de interés que es posible alcanzar mediante el estudio de la reacción en dos etapas, se llevo a cabo una reacción de esterificación de glicerina utilizando como único agente acilante el anhídrido acético. La reacción se llevó a cabo en las condiciones óptimas anteriormente fijadas para el ácido acético (Tabla 68).

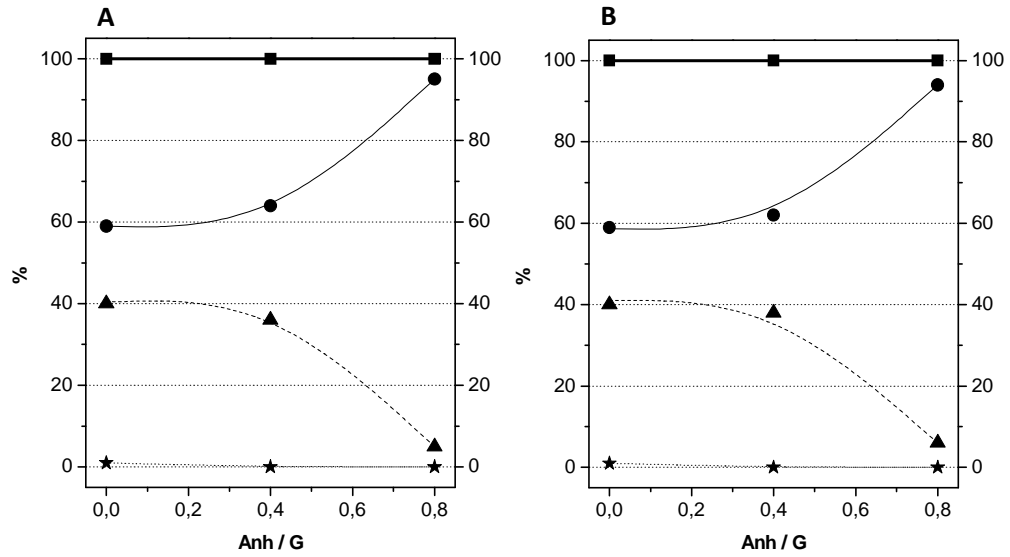
**Tabla 68.** Reacción de esterificación de glicerina con anhídrido acético (EAc-35). Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm.

Reacción	Instalación	Anh/G	T (°C)	t (h)	X <sub>G</sub> (%)	S <sub>MAGs</sub> (%)	S <sub>DAGs</sub> (%)	S <sub>TAG</sub> (%)
EAc-35	Dean-Stark	9/1	155	2	100	0	0	100

En la Tabla 68 se puede observar cómo al emplear anhídrido acético como reactivo acilante en las condiciones optimizadas, la selectividad hacia el producto de interés es del 100 %. Una vez comprobado que no existe límite alguno en la obtención del producto trisustituido, se procedió al estudio de la mencionada reacción en dos etapas.

Con el objetivo de minimizar la cantidad de anhídrido acético que se adiciona al medio de reacción, una vez transcurrida la primera etapa se adicionó el agente acilante (anhídrido acético) en una relación molar anhídrido acético/glicerina de 0,4 y 0,8, respectivamente. Estos valores vienen determinados por la cantidad de grupos OH libres en las moléculas de MAG y DAG transcurrida la 1ª etapa de reacción. En el primer caso, supone una relación molar anhídrido acético/grupos OH libres de 1/1 y en el segundo caso de 2/1. La adición del anhídrido acético se llevó a cabo de dos maneras diferentes, con el fin de estudiar la posible influencia sobre la selectividad hacia los productos: adición gota a gota durante los 30 minutos de duración de la 2ª etapa (Liao y col., 2009) y adición de la totalidad del volumen de una sola vez, dejado evolucionar el sistema un tiempo de reacción adicional de 30 minutos.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 93, en la que se comparan dichos resultados con los obtenidos en la reacción de esterificación en una sola etapa, o lo que es lo mismo, sin presencia de anhídrido acético. Atendiendo a la representación, se puede deducir que la forma de adicionar el anhídrido acético, en sus variantes estudiadas, no presenta influencia alguna en la selectividad hacia los productos de reacción, alcanzándose en ambos casos valores muy similares. En cuanto a la cantidad de anhídrido acético que se adiciona, podemos observar cómo la simple adición de una pequeña cantidad de anhídrido acético (relación molar anhídrido acético/glicerina de 0,4) apenas mejora la selectividad hacia el producto de interés o TAG, observándose un rápido incremento en su selectividad cuando se adiciona en cantidades de relación molar anhídrido acético/glicerina 0,8, alcanzándose casi un 100 % de selectividad hacia el triacetín.



**Figura 93.** Evolución de la conversión y selectividades con la adición de anhídrido acético. A: adición de una sola vez; B: adición gota a gota. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 155 °C; 500 rpm;  $t_r$  = 2,5 h. —■—  $X_G$ ; .....★.....  $S_{MAG}$ ; .....▲.....  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ .

En conclusión, para lograr una selectividad próxima al 100 % de TAG es necesario utilizar dos etapas, una primera de esterificación con ácido acético (relación molar AA/G, 9/1) y una segunda con anhídrido acético (relación molar 2/1 respecto a grupos OH disponibles tras la primera etapa) (condiciones de la reacción EAc-37).



### **APARTADO 3**

## **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA**



Otra alternativa para sintetizar triacetato de glicerina consiste en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Cabe mencionar que el acetato de metilo es un producto secundario que se obtiene en una elevada cantidad en la producción de polivinilalcohol (PVA), por lo que este proceso también implicaría una revalorización para dicho compuesto. Los productos obtenidos, al igual que en la esterificación de glicerina con ácido acético, son una mezcla de ésteres mono- (MAGs), di- (DAGs) y tri- sustituidos (TAG), siendo los dos últimos los de interés en la formulación de combustibles. Además, en cada una de las transformaciones sucesivas se obtiene metanol como subproducto. Este apartado de la presente *Tesis Doctoral* tiene como objetivo establecer las condiciones de operación que maximicen la conversión de glicerina y la selectividad a los productos de interés (DAGs y TAG), en presencia de catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos. De igual modo que en los apartados anteriores, también se pretende llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento catalítico con catalizadores ácidos comerciales, así como estudiar fenómenos de desactivación y regeneración de los catalizadores y la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel (agua y sales).

### **3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

Inicialmente, se llevó a cabo una serie de estudios preliminares con el objetivo de fijar una serie de variables y, seguidamente, mediante la metodología del diseño de

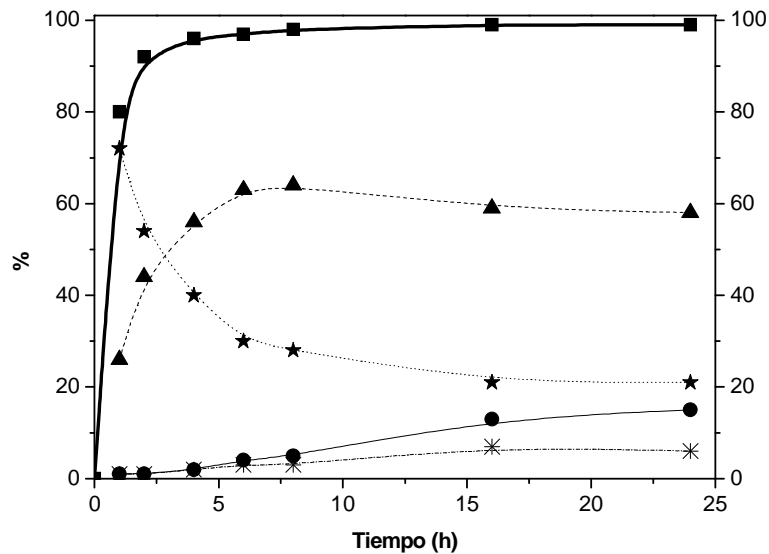
experimentos, se estudió la influencia de las condiciones de operación más influyentes en el sistema de reacción en estudio. Es importante indicar que en las condiciones de reacción ensayadas, a parte de los derivados acetilados de la glicerina, se han obtenido una serie de compuestos no identificados (denominados como *otros*) procedentes de reacciones secundarias. Además, también se observa la aparición de ácido acético procedente de reacciones secundarias de hidrólisis del acetato de metilo.

### 3.1.1. Estudios preliminares

En primer lugar, para seleccionar las variables más influyentes en el sistema de reacción en estudio, así como para fijar el resto de variables, se llevaron a cabo una serie de estudios preliminares. Los estudios preliminares están enfocados principalmente a determinar el tiempo de reacción mediante el análisis de su curva cinética y estudiar el efecto de la temperatura. Los resultados se muestran en la Tabla A19 del Anexo V.

#### ➤ Evolución de la conversión y selectividad con el tiempo: curva cinética.

El estudio de la evolución de la reacción con el tiempo se llevó a cabo a una temperatura de 170 °C, una relación molar acetato de metilo/glicerina de 30/1 y un 5 % en peso de catalizador Ar-SBA-15 (10), respecto a la glicerina alimentada. Los resultados obtenidos, en cuanto a conversión de glicerina y selectividades hacia los distintos productos, aparecen representados en la Figura 94.



**Figura 94.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades hacia los distintos productos con el tiempo de reacción en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; T = 170 °C; 1000 rpm. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAG}$ ; —▲—  $S_{DAG}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$ .

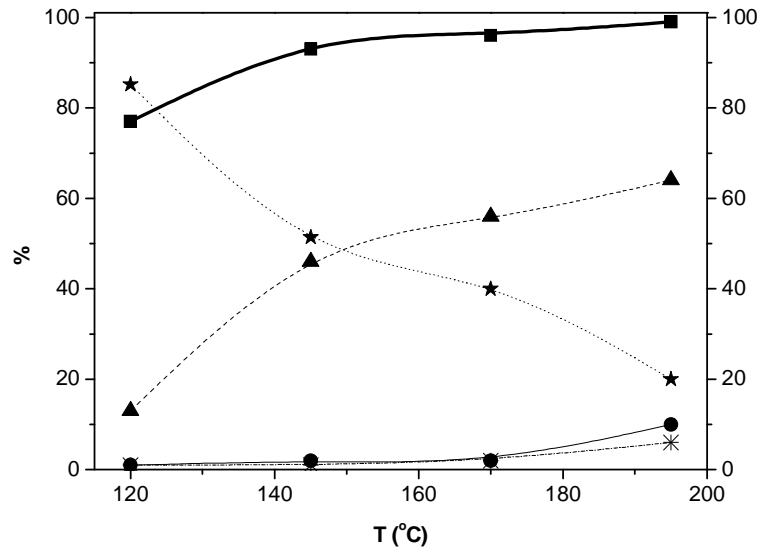
Analizando dicha figura, se observa cómo la conversión de glicerina va aumentando a medida que avanza el tiempo de reacción hasta alcanzar valores cercanos al 100 %. Cabe destacar que con tan sólo dos horas de reacción, se alcanzan conversiones superiores al 90 %, por lo que el objetivo de transformar la glicerina en otros productos se consigue con bajos tiempos de reacción. Sin embargo, también hay que tener presente la evolución de la distribución de los compuestos de interés. En la Figura 94 se muestra cómo, a tiempos bajos de reacción, la presencia de MAGs es mayoritaria, mientras que a medida que avanza la reacción, los MAGs comienzan a disminuir para dar lugar a la formación de DAGs, los cuales presentan un máximo característico de los compuestos intermedios de las reacciones en serie. Por tanto, la posterior disminución de dichos compuestos es debida a su posterior transformación en TAG, en el que se observa un aumento progresivo con el tiempo de reacción. También cabe destacar la presencia de otros compuestos no identificados que siguen la misma tendencia que el TAG.

Atendiendo a lo expuesto, se fijó un tiempo de reacción de 4 h para las reacciones posteriores, ya que se consiguen valores relativamente elevados de conversión y aparecen los compuestos de interés para la formulación de combustibles cuya producción se quiere optimizar (DAGs y TAG). Es preciso comentar que, en este caso, no es aconsejable fijar un tiempo demasiado elevado, puesto que se corre el riesgo de no ver variaciones significativas en las conversiones a la hora de realizar el diseño de experimentos ni de apreciar las interacciones entre las variables.

#### ➤ **Influencia de la temperatura en la reacción**

En este apartado se va a estudiar el efecto que produce la temperatura en la reacción. En principio, cabe esperar que, a medida que ésta aumente, se vea favorecida cinéticamente la reacción y, por tanto, se consigan no sólo mayores conversiones sino también una mayor formación de los derivados di- y tri-sustituídos. Este estudio se llevó a cabo con una relación molar acetato de metilo/glicerina de 30/1, un 5 % en peso de catalizador Ar-SAB-15 (10) respecto a la glicerina alimentada y un tiempo de reacción de 4 h. Los resultados obtenidos, en cuanto a conversiones de glicerina y selectividades a los distintos productos, aparecen representados en la Figura 95.

Realizando un análisis detallado de la Figura 95, se observa cómo se obtiene mayor conversión de glicerina conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar valores cercanos al 100 %. Así, a 120 °C no se alcanza ni el 80 % de conversión de glicerina mientras que al aumentar a 145 °C, se consigue un valor superior al 90 %. En cuanto a la distribución de productos, se observa que a la temperatura más baja ensayada (120 °C) se obtiene una gran cantidad de MAGs y una baja selectividad hacia los compuestos de interés. Sin embargo, esta distribución va evolucionando a medida que aumenta la temperatura siendo a 195 °C cuando se logra minimizar la presencia de MAGs en la mezcla de reacción, a la vez que existe un importante desplazamiento hacia los productos más sustituidos. Al igual que en el caso del estudio de la evolución de la reacción con el tiempo, la evolución de los compuestos no identificados es semejante a la del TAG.



**Figura 95.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades hacia los distintos productos con la temperatura en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGS}$ ; —▲—  $S_{DAGS}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$ .

El objetivo de este estudio es determinar la temperatura a la que debe desarrollarse el diseño de experimentos. Así, una temperatura de 195 °C podría resultar excesiva ya que se estaría trabajando en unas condiciones de reacción muy severas, favoreciéndose de este modo las reacciones secundarias no deseadas de la glicerina. Además, supondría trabajar en condiciones extremas para el catalizador pudiendo acarrear fenómenos de desactivación o lixiviación de los grupos sulfónicos. Por ello, fijar un valor de temperatura de 170 °C parece ser la mejor opción presentada, ya que, por un lado, se alcanzan conversiones de glicerina elevadas y, por otro, se obtiene cierta cantidad del derivado trisustituido, no detectado a temperaturas inferiores.

### 3.1.2. Diseño de experimentos

Para seleccionar las condiciones de reacción óptimas, se realizó un diseño de experimentos empleando el catalizador Ar-SBA-15 (10). El motivo de esta elección está basado en los estudios previos de esterificación de glicerina con ácido acético, donde, frente a otros materiales mesoestructurados, se pone de manifiesto la idoneidad de este catalizador para la obtención de acetilglicéridos a partir de glicerina. En los ensayos preliminares, se estableció el tiempo de reacción mediante un estudio de la evolución de la reacción con el tiempo (4 horas) y la temperatura a través de un análisis de influencia de dicha variable (170 °C). De esta manera, la cantidad de catalizador y la relación molar acetato de metilo/glicerina serán objeto de estudio en el diseño de experimentos y la conversión y la selectividad hacia los distintos productos de reacción, serán las respuestas

del modelo. Ambas variables independientes van a adoptar tres valores diferentes o niveles.

- **Relación molar acetato de metilo/glicerina (AM/G).** Niveles: 10/1 (-1) – 30/1 (0) – 50/1 (+1). Siempre es necesario adicionar acetato de metilo en exceso para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos y obtener una mayor conversión de glicerina. Como el objetivo es alcanzar los productos acetilados más sustituidos y teniendo en cuenta la dificultad de las reacciones de transesterificación, se seleccionó un intervalo de relaciones molares elevadas.
- **Relación másica catalizador/glicerina (Cat/G).** Niveles: 2,5 % (-1) – 5,0 % (0) – 7,5 % (+1). En los estudios previos, se observó la presencia de ácido acético en la mezcla producto de reacción. A priori, esto conduce a pensar que el acetato de metilo sufre una reacción de hidrólisis en presencia del catalizador ácido. Por ello, resulta de gran interés estudiar las interacciones existentes entre la cantidad de catalizador y la concentración de reactivos.

De este modo, se tiene un diseño factorial de  $3^2$  experimentos, lo que implica la realización de 9 reacciones más 3 réplicas del punto central para determinar la variabilidad de los resultados y poder evaluar el error experimental. Todos los ensayos fueron realizados a una temperatura de 170 °C, durante un tiempo de reacción de 4 h y en presencia del catalizador Ar-SBA-15 (10). Los resultados de conversión de glicerina y de selectividades hacia los derivados MAGs, DAGs, TAG y *otros* de cada una de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos, se muestran en la Tabla 69. Las columnas 4 y 5 representan los niveles de los factores codificados -1, 0, +1 en una escala adimensional y las columnas 2 y 3 representan los niveles de los factores en su escala real. Para la optimización de las condiciones de reacción, se han fijado como objetivos la maximización de la conversión de glicerina y la selectividad a los productos de interés (DAGs y TAG).

**Tabla 69.** Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos  $3^2$  en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Reacción	AM/G	Cat/G (%)	$I_{RM}$	$I_c$	DATOS EXPERIMENTALES					DATOS CALCULADOS				
					$X_G$ (%)	Selectividades (%)				$X_G$ (%)	Selectividades (%)			
						$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$	$S_{Otros}$		$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$	$S_{Otros}$
TAm-11	50/1	7,5	1	+1	98	23	68	6	3	100	24	69	5	2
TAm-12	50/1	2,5	1	-1	77	75	23	1	1	75	78	19	1	2
TAm-13	10/1	7,5	-1	+1	93	38	44	8	11	93	38	44	8	11
TAm-14	10/1	2,5	-1	-1	90	51	43	3	3	88	55	39	4	3
TAm-15	30/1	5	0	0	96	37	57	3	3	95	40	55	3	2
TAm-16	30/1	5	0	0	95	41	55	2	2	95	40	55	3	2
TAm-17	30/1	5	0	0	97	35	59	3	3	95	40	55	3	2
TAm-18	30/1	5	0	0	96	39	56	3	2	95	40	55	3	2
TAm-19	30/1	7,5	0	+1	98	28	63	5	4	96	28	62	5	5
TAm-20	50/1	5	+1	0	93	49	48	2	2	94	45	51	2	2
TAm-21	30/1	2,5	0	-1	77	71	27	1	1	81	64	35	1	1
TAm-22	10/1	5	-1	0	95	44	44	6	7	97	40	48	5	7



### 3.1.3. Modelos estadísticos y tecnológicos

Aplicando un modelo polinomial de segundo orden a los datos experimentales obtenidos se obtienen las ecuaciones mostradas en la Tabla 70. De esta forma, obtenemos la ecuación de la superficie plana donde la variable  $I_{RM}$  o  $RM$  representa la relación molar AM/G y la variable  $I_C$  o  $C$  corresponde a la relación másica Cat/G.

**Tabla 70.** Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina.

MODELOS ESTADÍSTICOS		
$X_G = 95,15 - 1,56 I_{RM} + 7,47 I_C + 0,15 I_{RM}^2 + 4,61 I_{RM} I_C - 6,30 I_C^2$	$(r^2=0,932)$	(21)
$S_{MAGs} = 39,97 + 2,36 I_{RM} - 17,99 I_C + 2,75 I_{RM}^2 - 9,36 I_{RM} I_C + 5,79 I_C^2$	$(r^2=0,947)$	(22)
$S_{DAGs} = 55,06 + 1,44 I_{RM} + 13,82 I_C - 5,85 I_{RM}^2 + 11,20 I_{RM} I_C - 6,53 I_C^2$	$(r^2=0,934)$	(23)
$S_{TAG} = 2,58 - 1,33 I_{RM} + 2,10 I_C + 1,24 I_{RM}^2 - 0,02 I_{RM} I_C + 0,50 I_C^2$	$(r^2=0,954)$	(24)
$S_{DAGs+TAG} = 57,63 + 0,11 I_{RM} + 15,93 I_C - 4,61 I_{RM}^2 + 11,17 I_{RM} I_C - 6,03 I_C^2$	$(r^2=0,944)$	(25)
$S_{Otros} = 2,39 - 2,47 I_{RM} + 2,06 I_C + 1,86 I_{RM}^2 - 1,81 I_{RM} I_C + 0,24 I_C^2$	$(r^2=0,974)$	(26)
MODELOS TECNOLÓGICOS		
$X_G = 70,3333 - 0,533333 RM + 10,7 C + 0,09 RM C - 1,04 C^2$	$(r^2=0,932)$	(27)
$S_{MAGs} = 73,0938 + 0,660417 RM - 10,75 C + 0,0071875 RM^2 - 0,195 RM C + 0,94 C^2$	$(r^2=0,947)$	(28)
$S_{DAGs} = 19,5521 - 0,189583 RM + 9,46667 C - 0,0140625 RM^2 + 0,22 RM C - 1,06 C^2$	$(r^2=0,934)$	(29)
$S_{TAG} = 4,63542 - 0,272917 RM + 0,333333 C + 0,0034375 RM^2 + 0,06 C^2$	$(r^2=0,954)$	(30)
$S_{DAGs+TAG} = 24,8542 - 0,479167 RM + 9,58333 C - 0,010625 RM^2 + 0,225 RM C - 1,0 C^2$	$(r^2=0,944)$	(31)
$S_{Otros} = 1,91667 - 0,275 RM + 1,76667 C + 0,005 RM^2 - 0,03 RM C$	$(r^2=0,974)$	(32)

*Nota:* RM, relación molar acetato de metilo/glicerina; C, relación másica catalizador/glicerina (%); I, valor codificado;  $X_G$ , conversión de glicerina; S, selectividad a los distintos productos de reacción.

Un análisis estadístico del intervalo experimental estudiado, identifica que el factor más significativo en la conversión de glicerina es la concentración de catalizador, produciendo un efecto positivo (ecuación (21)). Esto implica que a medida que aumenta dicha variable también lo hace la conversión de glicerina. Además, el efecto cuadrático de dicha variable tiene una influencia negativa, lo que indica que un aumento en la concentración de catalizador no produce un aumento constante en la conversión de la glicerina, porque el efecto de la curvatura es bastante significativo. La interacción de primer orden de las dos variables constituye el siguiente efecto en importancia, siendo éste positivo mientras que la relación AM/G y su efecto cuadrático no se pueden considerar términos significativos en la conversión de glicerina.

En cuanto a la producción de MAGs, analizando la ecuación (22), se puede afirmar que la variable más significativa es la concentración de catalizador, aunque de forma negativa.

Esto implica que, a medida que aumenta este factor disminuye el valor de la respuesta, lo contrario al efecto que producía en la conversión de glicerina. El siguiente factor más influyente es la interacción existente entre el catalizador y la relación molar AM/G, también de forma negativa. El resto de variables son poco significativas, aunque contribuyen positivamente a la formación del derivado monosustituido. Conforme a la ecuación (23), las variables de mayor peso en la selectividad hacia los DAGs son la concentración de catalizador y la interacción de primer orden entre ambos factores. El efecto que producen es positivo y, por tanto, el aumento de los valores de estas variables favorece la formación de los DAGs. Menos significativos son los efectos cuadráticos, los cuales lo hacen de forma negativa, y la relación AM/G, cuyo efecto es positivo. En el caso de la selectividad hacia el derivado trisustituido, observando la ecuación predictiva obtenida a partir del diseño de experimentos (ecuación (24)), se puede afirmar que las variables más significativas en este caso son: la concentración de catalizador, la relación AM/G y el efecto cuadrático de la relación molar. Además, los efectos de la primera y de la tercera variable son positivos, mientras que el de la segunda es negativo. El resto de interacciones no son tan influyentes como las mencionadas. Como el objetivo del presente estudio es encontrar las condiciones óptimas en las que se maximice la producción de los compuestos de interés DAGs y TAG, se ha considerado oportuno estudiar la influencia de las variables en la selectividad combinada hacia ambos compuestos (ecuación (25)). En este caso, al igual que en la selectividad hacia los DAGs, se han detectado como las variables más influyentes la concentración de catalizador y la interacción de primer orden entre ambos factores, ambas con efecto positivo.

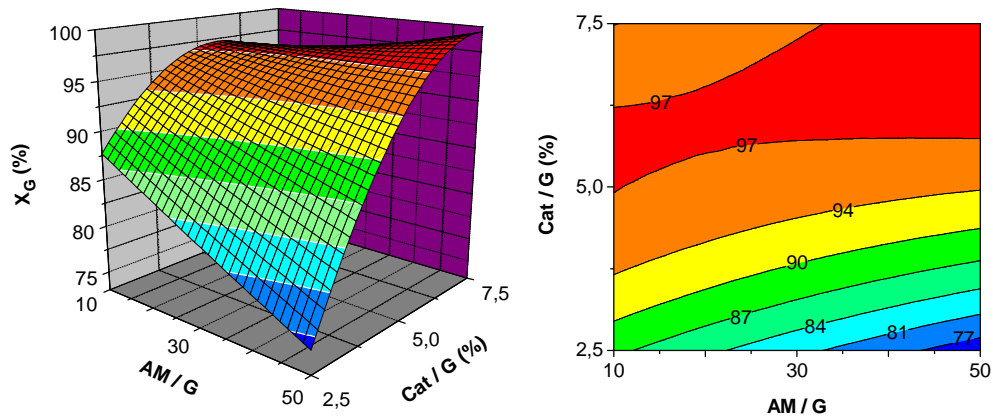
El análisis estadístico del intervalo experimental estudiado identifica que el factor más significativo en la selectividad hacia los compuestos no identificados es la relación molar AM/G, produciendo un efecto negativo. Esto se debe a que a mayor concentración de glicerina en el medio, más favorecidas se van a ver las reacciones secundarias de transformación de glicerina en compuestos no deseados. Sin embargo, dicha variable al cuadrado produce un resultado contrario, al igual que la concentración de catalizador. En contraposición, la interacción de primer orden de las dos variables constituye el tercer efecto en importancia, siendo éste negativo. Todo ello queda reflejado en la ecuación (26).

#### 3.1.4. Superficies respuesta y de contorno

Las ecuaciones que se han obtenido pueden ser usadas como predictivas para llegar a conocer las condiciones óptimas de reacción. Representando gráficamente dichas ecuaciones se obtienen las denominadas superficies respuesta y de contorno, donde aparecen los factores en sus tres niveles en los ejes x e y, mientras que, en el eje z, se representa la respuesta a estudiar en cada caso.

La Figura 96 muestra la superficie respuesta y de contorno para la conversión de glicerina. En la representación se observa claramente cómo a medida que aumenta la concentración de catalizador en el medio de reacción, se consigue una mayor conversión de

glicerina. Igualmente, el efecto cuadrático significativo de dicha variable, provoca la existencia de curvatura en la superficie respuesta. Por otro lado, la interacción de primer orden de ambas variables estudiadas, provoca la existencia de tendencias diferentes en la relación molar AM/G en función de la concentración de catalizador. Así, para valores bajos de catalizador, a medida que aumenta la relación molar disminuye considerablemente la conversión. Esto es debido a un proceso de desactivación que sufre el catalizador en presencia de acetato de metilo y del que se hablará más detalladamente en el punto 3.3. Sin embargo, para valores altos de catalizador se observa un incremento suave de la conversión de glicerina conforme va aumentando la relación molar AM/G. Esta última tendencia es la esperada, puesto que al trabajar con un exceso muy elevado de acetato de metilo se consigue desplazar la reacción de transesterificación hacia los productos y, consecuentemente, aumentar la conversión de la glicerina.



**Figura 96.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Por tanto, a la vista de estos resultados, y desde el punto de vista de la conversión de glicerina, se concluye que el punto óptimo del diseño de experimentos corresponde al (1, 1). En la Tabla 71, se muestran las condiciones de reacción del nivel óptimo así como los resultados calculados mediante los modelos de ajuste mostrados en la Tabla 70 y los resultados experimentales.

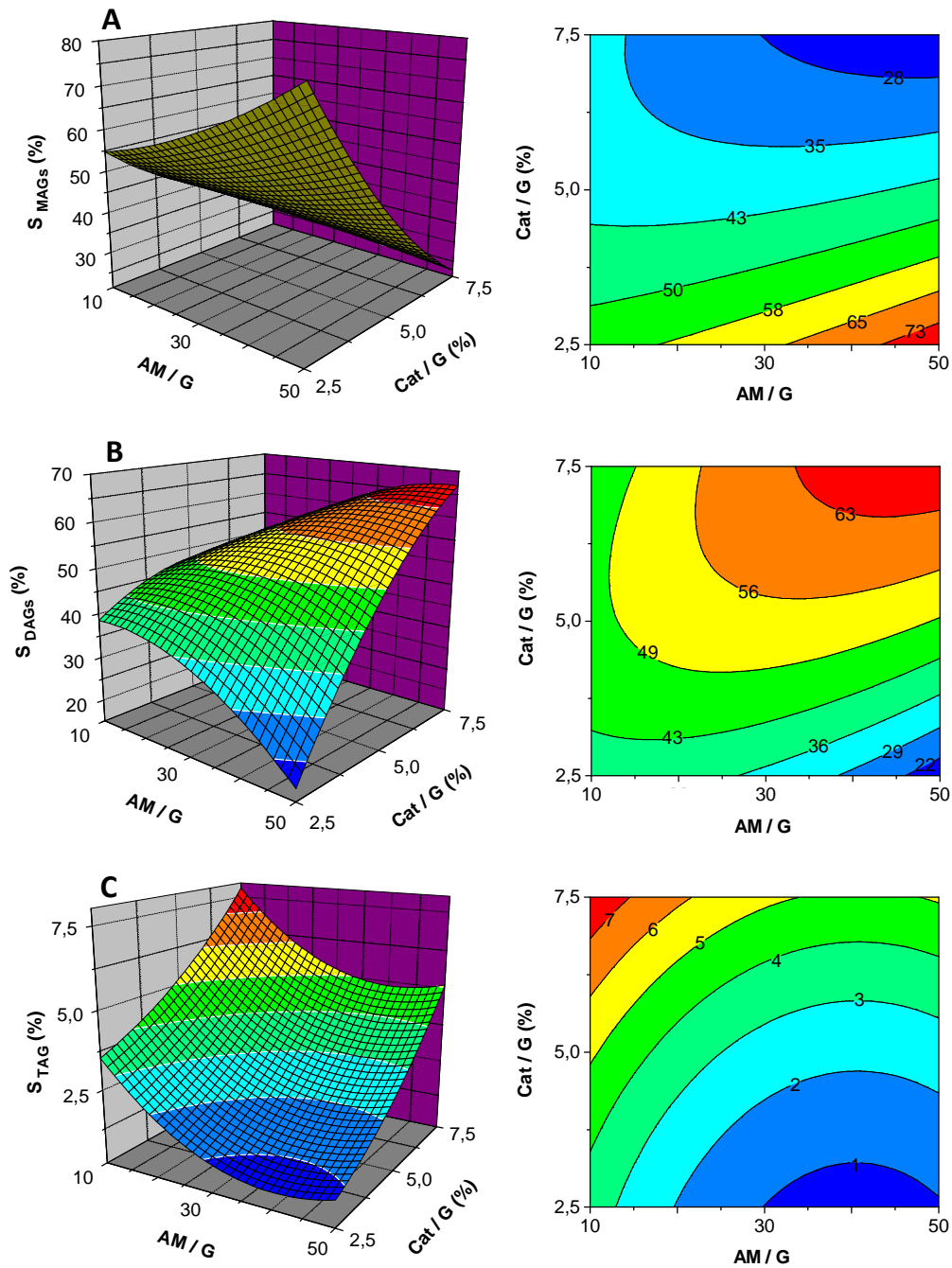
**Tabla 71.** Condiciones óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: catalizador = Ar-SBA-15 (10);  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Punto del diseño	AM/G	Cat/G (%)	Resultados	$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)	$S_{Otros}$ (%)	$S_{DAGs+TAG}$ (%)
(1, 1)	50/1	7,5	Calculados	100	24	69	5	2	74
			Experimentales	98	23	68	6	3	74

Ya que no sólo se persigue conseguir una máxima conversión de glicerina, sino también una alta producción de los compuestos de interés para la formulación de combustibles (DAGs y TAG), a continuación se va a estudiar cómo afecta la concentración de catalizador y la relación molar AM/G en la selectividad hacia cada uno de los productos de reacción. En la Figura 97 se muestran las superficies respuesta y de contorno de las selectividades hacia los distintos productos acetilados, MAGs, DAGs y TAG, obtenidas a través de las ecuaciones de ajuste (28), (29) y (30), respectivamente.

En la Figura 97A se observa cómo al aumentar tanto la relación molar AM/G como la concentración de catalizador, disminuye la formación de los MAGs. Esta tendencia es mucho más acusada para el último factor mencionado, ya que experimenta una disminución casi lineal a valores altos de AM/G. La explicación de estas tendencias se encuentra en el propio sistema de reacción. Al trabajar con reacciones en serie y en equilibrio, hay que tener presente que todo aquello que favorezca el desplazamiento hacia la formación de productos va a suponer un efecto negativo para la distribución del derivado monosustituido, ya que implica que va a reaccionar para dar lugar al resto de compuestos acetilados más sustituidos. Según este razonamiento, el máximo de MAGs debería obtenerse a bajas relaciones molares AM/G y bajas concentraciones de catalizador. Sin embargo, como puede apreciarse en la representación gráfica, el máximo se consigue a baja concentración de catalizador y alta relación molar. Esto es debido a que cuando se trabaja en estas condiciones, hay tan poca cantidad de catalizador y un exceso tan elevado de acetato de metilo, que la desactivación del catalizador se ve favorecida (punto 3.3). Este hecho hace que la reacción no continúe evolucionando y se maximice, de esta manera, la cantidad de MAGs presentes en el medio. Al querer conseguir una elevada producción de los compuestos de interés, DAGs y TAG, el punto óptimo debe minimizar la presencia del derivado monosustituido en el medio de reacción que se consigue trabajando con elevadas relaciones molares AM/G (50/1) y elevadas cantidades de catalizador (7,5 %).

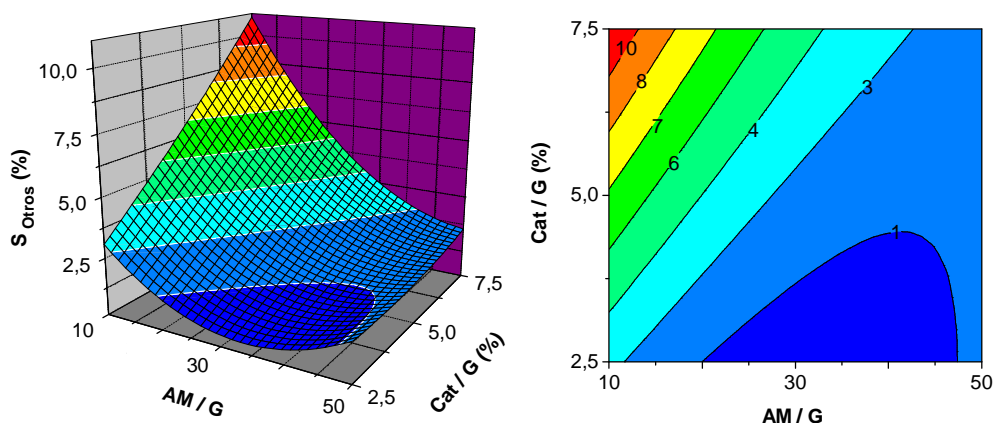
En la Figura 97B se muestra la gráfica de superficie respuesta y la de contorno correspondientes a la selectividad hacia los DAGs. En ella, se pone de manifiesto cómo al aumentar la concentración de catalizador se consigue favorecer la formación de los DAGs, alcanzándose el máximo en el punto (1, 1) del diseño de experimentos. Sin embargo, la interacción entre ambos factores es muy significativa lo que indica que el efecto de la relación molar AM/G depende de la concentración de catalizador en el medio de reacción. Así, para altas relaciones molares y bajas concentraciones de catalizador, disminuye la distribución de los DAGs. Esto es atribuible a que en estas condiciones se favorece la formación del derivado monosustituido, tal y como se comentó previamente. Por tanto, con el objetivo de maximizar la producción de DAGs, se necesitan elevadas relaciones molares AM/G (50/1) y elevadas cantidades de catalizador (7,5 %).



**Figura 97.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los distintos productos en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. A:  $S_{MAGs}$ ; B:  $S_{DAGs}$ ; C:  $S_{TAG}$ . Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

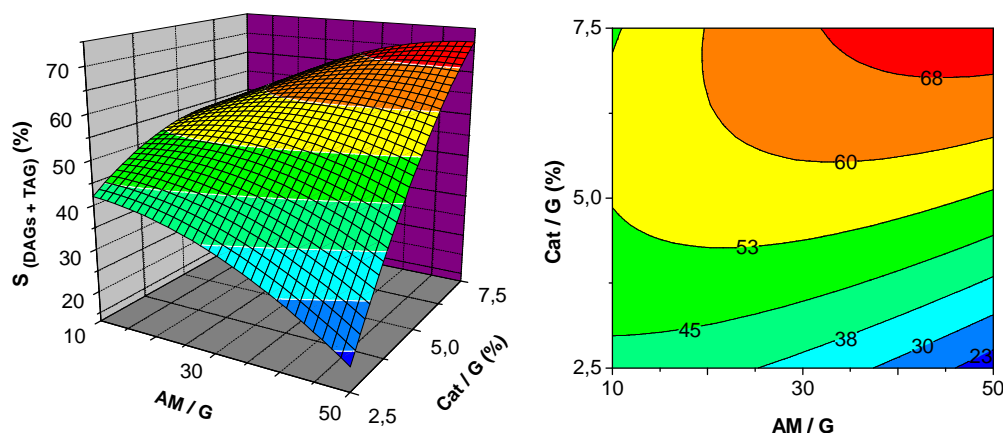
La superficie respuesta representada en la Figura 97C muestra cómo al aumentar la concentración de catalizador en el medio de reacción se favorece la formación de TAG. Por otro lado, la relación molar AM/G presenta una tendencia totalmente opuesta, debido a que al aumentar dicha variable no sólo se potencia el desplazamiento del sistema hacia los productos, sino también la desactivación del catalizador (se comentará detalladamente en el punto 3.3). En los estudios anteriores, parecía que este último efecto se conseguía paliar trabajando a altas concentraciones de catalizador. Sin embargo, en este caso, para maximizar la producción de TAG es necesario trabajar a relaciones molares AM/G bajas (10/1) y concentraciones de catalizador elevadas (7,5 %).

Como se observa en la superficie respuesta representada en la Figura 98, la selectividad hacia los compuestos no identificados se maximiza cuando se trabaja con relaciones molares AM/G bajas (10/1) y concentraciones de catalizador elevadas (7,5 %). Estas condiciones suponen una alta concentración de glicerina en el medio, lo que favorece las reacciones secundarias de transformación de glicerina en compuestos no deseados, especialmente favorecidas con catálisis ácida y elevadas temperaturas (Pathak y col., 2010; Márquez-Álvarez y col., 2004). Por tanto, es necesario mantener una relación molar AM/G elevada para evitar dichas reacciones secundarias.



**Figura 98.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los productos no identificados (otros) en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Finalmente, en la Figura 99 se muestra la superficie respuesta que representa el valor de la selectividad combinada hacia los productos de interés, DAGs y TAG. Como se puede observar, se obtiene una tendencia similar a la mostrada para la selectividad a los DAGs, obteniendo una mayor respuesta a altos niveles de ambas variables de estudio. En este caso la evolución de la selectividad, tanto con la relación molar como con la concentración de catalizador, sigue una tendencia más acusada, lo que nos indica una mayor influencia de ambas variables sobre la variable respuesta.



**Figura 99.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DAGs y TAG en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10);  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Por tanto, a la vista de estos resultados y desde el punto de vista de la selectividad hacia los productos de interés, las condiciones de reacción óptimas para alcanzar el objetivo deseado serían las correspondientes al punto del diseño de experimentos (1, 1), cuyos resultados calculados y experimentales se mostraron en la Tabla 71.

### 3.1.5. Selección de las condiciones óptimas

Una vez analizadas las superficies respuesta, se procede a la elección de las condiciones óptimas de reacción que corresponderán con aquellas que nos proporcionen un máximo tanto de conversión de glicerina como de distribución hacia los productos de interés (DAGs y TAG). Analizando cada uno de los factores por separado, tenemos que:

- El aumento de la concentración de acetato de metilo en el medio de reacción favorece tanto la conversión de glicerina como la formación de DAGs y TAG, minimizando simultáneamente la de los derivados monosustituidos, MAGs, siempre que se trabaje con elevadas cantidades de catalizador. La tendencia opuesta es observada con bajos porcentajes de catalizador en el medio de reacción.
- El aumento de la cantidad de catalizador consigue maximizar tanto la conversión de glicerina como la selectividad a los productos de interés.

En definitiva, una vez analizadas las superficies respuesta obtenidas del diseño de experimentos, se puede afirmar que la maximización de ambos objetivos se consigue trabajando con elevadas cantidades de acetato de metilo y de catalizador, cuyos resultados calculados y experimentales se mostraron en la Tabla 71.

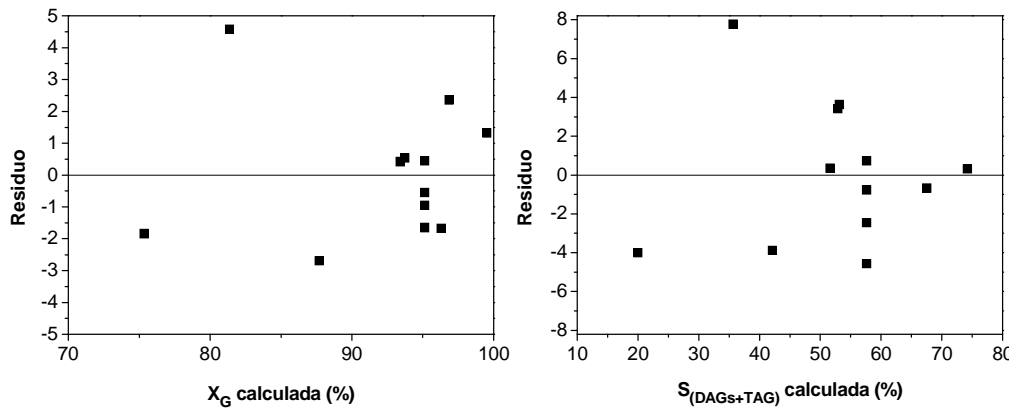
3.1.6. Estimación del error experimental

Finalmente, a partir de la repetición del punto central (0,0), se puede estimar la variabilidad asociada a los resultados del diseño de experimentos. Así, en la Tabla 72 se recogen las distintas desviaciones estándar y los promedios aritméticos correspondientes a cada una de las respuestas estudiadas. A la vista de estos resultados, se puede concluir que el error experimental asociado a los parámetros medidos, es aceptable y no excesivamente significativo, ya que todas las desviaciones estándar son pequeñas.

**Tabla 72.** Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina en las condiciones del punto central del diseño de experimentos.

$X_G$ (%)	$S_{MAGs}$ (%)	$S_{DAGs}$ (%)	$S_{TAG}$ (%)	$S_{Otros}$ (%)
$96 \pm 0,9$	$38 \pm 2,6$	$57 \pm 1,8$	$3 \pm 0,5$	$2 \pm 0,3$

A continuación, con el fin de estudiar la bondad de los diferentes ajustes, se representa gráficamente la distribución de los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y observados de la conversión de glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG para todo el rango de datos (Figura 100).



**Figura 100.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG.

Como se puede observar, los valores calculados con las ecuaciones polinómicas correspondientes, son muy cercanos a los valores obtenidos de forma experimental. Todos los residuos son inferiores a 5 para el caso de la conversión de glicerina e inferiores a 8 para la selectividad hacia los compuestos de interés. Además, no se observa ninguna tendencia clara, indicativa de errores experimentales sistemáticos. Por tanto, se puede afirmar que los modelos de ajuste obtenidos para las distintas respuestas, representan de forma adecuada la influencia de ambas variables dentro del intervalo experimental estudiado.



### 3.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Primeramente, se llevó a cabo un **blanco de reacción**, es decir, se ensayó la reacción sin introducir catalizador alguno. Se obtuvo una baja conversión (inferior al 20 %) y lo que es más importante, una nula selectividad hacia los productos de interés, diacetil glicerol y triacetil-glicerol (reacción TAm-23). Este hecho indica que la reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina en ausencia de catalizador progresa muy lentamente, lo que evidencia la necesidad del empleo de un catalizador ácido que aumente la velocidad de reacción y la selectividad hacia los compuestos de interés.

Por ello, a continuación se va a analizar el efecto que tiene el tipo de catalizador sobre la conversión de glicerina y la distribución de productos en la reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo el estudio comparativo de catalizadores, corresponden al punto (-1,-1) del diseño de experimentos, esto es, relación másica Ar-SBA-15 (10)/glicerina, 2,5 %, temperatura, 170 °C, relación molar AM/G, 10/1 y tiempo de reacción, 4 h. No se seleccionaron las condiciones óptimas resultantes del diseño de experimentos para poder observar diferencias significativas entre los distintos catalizadores empleados. De igual forma, la comparación se llevó a cabo a igual número de centros ácidos (0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina), fijando la masa de catalizador en cada caso en función de la capacidad ácida de cada material. En la Tabla A21 del *Anexo V* se muestran los resultados catalíticos obtenidos en cada una de las reacciones.

Los distintos catalizadores evaluados en la reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina se pueden agrupar en:

- Materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y sintetizados en el presente trabajo de investigación:
  - SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos: **Pr-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (30)**.
- Catalizadores ácidos comerciales funcionalizados con grupos sulfónicos:
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-15**.
  - Resina iónica con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice: **SAC-13**.
  - Sílice amorfa funcionalizada con grupos propilsulfónicos: **Pr-SiO<sub>2</sub>**.
  - Sílice amorfa funcionalizada con grupos arilsulfónicos: **Ar-SiO<sub>2</sub>**.

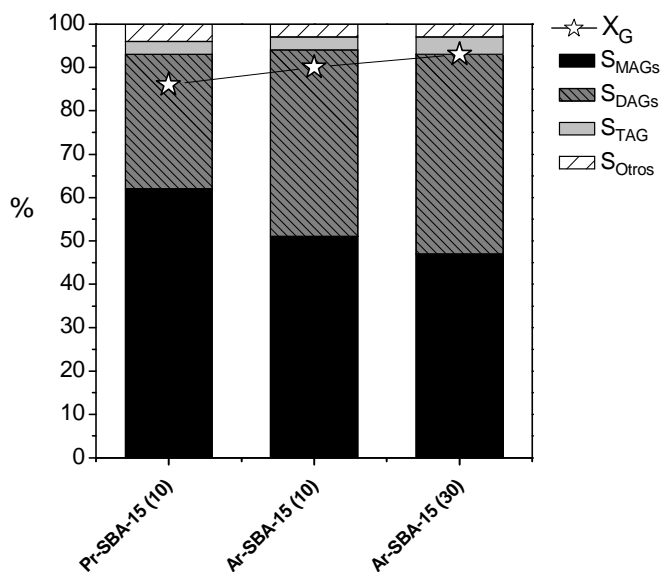
3.2.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos

Como ya se ha comentado en los estudios de las reacciones anteriores, es posible modificar la fuerza ácida de los grupos sulfónicos incorporados a la sílice mesoestructurada (SBA-15) mediante la incorporación de diferentes cantidades y diferentes tipos de grupos sulfónicos. De esta manera, en esta sección se llevó a cabo la comparación de diferentes catalizadores mesoestructurados entre sí para estudiar el efecto de la naturaleza del grupo sulfónico y la influencia de la concentración de los mismos. Las propiedades texturales y capacidades ácidas de dichos materiales se resumen en la Tabla 73.

**Tabla 73.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	Densidad centros ácidos (μmol H <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> )
Pr-SBA-15 (10)	721	0,94	1,30
Ar-SBA-15 (10)	712	1,06	1,49
Ar-SBA-15 (30)	492	1,90	3,86

En la Figura 101 se muestran los resultados alcanzados de conversión de glicerina y distribución de productos con cada uno de los catalizadores sintetizados.



**Figura 101.** Conversión de glicerina y distribución de productos para cada uno de los catalizadores sulfónicos sintetizados. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; AM/G = 10/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Se puede observar que la presencia de grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10)) conduce a conversiones ligeramente más elevadas que con grupos propilsulfónicos (Pr-SBA-15 (10)), pero no sólo eso, sino que también se consigue una mayor selectividad hacia el di- y triacetil glicerol. Este hecho se debe a la menor fortaleza ácida que presenta este último tipo de catalizadores, lo que se traduce en una menor actividad. Por otro lado, el aumento de la concentración de los grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (30)), le confiere una mayor densidad de grupos ácidos al material lo que conlleva un aumento de la fortaleza ácida (Dufaud y Davis, 2003). Este hecho provoca un ligero incremento en la conversión de glicerina mientras que la selectividad a los distintos productos obtenida es similar a la proporcionada por el catalizador de menor número de grupos sulfónicos (Ar-SBA-15 (10)).

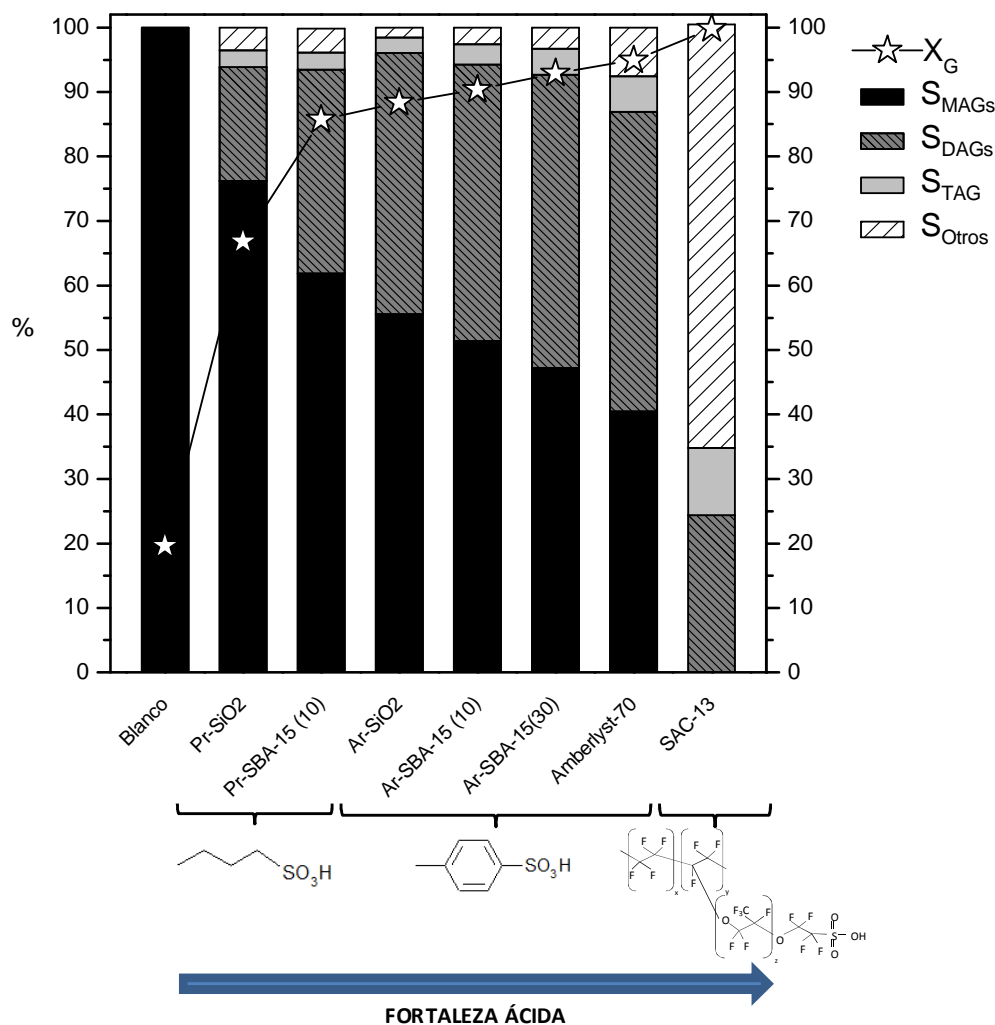
### 3.2.2. Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados síliceos funcionalizados con grupos sulfónicos y catalizadores ácidos comerciales

Con el objetivo de poder comparar el comportamiento catalítico de las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos con catalizadores ácidos comerciales en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina, se ensayaron los materiales mostrados en la Tabla 74. Como la temperatura de reacción en este caso es superior a los estudios anteriores, se han escogido aquellos catalizadores ácidos comerciales con elevada estabilidad térmica. De esta manera, se ha comparado la actividad y la selectividad de las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos con las obtenidas con la resina sulfónica Amberlyst-70, la resina perfluorosulfónica soportada sobre sílice SAC-13, y las sílices amorfas funcionalizadas con grupos propilsulfónicos y arilsulfónicos, Pr-SiO<sub>2</sub> y Ar-SiO<sub>2</sub>, respectivamente.

**Tabla 74.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores sulfónicos comerciales.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	Densidad centros ácidos (μmol H <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> )	T <sub>límite</sub> (°C)
Amberlyst-70	36	2,55	70,8	190
SAC-13	> 200	0,12	≈ 0,6	200
Pr-SiO <sub>2</sub>	301	1,04	3,5	> 200
Ar-SiO <sub>2</sub>	279	0,78	2,8	> 200

Los resultados de conversión y selectividad a los distintos productos se muestran en la Figura 102. Es importante destacar que, en las condiciones de operación en las que se llevó a cabo el estudio comparativo, la mayoría de los catalizadores proporcionan elevadas conversiones de glicerina, superiores al 85 %, excepto con el catalizador comercial Pr-SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, sí que se observan diferencias significativas en cuanto a la distribución de productos.



**Figura 102.** Conversión de glicerina y distribución de productos para cada uno de los catalizadores sulfónicos sintetizados y catalizadores ácidos comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol  $H^+$ /g de glicerina; AM/G = 10/1;  $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

Aparentemente, el principal factor que contribuye a la actividad catalítica, tanto en términos de conversión como de selectividad, es la fortaleza ácida de los centros ácidos sulfónicos. El incremento de la fuerza ácida de unos grupos respecto a otros se debe al efecto atractor ejercido sobre los electrones del entorno del grupo sulfónico, de forma que cuanto mayor sea la estabilidad de la forma aniónica  $-SO_3^-$  se liberará con mayor facilidad el correspondiente  $H^+$  responsable del efecto catalítico. De este modo, el anillo aromático existente en los grupos arilsulfónicos eleva la estabilidad de la forma desprotonada, efecto que se acentúa con los perfluorosulfónicos por la elevada presencia de átomos de flúor (los más electronegativos del sistema periódico). Así, el orden de incremento de fortaleza ácida

sería: catalizadores con grupos propilsulfónicos < catalizadores con grupos arilsulfónicos < catalizadores con grupos perfluorosulfónicos. Los resultados catalíticos mostrados en la Figura 102 confirman esta tendencia. Además, la actividad catalítica creciente dentro de cada tipo de grupo sulfónico, viene determinada tanto por las propiedades texturales del catalizador como por la densidad de centros ácidos. Se ha demostrado que una mayor densidad de centros ácidos aumenta la actividad catalítica debido a un efecto cooperativo entre grupos ácidos cercanos (Dufaud y Davis, 2003). De ahí que la actividad catalítica del catalizador Ar-SBA-15 (30) sea superior a la del Ar-SBA-15 (10).

Los materiales de sílice amorfa no estructurada funcionalizados con grupos sulfónicos, Pr-SiO<sub>2</sub> y Ar-SiO<sub>2</sub>, son los que muestran las conversiones más bajas y las distribuciones menos orientadas a la producción de los compuestos de interés, dentro de cada tipo de grupo sulfónico. Esto es debido a que, al no poseer una estructura ordenada, presenta una distribución de tamaños de poro que abarca desde los 20 Å hasta los 200 Å y una menor superficie específica. Estos hechos pueden producir que no todos los centros ácidos sean accesibles para moléculas voluminosas como las que intervienen en el proceso de transesterificación de la glicerina, obteniendo conversiones menores a las esperadas de acuerdo con el valor de acidez proporcionado por la casa comercial. Además, este resultado catalítico evidencia el interés de un soporte silíceo mesoestructurado para favorecer la accesibilidad a los centros activos.

Por otro lado, el material compuesto SAC-13 es el único catalizador perfluosulfónico utilizado. Cabe destacar que se trata del catalizador con el que se alcanzan los mayores valores de conversión. Esto es debido a la gran fortaleza ácida previamente comentada que presenta este tipo de grupos sulfónicos, poniéndose nuevamente de manifiesto la relevancia de esta propiedad. Sin embargo, a pesar de la alta selectividad hacia el TAG, este catalizador provoca la formación de una gran cantidad de subproductos no deseados (la selectividad hacia *otros* es del 66 %) por lo que no es un catalizador apropiado para este tipo de reacción.

Los mayores valores de selectividad combinada hacia los compuestos de interés (DAGs + TAG) se lograron con los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15 (10) y Ar-SBA-15 (30)) y la resina sulfónica Amberlyst-70. Entre los catalizadores comerciales, destaca la elevada conversión conseguida con la resina Amberlyst-70. Además, se obtiene una baja proporción de monoacetín y alta de diacetín y triacetín. Estos resultados son debidos a la elevada densidad de centros ácidos que posee la resina sulfónica. Sin embargo, con estas condiciones, se favorece de igual modo la formación de los compuestos no identificados, cuyo efecto como componentes de combustibles se desconoce. Por tanto, se debe encontrar una situación de compromiso entre el catalizador y las condiciones de reacción para maximizar la selectividad hacia los productos deseados.

Atendiendo a todo lo expuesto, se puede manifestar que el Ar-SBA-15 (30) ofrece los mejores resultados entre los catalizadores ensayados, al ser con el que se obtiene la menor

cantidad de compuestos no deseados (3 %) con una elevada selectividad hacia DAGs y TAG (50 %). El buen comportamiento de este material mesoestructurado se debe a que posee una elevada superficie específica, con una alta accesibilidad a los centros activos y una fortaleza ácida relativamente elevada.

### 3.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Una de las principales ventajas que presentan los procesos catalíticos heterogéneos es la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador empleado de una forma relativamente sencilla. Con estos sistemas se consiguen disminuir los costes de separación y purificación de los productos frente a los procesos homogéneos. Sin embargo, el uso continuado del catalizador puede hacer que éste pierda parte de su actividad debido al envenenamiento por adsorción de diversos compuestos químicos en los centros activos, al ensuciamiento por bloqueo de los poros, al envejecimiento por las condiciones de reacción (lo que provoca una pérdida de las propiedades mecánicas y texturales del catalizador) y/o a la pérdida de grupos activos por lixiviación.

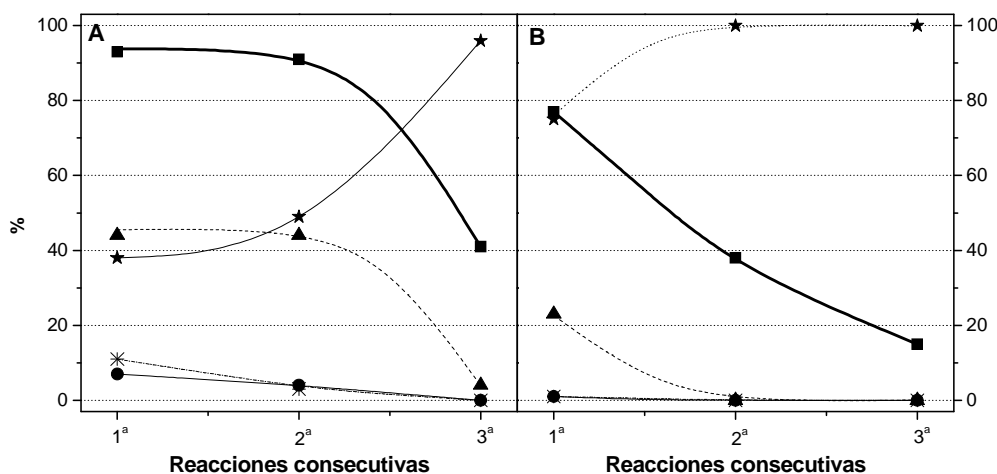
Por todo ello, se ha querido evaluar el grado de desactivación que sufre el catalizador Ar-SBA-15 (10), así como su capacidad de reutilización en la reacción de transesterificación estudiada. Tras reacción, se recuperó el catalizador por filtración, se lavó con etanol y hexano y se dejó secar al aire antes de ser usado en una nueva reacción. De esta forma, se consigue arrastrar los compuestos que hayan podido quedar adsorbidos superficialmente durante la reacción. El hecho de emplear dos disolventes de diferente polaridad se debe a la presencia de compuestos tanto apolares (triacetín) como polares (glicerina) en el medio de reacción, los cuales son susceptibles de quedar adheridos sobre los centros activos del catalizador.

Como se ha comentado a lo largo del punto 3.1.2, el catalizador parece sufrir una desactivación más rápida en presencia de altas proporciones de acetato de metilo. Para corroborar esta teoría, se llevó a cabo un estudio de reutilización del catalizador en distintas condiciones. Se seleccionaron los dos puntos del diseño de experimentos que presentaban el mayor y el menor valor de relación másica acetato de metilo/catalizador para poder realizar una comparativa del catalizador en circunstancias completamente opuestas. Las condiciones de reacción se recogen en la Tabla 75 mientras que en la Tabla A22 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en cada una de las reacciones.

**Tabla 75.** Condiciones de reacción para la reutilización del Ar-SBA-15 (10) con baja y alta relación másica acetato de metilo/catalizador.

Punto del diseño	AM/G	Cat/G (%)	AM/Cat (m/m)
(-1, 1)	10/1	7,5	107
(1, -1)	50/1	2,5	1609

En la Figura 103 se representa la reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en las condiciones de reacción seleccionadas. Cuando se trabaja a bajas relaciones másicas AM/catalizador (Figura 103A), se puede observar cómo en las dos primeras reacciones se obtienen conversiones y distribuciones de productos muy semejantes. Aún así, en la segunda, las selectividades de los MAGs y DAGs aumentan ligeramente en detrimento de las del TAG y los compuestos no identificados. Esto es indicativo de que el catalizador está comenzando a perder actividad. Por ello, en la tercera reacción, la conversión de glicerina cae drásticamente y se obtiene mayoritariamente monoacetín.



**Figura 103.** Estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas. A: baja relación másica AM/catalizador; B: alta relación másica AM/catalizador. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica;  $T = 170\text{ °C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ . ■  $X_G$ ; ★  $S_{MAGs}$ ; ▲  $S_{DAGs}$ ; ●  $S_{TAG}$ ; \*  $S_{OTROS}$ .

En la Figura 103B se pone de manifiesto el hecho de que a altas relaciones másicas AM/catalizador se produce una desactivación más acusada que a bajas relaciones. Así, ya tras la primera reutilización, se consiguen conversiones menores que en las condiciones anteriores. Pero no sólo eso, sino que en la segunda reutilización ésta cae hasta un 42 % y únicamente se da la formación de monoacetín.

Comparando ambas gráficas se confirma que la presencia de una cantidad importante de acetato de metilo en el medio de reacción produce la pérdida de actividad del catalizador, por lo que para desplazar el equilibrio de la reacción hacia los compuestos de interés, no es suficiente con emplear un exceso de acetato de metilo sino que, también, se necesita tener en el medio de reacción una cantidad tal de catalizador que contrarreste la desactivación que produce el trabajar en tales condiciones. Por tanto, se conseguirán alcanzar las mayores conversiones de glicerina y selectividades hacia los productos de interés al trabajar con cargas de catalizador que retarden la pérdida de actividad de éste último.

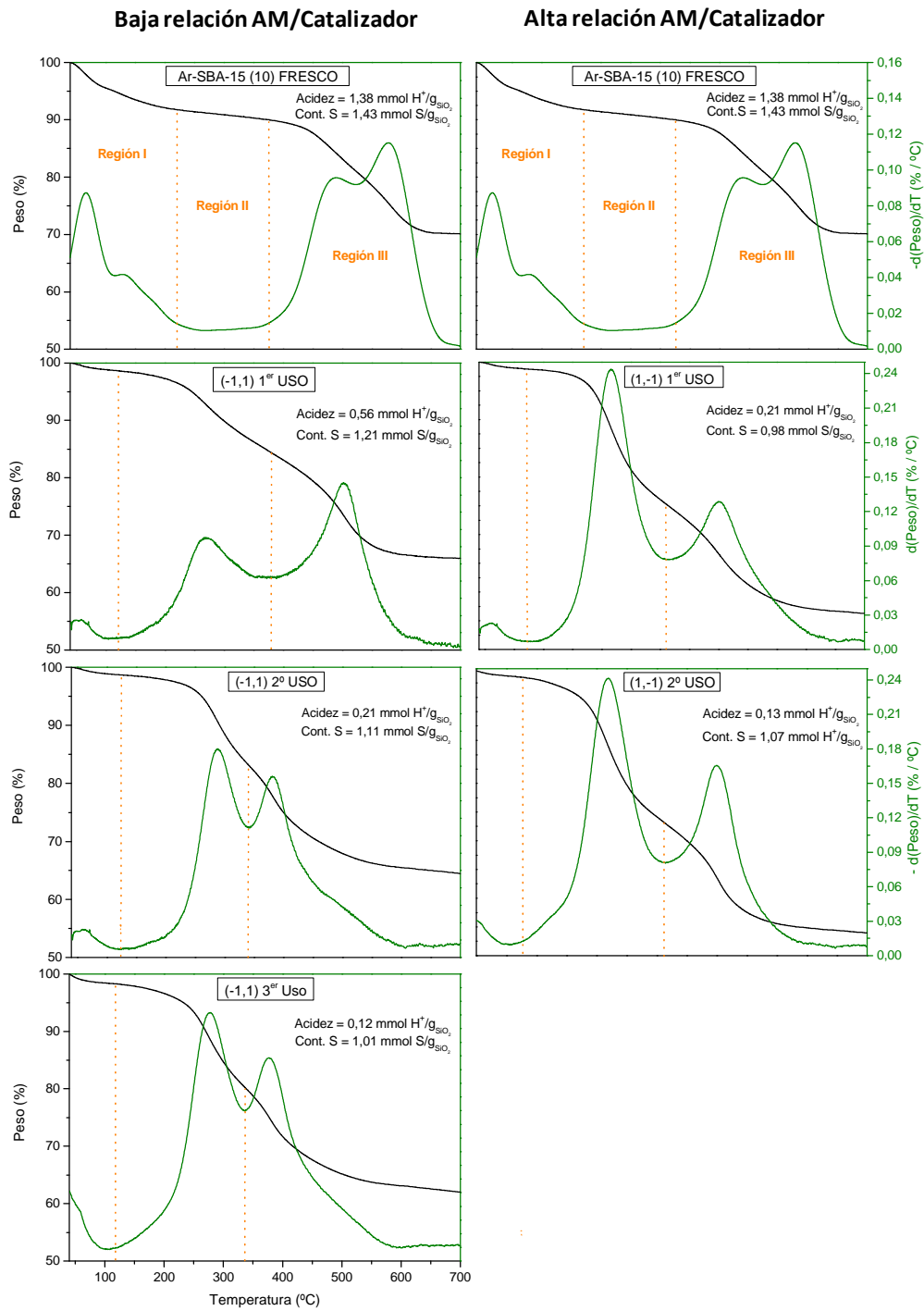
Para intentar averiguar cuál es la causa de la desactivación del catalizador, el estudio de las reutilizaciones se ha completado con ensayos de caracterización de los materiales empleados tras la reacción y posterior lavado: medida de la capacidad ácida mediante valoración ácido-base, análisis elemental y análisis termogravimétrico (TG). De esta manera, mediante la comparación del catalizador fresco con los catalizadores reutilizados, se puede determinar si ha existido lixiviación (lo que indicaría catálisis homogénea) y/o modificación de los grupos sulfónicos.

En la Figura 104 se recogen todos los resultados obtenidos de los ensayos de caracterización realizados. En la columna de la izquierda se disponen todas las reacciones de reutilización llevadas a cabo con una baja relación acetato de metilo/catalizador (-1,1); mientras que, en la de la derecha aparecen las realizadas a una alta relación (1,-1). Ambas columnas comienzan con las características del catalizador fresco y, a continuación, se recogen las de los catalizadores utilizados en reacciones sucesivas. Cabe precisar que todos los valores calculados están referidos a la cantidad de sílice final que presenta cada material, obtenida a través de la TG.

Se observa que las curvas de pérdida de peso obtenidas del análisis termogravimétrico presentan tres regiones:

- Región I: abarca hasta los 100 – 200 °C en función de si se trata de un catalizador fresco o usado. Así, en el primer caso, esta región es atribuible a restos de etanol de extracción, agua fisisorbida y/o presencia de surfactante remanente. En el segundo caso es debida tanto a restos de etanol y hexano de lavado, como a posible humedad retenida.
- Región II: va desde los 100 – 200 °C hasta los 350 °C en el catalizador sin usar y hasta casi los 400 °C en los utilizados. Para el primer tipo, es una zona de poca variación de peso mientras que, para el segundo, es donde aparece parte de los compuestos que hayan quedado adsorbidos en el catalizador durante la reacción química.
- Región III: esta zona corresponde a la descomposición de los grupos arilsulfónicos, los cuales se caracterizan por presentar dos etapas solapadas con máximos a 480 °C y 580 °C (Melero y col., 2002). La primera de ellas se atribuye al grupo fenilsulfónico y la segunda a los restos etilo remanentes anclados a la estructura de sílice. Como se puede observar, esto sólo se cumple para el catalizador fresco. En los catalizadores usados aparece un único pico entre 400 °C y 500 °C en función de la reacción llevada a cabo, lo que indica que el grupo funcional está sufriendo algún tipo de modificación y no es exactamente igual al de partida. Por este motivo, los porcentajes calculados como arilsulfónicos son orientativos, puesto que se desconoce si realmente se están comparando las mismas estructuras.





**Figura 104.** Evolución de la pérdida de actividad del catalizador Ar-SBA-15 (10) durante su reutilización en reacciones de transesterificación de acetato de metilo con glicerina.

También se analizó la capacidad ácida del material a través de una valoración ácido-base (permite conocer los centros ácidos que son accesibles) y el contenido en azufre mediante análisis elemental (da información sobre la presencia de los grupos sulfónicos en el catalizador). Ambos resultados se han expresado como  $\text{mmol H}^+/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  para que sean fácilmente comparables. De este modo, para el catalizador Ar-SBA-15 (10) fresco se obtienen resultados muy parecidos por ambas técnicas, lo que indica que casi todos los centros ácidos son accesibles inicialmente. Sin embargo, a medida que el catalizador va siendo sometido a las distintas reacciones, la diferencia entre los dos valores se va haciendo más acusada. Al evaluar la capacidad ácida del catalizador, a lo largo de las distintas reutilizaciones en condiciones de baja relación másica AM/catalizador, se observa que la acidez disminuye en mayor grado que el contenido en azufre, llegando a un valor de 0,12  $\text{mmol H}^+/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . Más drástica aún es la pérdida de acidez y del contenido de azufre al trabajar en condiciones de alta relación AM/catalizador. Así, en tan sólo dos utilizaciones del catalizador desciende hasta una acidez de 0,13  $\text{mmol H}^+/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . En cambio, el azufre experimenta una menor variación respecto al valor inicial que la acidez, de la misma manera que ocurría en el caso anterior. En ambos casos, la pérdida de algunos de los grupos sulfónicos es lo que conduce al descenso de los valores del contenido en azufre, lo cual puede ser debido a las condiciones de reacción y al uso reiterado del catalizador. Pero esto no explicaría la pérdida tan elevada de la acidez del material.

Por otro lado, en el cromatograma recogido en el *Anexo II*, se destaca la presencia inesperada de ácido acético en el medio de reacción. Es posible que el acetato de metilo reaccione directamente con el catalizador dando lugar a una sustitución del protón por el grupo metilo del éster. De esta manera, se obtendría ácido acético en el medio de reacción y sulfonato de metilo anclado a la estructura (Figura 105).

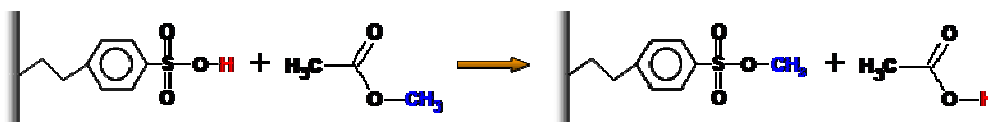


Figura 105. Sustitución del protón del catalizador por el grupo metilo del éster.

Este hecho explica tanto la pérdida sustancial de la acidez de los catalizadores usados como el desplazamiento de los grupos funcionales anclados con respecto al catalizador fresco observado en el análisis termogravimétrico. Asimismo, justificaría la presencia de ácido acético y el hecho de que, al trabajar a mayores relaciones másicas de AM/catalizador se produzca una desactivación más rápida del catalizador. Del mismo modo, la sustitución del protón del catalizador por el grupo metilo del éster, explicaría los resultados obtenidos en el diseño de experimentos donde se observaba que, al contrario de lo esperado, las condiciones óptimas para maximizar la presencia del derivado trisustituido consistían en trabajar con la menor cantidad de acetato de metilo en el medio de reacción ( $\text{AM/G} = 10$ ) y

la mayor cantidad de catalizador (7,5 % m/m) evitando, de este modo, la desactivación del catalizador.

### 3.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

A lo largo del presente estudio, se ha empleado la glicerina farmacéutica para los distintos experimentos por poseer una alta pureza. De esta manera, se evitan posibles fenómenos de desactivación del catalizador por impurezas presentes en esta materia prima. Por eso, en este punto se va a estudiar el efecto que producen otro tipo de gliceras que no han sido sometidas a procesos de purificación tan exhaustivos.

Las condiciones de reacción corresponden al punto óptimo del diseño de experimentos (1,1), es decir, una relación molar AM/G de 50/1, una concentración de Ar-SBA-15 (10) del 7,5 % en peso respecto a la glicerina, una temperatura de 170 °C y un tiempo de reacción de 4h. Tabla A23 del *Anexo V* se muestran los resultados obtenidos en cada una de las reacciones.

En la Tabla 76, se recogen las características que presentan las distintas alimentaciones empleadas. Así, la glicerina cruda es la que posee una mayor cantidad de agua y de sales, ya que apenas se le somete a purificación después de su obtención en el proceso del biodiésel. La glicerina técnica, por el contrario, se consigue tras la eliminación de las sales presentes en la glicerina cruda, siendo su única impureza el agua.

**Tabla 76.** Características de los distintos tipos de glicerina empleados<sup>a</sup>.

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG <sup>c</sup> (%)
			NaCl	Otros <sup>b</sup>	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d <sup>d</sup>	n.d <sup>d</sup>
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

<sup>a</sup>Análisis proporcionado por ACCIONA Biocombustibles (método seguido: Standard BS5711).

<sup>b</sup>Otros compuestos inorgánicos excluyendo NaCl.

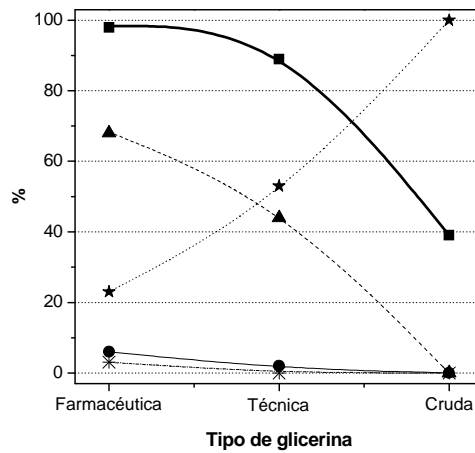
<sup>c</sup>MONG, materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina, etc.).

<sup>d</sup>n.d, no detectado.

En la Figura 106 se muestra la influencia de la naturaleza de la glicerina en la conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos en la reacción de transesterificación con acetato de metilo. Se observa cómo con la glicerina técnica se llega a un valor cercano al 90 %, inferior al obtenido con el empleo de glicerina farmacéutica. Esto pone de manifiesto que la presencia de agua afecta negativamente al catalizador, ya que se produce la solvatación de algunos centros ácidos, dificultando el acceso a ellos (van Grieken y col., 2006; Morales y col., 2008). En el caso de la glicerina cruda, este fenómeno de desactivación del catalizador se ve más acusado debido a la existencia de una elevada

cantidad tanto de agua como de sales. La presencia de cloruro sódico en el medio de reacción produce el intercambio de los protones del grupo arilsulfónico por el sodio de la sal, provocando la pérdida de los centros activos. Por ello, la conversión alcanzada es muy baja en el caso de usar glicerina cruda como materia prima.

La Figura 106 también recoge la evolución de las selectividades a los distintos productos obtenidos a partir de las distintas materias primas. Así, con la glicerina farmacéutica es con la que más diacetín y triacetín se obtiene, seguida de la glicerina técnica con la que se observa cómo aumenta la presencia de monoacetín en detrimento del diacetín y del triacetín. Por último, con la glicerina cruda sólo se produce monoacetín debido a la comentada pérdida de actividad del catalizador.



**Figura 106.** Influencia de la naturaleza de la glicerina en la conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos en la reacción de transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 7,5 % (m/m); AM/G = 50/1; T = 170 °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAG}$ ; —▲—  $S_{DAGS}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$ .

Conforme a lo explicado, parece que no sólo la glicerina farmacéutica proporciona buenos resultados, sino que la glicerina técnica se perfila como una posible alternativa al obtenerse una conversión y distribución de productos aceptables. Por tanto, se trata de una alimentación atractiva para este proceso de transformación, ya que, al poseer una menor pureza, su valor en el mercado es inferior al de la glicerina farmacéutica.

**APARTADO 4**  
**ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON**  
**ÁCETONA**



En bibliografía se ha descrito en numerosos trabajos la incorporación de acetales de glicerina como componentes en combustibles (Delfort y col., 2003 y 2005; Gerard y col., 2005; Mota y col., 2010). Por ello, la acetalización de glicerina con acetona se presenta como otra alternativa de gran interés para dar salida al excedente de glicerina procedente de la industria del biodiésel. Los productos de esta reacción son agua y el compuesto denominado solketal, siendo este último el producto de interés. Este apartado, tiene como objetivo establecer las condiciones de operación que maximicen la conversión de glicerina hacia la formación de solketal, en presencia de catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos. También se pretende llevar a cabo un estudio comparativo del comportamiento catalítico con diferentes catalizadores ácidos comerciales y sintetizados, así como estudiar fenómenos de desactivación y regeneración de los catalizadores y la influencia de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la industria del biodiésel (agua y sales).

En la acetalización de glicerina con acetona es necesaria la eliminación del agua producida en el medio de reacción para desplazar la reacción hacia la formación del solketal (Bruchmann y col. 1999; Jay y col., 2001; Delfort y col., 2003 y 2004; Deutsch y col., 2007). Con el objeto de eliminar el agua del medio de reacción durante el transcurso de ésta, se ha propuesto emplear un sistema con alimentación y extracción discontinua como instalación experimental. Dicha instalación, descrita previamente en el *Procedimiento Experimental*, se

basa en una alimentación discontinua de acetona tras someter a la muestra a una destilación a vacío, con el fin de eliminar el agua formada durante la reacción. Asimismo, resulta inevitable que, junto con el agua, se extraiga también la acetona alimentada en exceso, al tener ésta un menor punto de ebullición que el agua, por lo que el ensayo se complementa con una adición de acetona de manera discontinua. Así, mediante la adición de acetona, el equilibrio se desplaza en el sentido de los productos, esperándose mayores conversiones de glicerina.

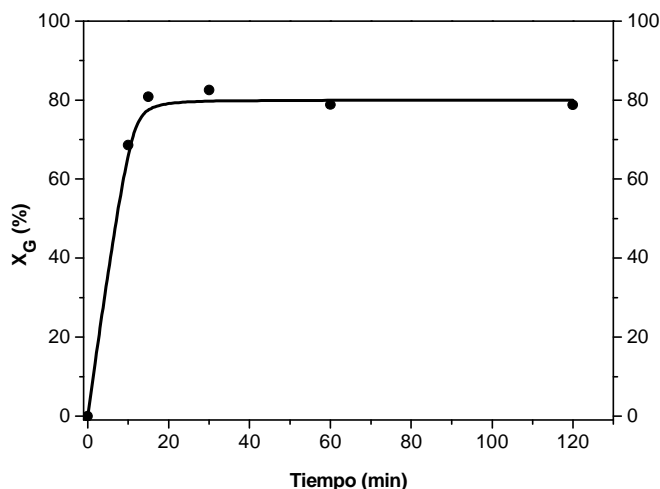
#### **4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

Inicialmente, se llevó a cabo el estudio de la evolución de la conversión de glicerina con el tiempo de reacción con el objetivo de fijar el tiempo de reacción en cada una de las cargas y, seguidamente, mediante la metodología del diseño de experimentos, se estudió la influencia de las condiciones de operación más influyentes en el sistema de reacción en estudio. Todos los ensayos fueron realizados a una temperatura de 70 °C, usando un 5 % en peso de catalizador respecto a la glicerina y con el catalizador Ar-SBA-15 (10). La selección del catalizador está basada en los buenos resultados obtenidos en estudios previos de transformación de glicerina en compuestos oxigenados. Es importante indicar que en el intervalo de condiciones ensayadas no se ha obtenido ningún otro producto procedente de la glicerina ni de otras reacciones secundarias, siendo el único producto detectado en el análisis cromatográfico, el acetal derivado de la glicerina: solketal.

##### *4.4.1. Evolución de la conversión con el tiempo: curva cinética*

El presente estudio está enfocado principalmente a determinar el tiempo de reacción de cada una de las cargas mediante el estudio de la evolución de la conversión de glicerina y su correspondiente curva cinética. Es importante recordar que en este tipo de instalación, el tiempo de reacción se indica mediante el concepto de carga. Se denomina carga a cada uno de los ciclos compuestos por un determinado tiempo de reflujo seguido de una extracción a vacío y la adición de acetona fresca (igual cantidad que la inicial) para comenzar un nuevo ciclo. De este modo, se pretende fijar el tiempo que tarda el sistema en alcanzar la conversión de equilibrio antes de proceder a eliminar el agua y de alimentar acetona fresca (tiempo de reflujo). Para ello, se trabajó en todos los casos con una relación molar acetona/glicerina de 6/1, una temperatura de 70 °C y una cantidad de catalizador Ar-SBA-15 (10) del 5 % en peso respecto a la glicerina alimentada, y se midió la conversión alcanzada tras permanecer a reflujo durante diferentes intervalos crecientes de tiempo (10, 15, 30, 60 y 120 minutos). Los resultados obtenidos en las distintas reacciones llevadas a cabo se muestran en la Tabla A24 del *Anexo V*. En la Figura 107 se muestra la curva cinética.





**Figura 107.** Evolución de la conversión de glicerina con el tiempo en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1.

A la vista de la evolución experimentada por la conversión, se aprecia que a partir de 15 minutos se alcanza un valor aproximadamente constante para dicha variable, indicativo de que se habría conseguido una conversión estable correspondiente a un valor cercano al de equilibrio para dichas condiciones. En consecuencia, se deduce que no resultaría interesante prolongar las reacciones durante periodos mucho más extensos a ese tiempo, al no apreciarse mejoría en los resultados. Por tanto, con el objetivo de seleccionar una duración óptima de cada una de las cargas realizadas en el resto de reacciones y a pesar de que en principio con 15 minutos se alcanzaría un valor asintótico estable, se decidió sobreestimar la duración de las cargas hasta un periodo de 30 minutos con el fin de lograr la máxima conversión posible por carga.

#### 4.4.2. Diseño de experimentos

En este apartado se incluye el estudio de la influencia de las condiciones de operación, mediante la metodología propia de un diseño de experimentos. De este modo, se definen como factores el número de cargas consecutivas y la relación molar, siendo la conversión de glicerina la respuesta. Ambas variables surgen de la necesidad de desplazar el equilibrio hacia la formación de solketal, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, adicionando reactivo en exceso y eliminando alguno de los productos originados, lo que permitiría obtener conversiones mayores. Dichos factores van a variar entre tres valores o niveles distintos:

- **Número de cargas.** Niveles: 1 (-1) – 2 (0) – 3 (+1). La alimentación discontinua de acetona, intercalada con etapas de extracción por destilación a vacío, tiene como fin eliminar el agua formada durante la reacción de acetalización. No obstante, resulta inevitable que junto con el agua se extraiga también la acetona en exceso

no reaccionada al tener un punto de ebullición inferior. Éste es el motivo por el cual se incorpora acetona de forma discontinua, de manera que se contrarreste la cantidad de acetona evacuada. A mayor número de cargas, mayor va a ser la cantidad de agua retirada del sistema y por tanto se debería esperar un aumento en la conversión de glicerina.

- **Relación molar acetona/glicerina (Ac/G).** Niveles: 2/1 (-1) – 4/1 (0) – 6/1 (+1). La relación molar entre los reactivos afecta directamente al exceso de acetona añadido. A mayor exceso de acetona, mayor va a ser el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto solketal.

De este modo, se obtiene un diseño factorial de  $3^2$  experimentos en el que se van a llevar a cabo 9 reacciones y 2 réplicas del punto central para determinar la variabilidad de los resultados y evaluar los errores experimentales. Todos los ensayos fueron realizados a una temperatura de 70 °C, usando un 5 % en peso de catalizador respecto a la glicerina y con el catalizador Ar-SBA-15 (10). Los resultados de conversión de glicerina de cada una de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos, se muestran en la Tabla 77. Las columnas 4 y 5 representan los niveles de los factores codificados -1, 0, +1 en una escala adimensional y las columnas 2 y 3 representan los niveles de los factores en su escala real. Para la optimización de las condiciones de reacción, se ha fijado como objetivo la maximización de la conversión de glicerina.

**Tabla 77.** Conversión de glicerina experimental y calculada del diseño de experimentos  $3^2$  en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm;  $t_{carga} = 0,5$  h.

Reacción	Nº cargas	Ac/G	$I_C$	$I_{RM}$	$X_G$ experimental (%)	$X_G$ calculada (%)
AA-6	1	2/1	-1	-1	54	54
AA-7	1	4/1	-1	0	74	74
AA-8	1	6/1	-1	+1	83	82
AA-9	2	2/1	0	-1	59	58
AA-10	2	4/1	0	0	81	79
AA-11	2	6/1	0	+1	87	86
AA-12	3	2/1	+1	-1	62	63
AA-13	3	4/1	+1	0	85	83
AA-14	3	6/1	+1	+1	90	91
AA-15	2	4/1	0	0	78	79
AA-16	2	4/1	0	0	76	79

#### 4.4.3. Modelos estadísticos y tecnológicos

Una vez obtenidos los valores experimentales de conversión para cada uno de los experimentos implicados, se lleva a cabo su tratamiento estadístico para lograr la ecuación de la superficie respuesta en la que la variable  $I_C$  o  $C$  representa el número de cargas consecutivas efectuadas y la variable  $I_{RM}$  o  $RM$  corresponde a la relación molar Ac/G. Con ello, se consigue el modelo estadístico y el modelo tecnológico que sirve como ecuación predictiva para estimar la conversión de glicerina a partir de los valores adoptados por las distintas variables (Tabla 78).

**Tabla 78.** Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la acetalización de glicerina con acetona.

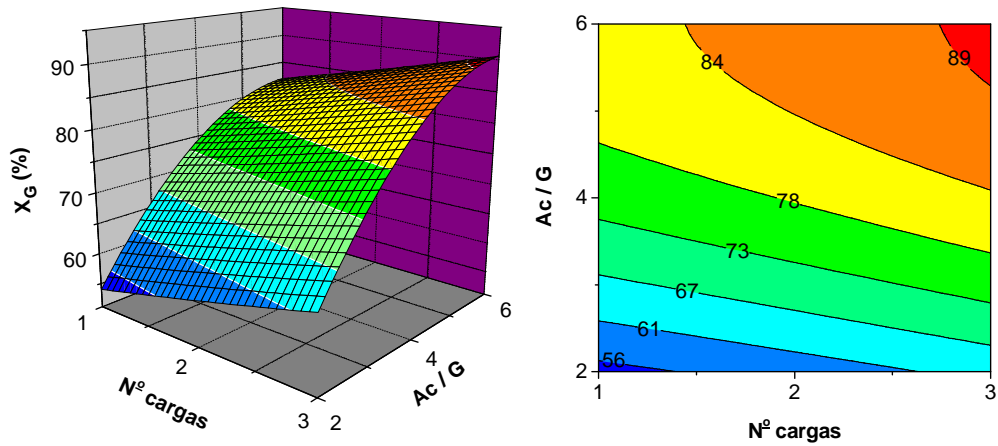
MODELO ESTADÍSTICO	
$X_G = 78,55 + 4,4 I_C + 13,9 I_{RM} + 0,17 I_C^2 - 6,33 I_{RM}^2 - 0,12 I_C I_{RM}$	$(r^2=0,983) \quad (33)$
MODELO TECNOLÓGICO	
$X_G = 16,9 + 3,84 C + 19,76 RM + 0,198 C^2 - 1,588 RM^2 - 0,0575 C RM$	$(r^2=0,983) \quad (34)$

*Nota:* C, número de cargas; RM, relación molar acetona/glicerina; I, valor codificado;  $X_G$ , conversión de glicerina.

De la ecuación polinómica obtenida en el modelo estadístico, ecuación (33), se puede concluir que la variable más influyente en la conversión de glicerina es la relación molar Ac/G, pues si bien ambas variables poseen un efecto favorable sobre la respuesta al presentar coeficientes positivos, el peso ejercido por el número de cargas resulta inferior. El efecto positivo de ambos factores resulta lógico, ya que, como cabía esperar, inciden en el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de solketal. El siguiente factor en importancia corresponde al efecto cuadrático de la relación molar. Su influencia negativa indica que el aumento de esta variable no conlleva un aumento constante de la conversión de glicerina, ya que el efecto de la curvatura es significativo a elevados valores de la relación molar. El resto de factores, el número de cargas y la interacción entre las dos variables, apenas presentan influencia en la conversión de glicerina, ya que sus valores absolutos son inferiores a los que presentan los efectos principales.

#### 4.4.4. Superficie respuesta y de contorno

Con la ecuación predictiva obtenida en el modelo tecnológico, ecuación (34), se puede obtener una matriz de datos a partir de los valores incluidos en el intervalo de estudio de los dos factores, cuya representación gráfica aporta la superficie de respuesta del presente diseño de experimentos (Figura 108). En el eje x se representa el número de cargas, mientras en el eje y se refleja la relación molar Ac/G, ambas variables en su nivel mínimo, medio y máximo (-1, 0, 1).



**Figura 108.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la acetalización con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm;  $t_{carga} = 0,5$  h.

A la vista de la superficie respuesta y de contorno, se ratifica el efecto positivo de ambas variables sobre la reacción, ya que se observa cómo a medida que aumenta la relación molar o el número de cargas se produce un incremento de la conversión alcanzada. Igualmente relevante resulta la mayor inclinación de la superficie en el sentido de la relación molar que en el asociado al número de cargas, lo que viene a confirmar la mayor influencia del exceso de acetona, como se había deducido de la expresión matemática obtenida.

#### 4.4.5. Selección de las condiciones óptimas

Por tanto, desde el punto de vista de la conversión de glicerina y limitándose a los intervalos estudiados dentro del diseño de experimentos, las condiciones de reacción óptimas serían las correspondientes al punto del diseño de experimentos (1, 1) cuyas condiciones de reacción así como el resultado experimental y el resultado calculado con el modelo de ajuste quedan reflejadas en la Tabla 79.

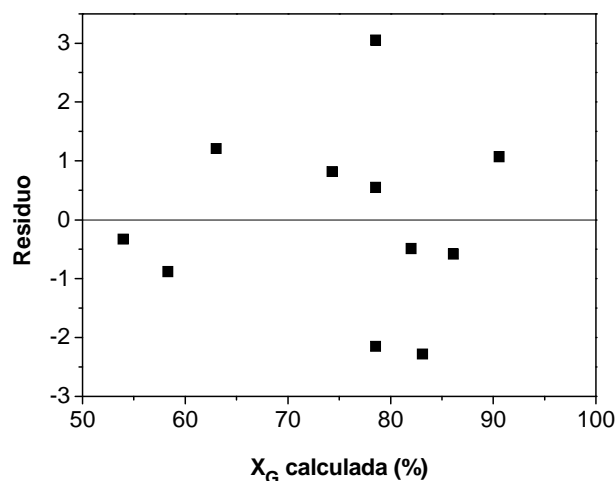
**Tabla 79.** Condiciones óptimas seleccionadas en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm;  $t_{carga} = 0,5$  h.

Punto del diseño	Nº de cargas	Ac/G (%)	Resultados	$X_G$ (%)
(1, 1)	3	6/1	Calculados	91
			Experimentales	90

#### 4.4.6. Estimación del error experimental

Finalmente, gracias a la repetición del punto central (con tres valores experimentales) se puede estimar el error asociado a las medidas de todos los experimentos del presente estudio, calculando la correspondiente desviación estándar. De esta manera, el promedio del punto central así como el error absoluto experimental de la conversión de glicerina es:  $78 \pm 2,6 \%$ .

Asimismo, se representan gráficamente la distribución de los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y observados de la conversión de glicerina (Figura 109). Con el análisis de residuos se busca corroborar el ajuste satisfactorio de los datos.



**Figura 109.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina en la acetalización de glicerina con acetona.

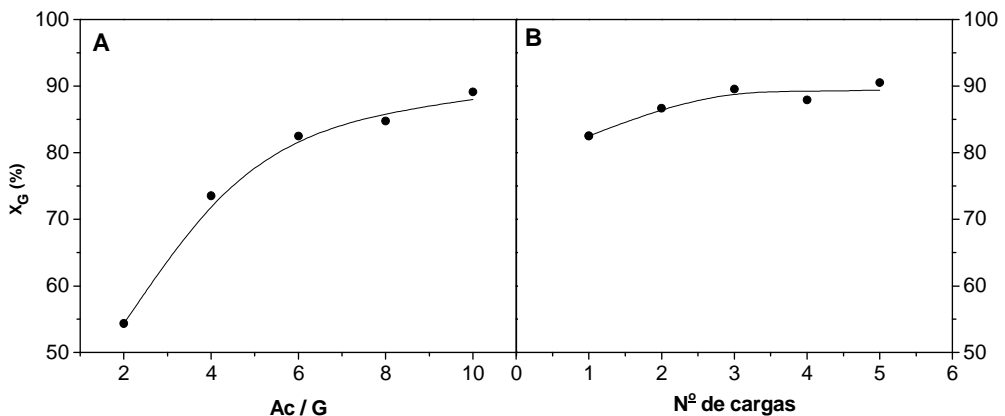
El coeficiente de correlación obtenido, los datos registrados y el correspondiente análisis de residuos, permiten concluir que se ha obtenido un excelente ajuste de los datos experimentales ya que todos los residuos son inferiores a 3. Concretamente, el hecho de que el análisis de residuos no muestre una tendencia concreta permite afirmar la inexistencia de fuentes sistemáticas de error experimental.

#### 4.4.7. Ampliación del diseño de experimentos

A continuación, se realizó una ampliación del diseño para las dos variables consideradas, de forma que se pudiera tener una visión más amplia de su influencia sobre la conversión. El hecho de no alcanzar, con los intervalos anteriores, una tendencia asintótica con ninguno de los factores, da una idea de que todavía se podrían mejorar los resultados al incrementar su valor, por lo que se incorporaron reacciones con relaciones molares de 8/1 y 10/1, así como con 4 y 5 cargas.

De esta forma se hará una evaluación más rigurosa de la influencia de las variables objeto de estudio:

- Para realizar la ampliación en el sentido de la **relación molar Ac/G**, se analiza la evolución manteniendo una carga constante y variando la relación molar entre un valor mínimo de 2/1 hasta un máximo de 10/1, tomando cinco puntos intermedios. De este modo, la conversión de glicerina adopta la tendencia plasmada en la Figura 110A.
- En el estudio análogo con el **número de cargas**, el factor que permanecerá invariable será la relación molar, con un valor de 6/1, modificando las cargas de 1 a 5. Con ello se obtiene la Figura 110B, en la que se aprecia la evolución gráficamente.



**Figura 110.** Ampliaciones del diseño de experimentos en la acetalización de glicerina con acetona. A; cargas = 1; B, relación molar Ac/G, 6/1. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm;  $t_{carga} = 0,5$  h.

De acuerdo con las tendencias obtenidas, se aprecia una influencia más acusada de la relación molar Ac/G que del número de cargas, lo que concuerda con lo anteriormente expuesto en relación a la ecuación de ajuste y la superficie respuesta del diseño de experimentos. Así, mientras incrementar el exceso de acetona se traduce en un aumento notable de la conversión, realizar un mayor número de cargas no conlleva un efecto especialmente significativo en los resultados, si bien su contribución es beneficiosa.

Para explicar este efecto, se debe tener en cuenta el principio de *Le Châtelier*, según el cual al alimentar un reactivo (en este caso acetona) en exceso, el equilibrio tiende a contrarrestar esta variación desplazándose hacia el lado de los productos. Por consiguiente, como se desprende a la vista de los resultados, una mayor relación molar entre ambos reactivos se traduce en un importante aumento de la conversión en la acetalización y, por tanto, una mayor producción de solketal. Además destaca el hecho de que a valores

superiores a 6/1 para este factor, la mejoría va siendo menos destacada. En este sentido, no parece útil usar excesos de acetona superiores a los correspondientes a esa relación molar, ya que supondría un gasto superior en energía empleada durante la destilación del exceso de reactivo en comparación con la mejoría experimentada por los resultados.

Por otro lado, la finalidad de interponer etapas de extracción a vacío entre las cargas mantenidas a reflujo es la de forzar la eliminación del agua formada en la reacción. Aplicando nuevamente el principio de *Le Châtelier*, se puede deducir que al evacuar el agua, el sistema se comporta de manera que se contrarreste dicha disminución de uno de los productos, esto es, desplazando el equilibrio hacia la derecha. También se aprecia que la mayor contribución se produce hasta un valor de 3 cargas, no pareciendo conveniente prolongar las reacciones más allá de dicho periodo.

En definitiva, tanto la relación molar entre los reactivos como el número de cargas ejercen un efecto positivo a la hora de facilitar el desplazamiento de la reacción hacia la formación de solketal. No obstante, la influencia de la primera de las variables es mucho más significativa que el número de cargas. Este hecho puede deberse a la dificultad de alcanzar el grado de eliminación de agua necesario para afectar en mayor medida al equilibrio. Probablemente, un tratamiento más intensivo (mayor vacío, mayor temperatura y/o más tiempo de extracción) podría resultar en una mejora más notable de la conversión de glicerina, si bien se estarían introduciendo al mismo tiempo mayores costes de operación. Asimismo, la atenuación de esos efectos a partir de valores elevados, permite confirmar como condiciones óptimas las correspondientes al punto (1,1) del diseño, con 3 cargas en las reacciones y adicionando un exceso de acetona respecto al estequiométrico molar de 6/1.

## 5.5. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Antes de comenzar a realizar los diversos estudios en presencia de diferentes catalizadores, es preciso considerar la posibilidad de llevar a cabo la reacción en ausencia de catalizador. Con este propósito, se realizaron dos reacciones encaminadas a comprobar la conversión obtenida en el **blanco de reacción**, es decir, en ausencia de catalizador. Ambas reacciones se llevaron a cabo con una cantidad de acetona seis veces superior a la estequiométrica molar y una única carga (AA-21 y AA-22).

Al estudiar la conversión de glicerina obtenida en el blanco tras 30 minutos de reacción, se observó una conversión menor del 10 % (AA-21). Ello evidencia la lentitud con la que transcurre la reacción. Otro elemento que confirma el escaso progreso de la reacción es la existencia de dos fases en el sistema al finalizar el ensayo (la acetona y la glicerina no son totalmente miscibles a temperatura ambiente). En virtud de este último hecho, se realizó un experimento manteniendo la reacción a reflujo hasta que las dos fases iniciales se hicieron completamente miscibles, lo que tuvo lugar transcurridas 8 horas de reacción. Tras este tiempo se determinó la conversión lograda, que se situó en un 42 % (AA-22).

En vista de la baja conversión obtenida tras periodos de tiempo extensos, se deduce que la reacción de acetalización de la glicerina con acetona en ausencia de catalizador progresa lentamente, incluso adicionando un exceso considerable del segundo de los reactivos (relación molar acetona/glicerina, 6/1). Por tanto, dado que la presencia de catalizadores permite alcanzar en poco tiempo conversiones notablemente superiores a las obtenidas para tiempos prolongados sin ellos, se requerirá su utilización para el desarrollo de la reacción.

Debido a la necesidad de emplear agentes catalíticos que promuevan la reacción, se realizó un estudio comparativo de la actividad de distintos catalizadores. Con ello, se podrá establecer la influencia de variables como el tipo y fortaleza de centro ácido del catalizador, la concentración de centros ácidos, su estabilidad, el área superficial del material o su hidrofobicidad. Las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo el estudio comparativo de catalizadores, corresponden al punto (-1, 1) del diseño de experimentos, esto es, relación másica catalizador/glicerina, 5 %, temperatura, 70 °C, relación molar acetona/glicerina, 6/1 y una única carga. No se seleccionaron las condiciones óptimas resultantes del diseño de experimentos para poder observar diferencias significativas entre los distintos catalizadores empleados. En la Tabla A27 del *Anexo V* se muestran los resultados catalíticos obtenidos en cada una de las reacciones.

Los distintos catalizadores evaluados en la reacción de acetalización de glicerina con acetona se pueden agrupar en:

- Materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y sintetizados en el presente trabajo de investigación:
  - SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos: **Pr-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 funcionalizada con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)**.
  - SBA-15 con paredes híbridas y grupos propilsulfónicos: **Pr-PMO (10)**.
  - SBA-15 con paredes híbridas y grupos arilsulfónicos: **Ar-PMO (10)**.
  - SBA-15 hidrofobizada funcionalizada con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)<sub>H</sub>**.
- Catalizadores ácidos comerciales funcionalizados con grupos sulfónicos:
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-15**.
  - Resina iónica con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice: **SAC-13**.
  - Sílice amorfa funcionalizada con grupos propilsulfónicos: **Pr-SiO<sub>2</sub>**.
  - Sílice amorfa funcionalizada con grupos arilsulfónicos: **Ar-SiO<sub>2</sub>**.



#### 4.5.1. Estudio comparativo entre materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos

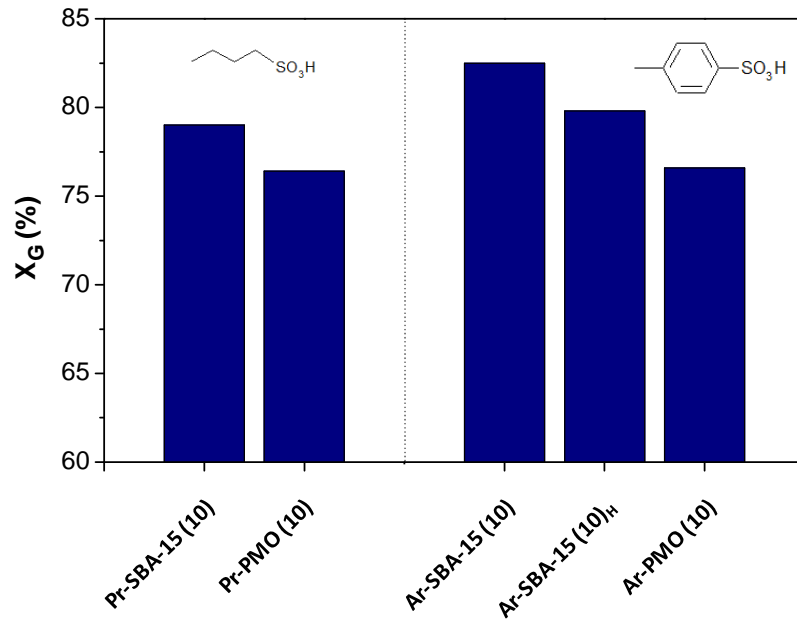
Además de poder modificar la fuerza ácida de los grupos sulfónicos incorporados a la sílice mesoestructurada (SBA-15) mediante la incorporación de diferentes cantidades y diferentes tipos de grupos sulfónicos, es posible modificar las propiedades superficiales de dichos materiales, modificando el carácter hidrofóbico de los mismos. De esta manera, las propiedades texturales y catalíticas de los diferentes catalizadores sintetizados para llevar a cabo la acetalización de glicerina con acetona se muestran en la Tabla 80.

**Tabla 80.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)
Pr-SBA-15 (10)	81	721	0,94
Ar-SBA-15 (10)	92	712	1,06
Pr-PMO (10)	70	742	0,96
Ar-PMO (10)	68	733	1,13
Ar-SBA-15 (10) <sub>H</sub>	83	533	1,04

En relación al carácter hidrófobo de los materiales, se debe tener en cuenta que el agua constituye un factor limitante para la conversión, ya que como producto de la acetalización obstaculiza el desplazamiento de la reacción hacia la formación de solketal. Por ello, se han ensayado varios catalizadores de mayor hidrofobicidad superficial (Pr-PMO (10), Ar-PMO (10) y Ar-SBA-15 (10)<sub>H</sub>) que, en principio, cabe esperar que repelan el agua de su superficie en mayor medida que los catalizadores no hidrofobizados (Morales y col., 2008).

En la Figura 111 se muestran los resultados alcanzados de conversión de glicerina con los distintos catalizadores sintetizados, agrupados según el tipo de grupo sulfónico responsable del carácter ácido del catalizador. Es importante indicar que todos los catalizadores ensayados presentan una capacidad ácida similar (alrededor de 1 mmol H<sup>+</sup>/g). Entre los materiales silíceos mesoestructurados, que contienen grupos aril y propilsulfónicos, cabe destacar que aquellos con grupos arilsulfónicos proporcionan mejores resultados. Esto se puede atribuir a la mayor fortaleza ácida que presentan como consecuencia de la existencia de un anillo aromático en su estructura que confiere una mayor estabilidad a la forma desprotonada del grupo sulfónico y, por tanto, hace que sean más propensos a liberar los protones responsables del efecto catalítico (Melero y col., 2002 y 2006).



**Figura 111.** Conversión de glicerina con los catalizadores sulfónicos sintetizados en la acetalización con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1.

De igual modo, se observa cómo en el caso del material Ar-SBA-15 hidrofobizado, cuyo objetivo era comprobar la posibilidad de mejorar la eliminación del agua en el interior del material para desplazar el equilibrio, la conversión también es elevada aunque algo inferior al Ar-SBA-15 (10). Esto puede indicar que el posible efecto beneficioso que podría asociarse a la mayor hidrofobicidad conseguida por la sililación de las paredes del material, se ve enmascarado por la reducción experimentada por su superficie, que empeora la difusión de las moléculas. Sin embargo, la conversión del Ar-PMO (10), que también tenía como objetivo analizar el efecto ejercido por la hidrofobicidad del material, fue aún menor. En este caso, la funcionalidad hidrófoba se incorpora a las propias paredes, sin afectar a la región de los poros como en la sílice Ar-SBA-15<sub>H</sub>. En vista de la disminución experimentada por la conversión de glicerina, se deduce que el menor carácter hidrofílico buscado para repeler el agua y desplazar el equilibrio hacia la formación de solketal no mejora los resultados. El motivo puede residir en el hecho de que no sólo el agua sea polar (constante dieléctrica a 25 °C,  $\epsilon_0 = 80,0$ ), sino que también los reactivos presentan cierta polaridad (la acetona,  $\epsilon_0 = 20,7$ ; y la glicerina,  $\epsilon_0 = 42,5$ ), lo que implica que al incrementar la hidrofobicidad se inhibe la presencia de todos ellos. A esto hay que añadir que en los materiales tipo PMO, a pesar de presentar un peor ordenamiento mesoscópico con unos canales hexagonales menos definidos que en las estructuras de tipo SBA-15, la elevada área superficial no debería producir una disminución de la conversión respecto al Ar-SBA-15 (10). En conclusión, el efecto de las modificaciones introducidas para aumentar la hidrofobicidad

ha resultado negativo desde el punto de vista de la conversión de glicerina, tanto en el caso del material Ar-SBA-15<sub>H</sub> como en los materiales híbridos (PMOs).

#### 4.5.2. Estudio comparativo entre materiales mesoestructurados silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos y los catalizadores ácidos comerciales

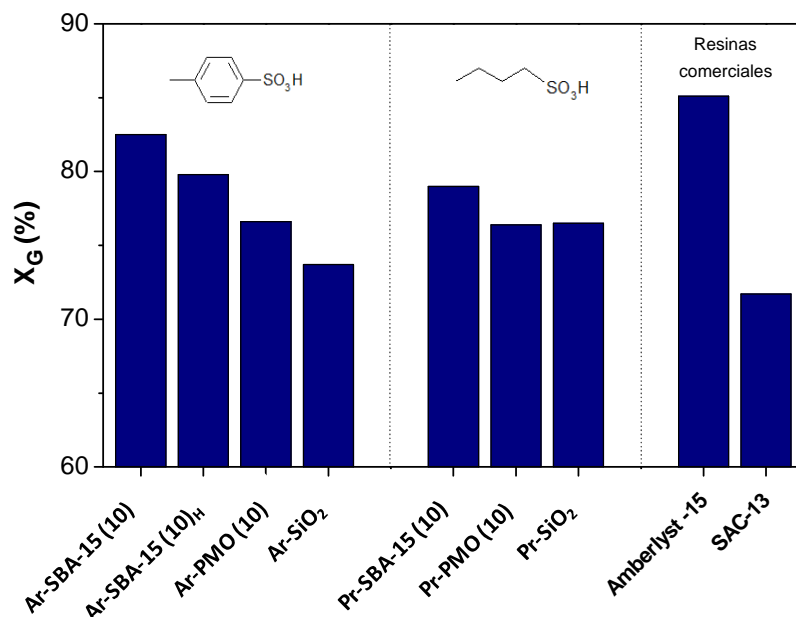
A continuación, se pretende comparar el comportamiento catalítico de las sílices mesoestructuradas sintetizadas con catalizadores ácidos comerciales funcionalizados con grupos sulfónicos utilizados en procesos industriales de catálisis ácida. De esta manera, se ha comparado la actividad de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos sintetizados, con la obtenida con la resina sulfónica Amberlyst-15, la resina perfluorosulfónica Nafion soportada sobre sílice SAC-13 y las sílices amorfas funcionalizadas con grupos propilsulfónicos y arilsulfónicos, Pr-SiO<sub>2</sub> y Ar-SiO<sub>2</sub>. Las propiedades texturales y catalíticas de los catalizadores comerciales seleccionados en este caso se muestran en la Tabla 81 para facilitar la posterior discusión de los resultados.

**Tabla 81.** Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)
Amberlyst-15	300	45	> 4,70
SAC-13	> 100	>200	0,12
Pr-SiO <sub>2</sub>	0,44	301	1,04
Ar-SiO <sub>2</sub>	0,38	279	0,78

En la Figura 112 se muestran los resultados alcanzados de conversión de glicerina con los distintos catalizadores sintetizados y los comerciales, agrupados según el tipo de matriz silíceo sobre la que los grupos sulfónicos se encuentran anclados.

En términos absolutos, las conversiones logradas permiten constatar que la resina Amberlyst-15 aporta los mejores resultados debido a su elevada acidez (que permite acentuar su efecto catalítico por la elevada presencia de centros activos) y a pesar de su escaso desarrollo superficial. No obstante, resulta más destacable si cabe el excelente resultado obtenido con la sílice Ar-SBA-15 (10), que aún con una menor acidez, consigue actividades muy próximas en las mismas condiciones de reacción.



**Figura 112.** Estudio comparativo de catalizadores sintetizados y comerciales en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1.

Comparando las conversiones de glicerina obtenidas con los materiales dotados de grupos arilsulfónicos (excluyendo la Amberlyst –15) destaca el buen resultado del material Ar-SBA-15 (10), que permite alcanzar unos resultados muy satisfactorios gracias a su elevado desarrollo superficial y su considerable acidez. En lo referente a la sílice funcionalizada comercial (SiO<sub>2</sub> Aril), la conversión es menor debido a la baja área superficial que conlleva el carácter no ordenado de su estructura. Por tanto, ello permite justificar el uso de materiales mesoestructurados de manera preferente a los no estructurados, dado el efecto beneficioso que el ordenamiento del material ejerce sobre el área superficial del catalizador y, por tanto, sobre la velocidad de reacción.

En el caso de los materiales que incorporan grupos propilsulfónicos, la sílice Pr-SBA-15 (10) es la que aporta los mejores resultados. El Pr-PMO (10) y la sílice comercial tienen un comportamiento análogo entre sí, dando lugar a conversiones de glicerina ligeramente inferiores. Nuevamente, un excesivo carácter hidrófobo y/o la falta de una estructura mesoporosa ordenada tienen un efecto negativo sobre el comportamiento catalítico, si bien dicho efecto es menos acusado que en el caso de los centros activos arilsulfónicos.

Es importante destacar nuevamente que la mayor fortaleza ácida que presentan los grupos arilsulfónicos conduce a mejores actividades catalíticas que los catalizadores con grupos propilsulfónicos. No obstante, se aprecia una excepción en relación a las sílices no mesoporosas comerciales en las que se logra una conversión superior con el Pr-SiO<sub>2</sub>, lo que

puede deberse a su mayor capacidad ácida (1,04 mmol H<sup>+</sup>/g) en comparación con la sílice Ar-SiO<sub>2</sub> (0,78 mmol H<sup>+</sup>/g).

También es de destacar que la menor conversión de glicerina obtenida con los materiales evaluados corresponde a la resina comercial SAC-13. El motivo puede radicar en los grupos ácidos de la resina que lo conforma, de tipo perfluorosulfónico. Aunque estos grupos funcionales se caracterizan por su gran fortaleza ácida, asociada a la alta estabilidad que la gran presencia de átomos de flúor dan a la forma desprotonada (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), también se relacionan con un fuerte carácter hidrófilo (lo que empeora el desplazamiento de la reacción por la afinidad que tienen hacia el agua). Además, si bien los centros ácidos son muy fuertes, la capacidad ácida del material es baja debido a la escasa concentración de tales grupos.

Como conclusión del estudio comparativo de catalizadores, la reacción se verá favorecida cuanto mayor sea el contenido de centros ácidos y mayor sea la fortaleza ácida de dichos centros. No obstante, una fuerza ácida muy elevada puede inducir a una mayor interacción con las moléculas de agua y por tanto disminuir la conversión de glicerina (centros perfluorosulfónicos). Asimismo, los materiales mesoestructurados permitirán una mejor accesibilidad de los reactivos y una difusión más rápida de los productos. En definitiva, el catalizador Ar-SBA-15 (10) combina todas estas propiedades y por tanto permite obtener conversiones de glicerina muy similares al catalizador Amberlyst-15, con un contenido en centros ácidos cinco veces inferior.

## 5.6. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LA INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

En este caso, el estudio de la reutilización del catalizador y de la influencia de la pureza de la glicerina se llevó a cabo de forma conjunta. Inicialmente, se estudió la influencia de las impurezas presentes en la glicerina sobre distintos catalizadores y a continuación se llevó a cabo la reutilización del catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10) empleando gliceras de diferente pureza.

### ➤ Influencia de la pureza de la glicerina sobre distintos catalizadores

A continuación, se pretende valorar el efecto de la utilización de glicerina de diferente grado de pureza, en función del tipo de catalizador empleado. Para ello, se han desarrollado experimentos tanto en ausencia de catalizador como en presencia de la resina ácida comercial Amberlyst-15 y del catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10), por ser los que conducían a mayores conversiones (de acuerdo con la comparativa de catalizadores presentada en el apartado 4.3). En cuanto a las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las reacciones, fueron las correspondientes al óptimo determinado en el diseño de experimentos, es decir, con 3 cargas y relación molar 6/1. En la Tabla A28 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en cada una de las reacciones.

En este punto, cabe recordar las características de cada tipo de glicerina con objeto de aclarar el interés del presente estudio y facilitar el posterior análisis de los resultados (Tabla 82). Se aprecia como la glicerina farmacéutica carece prácticamente de agua y sales. Resulta destacable el hecho de que la presencia de agua en la glicerina de partida puede constituir un factor limitante para la reacción estudiada al ser uno de los productos formados y perjudicar, por tanto, el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la obtención del producto de interés. Por otro lado, la glicerina cruda es la materia prima de menor pureza al presentar tanto agua como sales disueltas. Los contenidos expuestos son fruto del proceso de refinado aplicado, en función del grado de pureza requerido de acuerdo con la aplicación a la que vaya dirigida. En el caso de perseguir la obtención de compuestos para gasóleos o biodiésel, cuanto menor sea la purificación necesaria y, por tanto, menores los costes asociados a dichas operaciones, más rentable resultará el proceso global. De ahí el interés del presente estudio, cuyo objetivo radica en analizar la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de solketal con gliceras de baja pureza así como reutilizar el catalizador en reacciones consecutivas.

**Tabla 82.** Características de los distintos tipos de glicerina empleadas<sup>a</sup>.

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG <sup>c</sup> (%)
			NaCl	Otros <sup>b</sup>	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d <sup>d</sup>	n.d <sup>d</sup>
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

<sup>a</sup>Análisis proporcionado por ACCIONA Biocombustibles (método seguido: Standard BS5711).

<sup>b</sup>Otros compuestos inorgánicos excluyendo NaCl.

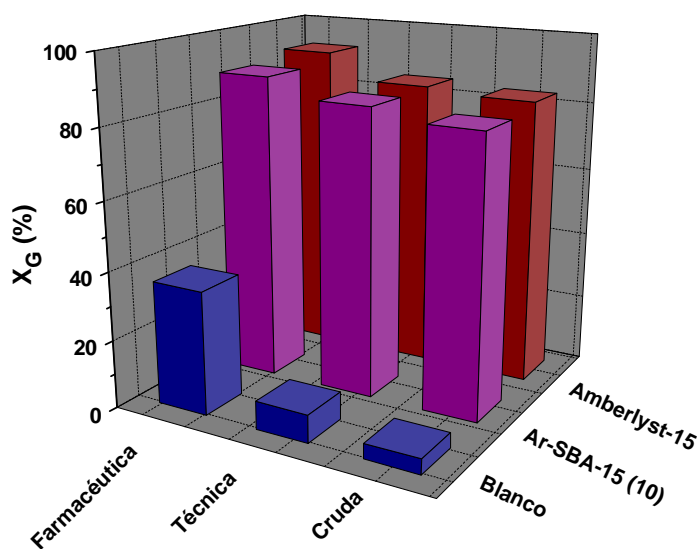
<sup>c</sup>MONG, materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina, etc.).

<sup>d</sup>n.d, no detectado.

En la Figura 113 se representan las conversiones de glicerina alcanzadas para las diferentes gliceras ensayadas con ambos catalizadores así como para el blanco de reacción (reacción llevada a cabo en ausencia de catalizador). Cuando la reacción se lleva a cabo sin la presencia de un catalizador, se aprecian conversiones sustancialmente reducidas en comparación con aquellas reacciones catalizadas. Además, el resultado alcanzado con la glicerina farmacéutica difiere notablemente de los conseguidos con las de grado técnico y crudo, lo que evidencia la fuerte influencia negativa que ejerce la presencia de agua. La presencia de agua inicial en el medio de reacción, proveniente de las gliceras de menor pureza, hace que se dificulte el progreso de la reacción hacia la formación de los productos desplazando el equilibrio en sentido inverso al deseado.

No ocurre lo mismo cuando se incorporan al medio catalizadores ácidos, como se observa a la vista de los resultados logrados. La tendencia obtenida resulta análoga para los

dos catalizadores examinados, advirtiéndose una ligera reducción de la conversión al utilizar glicerina técnica o cruda respecto a la farmacéutica, aunque con una disminución menos acusada de lo que en principio cabría esperar. En estudios anteriores se ha visto que la utilización de glicerina técnica como materia prima provoca un ligero empeoramiento de los resultados respecto a los obtenidos con glicerina farmacéutica, ya que la presencia de agua o trazas de otras impurezas afecta a la cinética de la reacción mientras que la glicerina cruda desactiva el catalizador por la presencia de sales. Sorprendentemente, en el caso de la acetalización de glicerina con acetona, se obtienen conversiones de glicerina semejantes cuando se usan las glicerinas de menor pureza. Este hecho se puede atribuir a la mayor sencillez de la reacción en estudio en la que está involucrada una única etapa de transformación, a diferencia de los sistemas de reacción formados por varias reacciones en serie estudiados en los apartados anteriores. La mayor sencillez y rapidez con la que parece transcurrir la reacción permite alcanzar elevadas conversiones previamente a la desactivación del catalizador.



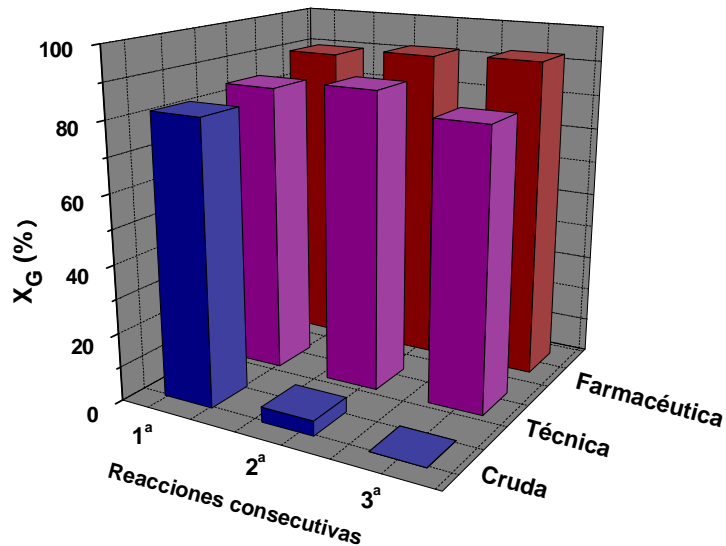
**Figura 113.** Influencia del tipo de glicerina en función del catalizador empleado en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua;  $Cat/G = 5 \%$  (m/m);  $Ac/G = 6/1$ ;  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 500 rpm;  $cargas = 3$ ;  $t_{carga} = 0,5 \text{ h}$ .

Por tanto, en comparación con el resto de los procesos estudiados, el uso de glicerina cruda como materia prima en la acetalización de glicerina con acetona resulta perfectamente viable para llevarse a cabo a nivel industrial al presentar una elevada flexibilidad en relación a la pureza de la glicerina empleada. El empleo de glicerinas de menor pureza mejoraría la economía del sector del biodiésel al ahorrarse los costes de purificación de dicho subproducto.

➤ **Reutilización del catalizador con glicerinas de diferente pureza**

Otro aspecto importante en la catálisis heterogénea consiste en la posibilidad de reutilizar el catalizador en sucesivas reacciones sin que se produzca pérdida en la actividad catalítica. Por ello, en esta parte del estudio, se llevó a cabo el análisis de tres tipos de glicerina de diferente grado de pureza reutilizando el catalizador en tres reacciones consecutivas. Así, de mayor a menor pureza, se ensayaron glicerina de grado farmacéutico, técnico y crudo.

Todos los experimentos se desarrollaron con el catalizador Ar-SBA-15 (10), el ser el óptimo dentro de los catalizadores sintetizados, y en las condiciones óptimas de diseño de experimentos (relación molar Ac/G, 6/1; número de cargas, 3; temperatura, 70 °C; 5 % de catalizador respecto a la glicerina alimentada). Tras reacción, se recuperó el catalizador por centrifugación y se dejó secar al aire antes de ser usado en una nueva reacción sin aplicar ningún tipo de operación previa de lavado ni regeneración. En la Tabla A29 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en cada una de las reacciones mientras que en la Figura 114 se muestran gráficamente dichos resultados.



**Figura 114.** Reutilización directa del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas de acetalización con acetona empleando glicerinas de diferente pureza. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3;  $t_{carga}$  = 0,5 h.

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que en el caso de utilizar glicerina farmacéutica o técnica el catalizador no experimenta pérdida de actividad tras ser sometido a tres reacciones consecutivas, lo que es indicativo de que las propiedades catalíticas del material se conservan de manera óptima. Sin embargo, no sucede así cuando la glicerina



utilizada es la de menor pureza, glicerina cruda, con la que se observa una reducción drástica de la conversión. Ello se asocia a una pérdida de la actividad catalítica del material, lo que se puede atribuir a la disminución de su acidez ocasionada por un proceso de intercambio iónico entre los protones del material arilsulfónico y los iones  $\text{Na}^+$  de las sales de la glicerina, que quedarían incorporados en su estructura durante la primera reacción. Por tanto, aunque emplear glicerina cruda proporciona buenos resultados, como se comentó previamente, la reutilización en sucesivas reacciones resulta inviable ya que el catalizador acaba sufriendo la desactivación de los centros ácidos.

Por ello, con el propósito de corroborar esta hipótesis, se aplicó un proceso de regeneración del catalizador basado en el procedimiento descrito por Li y col. (2009), que se fundamenta en un intercambio iónico que regenera la forma ácida de los centros activos. El método empleado queda recogido en el apartado de *Reutilización y regeneración del catalizador* incluido en el *Procedimiento Experimental*. Una vez concluido el proceso de regeneración, tras el cual el catalizador habría recuperado presuntamente su actividad, éste se utilizó en una reacción en idénticas condiciones a la reacción inicial de la que procedía, logrando los resultados que figuran en la Tabla 83.

**Tabla 83.** Resultados de la regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción:  $\text{Cat/G} = 5\%$  (m/m);  $\text{Ac/G} = 6/1$ ;  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{cargas} = 3$ .

Reacción	Estado del catalizador	$X_G$ (%)
AA-37	Fresco	81
AA-40	Regenerado	77

La conversión obtenida tras la regeneración del material se sitúa muy próxima a la alcanzada inicialmente, en especial si se tiene en cuenta el error experimental determinado en el análisis estadístico del diseño de experimentos, lo que por un lado confirma la teoría indicada para justificar la pérdida de actividad, y por otro manifiesta el éxito del proceso de recuperación. Por tanto, el procedimiento seguido constituye una forma adecuada de recobrar las propiedades catalíticas del material.

De forma global, cabe destacar el buen comportamiento que presenta la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10) para la acetalización de glicerina con acetona. A esto hay que unir los excelentes resultados obtenidos con todos los tipos de glicerina, lo que permitiría desarrollar la síntesis de solketal con glicerina de baja pureza, reduciendo así los costes asociados a los procesos de purificación y mejorando consecuentemente la rentabilidad de la industria del biodiésel. Asimismo, el hecho de poder reutilizar directamente el catalizador al emplear glicerina técnica y la viabilidad de su regeneración cuando se usa la cruda, constituyen elementos de gran interés para su estudio a escala industrial.

La elección más indicada dependerá del análisis económico pertinente y de su posibilidad de implantación industrial, que indiquen cuál de las siguientes opciones resultaría más ventajosa:

- a) Prescindir de etapas de purificación de la glicerina (cruda) regenerando o sustituyendo continuamente el catalizador.
- b) Someterla a una purificación hasta lograr glicerina de grado técnico, de modo que se pueda reutilizar el catalizador directamente sin tratamientos adicionales (lo que además facilitaría la aplicación de sistemas que trabajasen en continuo).

En cualquier caso, la perspectiva de poder usar glicerina de baja pureza para la obtención de solketal, la posibilidad de reutilizar directamente el catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10) y su buen comportamiento en el proceso de regeneración, suponen unos resultados de gran interés para su aplicación a escala industrial.

**APARTADO 5**  
**ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON**  
**ETANOL**



Finalmente, se llevó a cabo el estudio de la reacción de eterificación de glicerina con etanol consistente en la condensación de ambos alcoholes bajo catálisis ácida, con la consiguiente eliminación de moléculas de agua. En particular, la obtención de alquiléteres de glicerina a partir de la eterificación con etanol resulta una alternativa de gran interés, ya que el uso de etanol como segundo alcohol hace que esta reacción de deshidratación sea medioambientalmente favorable. El etanol es un compuesto renovable que puede ser obtenido como producto de la fermentación de la biomasa, asegurándonos su abastecimiento y bajo coste. De esta reacción se va a obtener una distribución de productos formada por: monoetilgliceroles (MEGs), dietilgliceroles (DEGs) y trietilglicerol (TEG). Simultáneamente a la eterificación de la glicerina, el etanol puede reaccionar consigo mismo dando lugar a la formación de dietiléter (DEE). Los derivados di- y tri-sustituidos, DEGs y TEG, son los llamados éteres superiores, aptos como componentes del gasóleo o biodiésel al ser solubles en medios apolares como los hidrocarburos (Behr y col., 2008). Por otro lado, los derivados monosustituidos, MEGs, son precursores de los dioxolanos, compuestos aptos para ser incorporados al diésel (Pariante y col., 2009). Este apartado de la *Tesis Doctoral* tiene como objetivo establecer las condiciones de operación que maximicen la selectividad a los productos de interés (éteres de etanol) y la conversión de glicerina, minimizando reacciones secundarias en presencia de catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos. También se pretende llevar a cabo un estudio comparativo con catalizadores ácidos comerciales, así como estudiar fenómenos de desactivación y regeneración de los catalizadores y la influencia de las impurezas presentes en la glicerina.

### 5.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

La optimización de las condiciones de operación se llevó a cabo siguiendo la metodología del diseño de experimentos. Las variables o factores elegidos en este caso fueron la temperatura, la relación molar etanol/glicerina y la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción. La conversión de glicerina, la selectividad y el rendimiento hacia los éteres de glicerina (mono-, di- y tri-etilglicerol) fueron las respuestas estudiadas. La selección de estas tres variables se basa en el hecho de que se tratan de los parámetros más influyentes en un proceso de equilibrio como es la eterificación de glicerina. Todas las reacciones se llevaron a cabo con el catalizador Ar-SBA-15 (10), ya que estudios preliminares mostraron que este catalizador presentaba un buen comportamiento catalítico en la reacción en estudio. Los factores van a variar entre tres valores o niveles distintos que fueron escogidos atendiendo al trabajo previo de Pariente y col., 2009:

- **Temperatura.** Niveles: 160 °C (-1) – 180 °C (0) – 200 °C (+1). Con una temperatura inferior, la reacción de eterificación transcurre de forma muy lenta. Una temperatura superior impediría el uso de muchos catalizadores con baja estabilidad térmica y favorecería otro tipo de reacciones no deseadas.
- **Relación molar etanol/glicerina (Et/G).** Niveles: 5/1 (-1) – 10/1 (0) – 15/1 (+1). Siempre es necesario adicionar etanol en exceso para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos y obtener una mayor conversión de glicerina. Como el objetivo es alcanzar los éteres más sustituidos, se seleccionó un intervalo de relaciones molares relativamente elevadas.
- **Relación másica catalizador/glicerina (Cat/G).** Niveles: 5 % (-1) – 15 % (0) – 25 % (+1). La cantidad de catalizador utilizada supone una variable de gran importancia, ya que acelera la velocidad de la reacción, pero también puede favorecer otras reacciones secundarias no deseadas. Además, es importante indicar que los escasos trabajos descritos en bibliografía utilizan una elevada concentración de catalizador y, por tanto, resulta de interés estudiar las interacciones existentes entre la concentración de catalizador, la concentración de etanol y la temperatura.

De este modo, se tiene un diseño factorial de  $3^3$  experimentos, lo que implica la realización de 27 reacciones más 2 réplicas del punto central para determinar la variabilidad de los resultados y poder evaluar el error experimental. Todos los ensayos fueron realizados durante un tiempo de reacción de 4 h y con el catalizador Ar-SBA-15 (10). Los resultados de conversión de glicerina, selectividades y rendimientos a los derivados MEGs, DEGs y TEG de cada una de las reacciones que constituyen el diseño de experimentos, se muestran en la Tabla 84. Las columnas 2, 3 y 4 representan los niveles de los factores en su escala real y, entre paréntesis, los niveles de los factores codificados -1, 0, +1, en una escala adimensional.

**Tabla 84.** Resultados experimentales del diseño de experimentos  $3^3$  en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C) (X)	RM (Y)	C (%) (Z)	$X_G$ (%)	Selectividad (%)				$R_{\text{Éteres}}$ (%)
					MEGs	DEGs	TEG	Otros	
EE-1	180 (0)	10 (0)	15 (0)	86	17	18	2	63	32
EE-2	160 (-1)	5 (-1)	25 (+1)	93	16	9	1	74	24
EE-3	180 (0)	5 (-1)	5 (-1)	87	16	5	0	79	18
EE-4	180 (0)	15 (+1)	15 (0)	42	74	14	0	12	37
EE-5	200 (+1)	10 (0)	15 (0)	86	12	15	3	70	26
EE-6	180 (0)	10 (0)	15 (0)	88	17	22	3	58	37
EE-7	160 (-1)	5 (-1)	5 (-1)	71	27	10	0	62	27
EE-8	200 (+1)	15 (+1)	25 (+1)	84	35	9	0	56	37
EE-9	160 (-1)	15 (+1)	5 (-1)	7	100	0	0	0	7
EE-10	160 (-1)	10 (0)	15 (0)	65	44	12	1	44	37
EE-11	160 (-1)	10 (0)	5 (-1)	35	55	4	0	41	20
EE-12	180 (0)	15 (+1)	5 (-1)	41	43	3	0	54	19
EE-13	200 (+1)	15 (+1)	15 (0)	73	54	14	0	32	49
EE-14	180 (0)	10 (0)	5 (-1)	69	46	9	0	45	38
EE-15	160 (-1)	15 (+1)	25 (+1)	19	88	12	0	0	19
EE-16	180 (0)	5 (-1)	25 (+1)	99	4	3	0	93	7
EE-17	200 (+1)	15 (+1)	5 (-1)	43	50	3	0	47	23
EE-18	160 (-1)	5 (-1)	15 (0)	85	24	7	0	70	25
EE-19	200 (+1)	5 (-1)	15 (0)	100	2	1	0	97	3
EE-20	200 (+1)	5 (-1)	25 (+1)	99	0	0	0	100	0
EE-21	200 (+1)	10 (0)	5 (-1)	92	22	15	1	62	35
EE-22	200 (+1)	10 (0)	25 (+1)	99	5	9	3	83	17
EE-23	160 (-1)	15 (+1)	15 (0)	14	100	0	0	0	14
EE-24	180 (0)	10 (0)	25 (+1)	96	16	14	2	68	30
EE-25	160 (-1)	10 (0)	25 (+1)	77	36	8	0	56	34
EE-26	180 (0)	15 (+1)	25 (+1)	76	41	12	0	47	40
EE-27	180 (0)	10 (0)	15 (0)	92	27	11	1	61	36
EE-28	180 (0)	5 (-1)	15 (0)	95	19	9	1	71	27
EE-29	200 (+1)	5 (-1)	5 (-1)	87	13	2	0	85	13

Es importante indicar que en las condiciones de reacción ensayadas, a parte de los éteres derivados de la glicerina, se han obtenido una serie de compuestos no identificados (*otros*) procedentes de reacciones secundarias de la glicerina. Además, también se observa la aparición de dietiléter procedente de la dimerización del etanol. Por tanto, para la optimización de las condiciones de reacción, se han fijado como objetivos la maximización de la selectividad y el rendimiento a los productos de interés (éteres), que engloba tanto los MEGs como los DEGs y el TEG.

### 5.1.1. Modelos estadísticos y tecnológicos

Tras llevar a cabo un tratamiento estadístico con los datos experimentales de conversión de glicerina y de selectividad y rendimiento a éteres obtenidos en las reacciones del diseño de experimentos, se obtienen las distintas ecuaciones o modelos de ajuste (Tabla 85). De esta forma, obtenemos las ecuaciones de superficie donde la variable  $I_T$  o  $T$  representa la temperatura, la variable  $I_{RM}$  o  $RM$  corresponde a la relación molar Et/G y la variable  $I_C$  o  $C$  corresponde a la relación másica Cat/G. En la Tabla 86 se muestran los resultados calculados de cada uno de los puntos considerados, mediante las ecuaciones obtenidas del diseño de experimentos.

**Tabla 85.** Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la eterificación de glicerina con etanol.

MODELOS ESTADÍSTICOS		
$X_G =$	$86,49 + 16,50 I_T - 23,17 I_{RM} + 11,67 I_C - 9,28 I_T^2 + 10,25 I_T I_{RM} - 1,33 I_T I_C - 11,61 I_{RM}^2 + 3,50 I_{RM} I_C - 1,78 I_C^2$	$(r^2=0,950) \quad (35)$
$S_{Éteres} =$	$41,95 - 15,83 I_T + 26,83 I_{RM} - 5,67 I_C + 5,04 I_T^2 - 4,92 I_T I_{RM} - 1,50 I_T I_C + 5,04 I_{RM}^2 + 3,25 I_{RM} I_C - 7,12 I_C^2$	$(r^2=0,915) \quad (36)$
$R_{Éteres} =$	$36,49 - 0,22 I_T + 5,61 I_{RM} + 0,44 I_C - 4,78 I_T^2 + 10,75 I_T I_{RM} - 3,33 I_T I_C - 8,28 I_{RM}^2 + 6,17 I_{RM} I_C - 5,11 I_C^2$	$(r^2=0,846) \quad (37)$
MODELOS TECNOLÓGICOS		
$X_G =$	$-648,172 + 8,11257 T - 14,3376 RM + 2,17829 C - 0,0227657 T^2 + 0,100383 T RM - 0,0065625 T C - 0,47085 RM^2 + 0,0717167 RM C - 0,0178626 C^2$	$(r^2=0,950) \quad (38)$
$S_{Éteres} =$	$446,975 - 4,6611 T + 9,16087 RM + 2,31501 C + 0,0124307 T^2 - 0,0493 T RM - 0,00757083 T C + 0,205358 RM^2 + 0,06525 RM C - 0,0722106 C^2$	$(r^2=0,915) \quad (39)$
$R_{Éteres} =$	$-244,265 + 3,54577 T - 13,493 RM + 3,28363 C - 0,0121849 T^2 + 0,1067 T RM - 0,01625 T C - 0,322958 RM^2 + 0,12485 RM C - 0,0517561 C^2$	$(r^2=0,846) \quad (40)$

Nota: T, temperatura; RM, relación molar etanol/glicerina; C, relación másica catalizador/glicerina (%); I, valor codificado;  $X_G$ , conversión de glicerina;  $S_{Éteres}$ , selectividad hacia los éteres derivados de la glicerina;  $R_{Éteres}$ , rendimiento de los éteres derivados de la glicerina.



**Tabla 86.** Resultados calculados del diseño de experimentos  $3^3$  en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C) (X)	RM (Y)	C (%) (Z)	$X_G$ (%)	$S_{Éteres}$ (%)	$R_{Éteres}$ (%)
EE-1	180 (0)	10 (0)	15 (0)	86	42	36
EE-2	160 (-1)	5 (-1)	25 (+1)	90	22	21
EE-3	180 (0)	5 (-1)	5 (-1)	88	22	23
EE-4	180 (0)	15 (+1)	15 (0)	52	74	34
EE-5	200 (+1)	10 (0)	15 (0)	94	31	31
EE-6	180 (0)	10 (0)	15 (0)	86	42	36
EE-7	160 (-1)	5 (-1)	5 (-1)	71	36	26
EE-8	200 (+1)	15 (+1)	25 (+1)	81	47	38
EE-9	160 (-1)	15 (+1)	5 (-1)	0	93	3
EE-10	160 (-1)	10 (0)	15 (0)	61	63	32
EE-11	160 (-1)	10 (0)	5 (-1)	46	60	23
EE-12	180 (0)	15 (+1)	5 (-1)	35	69	22
EE-13	200 (+1)	15 (+1)	15 (0)	69	58	40
EE-14	180 (0)	10 (0)	5 (-1)	73	41	31
EE-15	160 (-1)	15 (+1)	25 (+1)	30	92	23
EE-16	180 (0)	5 (-1)	25 (+1)	100	4	12
EE-17	200 (+1)	15 (+1)	5 (-1)	54	55	31
EE-18	160 (-1)	5 (-1)	15 (0)	83	36	29
EE-19	200 (+1)	5 (-1)	15 (0)	95	14	7
EE-20	200 (+1)	5 (-1)	25 (+1)	100	0	0
EE-21	200 (+1)	10 (0)	5 (-1)	82	31	29
EE-22	200 (+1)	10 (0)	25 (+1)	100	17	23
EE-23	160 (-1)	15 (+1)	15 (0)	16	100	19
EE-24	180 (0)	10 (0)	25 (+1)	96	29	32
EE-25	160 (-1)	10 (0)	25 (+1)	72	52	31
EE-26	180 (0)	15 (+1)	25 (+1)	65	64	35
EE-27	180 (0)	10 (0)	15 (0)	86	42	36
EE-28	180 (0)	5 (-1)	15 (0)	98	20	23
EE-29	200 (+1)	5 (-1)	5 (-1)	86	18	11

Un análisis estadístico del intervalo experimental estudiado identifica la relación molar Et/G como el factor más importante en la conversión de glicerina (ecuación (35)). El segundo factor en importancia es la temperatura seguido de la relación másica Cat/G. La relación molar Et/G tiene un efecto negativo en la conversión de glicerina lo que indica que un aumento en dicha variable provoca una disminución en la conversión, siendo más acusado este descenso a bajas temperaturas. Por el contrario, un aumento en la temperatura o en la cantidad de catalizador, conlleva un aumento en la conversión, siendo este aumento más significativo a altas relaciones molares Et/G. Además, el efecto cuadrático de la temperatura y de la relación molar tiene una influencia negativa significativa en la conversión de glicerina, lo que indica que un aumento de estas variables no produce una variación constante de la conversión, debido al efecto de la curvatura. Así, desde el punto de vista de la conversión de glicerina, el valor óptimo corresponde a una elevada temperatura y carga de catalizador y una baja relación molar Et/G. Sin embargo, en estas condiciones se obtiene un gran número de compuestos procedentes de reacciones secundarias no deseadas.

Como los éteres de glicerina son los productos deseados, es importante analizar cómo afecta cada una de las variables en la selectividad y el rendimiento a dichos éteres. De acuerdo con la ecuación (36), la relación molar es el factor más influyente en la selectividad a éteres, presentando un efecto global positivo sobre dicha respuesta. La temperatura también tiene una influencia muy significativa, aunque en este caso negativa. En este sentido, las máximas selectividades hacia éteres se obtienen trabajando en condiciones moderadas para evitar las reacciones secundarias, siendo las condiciones óptimas de operación dentro del intervalo experimental estudiado, la mínima temperatura (160 °C) y los niveles máximos de relación molar (15/1) y cantidad de catalizador (14 %). La ecuación (37) muestra que el factor más importante en el rendimiento a éteres es la interacción entre la relación molar Et/G y la temperatura, con un efecto positivo sobre la respuesta estudiada. A elevadas relaciones molares, el rendimiento aumenta con la temperatura, siguiendo la tendencia opuesta a bajas relaciones molares. Este comportamiento es atribuible al hecho de que la extensión de la reacción de eterificación de glicerina aumenta con la cantidad de etanol presente en el medio. Sin embargo, las reacciones no deseadas previamente mencionadas están especialmente favorecidas a bajas relaciones molares produciendo altas cantidades de *otros* compuestos. Los siguientes factores con influencia en el rendimiento a éteres son el efecto cuadrático de la temperatura y de la relación molar, con un efecto negativo, indicando que el efecto de curvatura es importante y la respuesta estudiada no aumenta linealmente. De esta manera, las condiciones de operación óptimas en términos de maximizar el rendimiento a éteres son una elevada temperatura (200 °C), una elevada relación molar (15/1) y una elevada carga de catalizador (19 %).

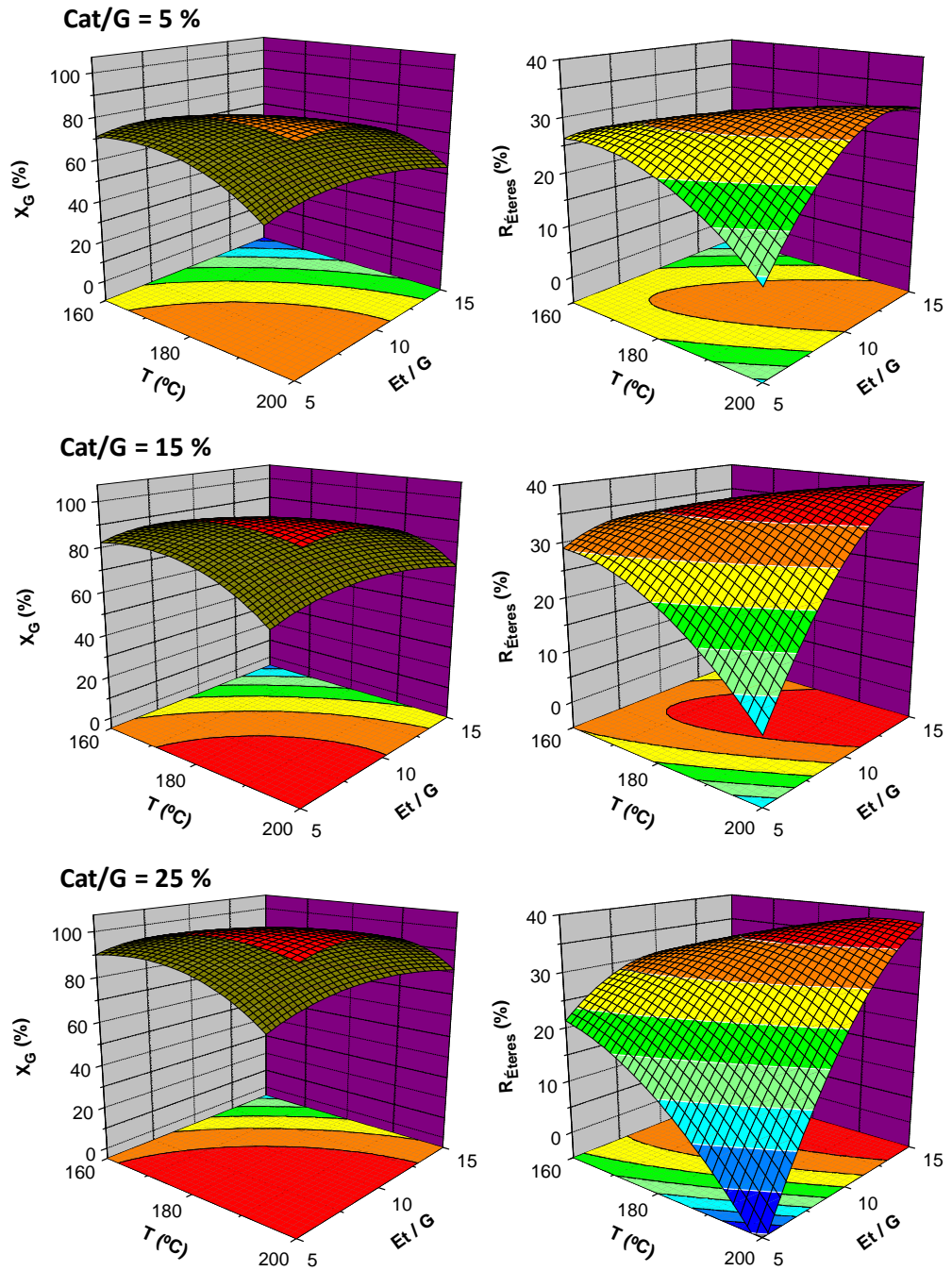
### 5.1.2. Superficies respuesta y de contorno

Las ecuaciones anteriores se pueden utilizar como predictivas para, de esta forma, llegar a obtener las condiciones óptimas de reacción. Por tanto, a partir de los valores de conversión de glicerina y rendimiento a éteres que se obtienen sustituyendo los distintos niveles de las tres variables estudiadas en las correspondientes ecuaciones del modelo tecnológico (ecuaciones (38) y (40)), obtenemos la representación de las superficies respuesta. Para poder llevar a cabo las representaciones gráficas, es necesario fijar una de las variables a un nivel. Así, en el plano x-y se representan los valores de las dos variables restantes en sus niveles mínimo, medio y máximo (-1, 0, 1) mientras que en el eje z se representa la respuesta a estudiar en cada caso.

#### 5.1.2.1. Etanol/glicerina – Temperatura

En la Figura 115 se muestran las superficies respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres, fijando el porcentaje de catalizador en los distintos niveles estudiados. De esta forma se estudió la interacción de las otras dos variables, relación molar Et/G y temperatura.

De manera global, la Figura 115 muestra que un aumento en la cantidad de catalizador conlleva un aumento tanto en la conversión de glicerina como en el rendimiento a éteres ya que las superficies respuesta se desplazan hacia valores superiores, especialmente en la región de baja temperatura. En cuanto a la conversión de glicerina, se observa la tendencia comentada previamente: un aumento en la relación molar Et/G provoca una disminución en la conversión de glicerina siendo más acusado este descenso a bajas temperaturas. Por el contrario, un aumento en la temperatura conlleva un aumento en la conversión, siendo este aumento más significativo a altas relaciones molares Et/G. El comportamiento del rendimiento a éteres es más complejo. Las tendencias recogidas en las superficies respuesta del rendimiento a éteres muestra el comportamiento deducido de las ecuaciones obtenidas del modelo estadístico: a altas relaciones molares, el rendimiento aumenta con la temperatura, siguiendo la tendencia opuesta y más acentuada a bajas relaciones molares donde se favorecen las reacciones secundarias de transformación de la glicerina.



**Figura 115.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

#### 5.1.2.2. *Temperatura – Catalizador/glicerina*

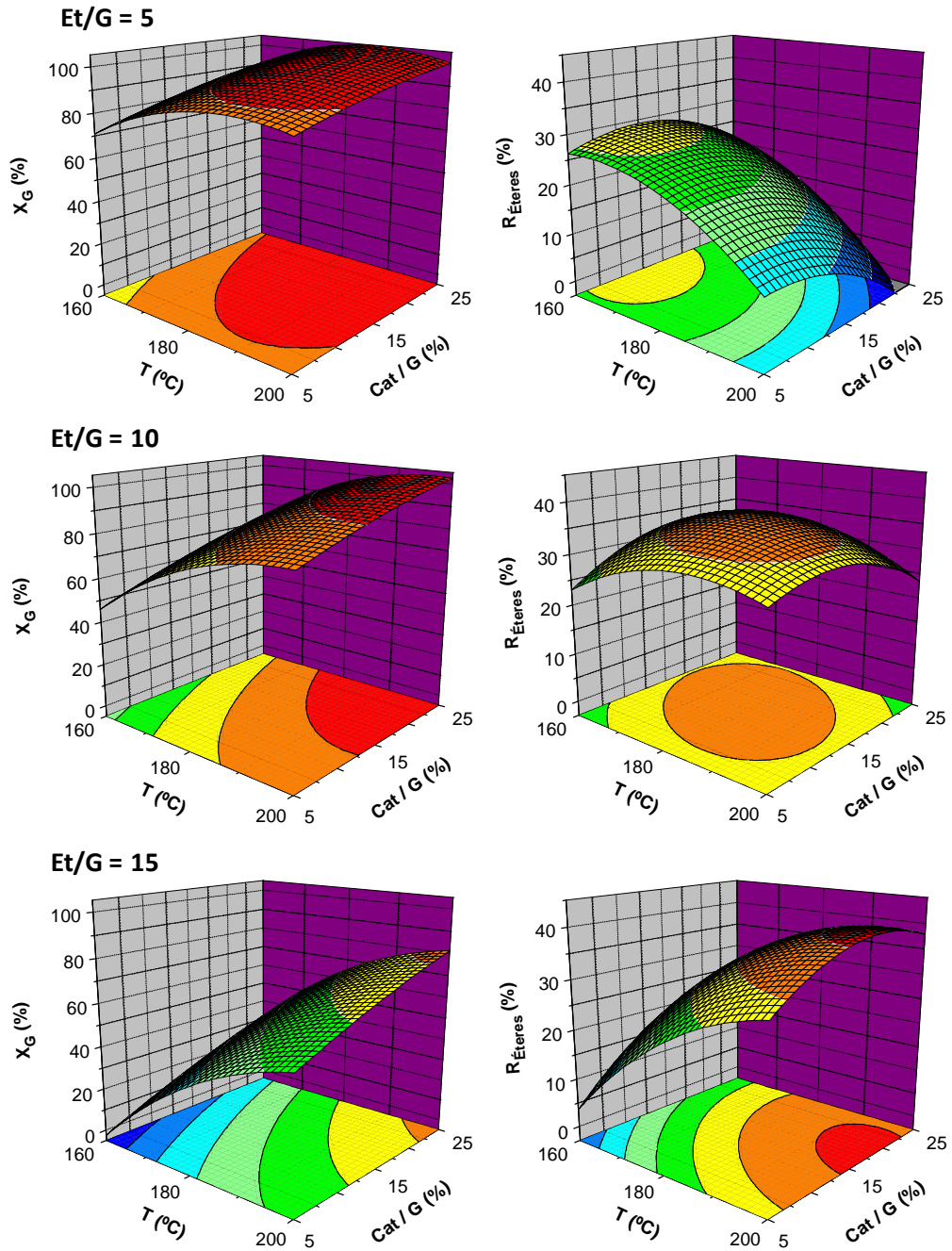
En la Figura 116 se muestran las superficies respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres, fijando la relación molar Et/G en los distintos niveles estudiados. De esta forma, se estudió la interacción de las otras dos variables, temperatura y relación másica Cat/G.

Desde el punto de vista de la conversión de glicerina, los mejores resultados se obtienen a bajas relaciones molares Et/G (Figura 116A), ya que las reacciones secundarias no deseadas se favorecen en estas condiciones contribuyendo a un consumo rápido de la glicerina presente en el medio de reacción. Respecto al rendimiento a éteres, a bajas relaciones molares Et/G (Figura 116A) se observa una disminución de dicha respuesta con la temperatura, ya que las reacciones secundarias se ven favorecidas. Por el contrario, a elevadas concentraciones de etanol en el medio de reacción (Figura 116C), el rendimiento a éteres aumenta con la temperatura como consecuencia de una mayor extensión de la reacción de eterificación. El mismo comportamiento, aunque de forma menos acusada, es el que se observa para la otra variable en estudio, la relación másica Cat/G. Debido a ello, es importante destacar que al trabajar con relaciones molares intermedias (Figura 116B), se observa la presencia de un máximo de rendimiento a valores medios de temperatura y de cantidad de catalizador, en el intervalo experimental estudiado.

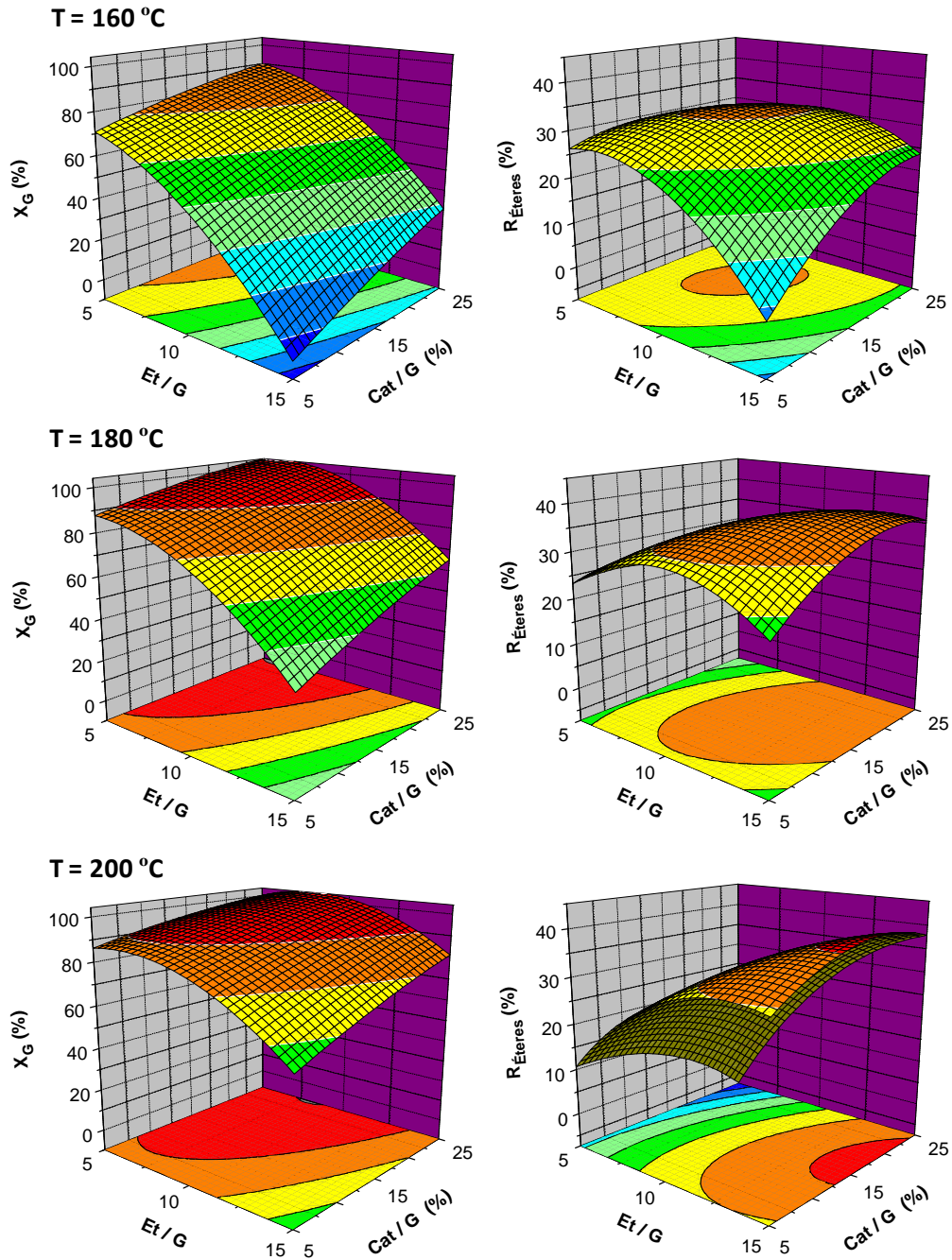
#### 5.1.2.3. *Etanol/glicerina – Catalizador/glicerina*

En la Figura 117 se muestran las superficies respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres, fijando la temperatura en los distintos niveles estudiados. De esta forma, se estudió la interacción de las otras dos variables, relación molar Et/G y relación másica Cat/G.

La conversión de glicerina claramente aumenta con la temperatura, ya que se aumenta la velocidad de reacción tanto de la eterificación de glicerina con etanol como de las reacciones secundarias no deseadas. Por otro lado, el rendimiento a éteres muestra un cambio en el comportamiento con la relación molar en los tres niveles diferentes de temperatura, por los mismos motivos que se explicaron previamente. En cuanto a la cantidad de catalizador empleado, se observa cómo a bajas temperaturas (Figura 117A) presenta una influencia más significativa que a elevadas temperaturas (Figura 117C), ya que en condiciones tan extremas el factor relevante es la cantidad de etanol presente en el medio. Además, es posible que el catalizador sufra una desactivación en tales condiciones de temperatura.



**Figura 116.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.



**Figura 117.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

5.1.3. Selección de las condiciones óptimas

Una vez analizadas todas las superficies respuesta, se procede a la elección de las condiciones óptimas de la reacción que se corresponderá con aquellos puntos del intervalo experimental que proporcionen un máximo de rendimiento y un máximo de selectividad hacia los productos de interés (mono-, di- y tri-etilglicerol). Como se ha comprobado, existe una gran interacción entre las variables estudiadas, por lo que analizar cada uno de los factores por separado resulta complicado:

- El aumento de porcentaje de catalizador en el medio de reacción proporciona un aumento de la conversión de glicerina y rendimiento a éteres formados, siendo más sensible a este factor el primer parámetro. En función de las demás condiciones (bajas relaciones molares Et/G y altas temperaturas), también se favorecerá la transformación de la glicerina hacia productos no deseados.
- El aumento de la concentración de etanol, es decir, una relación molar Et/G elevada en el sistema de reacción de partida, fomenta el aumento de rendimiento a éteres ya que, en estas condiciones, la reacción de eterificación de glicerina con etanol se ve favorecida.
- El aumento de la temperatura siempre afecta positivamente a la conversión de glicerina. La misma tendencia es la que se observa para el rendimiento a éteres siempre y cuando se trabaje a una alta relación molar Et/G.

Por tanto, el diseño de experimentos nos indica que las condiciones óptimas en la eterificación de glicerina farmacéutica con etanol son diferentes en función del objetivo perseguido. Para maximizar el rendimiento a éteres, se debe trabajar a una temperatura elevada mientras que la maximización de la selectividad a los éteres (optimización simultánea de la conversión y del rendimiento) se consigue con temperaturas inferiores que minimizan las reacciones secundarias de transformación de la glicerina (Tabla 87). Para alcanzar ambos objetivos se requiere una alta relación molar Et/G (15/1) y una elevada concentración de catalizador (mayor para maximizar el rendimiento a éteres).

**Tabla 87.** Condiciones óptimas seleccionadas en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

OBJETIVO	T (°C)	Et/G	Cat/G (%)	Resultados	$X_G$ (%)	$S_{Éteres}$ (%)	$R_{Éteres}$ (%)
Maximizar $R_{Éteres}$	200	15/1	19	Calculados	74	55	40
				Experimentales	71	59	42
Maximizar $S_{Éteres}$	160	15/1	14	Calculados	14	100	18
				Experimentales	19	100	19



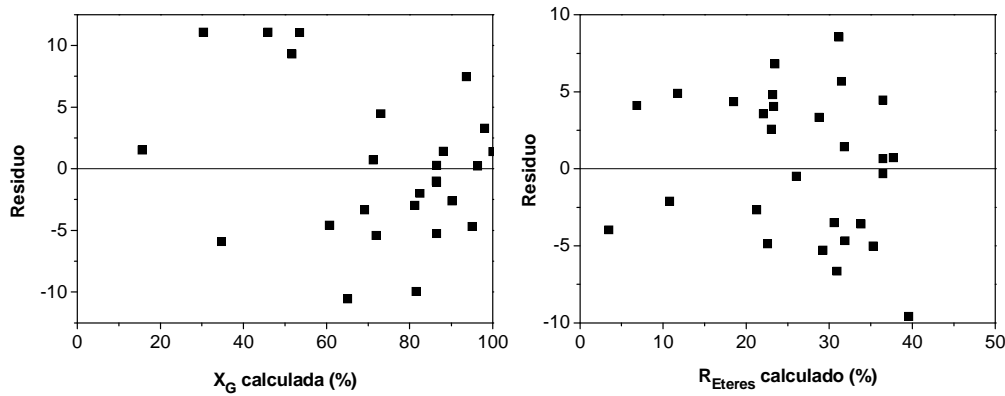
#### 5.1.4. Estimación del error experimental

Finalmente, gracias a la repetición del punto central (con tres valores experimentales), se puede estimar el error asociado a las medidas de todos los experimentos del presente estudio, mediante el cálculo de la desviación estándar. La Tabla 88 muestra los promedios de cada una de las respuestas analizadas con su correspondiente desviación estándar. Todas las desviaciones estándar son poco significativas.

**Tabla 88.** Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones del punto central del diseño de experimentos.

$X_G$ (%)	$S_{\text{Éteres}}$ (%)	$R_{\text{Éteres}}$ (%)
$89 \pm 2,9$	$39 \pm 2,5$	$35 \pm 2,5$

A continuación, se representa gráficamente la distribución de los residuos, definidos como la diferencia entre los valores calculados y observados de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres para todo el rango de datos (Figura 118).



**Figura 118.** Ajuste de los valores experimentales y calculados para la conversión de glicerina y rendimiento a éteres.

Todos los residuos son inferiores a 12 para la conversión de glicerina e inferiores a 10 para el rendimiento a éteres, siendo ambos valores superiores a los obtenidos en los diseños de experimentos anteriores. Esto indica que la complejidad, tanto del sistema de reacción como del análisis de los productos, hace que el error sea mayor. No obstante, sigue siendo un nivel de error aceptable que no afecta a las tendencias observadas ni a las conclusiones extraídas. Además, en ambas representaciones se observa una distribución aleatoria de los residuos calculados. Dicha falta de tendencia es indicativa de que no existe ningún error sistemático en la ejecución de las reacciones.

## 5.2. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

Primeramente, se llevó a cabo un **blanco de reacción**, es decir, se ensayó la reacción en ausencia de catalizador en las condiciones que maximizan el rendimiento a éteres (200 °C, relación molar Et/G, 15/1 y 4 horas de reacción). Se obtuvo una conversión nula de glicerina (reacción EE-34). Este hecho indica que la reacción de eterificación de glicerina con etanol en ausencia de catalizador progresa muy lentamente, lo que evidencia la necesidad del empleo de un catalizador ácido que aumente la velocidad de reacción y la selectividad hacia los compuestos de interés.

Por ello, a continuación se va a analizar el efecto que tiene el tipo de catalizador sobre la conversión de glicerina y la distribución de productos obtenidos en la reacción de eterificación de glicerina con etanol. Las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo el estudio comparativo de catalizadores corresponden a las condiciones óptimas obtenidas del diseño de experimentos: por un lado las condiciones que maximizan el rendimiento a los éteres (200 °C, relación molar Et/G, 15/1 y relación másica Ar-SBA-15 (10)/glicerina, 19 %) y por otro las condiciones que maximizan la selectividad a dichos productos (160 °C, relación molar Et/G, 15/1 y relación másica Ar-SBA-15 (10)/glicerina, 14 %). En ambos casos se fijó un tiempo de reacción de 4 horas. Además, la comparación se llevó a cabo a igual número de centros ácidos, fijando la masa de catalizador en cada caso en función de la capacidad ácida de cada material, así como a igual masa de catalizador. En la Tabla A31 del *Anexo V* se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones llevadas a cabo en el estudio comparativo de catalizadores.

El estudio contempla catalizadores de distinta naturaleza ácida y estructural. Al ser las temperaturas de reacción elevadas, sólo se han podido ensayar aquellos catalizadores con elevada estabilidad térmica. De esta forma, los distintos catalizadores evaluados en la reacción de eterificación de glicerina con etanol se pueden agrupar en:

- Materiales síliceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y sintetizados en el presente trabajo de investigación:
  - SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos: **Ar-SBA-15 (10)**.
- Catalizadores ácidos comerciales basados en resinas de intercambio iónico:
  - Resina de intercambio iónico con grupos arilsulfónicos: **Ambertyst-70**.
  - Resina iónica con grupos perfluorosulfónicos soportada sobre sílice: **SAC-13**.
- Catalizadores ácidos microporosos:
  - Zeolita  $\beta$  en forma ácida: **Zeolita  $\beta$** .

En este caso, además de los catalizadores ácidos comerciales ensayados en reacciones previas, se ha considerado oportuno añadir a la comparación la zeolita  $\beta$ , al ser el catalizador considerado como óptimo para esta reacción por Pariente y col., 2009. Se trata del único material microporoso ensayado, con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25.

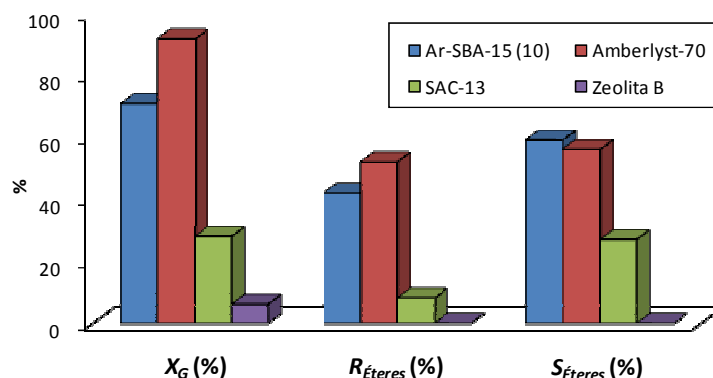
Las propiedades texturales y capacidades ácidas de dichos materiales se muestran en la Tabla 89.

**Tabla 89.** Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos, las resinas ácidas comerciales y el material microporoso.

Catalizador	Diámetro de poro (Å)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad ácida (mmol H <sup>+</sup> /g)	Densidad centros ácidos (μmol H <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> )
Ar-SBA-15 (10)	81	721	1,06	1,47
Amberlyst-70	220	36	2,55	70,8
SAC-13	> 100	> 200	0,12	~ 0,6
Zeolita β	(7,6 × 6,4); (5,5 × 6,5)	680	1,25	1,84

### 5.2.1. Estudio comparativo en las condiciones de máximo rendimiento a éteres

En la Figura 119 se muestra la conversión de glicerina así como el rendimiento y la selectividad hacia los éteres de glicerina, compuestos deseados en la eterificación de glicerina con etanol, para cada uno de los catalizadores ácidos ensayados en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. En primer lugar, el estudio comparativo de catalizadores se llevó a cabo fijando la masa de catalizador.



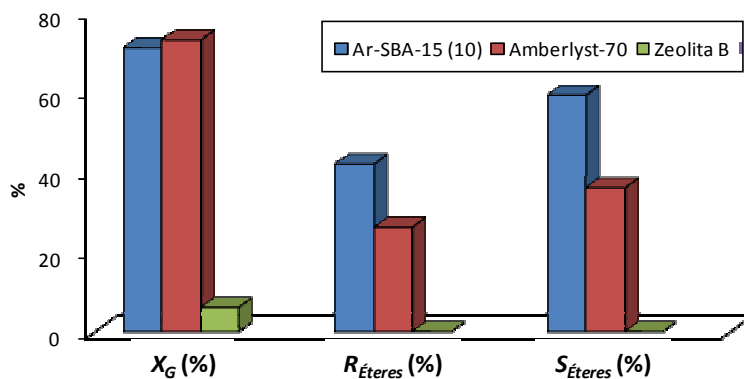
**Figura 119.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 19 % (m/m); Et/G = 15/1; T = 200 °C; 1000 rpm, t<sub>r</sub> = 4 h.

La conversión de glicerina más alta se consiguió con la resina ácida Amberlyst-70 (92 %) a pesar de sus peores propiedades estructurales y su baja área superficial. Por ello, en este caso parece que la concentración de centros ácidos es un aspecto más importante que las propiedades texturales del catalizador. La resina Amberlyst-70 también muestra el mayor rendimiento a éteres (52 %), pero viene acompañado de una alta producción de compuestos no deseados (44 % de selectividad hacia otros). Este resultado confirma que la

alta concentración de centros ácidos favorece la transformación de glicerina en sub-productos no deseados. Es importante indicar que el catalizador mesoestructurado Ar-SBA-15 (10) también proporciona unos resultados adecuados de conversión de glicerina y rendimiento a éteres, aunque inferiores a los obtenidos con la resina.

Por otro lado, se observa como los catalizadores SAC-13 y zeolita  $\beta$  proporcionan una baja conversión de glicerina y rendimiento a éteres. Las principales causas de la baja actividad catalítica del catalizador SAC-13 son la baja capacidad ácida junto con el mayor carácter hidrofílico debido a la alta fortaleza ácida de los centros ácidos perfluorosulfónicos. En el caso de la zeolita  $\beta$ , la baja actividad es atribuida a las limitaciones difusionales que sufren las moléculas de este tamaño a través del entramado de microporos.

De igual modo, se llevó a cabo el estudio comparativo de catalizadores fijando el número de centros ácidos. Así, la Figura 120 muestra la conversión de glicerina y el rendimiento y la selectividad hacia los éteres de glicerina, para cada uno de los catalizadores ácidos ensayados en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. En este caso, en el que el número de centros ácidos es idéntico en todos los ensayos, se observa cómo el catalizador Ar-SBA-15 (10) alcanza valores de conversión de glicerina similares a los de la Amberlyst-70, y lo que es más importante, se obtiene un mayor rendimiento a éteres. Por tanto, se puede afirmar que la estructura ordenada y la mayor superficie específica propia del catalizador mesoestructurado provocan una mejora en la actividad catalítica que se traduce en unos mejores resultados hacia los productos de interés. Por otro lado, la zeolita  $\beta$  sigue dando resultados muy inferiores a los catalizadores comentados y además favoreciendo las reacciones secundarias de transformación de la glicerina ( $S_{\text{Éteres}} = 0\%$ ), por lo que no se perfila como un catalizador adecuado para este tipo de reacción. Es importante destacar que el catalizador Ar-SBA-15 (10) proporciona una menor formación de subproductos con una selectividad a éteres alrededor del 60 %.

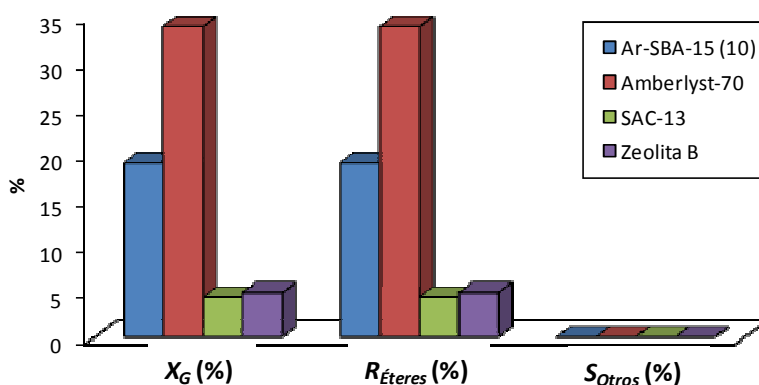


**Figura 120.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,20 mmol  $H^+$ /g de glicerina; Et/G = 15/1;  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ; 1000 rpm;  $t_r = 4\text{ h}$ .

### 5.2.2. Estudio comparativo en las condiciones de máxima selectividad a éteres

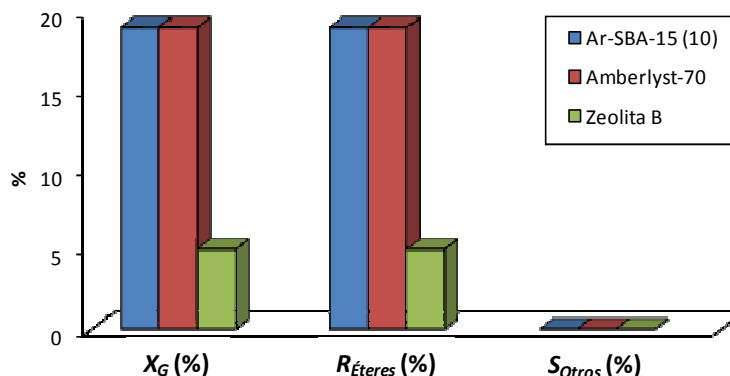
En la Figura 121 se muestra la conversión de glicerina así como el rendimiento y la selectividad hacia los éteres de glicerina, compuestos deseados en la eterificación de glicerina con etanol, para cada uno de los catalizadores ácidos ensayados en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. En primer lugar, el estudio comparativo de catalizadores se llevó a cabo fijando la masa de catalizador.

Al igual que en el estudio anterior, la mayor conversión se alcanzó con la resina ácida Amberlyst-70 (34 %) seguida por la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10) (19 %). Tanto el SAC-13 como la zeolita muestran de nuevo una baja actividad catalítica. Es importante destacar que bajo estas condiciones de reacción no se favorece la extensión de reacciones secundarias, por lo que no se observa formación de los compuestos no deseados con ninguno de los catalizadores ensayados (y por tanto la selectividad a éteres es 100 % en todos los casos).



**Figura 121.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 14 % (m/m); Et/G = 15/1; T = 160 °C; 1000 rpm,  $t_r$  = 4 h.

De igual modo, se llevó a cabo el estudio comparativo de catalizadores fijando el número de centros ácidos. Así, la Figura 122 muestra la conversión de glicerina y el rendimiento y la selectividad hacia los éteres de glicerina, para cada uno de los catalizadores ácidos ensayados en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. En este caso se observa como en condiciones moderadas, tanto la resina Amberlyst-70 como el catalizador sintetizado Ar-SBA-15 (10), muestran resultados semejantes. Las mejores propiedades texturales de la sílice mesoestructurada Ar-SBA-15 (10) que facilita la accesibilidad de los centros ácidos son compensadas por la mayor densidad de centros ácidos que presenta la resina comercial Amberlyst-70.



**Figura 122.** Comparación de catalizadores sólidos ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,15 mmol  $H^+$ /g de glicerina; Et/G = 15/1;  $T = 160$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

### 5.3. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Debido a la normativa ambiental actual más estricta, la industria está interesada en procesos que impliquen el mínimo impacto ambiental. Los procesos catalíticos heterogéneos presentan la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador empleado de una forma relativamente sencilla. Con estos sistemas se consiguen disminuir los costes de separación y purificación de los productos frente a los procesos homogéneos y minimizar la generación de residuos.

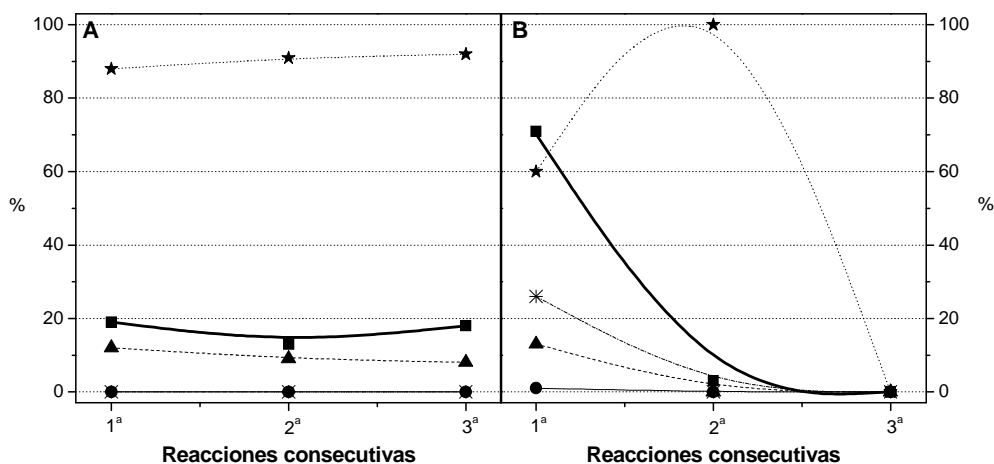
Por otro lado, el uso continuado del catalizador puede hacer que éste pierda parte de su actividad debido al envenenamiento por adsorción de diversos compuestos químicos en los centros activos, al ensuciamiento por bloqueo de los poros, al envejecimiento por las condiciones de reacción (lo que provoca una pérdida de las propiedades mecánicas y texturales del catalizador) y/o a la pérdida de grupos activos por lixiviación.

Por todo ello, se ha querido evaluar el grado de desactivación que sufre el catalizador Ar-SBA-15 (10) empleado en el presente estudio, así como su capacidad de reutilización en la reacción de eterificación estudiada. Tras reacción, se recuperó el catalizador por filtración, se lavó con etanol y hexano y se dejó secar al aire antes de ser usado en una nueva reacción. El empleo de dos disolventes de diferente polaridad se lleva a cabo para arrastrar todo tipo de compuestos que puedan quedar adsorbidos a la superficie.

Las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo el estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) corresponden a las condiciones óptimas obtenidas del diseño de experimentos. Por un lado las condiciones que maximizan el rendimiento a los éteres (200 °C, relación molar Et/G de 15/1 y relación másica Cat/G de 19 %) y, por otro, las condiciones que maximizan la selectividad a dichos productos (160 °C, relación molar Et/G de 15/1 y relación másica Cat/G de 14 %). En todos los casos el tiempo de reacción fue de 4 horas. En

la Tabla A32 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones de reutilización del catalizador.

La Figura 123A muestra los resultados obtenidos en el estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en las condiciones de máxima selectividad a éteres. Se puede observar que la tendencia de la reacción a no fomentar reacciones secundarias se mantiene en las sucesivas reacciones, obteniendo resultados semejantes en todos los casos. Después de tres reacciones consecutivas, el catalizador no se ve afectado y mantiene la actividad inicial.



**Figura 123.** Estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas de esterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. A: condiciones de maximización de la selectividad a éteres ( $T = 160$  °C; Et/G = 15; Cat/G = 14 % m/m); B: condiciones de maximización del rendimiento de éteres ( $T = 200$  °C; Et/G = 15; Cat/G = 19 % m/m). —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MEG}$ ; —▲—  $S_{DEG}$ ; —●—  $S_{TEG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$

Por otro lado, la Figura 123B muestra los resultados obtenidos en el estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. Se observa cómo a partir de la segunda reacción, los resultados difieren bastante de los obtenidos con el catalizador fresco, ya que se obtiene una muy baja conversión de glicerina así como un bajo rendimiento a éteres. Las condiciones severas a las que se somete el material catalítico hacen que se pierdan las propiedades iniciales, lo que conlleva una pérdida de actividad del catalizador. Este hecho indica que la temperatura es un factor clave en la reutilización del catalizador. Una posible explicación a la desactivación observada es la reacción entre el etanol y los centros ácidos del catalizador (etanólisis) dando lugar a una sustitución del protón responsable de la actividad ácida por el grupo etilo del alcohol. De esta manera, se obtendría agua en el medio de reacción y sulfonato de etilo anclado a la estructura.

A la vista de estos resultados, se estudió la posible regeneración del catalizador reutilizado en sucesivas reacciones. Este proceso tiene como objetivo restablecer los centros activos que han podido quedar desactivados por el uso. Para ello, se aplicó un proceso de regeneración descrito por Li y col. (2009), que se basa en el intercambio iónico que regenera la forma ácida de los centros activos. Los resultados de la regeneración quedan reflejados en la Tabla 90.

**Tabla 90.** Estudio de reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción consecutiva	Caso A			Caso B		
	$X_G$ (%)	$R_{\text{Éteres}}$ (%)	$S_{\text{Otros}}$ (%)	$X_G$ (%)	$R_{\text{Éteres}}$ (%)	$S_{\text{Otros}}$ (%)
<b>1</b>	19	19	0	71	42	41
<b>2</b>	13	13	0	3	3	0
<b>3</b>	18	18	0	-	-	-
<b>Regenerado</b>	23	23	0	93	55	41

Caso A: condiciones de maximización de la selectividad a éteres ( $T = 160$  °C;  $Et/G = 15$ ;  $Cat/G = 14$  % m/m).

Caso B: condiciones de maximización del rendimiento de éteres ( $T = 200$  °C;  $Et/G = 15$ ;  $Cat/G = 19$  % m/m).

En el caso de la regeneración del catalizador empleado en las reacciones de máxima selectividad hacia éteres (caso A), la conversión de glicerina y rendimiento a éteres son semejantes a los obtenidos con el catalizador fresco, ya que la diferencia observada se encuentra dentro del propio error experimental.

Por otro lado, la regeneración del catalizador empleado en las reacciones de máximo rendimiento a éteres (caso B), muestra resultados superiores a los obtenidos con el catalizador fresco. Este hecho podría atribuirse a la modificación de la fortaleza ácida de los centros ácidos del catalizador, cuando éste se pone en contacto con un medio ácido, manifestándose en condiciones extremas de temperatura como son las condiciones de maximización del rendimiento a éteres. Por otro lado, puede que el proceso de regeneración mejore la accesibilidad a los centros ácidos del catalizador mediante la eliminación de surfactante ocluido en los poros al sintetizar el catalizador y que no haya sido retirado en la etapa de extracción.

A la vista de los resultados positivos del proceso de regeneración, se puede concluir que la desactivación del catalizador observada durante su reutilización en sucesivas reacciones es debida a la pérdida de la capacidad ácida del material. Por tanto, el proceso de regeneración seguido constituye una forma óptima de recobrar las propiedades catalíticas del material.



#### 5.4. INFLUENCIA DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

A lo largo del presente estudio se ha empleado glicerina farmacéutica como materia prima, ya que presenta una elevada pureza. De esta manera, se evitan posibles fenómenos de desactivación del catalizador por impurezas presentes en esta materia prima. Por eso, en este apartado, se va a estudiar el efecto que producen otro tipo de gliceras que no han sido sometidas a procesos de purificación tan exhaustivos (Tabla 91).

**Tabla 91.** Características de los distintos tipos de glicerina empleados<sup>a</sup>.

TIPO DE GLICERINA	PUREZA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)		MONG <sup>c</sup> (%)
			NaCl	Otros <sup>b</sup>	
Farmacéutica	99,9	0,1	< 0,001	n.d <sup>d</sup>	n.d <sup>d</sup>
Técnica	91,6	6,2	< 0,001	0,2	2
Cruda	85,8	8,0	5,2	0,94	0,06

<sup>a</sup>Análisis proporcionado por ACCIONA Biocombustibles (método seguido: Standard BS5711).

<sup>b</sup>Otros compuestos inorgánicos excluyendo NaCl.

<sup>c</sup>MONG, materia orgánica excluyendo la glicerina (ésteres metílicos, glicéridos, FFA, productos de oxidación de polimerización de glicerina, etc.).

<sup>d</sup>n.d, no detectado.

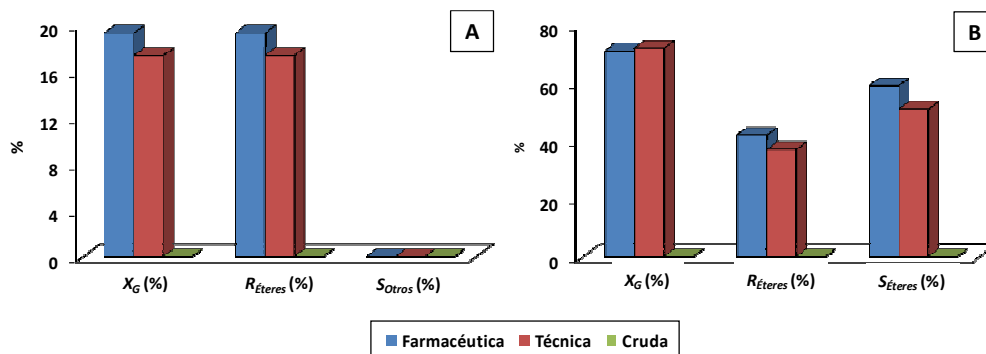
Las condiciones de reacción en las que se llevó a cabo el estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) corresponden a las condiciones óptimas obtenidas del diseño de experimentos: condiciones que maximizan el rendimiento a los éteres (200 °C, relación molar Et/G de 15/1 y relación másica Cat/G de 19 %) y condiciones que maximizan la selectividad a dichos productos (160 °C, relación molar Et/G de 15/1 y relación másica Cat/G de 14 %). En todos los casos, el tiempo de reacción fue de 4 horas. En la Tabla A33 del Anexo V se muestran los resultados obtenidos en las distintas reacciones llevadas a cabo.

La Figura 124A muestra el efecto de emplear gliceras de diferente puridades en las condiciones de operación de máxima selectividad a los productos oxigenados de interés (mono-, di- y tri-etilglicerol). En estas condiciones se anula la producción de reacciones secundarias que dan lugar a productos indeseados, denominados como *otros*. En general, se observa una ligera disminución en cuanto a conversión de glicerina y rendimiento a éteres cuando se usa glicerina técnica en lugar de glicerina farmacéutica. Este efecto puede atribuirse a la presencia de agua en el medio de reacción que afecta a la distribución de productos ya que modifica la composición de equilibrio. Además, tal y como se observó en reacciones anteriores, la presencia de agua también afecta negativamente al catalizador, ya que se produce la solvatación de algunos centros ácidos, dificultando el acceso a ellos (van Grieken y col., 2006; Morales y col., 2008). En el caso de usar glicerina cruda la respuesta es nula, no se produce reacción de esterificación de glicerina y etanol. Este hecho debe atribuirse a la presencia de sales en el medio de reacción que produce el intercambio de los

protones del grupo arilsulfónico por el sodio de la sal, provocando la pérdida de los centros activos, como ya se ha observado en otros sistemas de reacción descritos en la presente memoria de investigación.

En la Figura 124B se representa el efecto de la pureza de la glicerina en las condiciones de máximo rendimiento a los productos deseados. Se observa una tendencia similar a la comentada anteriormente: un ligero descenso de las respuestas, conversión glicerina, rendimiento a éteres y selectividad a éteres al disminuir la pureza de la glicerina. El uso de glicerina técnica implica un mínimo descenso de la actividad del catalizador debido a la presencia de agua en el medio de reacción. Nuevamente, el uso de glicerina cruda implica una actividad nula, debido a la elevada presencia de sales en el medio.

Es importante destacar la nula transformación de glicerina cruda hacia otros productos no deseados en ambas condiciones ensayadas, lo que confirma la necesidad de la presencia de un catalizador ácido para que se produzcan dichas reacciones secundarias, de igual modo que ocurre con la producción de los éteres deseados.



**Figura 124.** Estudio de la impureza de la glicerina en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. A: condiciones de maximización de la selectividad a éteres ( $T = 160$  °C;  $Et/G = 15$ ;  $Cat/G = 14$  % m/m). B: condiciones de maximización del rendimiento de éteres ( $T = 200$  °C;  $Et/G = 15$ ;  $Cat/G = 19$  % m/m).

## **CAPÍTULO 2**

***ENSAYOS DE FORMULACIÓN DE LOS DERIVADOS***

***DE LA GLICERINA EN MEZCLAS CON GASÓLEO Y***

***BIODIÉSEL***



El principal objetivo del segundo capítulo de esta investigación se centra en estudiar cómo se modifican las propiedades del gasóleo y biodiésel con la incorporación de distintos porcentajes de los compuestos oxigenados derivados de la glicerina. Estos compuestos deben presentar, para su uso como componentes de combustibles, las siguientes propiedades:

- Máxima solubilidad en gasóleo/biodiésel.
- Mínima solubilidad en agua y mínima extractabilidad.
- Máxima estabilidad química.
- Mínima toxicidad.
- Volatilidad semejante a la del gasóleo (destilación entre 180 – 360 °C).
- Punto de inflamación semejante al del gasóleo (> 55 °C) o al del biodiésel (> 120 °C).
- No modificar de forma negativa las propiedades del combustible.
- Impacto positivo, si es posible, sobre las propiedades del gasóleo/biodiésel.

Si los resultados son satisfactorios, sería posible una producción de biodiésel a partir de aceites vegetales con un rendimiento del 100 % de la materia prima.

Los distintos compuestos utilizados en los ensayos de formulación fueron los obtenidos en cada una de las reacciones descritas a lo largo del capítulo anterior. Concretamente, se ensayaron la mezcla de *terc*-butil gliceroles obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno, la mezcla de acetil gliceroles obtenida de la esterificación de glicerina con ácido acético, el compuesto solketal puro obtenido a partir de la acetalización de glicerina con acetona, así como el derivado triacetilado, comúnmente denominado triacetín. Las mezclas de productos nombradas en primer lugar fueron sintetizadas en el laboratorio, mientras que los dos últimos compuestos fueron adquiridos comercialmente. Al tratarse de compuestos oxigenados, cuando son añadidos al combustible podrían provocar una mejora sustancial de las propiedades de éste, así como de las emisiones (Frusteri y col., 2007). Por ello, estos compuestos fueron posteriormente ensayados en la formulación de gasóleo y biodiésel analizando su influencia en las propiedades de los combustibles. En los siguientes apartados de este capítulo se presenta una discusión en detalle de los resultados obtenidos.

## 1. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS PUROS

La Tabla 38 del *Procedimiento Experimental* muestra los distintos compuestos oxigenados derivados de la glicerina que fueron utilizados en los ensayos de formulación del gasóleo y biodiésel para estudiar sus propiedades como combustibles. Primeramente, se van a mostrar las propiedades más importantes de los compuestos puros, que nos servirán para explicar las variaciones que se dan en las propiedades del biodiésel o gasóleo cuando son añadidos en determinadas proporciones (Tabla 92).

**Tabla 92.** Propiedades de los compuestos oxigenados puros derivados de la glicerina.

Muestras	Oxígeno (% en peso)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)	Punto de ebullición	Punto de inflamación	Acidez (mg KOH/g)
		EN ISO 3675	EN ISO 3104	(°C)	(°C)	EN ISO 606
Solketal	36,32	1063	3,95	188	90	0,36
Triacetín	44,00	1158	7,20	258	138	0,02
Mezcla de <i>terc</i> -butil gliceroles (TBGs)				216	114	
DTBGs	21,34	876	3,59	-	-	0,02
TTBG				-	-	
Mezcla de ésteres de glicerina (AGs)				-	-	
MAGs				-	-	
DAGs	43,96	1151	10,45	-	-	17,37
TAG				258	138	

Los contenidos en oxígeno mostrados para las mezclas de éteres y ésteres son valores medios ponderados calculados teniendo en cuenta el porcentaje que representa cada uno

de los compuestos que constituyen la mezcla. Cabe recordar la composición másica de cada una de las mezclas ensayadas y sintetizadas en el laboratorio:

- Mezcla de éteres (TBGs): 5 % de mono-*terc*-butilgliceroles (MTBGs), 55 % de di-*terc*-butilgliceroles (DTBGs), 38 % de tri-*terc*-butilglicerol (TTBG) y 2 % de diisobutenos (DIB).
- Mezcla de ésteres (AGs): 6 % de mono-acetil gliceroles (MAGs), 45 % de di-acetil gliceroles (DAGs) y 47 % de tri-acetil glicerol (TAG) y 2 % de ácido acético.

Los compuestos que mayor contenido en oxígeno presentan son los derivados acetilados, tanto la mezcla de AGs como el triacetín, siendo la mezcla de TBGs los que contienen una menor cantidad de oxígeno en su molécula.

Los valores de **densidad** y **viscosidad** de los compuestos ensayados son también bastante diferentes. Nuevamente, los compuestos de mayor densidad y viscosidad son los derivados acetilados al presentar la función éster en su molécula.

En la Tabla 92 se muestran los valores de **punto de ebullición** y **punto de inflamación** de los compuestos puros descritos en bibliografía. En el caso de las mezclas de *terc*-butil gliceroles y ésteres de glicerina, sólo se dispone de los datos de los derivados mono-sustituido (MTBG) y tri-sustituido (triacetín o TTBG), respectivamente. No obstante, se puede deducir que los éteres presentan un punto de ebullición inferior al de los ésteres siendo, en ambos casos, la mayor temperatura de ebullición la correspondiente a la glicerina pura (290 °C) y disminuyendo de forma progresiva a mayor grado de sustitución. Así, el orden en cuanto al punto de ebullición se refiere sería: glicerina > derivado mono-sustituido > derivado di-sustituido > derivado tri-sustituido. Teniendo esto en cuenta, la mezcla de ésteres presentará un punto de ebullición comprendido en el intervalo 290 – 258 °C mientras que la mezcla de éteres probablemente tengan un punto de ebullición por debajo de 216 °C. En cuanto al punto de inflamación, la tendencia sería similar a la comentada para el punto de ebullición, todos ellos con un punto de inflamación superior al del gasóleo de automoción (> 55 °C).

Al ser el **índice de acidez** un parámetro importante en la caracterización del biodiésel, se creyó conveniente medir el contenido ácido de los distintos compuestos a ensayar mediante la norma EN ISO 606 (*Determinación del índice de acidez y de la acidez*). El límite máximo del índice de acidez para el biodiésel fijado en las especificaciones europeas, EN 14214, es de 0,5 mg KOH/g. Este parámetro es una medida de los ácidos minerales y de los ácidos grasos libres presentes en la mezcla de combustible y depende de una gran variedad de factores como la materia prima, los catalizadores empleados o el grado de envejecimiento durante su almacenamiento. Una elevada acidez del combustible se relaciona con la corrosión y la formación de depósitos en el motor. Todas las muestras, excepto la mezcla de ésteres, presentan un valor inferior por lo que su adición al combustible no afectará negativamente a dicho parámetro. La alta acidez observada en la mezcla de ésteres es consecuencia de los restos de ácido acético sin reaccionar que

permanecen en el medio procedentes de la síntesis (aproximadamente un 2 % en peso), a pesar de las condiciones severas aplicadas durante la etapa de purificación (160 °C y alto vacío). Si estos compuestos fueran a ser usados en la formulación del biodiésel, se debería llevar a cabo un mejor proceso de purificación, siempre que el proceso global resulte económicamente rentable (Henkel International, 1981).

## 2. INFLUENCIA DEL TIPO DE COMPUESTO OXIGENADO AÑADIDO EN LOS PARAMETROS DE CALIDAD DEL BIODIÉSEL

El principal objetivo de este apartado se centra en estudiar la influencia que ejercen los compuestos oxigenados derivados de la glicerina sobre los parámetros de calidad del biodiésel, cuando dichos compuestos son usados en la formulación del combustible. Para ello se estudió si cada uno de los compuestos o mezclas de compuestos, caracterizados en el apartado anterior, son aptos para ser añadidos al biodiésel sin disminuir su calidad y cumpliendo los requerimientos especificados en la norma EN 14214. Asimismo, se valoró las posibles mejoras producidas sobre alguna de las propiedades.

Con dicha finalidad, se prepararon las diferentes mezclas mostradas en la Tabla 39 del *Procedimiento Experimental*. Es importante destacar que todos los compuestos añadidos son perfectamente solubles cuando se añaden 10 g de compuesto en 100 g de biodiésel. Sin embargo, cuando la cantidad incorporada es mayor (por ejemplo, la correspondiente de hacer reaccionar 10 g de glicerina, cantidad generada por cada 100 g de biodiésel producido, con su correspondiente reactivo teniendo en cuenta la estequiometría de cada una de las reacciones), la mezcla de ésteres AGs resulta ser parcialmente inmiscible en el biodiésel de referencia. Esta segunda concentración representa el valor máximo de derivados de glicerina que se puede añadir al biodiésel, considerando que la totalidad de la glicerina generada en el propio proceso de producción de biodiésel se transformara para tal fin. El biodiésel puro (B100) evaluado en este caso es de un biodiésel obtenido a partir de aceite de soja adquirido a la empresa Ecoproma (planta de biodiésel situada en la provincia de Cuenca, España).

Para llevar a cabo una comparativa y poder seleccionar los compuestos que mejores propiedades presenten en la formulación del biodiésel, se escogieron los parámetros considerados de mayor relevancia desde el punto de vista de la operatividad del combustible. Las propiedades evaluadas en este primer estudio fueron: densidad, viscosidad, punto de niebla, punto de vertido, punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), estabilidad a la oxidación, poder calorífico, índice de yodo y punto de inflamación. Tanto el biodiésel puro (B100) como las mezclas de biodiésel con los diferentes compuestos derivados de la glicerina fueron analizadas en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la URJC (Móstoles) siguiendo los procedimientos incluidos en la norma EN 14214.

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos para cada una de las propiedades analizadas, estudiando la evolución en función del contenido en compuestos

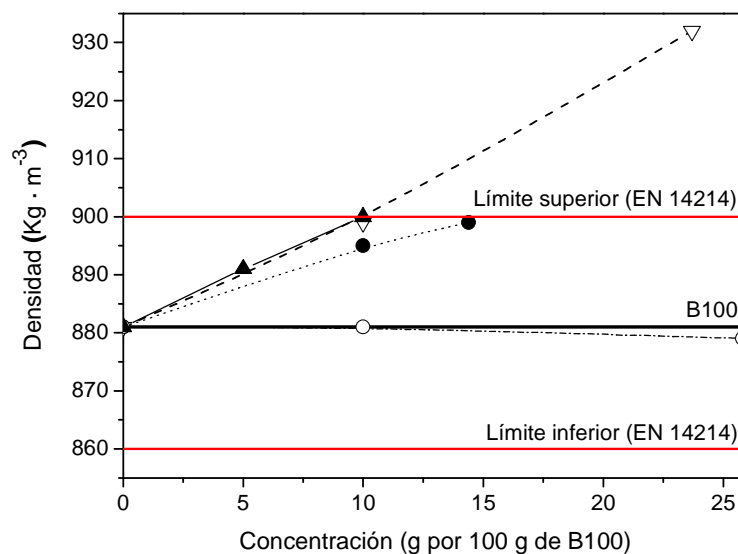


oxigenados derivados de la glicerina incorporados al biodiésel. La discusión se centrará en observar la tendencia de las propiedades evaluadas en función del porcentaje y naturaleza del aditivo. De igual manera, se detectarán las situaciones en las que se incumplen las especificaciones establecidas por la norma EN 14214.

## 2.1. DENSIDAD

La densidad de un combustible da idea de la concentración energética del combustible. Mayores densidades indican mayor energía térmica en un volumen dado y una mejor economía del combustible. La densidad de un biodiésel normalmente está relacionada con el perfil de ácidos grasos que dan lugar a FAME en el proceso de transesterificación. Por un lado, la densidad aumenta con una disminución de la longitud de cadena y con el número de dobles enlaces, presentando altos valores para combustibles ricos en compuestos insaturados como los ésteres metílicos procedentes de aceite de girasol (885 kg/m<sup>3</sup>). Por otro lado, la densidad puede disminuir por la presencia de contaminantes de baja densidad, como el metanol. El biodiésel tiene generalmente densidades más altas que el gasóleo mineral (820-845 kg/m<sup>3</sup> vs 860-900 kg/m<sup>3</sup> a 15 °C). Esto puede afectar al consumo de combustible, ya que el combustible introducido en la cámara de combustión se determina de forma volumétrica.

En la Figura 125 se muestra la evolución de la densidad del biodiésel al añadirle diferentes cantidades de los compuestos estudiados.



**Figura 125.** Evolución de la densidad con el contenido en compuestos derivados de la glicerina.   
 .....●..... Solketal; ---▽--- Triacetín; ---○--- Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs.

Todos los derivados oxigenados, excepto la mezcla de éteres, mostraron densidades superiores a la del biodiésel puro. Puesto que la densidad depende directamente de la cantidad de cada sustancia que constituye la mezcla (se trata de una propiedad aditiva y proporcional), casi todos los compuestos provocaron un incremento en el valor de la densidad, siendo este incremento superior a mayores cantidades de compuesto oxigenado añadidas. Este hecho se explica considerando las densidades de los compuestos solketal, triacetín y éteres, superiores a la del biodiésel puro (Tabla 92). Únicamente la mezcla de TBGs mostró densidades inferiores a la del biodiésel puro al presentar la mezcla de éteres una densidad de  $854 \text{ kg/m}^3$ .

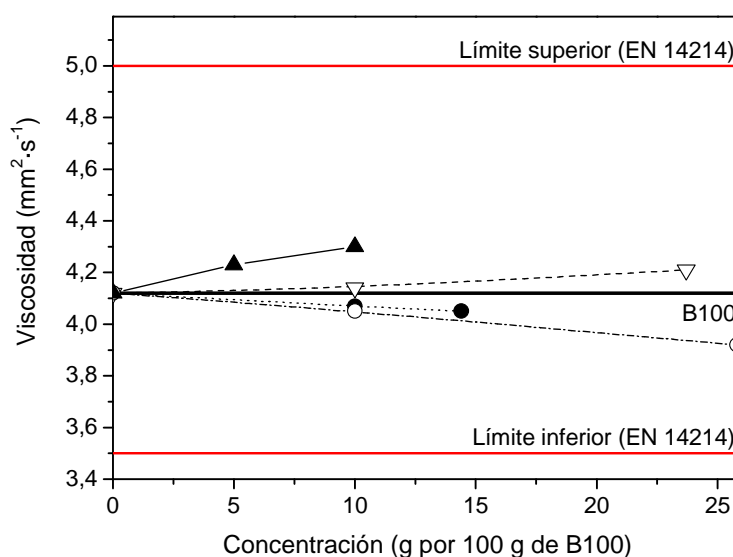
Considerando las especificaciones del biodiésel (EN 14214), la densidad debe encontrarse en el intervalo  $860 - 900 \text{ kg/m}^3$ . Las mezclas T<sub>2</sub> (23,7 g triacetín / 100 g biodiésel) y Es<sub>2</sub> (10 g mezcla de AGs / 100 g biodiésel) superan el límite superior de densidad para concentraciones superiores a 10 g por cada 100 g de biodiésel. Sin embargo, el solketal permitiría transformar toda la glicerina y mantener la densidad en el intervalo marcado por la norma. Finalmente, el mejor comportamiento es el obtenido con la mezcla de TBGs, que prácticamente no modifica la densidad del biodiésel incluso para concentraciones por encima de 25 g por cada 100 g de biodiésel.

## 2.2. VISCOSIDAD

Los combustibles deben poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, la viscosidad proporciona características de lubricidad al sistema de combustible. Por otro lado, también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores y por las características del sistema de inyección. El aumento en viscosidad da lugar a una atomización pobre y a una combustión incompleta, lo que conduce a coquización en los inyectores. Esto da como resultado la pérdida de fuerza del motor. Las viscosidades de los aceites vegetales puros son mucho más altas que las del biodiésel, lo que conduce a problemas serios en motores sin modificar. El biodiésel tiene aún así una viscosidad más alta que el gasóleo mineral ( $3,50 - 5,00 \text{ mm}^2/\text{s}$  vs  $2,00 - 4,50 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) siendo mayor la diferencia a bajas temperaturas. La viscosidad aumenta con la longitud de la cadena de ácidos grasos y del grupo alcohol. Por otro lado, la viscosidad disminuye con las insaturaciones de los compuestos. Además, también la purificación del producto final es un factor importante a considerar. Altas proporciones de mono-, di- o tri-glicéridos sin reaccionar durante la producción de biodiésel y altas cantidades de polímeros en los ésteres metílicos procedentes de aceites de fritura usados, aumentan los valores de viscosidad de forma significativa. Finalmente, la viscosidad también se puede considerar como un indicador del tiempo de almacenamiento de un combustible, ya que aumenta con la polimerización inducida por la degradación oxidativa.

En la Figura 126 se puede observar la evolución de la viscosidad del biodiésel al añadirle los compuestos oxigenados estudiados en diferentes cantidades. De igual forma

que en la densidad, la viscosidad de las mezclas de biodiésel puede predecirse de la viscosidad de los componentes individuales que constituyen dichas mezclas. La adición de solketal, así como de la mezcla de éteres, producen una disminución del valor de esta propiedad al ser la viscosidad de estos compuestos puros inferior a la del biodiésel ensayado ( $3,95 \text{ mm}^2/\text{s}$  para el solketal y  $3,59 \text{ mm}^2/\text{s}$  para los TBGs) (Tabla 92). Es conveniente resaltar la importancia de estos resultados, ya que la adición de estos compuestos oxigenados podría mejorar la fluidez del biodiésel, siendo ésta una de las mayores preocupaciones de este tipo de combustible. Esta propiedad es interesante tanto para su uso como combustible en un motor de explosión, como para facilitar el transporte del combustible y repostaje.



**Figura 126.** Evolución de la viscosidad con el contenido en compuestos derivados de la glicerina.   
 .....●..... Solketal; ---▽--- Triacetín; ---○--- Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs.

Por otro lado, los ésteres derivados de la glicerina (mezcla de AGs y triacetín), aumentan ligeramente la viscosidad del combustible final a medida que aumenta la cantidad adicionada, aunque manteniendo siempre el valor dentro del intervalo fijado en las especificaciones del biodiésel ( $3,5 - 5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ). Por tanto, se debe concluir que todos los compuestos estudiados en las distintas cantidades adicionadas, cumplen dicha especificación. Sin embargo, estos últimos resultados contradicen a los publicados por Delgado (2002), que afirmaba una mejora en la viscosidad del biodiésel al añadir cierta cantidad de triacetín. Posteriormente, Casas y col. (2010) corroboraron los resultados obtenidos en el presente estudio, mostrando una mayor viscosidad del biodiésel con la presencia de triacetín.

### 2.3. PROPIEDADES A BAJAS TEMPERATURAS

Mientras que la mayoría de las propiedades del biodiésel son comparables a las del gasóleo de origen fósil, uno de los principales retos al usar biodiésel como combustible alternativo en motores diésel es el de mejorar su funcionamiento a bajas temperaturas. El biodiésel derivado de grasas animales y aceites vegetales, con cantidades significativas de compuestos grasos saturados, presenta malas propiedades en frío. La operatividad de los combustibles a bajas temperaturas es un importante criterio de calidad, especialmente en regiones de clima frío. Las bajas temperaturas inducen a la solidificación del biodiésel, que puede provocar la obstrucción de las conducciones y filtros, causando problemas durante el arranque de los vehículos. La norma europea EN 14214 incluye un test de filtrabilidad a bajas temperaturas, denominado el test de obstrucción de filtro en frío. Este parámetro corresponde con la temperatura más baja a la cual se tapona el filtro a través del cual se está bombeando el combustible. En la presente investigación, con la finalidad de evaluar las propiedades de las mezclas de biodiésel a bajas temperaturas, han sido considerados dos parámetros: el punto de vertido, temperatura a la cual el combustible deja de fluir, y el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), definido previamente.

La Figura 127 representa la evolución del punto de vertido en las distintas mezclas estudiadas. El mejor comportamiento fue logrado al mezclar biodiésel con solketal y con la mezcla de TBGs. Por otro lado, la presencia de triacetín y mezcla de ésteres en el biodiésel no parece afectar al punto de vertido, manteniéndose constante el valor obtenido para el biodiésel puro.

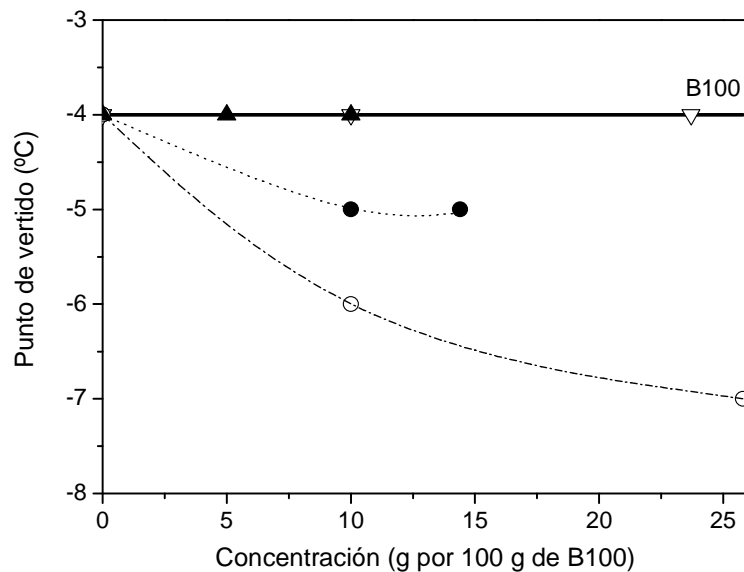


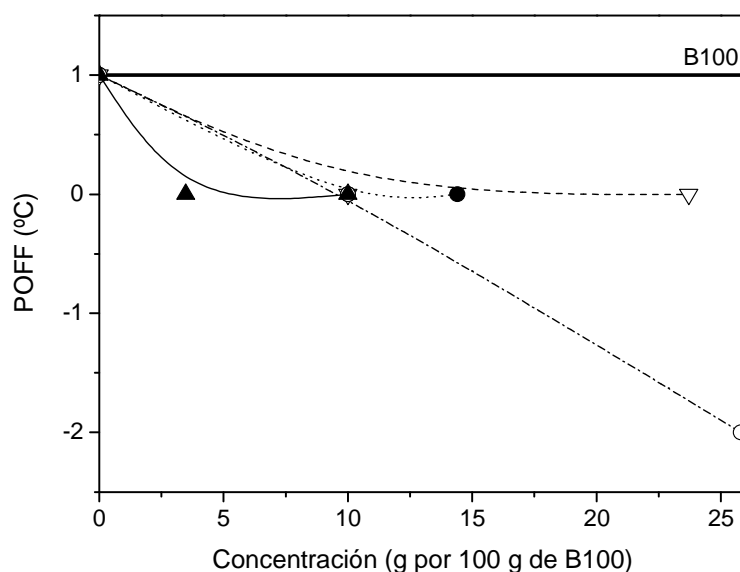
Figura 127. Evolución del punto de vertido con el contenido en compuestos derivados de la glicerina.

.....●..... Solketal; ---▽--- Triacetín; ---○--- Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs.

Los resultados obtenidos son bastante favorables en todos los casos estudiados, ya que al añadir los distintos derivados de glicerina se consigue igualar el valor del biodiésel puro o incluso disminuirlo. De esta forma, se mejoran las propiedades en frío del biocombustible para su uso en motores. La mayor mejora se produce con las mezclas que contienen TBGs, ya que el descenso del punto de vertido es el más pronunciado y nos proporciona la temperatura más baja, pasando de  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondiente al biodiésel puro hasta  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  con la mayor de las concentraciones ensayadas.

Como ya se ha comentado, el punto de obstrucción de filtro en frío es una propiedad relacionada con la operatividad de los combustibles a bajas temperaturas. En concreto, es la temperatura por debajo de la cual el combustible presenta un mal comportamiento al pasar por un filtro y depende del número de insaturaciones del aceite o la grasa de partida. A mayor proporción de dobles enlaces mejor es el comportamiento a bajas temperaturas del éster metílico. En este sentido, los ésteres metílicos obtenidos a partir de grasas animales o de aceite de palma presentan POFF elevados, indicando un peor comportamiento en frío. Los valores de esta propiedad pueden ser mejorados con la incorporación de aditivos, aunque esto solo sería necesario en las zonas más frías. En España se exige un POFF de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  en verano y de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  en invierno.

En la Figura 128 se puede observar la evolución del POFF al añadir distintas cantidades de los compuestos estudiados al biodiésel puro.



**Figura 128.** Evolución del punto de obstrucción de filtro en frío con el contenido en compuestos derivados de la glicerina.  $\cdots\bullet\cdots$  Solketal;  $\cdots\triangledown\cdots$  Triacetín;  $\cdots\circ\cdots$  Mezcla TBGs;  $\text{—}\blacktriangle\text{—}$  Mezcla AGs.

Se produce un ligero descenso generalizado del POFF en todas las mezclas siendo el mayor descenso el producido por la mezcla de éteres en la mayor de las concentraciones (una reducción de 3 °C respecto al biodiésel puro). Estos resultados contradicen trabajos previos en los que se consideraba al compuesto triacetín como un mejorador muy efectivo de la fluidez a bajas temperaturas en combustibles diésel (Delgado, 2002), ya que únicamente produce una mejora de 1 °C incluso para la concentración más elevada.

Como conclusión general, las propiedades en frío del biodiésel pueden ser mejoradas usando mezclas con TBGs en la formulación del biodiésel. Este efecto podría ser incluso más pronunciado si se usa biodiésel con peores propiedades en frío que las del biodiésel de soja empleado en el presente estudio, como por ejemplo, biodiésel procedente de aceite de palma.

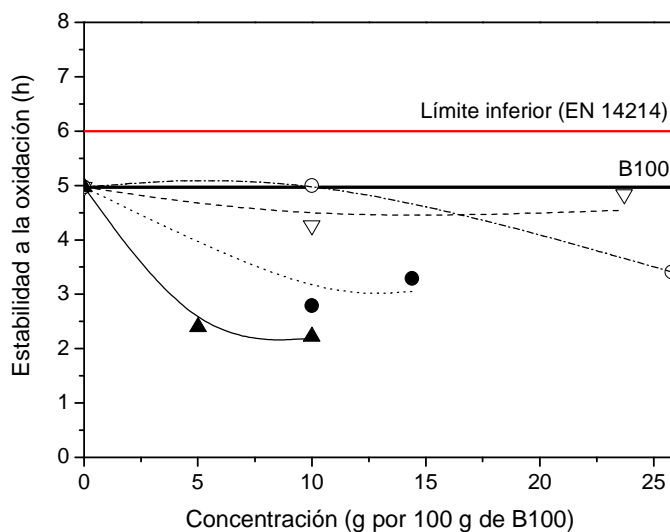
#### 2.4. ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN (RANCIMAT)

La estabilidad a la oxidación es otro parámetro de gran importancia que afecta al uso del biodiésel debido a su contenido en ésteres metílicos poliinsaturados (Knothe, 2006). La especificación fijada para el biodiésel en la EN 14214 se define como un periodo mínimo de inducción en el Rancimat de seis horas. Este límite corresponde al periodo de tiempo antes de que los ésteres metílicos de ácidos grasos, sometidos a una temperatura de 110 °C en una corriente constante de aire, son degradados hasta el punto que la formación de ácidos orgánicos volátiles provoca un incremento en la conductividad. Esta característica se relaciona con la estabilidad durante el almacenamiento del combustible y refleja el grado de insaturación (dobles enlaces) dentro de las moléculas de FAME, que conduce a una disminución en la estabilidad oxidativa. El periodo mínimo de inducción de seis horas es un compromiso entre los fabricantes de los motores y los productores de biodiésel. Los expertos mantienen que será difícil conseguir este límite para el biodiésel a no ser que se le añadan antioxidantes, ya que, debido a su composición química, los ésteres metílicos de ácidos grasos son más sensibles a la degradación oxidativa que el gasóleo de origen fósil.

En el presente estudio, donde se están examinando compuestos oxigenados de bajo peso molecular, la estabilidad a la oxidación puede estar relacionada no solo con la degradación de los FAME sino también con la volatilidad de los derivados de la glicerina y de las impurezas presentes en las mezclas. Cabe destacar que aunque el biodiésel de partida (B100) mostró una estabilidad a la oxidación inferior a las especificaciones (6 horas), este hecho carece de importancia debido a que se trata de un estudio comparativo. En cualquier caso, una posible explicación a este bajo valor es el origen de la propia muestra, derivado de aceite de soja y por tanto rico en ácidos grasos insaturados susceptibles a la oxidación.

En la Figura 129 se representa el progreso de la estabilidad a la oxidación del biodiésel al añadirle diferentes cantidades de los compuestos estudiados. En general, la adición de los compuestos oxigenados conduce a una disminución de la estabilidad a la oxidación, siendo la mezcla de éteres y el triacetín los compuestos que menor reducción provocan en

dicho parámetro. En general, el mayor contenido en oxígeno y el mayor porcentaje de grupos hidroxilos libres hace que disminuya la estabilidad a la oxidación (García y col., 2008). En el caso del triacetín aunque posee un elevado contenido en oxígeno presenta una ausencia total de grupos hidroxilos libres; para la mezcla de éteres, aunque posee mayor concentración de grupos hidroxilo que el triacetín, el contenido en oxígeno es el menor de todos los compuestos ensayados. Por tanto, los compuestos que conducen a una menor estabilidad a la oxidación son aquellos que combinan elevado contenido en oxígeno y mayor proporción de grupos hidroxilo libres. También es importante indicar que en la mezcla de ésteres la presencia de impurezas de ácido acético da lugar a un empeoramiento de la estabilidad.



**Figura 129.** Evolución de la estabilidad a la oxidación con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs.

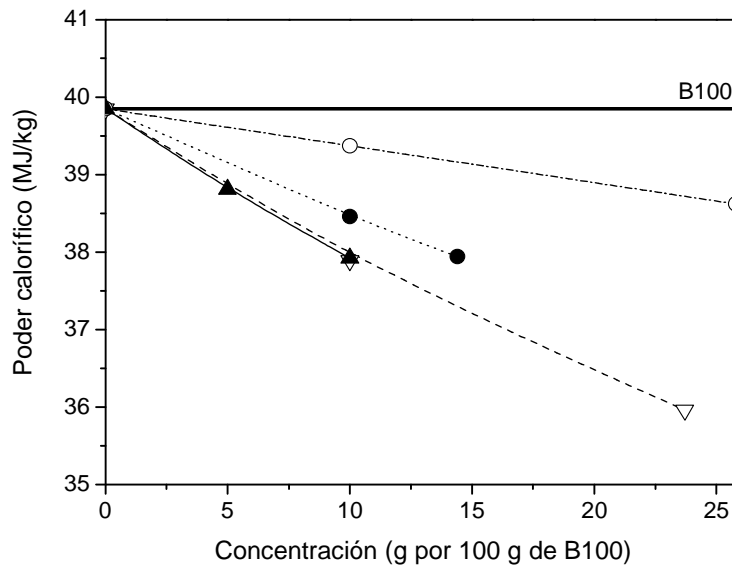
En resumen, se observa que ninguno de los compuestos ensayados mejora la estabilidad a la oxidación del biodiésel. No obstante, este hecho no resultaría un problema de gran importancia, ya que resulta muy complicado cumplir el límite de 6 horas para la estabilidad a la oxidación en los biodiésel derivados de las materias primas más comunes y normalmente es necesario añadir aditivos antioxidantes como BHT (hidroxitolueno butilado) o TBHQ (*terc*-butilhidroxiquinona) (Rodríguez y col., 2006).

## 2.5. PODER CALORÍFICO

El poder calorífico se define como la energía que se libera durante el proceso de combustión por masa de combustible. Este parámetro no se incluye ni en el estándar del biodiésel ni en el del gasoil de origen fósil, pero sí cuando los ésteres metílicos se usan como combustible para calefacción (EN 14213), requiriendo un mínimo de 35 MJ/kg. Entre

los ésteres metílicos saturados, el calor de combustión aumenta al crecer la longitud de la cadena mientras que los ésteres metílicos insaturados presentan un poder calorífico ligeramente inferior al del respectivo compuesto saturado, debido a la correspondiente pérdida de hidrógeno. Por la misma razón, el calor de combustión disminuye al aumentar el grado de insaturación de los ésteres metílicos con igual longitud de cadena. No obstante, debido a un contenido en oxígeno de alrededor de un 11 %, los ésteres metílicos de ácidos grasos presentan unos poderes caloríficos inferiores a los del gasóleo.

En la Figura 130 se representa la evolución del poder calorífico del biodiésel al añadirle distintas cantidades de los compuestos en estudio. En todos los casos se observa una disminución progresiva del poder calorífico de la mezcla al aumentar la concentración añadida, ya que los compuestos oxigenados ensayados presentan un mayor contenido en oxígeno que el biodiésel puro. El descenso más pronunciado se da en las mezclas de triacetín y ésteres con tendencias muy parecidas entre ellas. El descenso más suavizado se da en las mezclas con éteres, lo que indica que estas mezclas son las que nos proporcionan los valores más adecuados para su uso como biocarburante desde el punto de vista del poder energético. Por tanto, el comportamiento observado está relacionado con el contenido de oxígeno en los compuestos adicionados, observando la menor influencia para los éteres de glicerina (contenido medio en oxígeno de 21,43 %) y la mayor influencia para triacetín y la mezcla de ésteres con contenidos de oxígeno en torno al 44 %. Todas las mezclas ensayadas cumplirían con la especificación mínima de 35 MJ/kg requerido para los combustibles de calefacción.



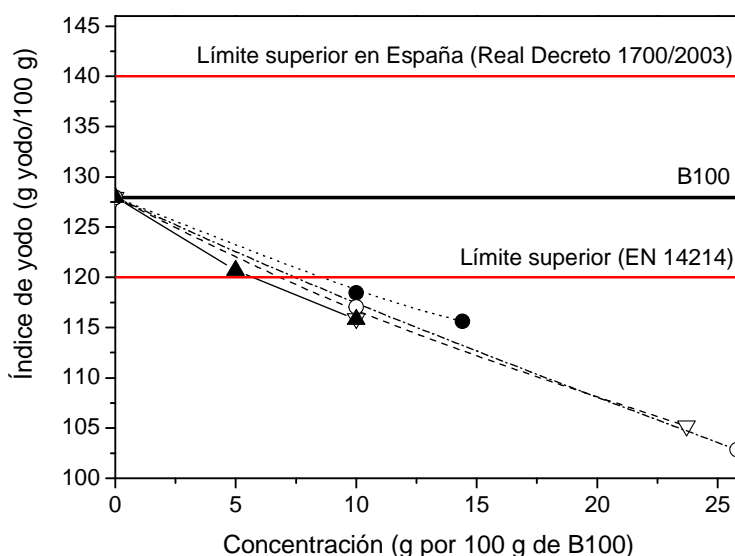
**Figura 130.** Evolución del poder calorífico con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs.



## 2.6. ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de los ésteres de ácidos grasos y solo depende del origen de los triglicéridos. Su valor se expresa en gramos de yodo que reaccionan con 100 g de muestra analizada, añadiéndose a los dobles enlaces. La norma europea del biodiésel, EN 14214, limita el índice de yodo a 120 g I<sub>2</sub>/100 g. Sin embargo, este límite excluye varias materias primas usadas convencionalmente en la producción de biodiésel como el aceite de soja o girasol (Mittelbach y Remschmidt, 2004). Para solucionar este problema, el *Real Decreto 1700/2003* en España establece el límite en 140 g I<sub>2</sub>/100 g. Sin embargo, la limitación de ácidos grasos insaturados es necesaria debido a la posible polimerización de éstos a elevadas temperaturas, que conllevaría la formación de depósitos o el deterioro de la capacidad de lubricación (Mittelbach, 1996). Los compuestos altamente insaturados se relacionan también con una disminución de la estabilidad a la oxidación, causando la formación de diversos productos de degradación que pueden afectar negativamente a la operatividad del motor. De todas maneras, el límite fijado en la actualidad está siendo cuestionado al haber otros parámetros más adecuados para medir la estabilidad de un biodiésel, como la estabilidad a la oxidación, el contenido en éster metílico de ácido linolénico y el contenido en ésteres poliinsaturados (Schober y Mittelbach, 2007).

En la Figura 131 se representa la evolución del índice yodo al aumentar la cantidad de los distintos compuestos añadidos al biodiésel.



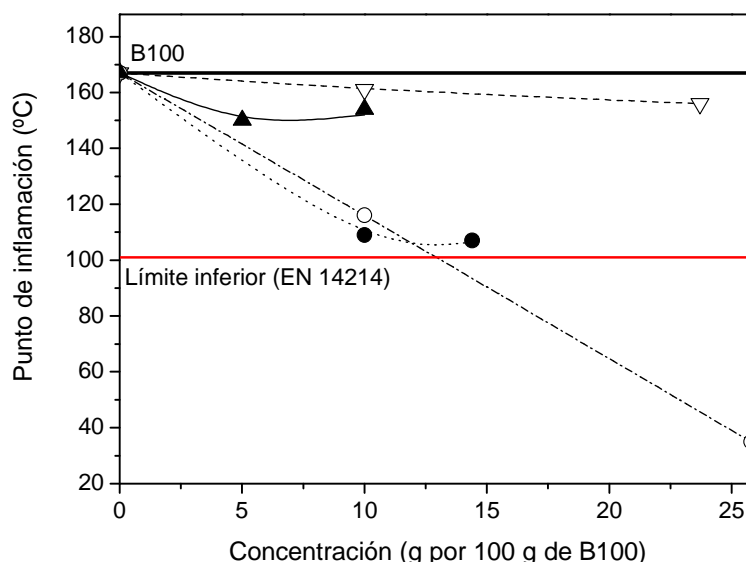
**Figura 131.** Evolución del índice de yodo con el contenido en compuestos derivados de la glicerina.   
 .....●..... Solketal; ---▽--- Triacetín; ---○--- Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs.

Se puede apreciar cómo el biodiésel puro de partida está fuera de especificaciones, considerando el límite establecido por la EN 14214. Este hecho se puede explicar atendiendo a la procedencia del mismo, ya que proviene de aceite de soja por lo que sería más conveniente aplicar el límite español de 140 g I<sub>2</sub>/100 g. Todas las mezclas mostraron la misma tendencia, un descenso lineal con la concentración de derivados de glicerina. Ya que los compuestos añadidos no contienen dobles enlaces en su estructura, la incorporación de una cantidad específica solo produce la dilución del biodiésel, siendo ésta independiente de la naturaleza química del compuesto. Así pues, la incorporación de este tipo de compuestos a determinados biodiésel podría ser adecuada para lograr el límite requerido por la EN 14214.

## 2.7. PUNTO DE INFLAMACIÓN

El último parámetro analizado en el presente estudio comparativo fue el punto de inflamación. El punto de inflamación es una medida de la inflamabilidad de los combustibles y por ello es un parámetro importante para evaluar los riesgos en el transporte y almacenamiento del combustible. Por tanto, se determina por temas legales de seguridad y para comprobar si existen componentes residuales inflamables dentro del combustible. También es útil para conocer si existe, en el caso del biodiésel, una cantidad excesiva de alcohol no reaccionado en el proceso de obtención, que supondría un peligro debido a su llama invisible. Como se refleja en los respectivos límites ( $\geq 101$  °C para el FAME vs.  $> 55$  °C para el gasóleo mineral), el punto de inflamación del gasóleo es prácticamente la mitad al del biodiésel. Este hecho constituye una ventaja importante de seguridad para el biocombustible. El biodiésel puro puede alcanzar valores de punto de inflamación de hasta 170 °C, aunque este valor disminuye rápidamente con el aumento del alcohol residual y otros disolventes de bajo punto de ebullición.

En la Figura 132 se muestra la evolución del punto de inflamación a medida que aumenta el contenido de derivados de glicerina presentes en la mezcla. La adición de triacetín o de la mezcla de AGs apenas modifica el comportamiento del biodiésel puro. Por el contrario, el solketal y la mezcla de TBGs provocan un descenso muy significativo en el punto de inflamación, ya que esta propiedad está asociada con la volatilidad de los compuestos añadidos. Observando las propiedades de los derivados puros (Tabla 92), se puede comprobar que los puntos de ebullición y de inflamación de triacetín y ésteres (temperatura de ebullición en torno a 260 °C) son mayores que los de solketal (temperatura de ebullición 188 °C) y éteres (temperatura de ebullición 216 °C). Además, en el caso de estos últimos, el acusado descenso obtenido en el punto de inflamación está relacionado con la presencia de impurezas de isobuteno y diisobuteno.



**Figura 132.** Evolución del punto de inflamación con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs.

Las especificaciones del biodiésel establecen que el punto de inflamación debe ser mayor a 101 °C, así que la incorporación de cualquiera de los compuestos analizados derivados de la glicerina no produce un descenso por debajo de dicho límite, exceptuando a la mezcla de éteres E<sub>2</sub>. Sin embargo, es necesario destacar que el límite establecido en el biodiésel se debe a que la presencia de metanol residual del proceso de transesterificación puede generar problemas de inflamación del biodiésel. Desde el punto de vista de su uso como combustible es más adecuado tener un valor de inflamación más bajo. De hecho, el gasóleo presenta valores óptimos de 60-80 °C. Por tanto, la disminución del punto de inflamación con la adición de estos compuestos sería muy interesante en la formulación de mezclas con biodiésel.

## 2.8. ELECCIÓN DEL COMPUESTO ÓPTIMO

La finalidad de la presente sección era estudiar la influencia de la formulación de biodiésel con compuestos oxigenados derivados de la glicerina sobre los parámetros de calidad fijados en la norma EN 14214. El mejor comportamiento como componente del biodiésel fue logrado por la **mezcla de éteres** obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno. Desafortunadamente, la disponibilidad de isobuteno en las refinerías es actualmente muy limitada y principalmente dirigida a la producción de ETBE y alquilatos. Sin embargo, esta situación puede cambiar en un futuro, pudiendo llegar a disponer de esta olefina sin problemas.

La adición de la mezcla de éteres al biodiésel produjo importantes mejoras en las propiedades en frío y en la viscosidad, sin perjuicio importante en el resto de propiedades

exceptuando el punto de inflamación. Esta propiedad podría mejorarse mediante una optimización de la etapa de purificación de la mezcla que elimine completamente la presencia de impurezas de isobuteno y diisobutenos. Similares resultados fueron obtenidos por Nouredini, (1998, 2000 y 2001) mezclando un 20 % de éteres de glicerina con biodiésel. En este caso, el punto de niebla se vio reducido en 5 grados y la viscosidad hasta un 8 %.

En general, ninguno de los compuestos ensayados debe ser completamente descartado. Incluso aunque no mejoren claramente ninguna de las propiedades específicas, en la mayoría de los casos cumplen con las especificaciones establecidas, por lo que queda demostrado que su adición al biodiésel sería una buena alternativa para aprovechar el actual aumento de la producción de glicerina. En el caso de la esterificación de glicerina, sería necesario mejorar el proceso de purificación tras la reacción, ya que la presencia de ácido acético reduce considerablemente la estabilidad a la oxidación.

### 3. ANÁLISIS DETALLADO DE MEZCLAS DE GASÓLEO Y BIODIÉSEL DE DISTINTA NATURALEZA CON *terc* – BUTILGLICEROLES

Al concluir del estudio anterior que la mezcla de TBGs obtenida en la eterificación de glicerina con isobuteno proporciona en general los mejores resultados, en este apartado se han evaluado las características y el comportamiento de las mezclas de un gasóleo convencional con diferentes proporciones de una mezcla de TBGs (0,6 – 1 % v/v), así como de las mezclas de biodiésel de distinta procedencia con diferentes proporciones de dicha mezcla de TBGs (5 - 10 % v/v).

El gasóleo seleccionado fue un gasóleo comercial de 10 ppm de azufre, de invierno, procedente de las refinería de Petronor-Bilbao y La Coruña, al que se le ha incluido el aditivo de lubricidad habitual y además el paquete de aditivos *Diésel e+*. Por otro lado, se han utilizado tres tipos de biodiésel procedentes de *ACCIONA Biocombustibles* y obtenidos a partir de distintas materias primas: aceites de colza, soja y palma.

En esta evaluación se han considerado varios escenarios:

**Escenario 1.** Teniendo en consideración que:

- La Directiva de la Unión Europea 2003/30/EC, fija para el año 2010 que el 5,75 % de los combustibles debía ser de origen renovable, medido en base al contenido energético.
- Por cada 100 kg de biodiésel producido, se generan aproximadamente 10 kg de glicerina.

la máxima cantidad de TBGs que se podría añadir al gasóleo es 1,5 % v/v. Como existen muchas y diversas aplicaciones de la glicerina, se debe tener en cuenta que no toda la glicerina va a ser dedicada para tal fin, por lo que se ensayaron dos porcentajes inferiores:

0,6 % v/v y 1 % v/v. En ambos casos se llevó a cabo una evaluación completa de las propiedades especificadas en la norma europea EN 590.

**Escenario 2.** La mezcla de TBGs se incorpora al biodiésel en dos porcentajes diferentes: 5 % v/v y 10 % v/v. En este caso se llevó a cabo una evaluación completa de las propiedades especificadas en la norma europea EN 14214 incluyendo el ensayo FBT (método para evaluar la tendencia al bloqueo de filtros).

En las Tablas 41 y 43 del *Procedimiento Experimental* se resumen las muestras preparadas considerando los escenarios descritos. La nomenclatura que se va a seguir a partir de ahora es la siguiente:

- M1: mezcla de TBGs a estudiar.
- M2: gasóleo comercial de invierno.
- S1: mezcla gasóleo - TBGs  $\rightarrow$  99,4 % v/v M2 + 0,6 % v/v M1.
- S2: mezcla gasóleo - TBGs  $\rightarrow$  99 % v/v M2 + 1 % v/v M1.
- M3: biodiésel de colza.
- M4: biodiésel de soja.
- M5: biodiésel de palma.
- B1: mezcla biodiésel colza - TBGs  $\rightarrow$  95 % v/v M3 + 5 % v/v M1.
- B2: mezcla biodiésel colza - TBGs  $\rightarrow$  90 % v/v M3 + 10 % v/v M1.
- B3: mezcla biodiésel soja - TBGs  $\rightarrow$  95 % v/v M4 + 5 % v/v M1.
- B4: mezcla biodiésel soja - TBGs  $\rightarrow$  90 % v/v M4 + 10 % v/v M1.
- B5: mezcla biodiésel palma - TBGs  $\rightarrow$  95 % v/v M5 + 5 % v/v M1.
- B6: mezcla biodiésel palma - TBGs  $\rightarrow$  90 % v/v M5 + 10 % v/v M1.

### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE *terc*-BUTILGLICEROLES

Con el fin de caracterizar la mezcla de TBGs en estudio, se procedió a analizar las propiedades de mayor relevancia de la mezcla pura: densidad, punto de inflamación, estabilidad a la oxidación, contenido en azufre, contenido en agua, índice de acidez y destilación simulada. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Tabla 93.

Con respecto a un gasóleo tipo (820 – 845 kg/m<sup>3</sup>), cabe destacar la mayor densidad de la mezcla de TBGs. Sin embargo, sí que se encuentra dentro del rango permitido para un biodiésel (860 – 900 kg/m<sup>3</sup>). Se trata de un producto con baja estabilidad a la oxidación (inferior a las 6 horas requeridas para un biodiésel) posiblemente por los restos de isobuteno y diisobutenos que permanecen en la mezcla tras el proceso de purificación. Como era de esperar, la mezcla de TBGs obtenida en la eterificación de la glicerina con

isobuteno no contiene apenas azufre, por lo que se puede afirmar que no se produce lixiviación de los centros ácidos del catalizador (grupos sulfónicos) durante la reacción. Finalmente, los resultados de la destilación simulada muestran que el rango de destilación de la mezcla de TBGs se encuentra comprendida entre 220 – 230 °C lo que indica que su punto de ebullición se encuentra dentro de ese intervalo de temperaturas. Es importante indicar que no se pudo determinar el punto de inflamación de la mezcla de TBGs, ya que al contener pequeñas cantidades de productos ligeros (isobuteno y diisobutenos) se inflama superficialmente incluso a temperatura ambiente.

**Tabla 93.** Caracterización de la mezcla de *terc*-butilgliceroles (TBGs).

Ensayos	Unidades	Muestra M1
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	875,6
Punto de inflamación	°C	-
Estabilidad a la oxidación (RANCIMAT)	h	3,65
Contenido en azufre	ppm	0,53
Contenido en agua	%	0,0762
Índice de acidez	mg KOH/g	0,0248
Destilación simulada		
IBP	°C	152,30
10%	°C	225,15
20%	°C	225,60
30%	°C	223,65
50%	°C	220,60
70%	°C	227,40
80%	°C	227,35
90%	°C	225,00
EP	°C	229,90

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE GASÓLEO CON *terc*-BUTILGLICEROLES

Las mezclas de gasóleo con TBGs fueron analizadas en los laboratorios de REPSOL (*Centro Tecnológico de Repsol*, Móstoles) siguiendo los procedimientos incluidos en la norma EN 590. Se llevó a cabo una evaluación completa de la norma cuyos resultados se muestran en la Tabla 94.

Tabla 94. Caracterización del gasóleo puro y mezclas con la mezcla de terc-butilgliceroles (TBGs).

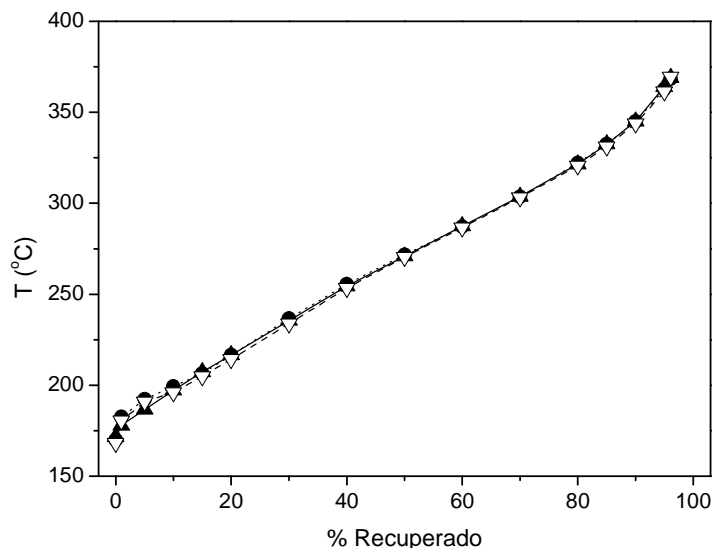
Ensayos	Unidades	Muestra M2	Muestra S1	Muestra S2
Contenido en TBGs (M1)	% v/v	0	0,6	1
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	841,0	841,2	841,3
Contenido en aromáticos				
Monoaromáticos	% m/m	27,36	27,29	27,02
Diaromáticos	% m/m	3,54	3,55	3,51
Poliaromáticos	% m/m	0,59	0,7	0,7
Aromáticos totales	% m/m	31,5	31,54	31,23
POFF	°C	-16	-16	-15
Punto de niebla	°C	-2	-3	-3
Contenido en azufre	ppm	7,7	7,2	7,1
Punto de inflamación	°C	59	57	56
Residuo carbonoso (10% v/v Destil.)	% m/m	0,03	0,02	0,01
Contenido en cenizas	% m/m	<0,001	<0,001	<0,001
Contaminación total	ppm	3	3	2
Estabilidad oxidación	mg/kg	1,4	0,9	0,6
Estabilidad oxidación RANCIMAT	h	25,5	23,5	23
Lubricidad	ws 1,4 micras	391	352	309
Viscosidad a 40 °C	cSt	2,629	2,629	2,627
Contenido en FAME	% v/v	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Filtrabilidad FBT	-	1,01	1,01	1,01
Número de cetano	-	53,7	53,1	52,5

A continuación, se comentan las tendencias observadas más significativas:

- La **densidad** de los TBGs es superior a la del gasóleo. Al ser la densidad una propiedad acumulativa, cabe esperar que al añadir cierta cantidad de los TBGs al gasóleo, la densidad aumente. Como las cantidades incorporadas han sido muy pequeñas, este incremento apenas es significativo.
- En la determinación del contenido en **aromáticos** no se ha detectado ninguna interferencia causada por la presencia del nuevo componente y, además, como se puede observar en los resultados obtenidos, no se produce ningún cambio significativo.

- El contenido en **azufre** se mantiene constante independientemente de la cantidad de TBGs incorporada al gasóleo, ya que, como se comprobó anteriormente, la mezcla de *terc*-butilgliceroles no contiene azufre.
- Respecto al **punto de inflamación**, se muestra una ligera tendencia a la baja. Sin embargo, esta diferencia no afecta a la calidad del producto (sigue cumpliendo especificación).
- Con la incorporación de los TBGs, se observa una ligera disminución en la **estabilidad a la oxidación** medida con el Rancimat. Esto es debido a la menor estabilidad que presentan los éteres añadidos que a su vez es consecuencia de la presencia de compuestos ligeros no eliminados durante la etapa de purificación.
- Se obtiene una mejora sustancial en la **lubricidad** del combustible a medida que aumenta la cantidad de TBGs adicionada. Este aspecto es de gran importancia ya que en los motores diésel modernos el combustible es parte del proceso de la lubricación del motor. Antiguamente, los combustibles llevaban de forma natural compuestos de azufre que le proporcionaba buenas características de lubricidad. Sin embargo, debido al aumento de las estrictas regulaciones medioambientales, en la mayoría de los países estos compuestos deben de ser eliminados. Así, el gasóleo reformulado presenta una menor lubricidad que puede dañar el motor y el sistema de inyección de combustible (Geller y Goodrum, 2004). Por tanto, la adición de los TBGs podría ayudar a solventar este problema.
- También es importante destacar el hecho de que la incorporación de estos compuestos al gasóleo no influye en el **número de cetano**, manteniéndose aproximadamente constante en ambas mezclas estudiadas.
- Para poder llevar a cabo un estudio comparativo de las **curvas de destilación**, se han representado de forma conjunta en la Figura 133. Se observa un comportamiento semejante para las tres muestras en todo el rango de destilación.





**Figura 133.** Comparación de las curvas de destilación para el gasóleo puro y las mezclas con TBGs.   
 .....●..... M2; —▲— S1; ---▽--- S2.

Por tanto, la incorporación de la mezcla de *terc*-butilgliceroles, M1, a un gasóleo tipo en las concentraciones evaluadas, no afecta significativamente a la mayoría de las propiedades ensayadas: densidad, POFF, punto de niebla, punto de inflamación, residuo carbonoso, cenizas, azufre, contaminación total, estabilidad a la oxidación, viscosidad, destilación, contenido en FAME, FBT y número de cetano.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE BIODIÉSEL CON *terc*-BUTILGLICEROLES

Las mezclas de biodiésel con TBGs fueron analizadas en los laboratorios de ACCIONA Biocombustibles en la planta de biodiésel en Caparroso (Navarra) siguiendo los procedimientos incluidos en la norma EN 14214. Los resultados de dicho análisis se muestran en las Tablas 95 y 96.

El aceite de **colza** presenta un alto contenido en ácido oleico monoinsaturado y bajos niveles de ácidos tanto saturados como poliinsaturados, por lo que se trata de la materia prima ideal teniendo en cuenta las características de combustión, estabilidad a la oxidación y comportamiento a bajas temperaturas. Debido a sus propiedades idóneas, el aceite de colza es todavía la materia prima elegida en la mayoría de países europeos, incluyendo algunos de los mayores productores mundiales de biodiésel, Alemania y Francia.

El aceite de **soja** es la materia prima más utilizada en USA y es, con mucha diferencia, el aceite vegetal de mayor producción en el mundo, sobre todo debido a la utilización de la torta como pienso para ganado. De forma similar al aceite de girasol, atendiendo a su composición en ácidos grasos, el aceite de soja muestra unos valores de índice de yodo de 121-143 g I<sub>2</sub>/100 g. Así pues, la norma EN-14214 excluye los metil ésteres de aceite de soja

puro para su uso como combustible, aunque este punto de la norma está siendo fuertemente cuestionado por numerosos expertos como ya se comentó previamente.

El aceite de **palma** tiene un papel importante en la producción de biodiésel en el sur de Asia. Se caracteriza por las elevadas cantidades de un ácido graso saturado de longitud de cadena media (ácido palmítico) y de un ácido graso monoinsaturado (ácido oleico). Las principales ventajas de este aceite son la extraordinaria producción por hectárea y los precios moderados en el mercado mundial, comparado con los de otros aceites vegetales comestibles. Sin embargo, su elevado contenido en ácidos grasos saturados conduce a valores extremadamente altos de punto de obstrucción de filtro frío (+11 °C) y punto de niebla (+13 °C), lo que impide su operatividad durante la estación invernal en climas templados. Además, su elevado contenido en ácidos grasos libres conlleva problemas en la producción tradicional de biodiésel basada en catálisis alcalina.

A continuación, se comentan las tendencias observadas más significativas:

- En los tres casos (biodiésel de colza, soja y palma), la **densidad** del biodiésel puro es mayor que la de los TBGs, por lo que se observa la tendencia opuesta al gasóleo, comprobando cómo la densidad de las mezclas biodiésel – TBGs es inferior a la del biodiésel puro. Sin embargo, esta diferencia sigue siendo apenas significativa.
- El **contenido en agua** de la muestra aumenta ligeramente con la adición de la mezcla de éteres pero en todos los casos se mantiene el valor dentro de los límites establecidos (exceptuando la muestra B6 que supera ligeramente el límite de 500 ppm).
- Respecto al **punto de inflamación**, se produce una disminución significativa de su valor cuando al biodiésel se le añaden los TBGs como componentes, debido al contenido en ligeros (isobuteno y diisobutenos) que presenta la muestra M1. Esto podría suponer que un biodiésel que originalmente tuviera un punto de inflamación cercano al límite especificado, saliera fuera de especificación al ser mezclado con un 10 % de este componente. Es razonable pensar que una mejora en la eliminación de ligeros de los TBGs resolvería este problema.
- Se observa una ligera disminución en la **acidez** de la muestra ensayada cuando se le añaden los TBGs al biodiésel, como era de esperar viendo la escasa acidez que presenta la muestra M1.
- En cuanto a las **propiedades en frío**, se consigue una ligera mejora en el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) al incorporar un 10 % del componente ensayado, aunque esta diferencia está dentro de la propia reproducibilidad del ensayo.

**Tabla 95.** Propiedades medidas a las muestras de biodiésel (M3, M4 y M5) y a las mezclas de biodiésel con TBGs (B1, B2, B3, B4, B5 y B6).

ENSAYO	UNIDADES	COLZA			SOJA			PALMA		
		M3	B1	B2	M4	B3	B4	M5	B5	B6
Contenido en TBGs (M1)	% v/v	0	5	10	0	5	10	0	5	10
Contenido en éster	% m/m	99,4	92,3	87,3	96,9	92,8	88,1	99,9	95,7	91,6
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	883	883	882	885	885	884	877	877	878
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	4,53	4,29	4,33	4,28	4,01	3,89	4,65	4,26	4,23
Punto de inflamación	°C	176	149	123	180	145	131	178	146	123
Contenido en azufre	mg/kg	5,6	2,5	2,0	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4
Residuo de carbon-micro método	% m/m	0,17	0,11	0,12	0,16	0,16	0,12	0,16	0,08	0,09
Contenido de cenizas sulfatadas	% m/m	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,001	<0,001
Contenido en agua	mg/kg	74	183	209	54,3	299	205	75	459	521
Contaminación total	mg/kg	7	7	7	6	6	6	4	4	4
Corrosión a la lamina de cobre	-	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
Estabilidad a la oxidación	horas	6,4	6,3	6,8	4,5	4,1	3,6	7,9	6	5,8
Índice de acidez	mg KOH/g	0,38	0,34	0,35	0,18	-	-	0,27	-	-
Índice de yodo	g/100g	114	108	103	127	121	119	67	65	63

Tabla 96. Propiedades medidas a las muestras de biodiésel (M3, M4 y M5) y a las mezclas de biodiésel con TBGs (B1, B2, B3, B4, B5 y B6) (continuación).

ENSAYO	UNIDADES	COLZA		SOJA			PALMA			
		M3	B1	B2	M4	B3	B4	M5	B5	B6
Éster metílico de ácido linoléico	% m/m	8,9	8,8	8,8	5,7	5,6	5,9	1,3	1,4	1,4
Éster metílico de poliinsaturados	% m/m	0,3	0,4	0,4	0,4	-	-	0,2	-	-
Contenido en metanol	% m/m	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-
Contenido en monoglicéridos	% m/m	0,33	0,29	0,28	0,47	0,44	0,42	0,26	0,23	0,23
Contenido en diglicéridos	% m/m	0,06	0,1	0,1	0,12	0,13	0,12	0,06	0,08	0,08
Contenido en triglicéridos	% m/m	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01
Glicerol libre	% m/m	0,01	3,47	6,77	0,01	3,67	7,35	0,01	3,67	6,67
Glicerol total	% m/m	0,1	3,56	6,86	0,15	3,79	7,47	0,08	3,74	3,74
Metales grupo I (Na + K)	mg/kg	< 4	< 4	< 4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Metales grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Contenido en fósforo	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	-	-	< 1	-	-
POFF	°C	-14	-15	-17	-6	-6	-7	7	-	-
Filtrabilidad FBT (IP 387)	-	2,55	-	1,07	2,03	-	1,04	7,88	-	-

- También es importante resaltar los buenos resultados obtenidos en el ensayo de **FBT** (tendencia al bloqueo de filtros). Este parámetro está relacionado con la fluidez del combustible a través de un filtro siendo una especificación importante para los combustibles gasóleo (límite superior de 1,5). La presencia de los TBGs en el biodiésel provoca una disminución de la viscosidad, lo que se traduce en una mejora en la filtrabilidad como reflejan los resultados obtenidos en el ensayo de FBT.
- Otras propiedades contempladas en la norma EN 14214, como el **contenido en éster** y el **contenido en glicerina libre y total**, estarían fuera de especificaciones al añadir este tipo de compuestos. En primer lugar, el contenido en ésteres disminuye hasta valores inferiores a 96,5 % (valor mínimo considerado en la norma) por efecto de la dilución y de la naturaleza química de los compuestos añadidos (no son ésteres). Una situación parecida ocurre en la medida de glicerina libre. En este caso, el método cromatográfico empleado en la cuantificación de dicha propiedad sufre interferencias con los compuestos oxigenados derivados de la glicerina en estudio (TBGs). Todos los compuestos basados en glicerina presentan tiempos de retención semejantes por lo que son considerados conjuntamente sin tener en cuenta su origen. En caso de usar estos compuestos en la formulación del biodiésel, sería necesario establecer nuevos métodos de análisis alternativos para evitar las interferencias o bien especificar en la norma la posibilidad de la adición de dichos compuestos. Por todo ello, el valor de la glicerina total está fuera de especificaciones.

Por tanto, la incorporación de la mezcla de *terc*-butilgliceroles, M1, a un biodiésel, apenas afecta a la mayoría de las propiedades ensayadas, cumpliendo las especificaciones descritas en la norma EN 14214: densidad, viscosidad, contenido en azufre, residuo carbonoso, cenizas sulfatadas, contenido en agua, contaminación total, corrosión a la lámina de cobre, estabilidad a la oxidación, índice de ácido, índice de yodo, éster de metilo de ácido linolénico, ésteres de metilo de poliinsaturados, contenido en metanol, contenido en mono, di y triglicéridos y contenido en metales (Na, K, Ca, Mg) y contenido en fósforo. En la mayoría de los casos, la adición de una cantidad específica de éteres (TBGs) no afecta a la propiedad sino que simplemente provoca una dilución del biodiésel puro de partida.

### 3.4. CONCLUSIONES FINALES

La incorporación de *terc*-butilgliceroles al gasóleo comercial y al biodiésel, presenta determinadas ventajas e inconvenientes.

- *Terc*-butilgliceroles como componentes del gasóleo (0,6 – 1 % v/v):

1. La adición de TBGs a un gasóleo tipo no afecta a la mayoría de sus propiedades (variaciones dentro del error experimental de cada ensayo).
2. Se observan mejoras sustanciales en la lubricidad del combustible.

3. El único inconveniente detectado fue un ligero empeoramiento en la estabilidad a la oxidación medida con el Rancimat.

- *Terc-butilgliceroles como componentes del biodiésel (5 – 10 % v/v):*

1. La adición de los TBGs a un biodiésel no afecta a la mayoría de sus propiedades (variaciones dentro del error experimental de cada ensayo).
2. La incorporación de los TBGs al biodiésel mejora la viscosidad del combustible y con ello la filtrabilidad del mismo. Se observan ligeras mejoras en las propiedades en frío (POFF).
3. El único inconveniente detectado fue una disminución significativa del punto de inflamación debido al contenido en compuestos ligeros (isobuteno y diisobutenos).

Por todo lo anterior se concluye que el uso de *terc*-butilgliceroles como componentes del gasóleo/biodiésel debería ir condicionado a:

- ✓ Evaluación de tecnologías de aditivación que garanticen una buena estabilidad a la oxidación de las mezclas.
- ✓ Mejora en el proceso de purificación del producto, que garantice una eliminación de ligeros suficiente para acercar el punto de inflamación al especificado en la norma del biodiésel.
- ✓ Modificación de la norma; inclusión de aditivos que permitan aumentar el porcentaje de glicerol total.

#### 4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA MEZCLA DE *terc*-BUTILGLICEROLES

La estabilidad hacia diferentes impactos es relevante en el uso de ésteres metílicos de ácidos grasos en motores diésel para automóviles. La influencia del oxígeno y del aire ambiental se refleja en el término de estabilidad a la oxidación. La estabilidad térmica describe el impacto de la temperatura en ausencia de oxígeno, mientras que la estabilidad al almacenamiento cubre los efectos del tiempo y las condiciones de almacenamiento. Sin embargo, en la versión final de la norma EN-14214 solo se llegó a un acuerdo para el parámetro de oxidación térmica, denominado el periodo de inducción Rancimat, al no encontrarse en esos momentos métodos de determinación adecuados para la estabilidad térmica y de almacenamiento.

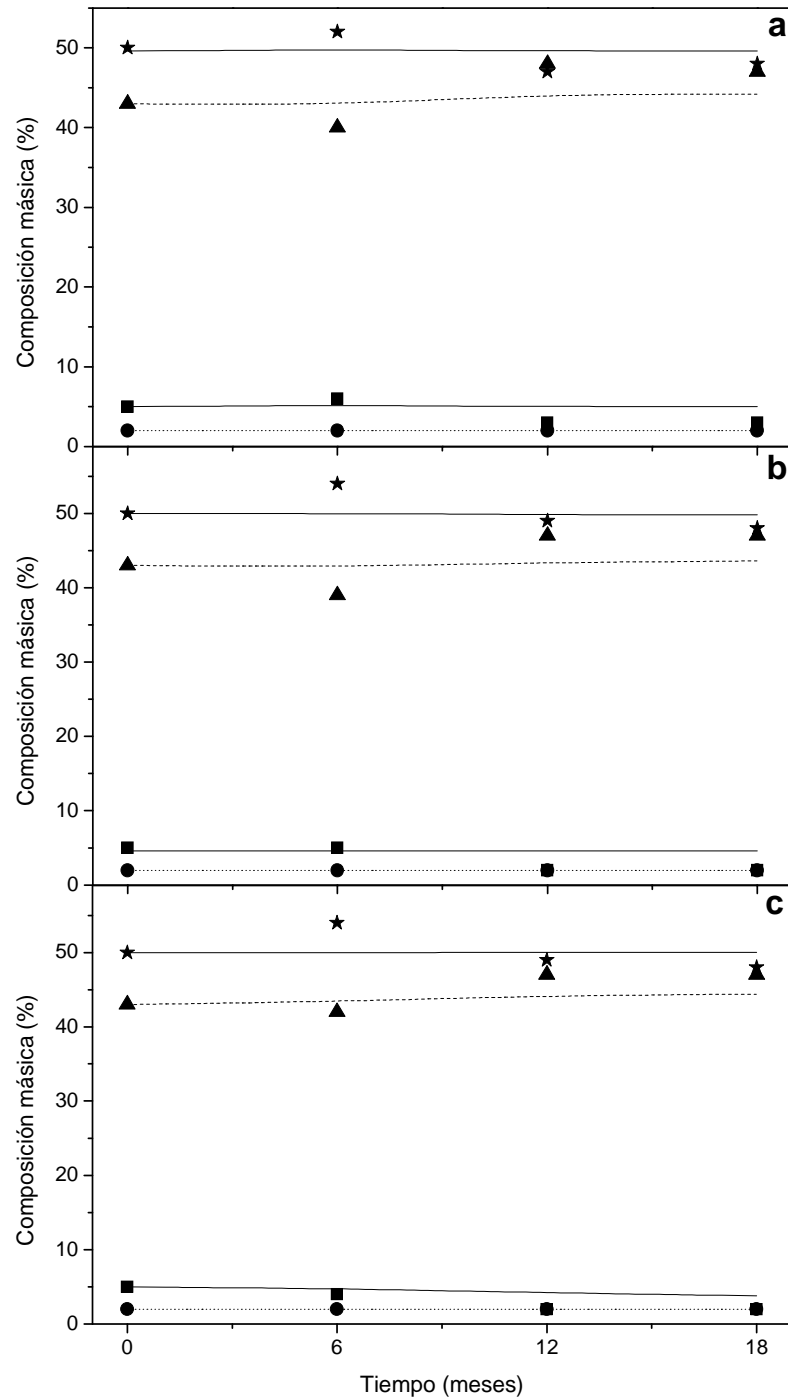
Si la mezcla de TBGs sintetizada a partir de la eterificación de glicerina con isobuteno se pretende emplear como componente de gasóleo/biodiésel, será importante comprobar su estabilidad al almacenamiento, que nos indicará una especie de “fecha de caducidad” para cada lote de TBGs sintetizado. Los cambios que se pueden dar en una mezcla de TBGs durante el almacenamiento consiste en una desalquilación de los éteres más sustituidos dando lugar a los mono *terc*-butilgliceroles, insolubles en el combustible y solubles en agua,

o incluso la glicerina inicial. En este proceso se liberaría el isobuteno previamente incorporado a la glicerina durante el proceso de síntesis de dichos éteres.

Al ser la mezcla de *terc*-butilgliceroles los derivados de la glicerina que mejor propiedades presentan como componentes de combustibles entre los compuestos ensayados, se estudió la estabilidad al almacenamiento en diferentes condiciones:

- Temperatura ambiente y presencia de radiación solar.
- Temperatura ambiente y ausencia de radiación solar.
- 0 °C y ausencia de radiación solar.

Para ello se fue analizando periódicamente la composición de las distintas muestras durante un periodo de 18 meses. Los resultados son los que se muestran en la Figura 134. Tal y como se puede observar, apenas existe variación de la composición durante el periodo de tiempo ensayado independientemente de las condiciones de almacenamiento. La pequeña variación observada está dentro del propio error experimental del análisis cromatográfico, considerándose no significativo. Este hecho supone otra ventaja adicional de la mezcla de TBGs sintetizada, ya que al presentar una gran estabilidad no existiría problema de degradación de la muestra con el tiempo, pudiendo ser almacenada sin tomar ningún tipo de precaución respecto a las condiciones. No es ese el caso del biodiésel, cuyas condiciones óptimas de almacenamiento son: recipientes que no permitan la entrada de aire, completamente llenos, a temperaturas moderadas, en ausencia de luz solar y opcionalmente mezclados con antioxidantes naturales o sintéticos (Mittelbach y Remschmidt, 2007).



**Figura 134.** Evolución de la composición de TBGs con el tiempo en distintas condiciones: a = temperatura ambiente y presencia de radiación solar; b = temperatura ambiente y ausencia de radiación solar; c = 0 °C y ausencia de radiación solar. (—■—) MTBGs; (····★····) DTBGs; (---▲---) TTBGs; (—●—) DIB.



# **CAPÍTULO 3**

***SIMULACIÓN DE UNA PLANTA INDUSTRIAL PARA***

***LA PRODUCCIÓN DE UNA MEZCLA DE***

***terc-BUTILGLICEROLES A PARTIR DE***

***GLICERINA E ISOBUTENO***



En este último capítulo se ha elaborado un libro de procesos para la producción de TBGs, mezcla de éteres obtenidos en la eterificación de glicerina con isobuteno (principalmente di- y tri-derivados). Se han definido dos casos de diseño, caso A, en el que se emplea glicerina de grado farmacéutico, y caso B, en el que se emplea glicerina de grado técnico. Asimismo, se ha descrito la planta y el catalizador empleado, se han definido las condiciones de operación a escala industrial realizando estudios de optimización en la sección de purificación y se ha llevado a cabo el diseño de los separadores y reactores. Todo ello se ha realizado utilizando el programa *Aspen Plus 11.1*.

## 1. ESPECIFICACIONES DE PROCESO

### 1.1. BASES DE DISEÑO DE PROCESO

#### 1.1.1. Casos de diseño

Esta planta de producción de éteres de isobuteno (TBGs) presenta dos casos de diseño:

- **Caso A.** Empleo de glicerina de grado farmacéutico como materia prima.
- **Caso B.** Empleo de glicerina de grado técnico como materia prima.

#### 1.1.2. Cargas a planta

La composición y caudal de las materias primas empleadas son las siguientes:

- Glicerina grado farmacéutico (caso A)
  - Pureza = 99,9 % m/m
  - Agua = 0,1 % m/m
  - Cloruros < 0,001 % m/m
  - Caudal = 873 kg/h
- Glicerina grado técnico (caso B)
  - Pureza = 91,6 % m/m
  - Agua = 6,2 % m/m
  - MONG (Materia orgánica no glicerínica) = 2 % m/m
  - Cenizas = 0,2 % m/m
  - Cloruros < 0,001 % m/m
  - Caudal = 953 kg/h
- Isobuteno
  - Pureza = 100 % m/m
  - Caudal = 1450 kg/h (Caso A); 1215 kg/h (Caso B).

#### 1.1.3. Características del producto

El producto principal de la planta es una mezcla de *terc*-butilgliceroles (TBGs) procedentes de la eterificación de glicerina con isobuteno. La finalidad de este producto es su incorporación como componente del gasóleo convencional y biodiésel asegurando las especificaciones de calidad de ambos combustibles (EN 590 y EN 14214, respectivamente).

Los estudios desarrollados en el laboratorio indican que un producto de eterificación con la siguiente composición no afecta negativamente a la calidad del biodiésel y gasóleo e incluso introduce la mejora de ciertas propiedades (viscosidad, propiedades en frío y lubricidad):

- Pureza mínima de los TBGs producto = 99,8 % peso,
- Impureza máxima de ligeros (isobuteno, di-isobutenos y *terc*-butanol) = 0,2 % peso,
- Impureza máxima de agua = 500 ppm,

Por tanto, esta composición se ha fijado como especificación del producto final.

#### 1.1.4. Condiciones en límite de batería

Las condiciones de materias primas y productos en el límite de batería de la planta vienen descritas en la Tabla 97.

**Tabla 97.** Condiciones en los límites de batería.

	Corriente	P (bar)	T (°C)
ENTRADAS	Isobuteno	3	25
	Glicerina	1	25
SALIDAS	Purga (ligeros)	1	28 (caso A) - 16 (caso B)
	Producto (TBGs)	0,02	75

#### 1.1.5. Criterios generales de diseño

- Capacidad de la planta = 18.835 Tm/año (Caso A); 16.756 Tm/año (Caso B). Dichos datos provienen de la conversión de la máxima producción de glicerina para una planta de producción de biodiésel de 70.000 Tm/año (planta de *ACCIONA Biocombustibles* de Caparros, Navarra), lo que supone una producción de glicerina de 7.000 Tm/año (considerando un 10 % respecto al biodiésel).
- Factor de operación: 8016 h/año.
- Turndown o carga mínima: 60 % de la correspondiente al diseño.
- Criterios de sobrediseño de equipos:
  - Reactor = 200 %.
  - Separadores flash = 120 %.
- Materiales: no es necesaria ninguna precaución especial en este sentido, al no existir componentes corrosivos en la planta. Por ello, todos los equipos se diseñarán para ser construidos en acero al carbono.

- Propiedades físicas de compuestos: se describen en la Tabla 98.

**Tabla 98.** Propiedades físicas de los compuestos involucrados en el proceso a 1 atm de presión.

Compuesto	Densidad a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	M (kg/Kmol)	Pto. Ebullición (°C)
Glicerina farmacéutica	1258	92,09	289,8
Glicerina técnica	1240	92,09	289,8
Isobuteno	2,44 <sup>a</sup>	56,11	-6,9
Di-isobutenos	708	112,21	101,44
Terc-butanol	780,9	74,12	82,42
Agua	1000	18,01	100
TBGs	875,6	237,11	-

<sup>a</sup> A 15 °C y 1 atm de presión, el isobuteno se encuentra en fase vapor. A la misma temperatura y 2,18 atm de presión, su densidad en estado líquido es de 601 kg/m<sup>3</sup>.

## 1.2. DATOS BÁSICOS DE INGENIERÍA

### 1.2.1. Datos de diseño de equipos

#### - Sección de reacción de eterificación:

- Reactor mezcla perfecta (CSTR): R-01
- Relación molar Glicerina/Isobuteno: 4.
- Tiempo de residencia: 4 h.
- Carga máxima de glicerina: máxima producción de glicerina para una planta de producción de biodiésel de 70.000 Tm/año (planta de ACCIONA Biocombustibles de Caparros, Navarra), lo que supone una producción de glicerina de 7.000 Tm/año (considerando un 10 % respecto al biodiésel).
- Conversión de glicerina: 100 % (Caso A); 100 % (Caso B).
- Selectividad de glicerina a TBGs: 100 % (Caso A); 100 % (Caso B).
- Formación de otros compuestos (expresada como número de moles por cada mol de TBGs formado):
  - Caso A:
    - Diisobutenos: 0,143 mol/mol TBGs.
    - Terc-butanol: 0,069 mol/mol TBGs.
  - Caso B:

- Diisobutenos: 0,043 mol/mol TBGs.
- *Terc*-butanol: 0,240 mol/mol TBGs.

- Sección de fraccionamiento y purificación:

- Separador Flash (C-01): condiciones necesarias para la separación de los compuestos ligeros (isobuteno, diisobutenos y *terc*-butanol) de los éteres producto de la reacción (TBGs).
- Separador Flash (C-02): condiciones necesarias para la separación del reactivo isobuteno empleado en exceso de los compuestos formados en las reacciones secundarias (diisobutenos y *terc*-butanol).

1.2.2. Integración con el complejo industrial

La planta de producción de TBGs se instalará en una planta de producción de biodiésel, pasando a ser parte integrante del mismo. Así:

- La glicerina se recibirá en línea desde plantas de proceso o almacenamiento existentes.
- El aporte de isobuteno será necesario conducirlo desde la refinería más cercana.

En caso de no contar con una refinería cercana, se podría llevar a cabo una integración entre una planta de biodiésel nueva (incluyendo planta de TBGs), emplazada junto a una refinería.

1.2.3. Sistema de unidades

El sistema de unidades queda resumido en la Tabla 99.

**Tabla 99.** Sistema de unidades.

Propiedad	Unidades
Temperatura	°C
Presión	bar
Caudal másico	kg/h
Caudal molar	kmol/h
Peso molecular	kg/Kmol
Densidad	kg/m <sup>3</sup>

1.3. DIAGRAMA DE PROCESO Y DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

1.3.1. Descripción de la reacción

En la Figura 135 se representa el esquema de reacción de la eterificación de glicerina con isobuteno (IB), mostrando los principales productos de eterificación: mono-*terc*-butilgliceroles (MTBGs), di-*terc*-butilgliceroles (DTBGs) y tri-*terc*-butilglicerol (TTBG). Como se puede observar, los derivados mono- y di-sustituidos pueden presentar varios isómeros dependiendo de la posición de eterificación en la molécula de glicerina. No se ha distinguido entre los dos monoéteres y los dos diéteres para simplificar la simulación del proceso. Como la presencia de MTBGs en el producto final no es deseable debido a su alta solubilidad en agua, lo que hace que no sea adecuado para su uso como combustible, se han establecido las condiciones de reacción con la finalidad de maximizar la producción de los di- y tri-derivados.

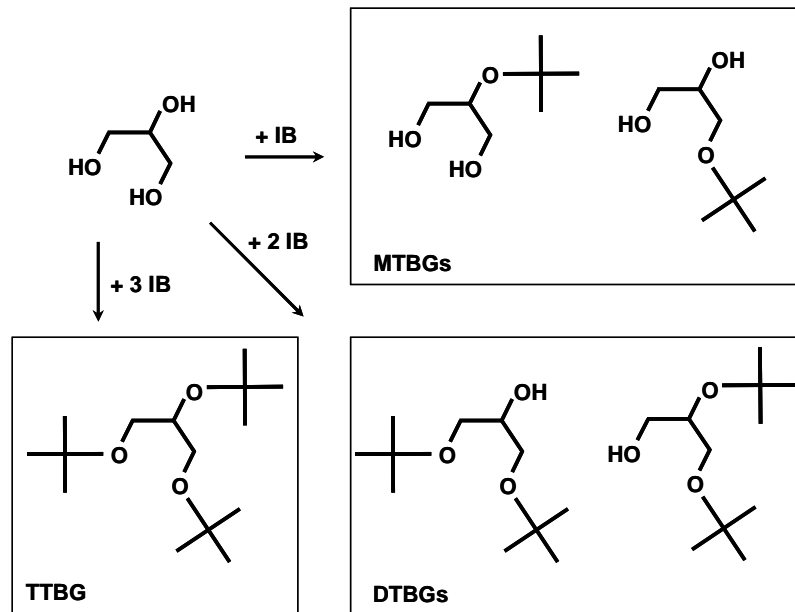


Figura 135. Productos principales de la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno.

En las condiciones de operación en las que se lleva a cabo la eterificación de la glicerina (catálisis ácida), se producen reacciones secundarias no deseadas (Figuras 136 y 137). La hidratación del isobuteno para formar *terc*-butanol (TB) ocurre cuando hay agua en el medio de reacción (Figura 136). Para minimizar esta reacción, en el caso de emplear glicerina farmacéutica (caso A), sería imprescindible llevar a cabo un buen secado del catalizador ya que se trata de materiales hidrófilos con afección por el agua. En el caso de emplear glicerina técnica (caso B), la formación de *terc*-butanol es inevitable ya que dicha glicerina viene impurificada esencialmente con agua.



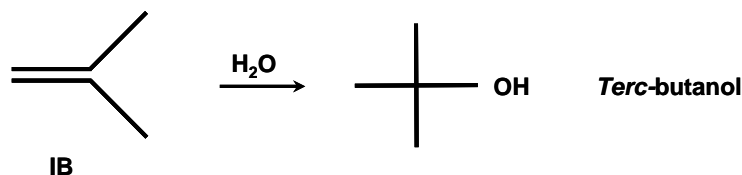


Figura 136. Reacción secundaria: hidratación del isobuteno.

La dimerización del isobuteno (Figura 137) ocurre cuando se trabaja con un gran exceso del mismo, obteniéndose trimetil-1-penteno y trimetil-2-penteno (diisobutenos, DIB). Es conveniente minimizar la extensión de ambas reacciones secundarias ya que por un lado se produce pérdida de materia prima (isobuteno) y por otro, es necesario llevar a cabo una purificación de los productos de reacción.

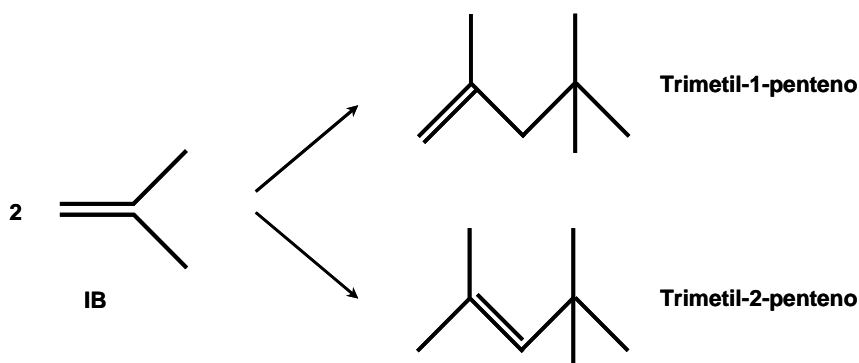


Figura 137. Reacción secundaria: dimerización del isobuteno.

### 1.3.2. Descripción de la planta

La reacción de eterificación de glicerina con isobuteno se va a llevar a cabo siguiendo el diagrama de proceso mostrado en la Figura 138. Principalmente se compone de un reactor mezcla perfecta y dos separadores para la purificación de los productos obtenidos. La estrategia de control seguida consiste en mantener controlado el flujo de glicerina que entra al reactor, manteniendo un valor constante de la relación isobuteno/glicerina. A continuación se describen las secciones de las que está compuesta.

#### 1.3.2.1. Reacción de eterificación

La glicerina fresca de aporte a la planta y el isobuteno a reacción, mezcla de isobuteno fresco y reciclo, se alimentan al reactor de eterificación R-01. El reactor se diseña como un reactor continuo tipo tanque agitado (CSTR) que opera en régimen estacionario. Se considera que el modelo de flujo es el de mezcla perfecta, por lo que todo el medio de reacción está perfectamente homogeneizado, lo que se consigue mediante un buen sistema de agitación.

Se trabaja a presión autógena a la temperatura de 75 °C (temperatura considerada como óptima una vez concluida la optimización de las condiciones de reacción). De esta forma, se mantiene la mezcla reactiva en equilibrio líquido-vapor.

Para obtener conversiones elevadas, se necesita un reactor de 32,7 m<sup>3</sup> con un tiempo de residencia de 4 horas (240 minutos) en el caso de alimentar glicerina farmacéutica (caso A) o un reactor de 35,8 m<sup>3</sup> con el mismo tiempo de residencia (240 minutos) si la glicerina alimentada a planta es de menos pureza (glicerina técnica, caso B). El cálculo del volumen del reactor se detallará en el punto 2.2 del presente capítulo.

El efluente de reacción se alimenta al separador flash C-01.

#### 1.3.2.2. Sección de purificación

##### SEPARADOR FLASH C-01

El separador flash C-01 es un equipo que trabaja a 75 °C y vacío (0,021 bar). El isobuteno y otros compuestos ligeros formados en reacciones secundarias (diisobutenos y *terc*-butanol), junto con el agua en el caso B, se recuperan en los vapores de cabeza. Dicha corriente se alimenta a un segundo separador flash C-02. El producto de fondo del separador C-01 es donde se encuentran los productos de interés y debe cumplir las especificaciones descritas en el punto 1.1.3.

##### SEPARADOR FLASH C-02

El separador flash C-02 es un equipo que trabaja a 28 °C (caso A) o 16 °C (caso B) y presión atmosférica (1 bar). El isobuteno no reaccionado se recupera en los vapores de cabeza y se recicla al reactor de eterificación. El producto de fondo del separador consiste en una corriente de purga para eliminar compuestos no deseados generados a través de reacciones secundarias: diisobutenos y *terc*-butanol. En el caso B, por esta corriente también se eliminarán los restos de agua que provienen de la glicerina técnica alimentada a la planta. Sería necesario proceder a un secado de dicha corriente para poder enviarla al pool de gasolinas.

En el caso de que la planta no operase de forma óptima, la corriente salida del reactor podría contener cantidades significativas de glicerina y del derivado mono-sustituido (MTBGs) (producto no deseado), por lo que sería necesario introducir un equipo adicional para poder separarlos del producto final y ser recirculados de nuevo al reactor. Para estos casos, habría que introducir en el proceso una columna de extracción empleando como agente extractor una corriente de ésteres metílicos (FAME) que arrastraría los compuestos solubles en el mismo (di- y tri-derivados). De esta forma, los compuestos insolubles en el FAME (MTBGs y glicerina) se podrían recuperar y recircular de nuevo al proceso. El diagrama de proceso que describe esta situación se muestra en la Figura 139.

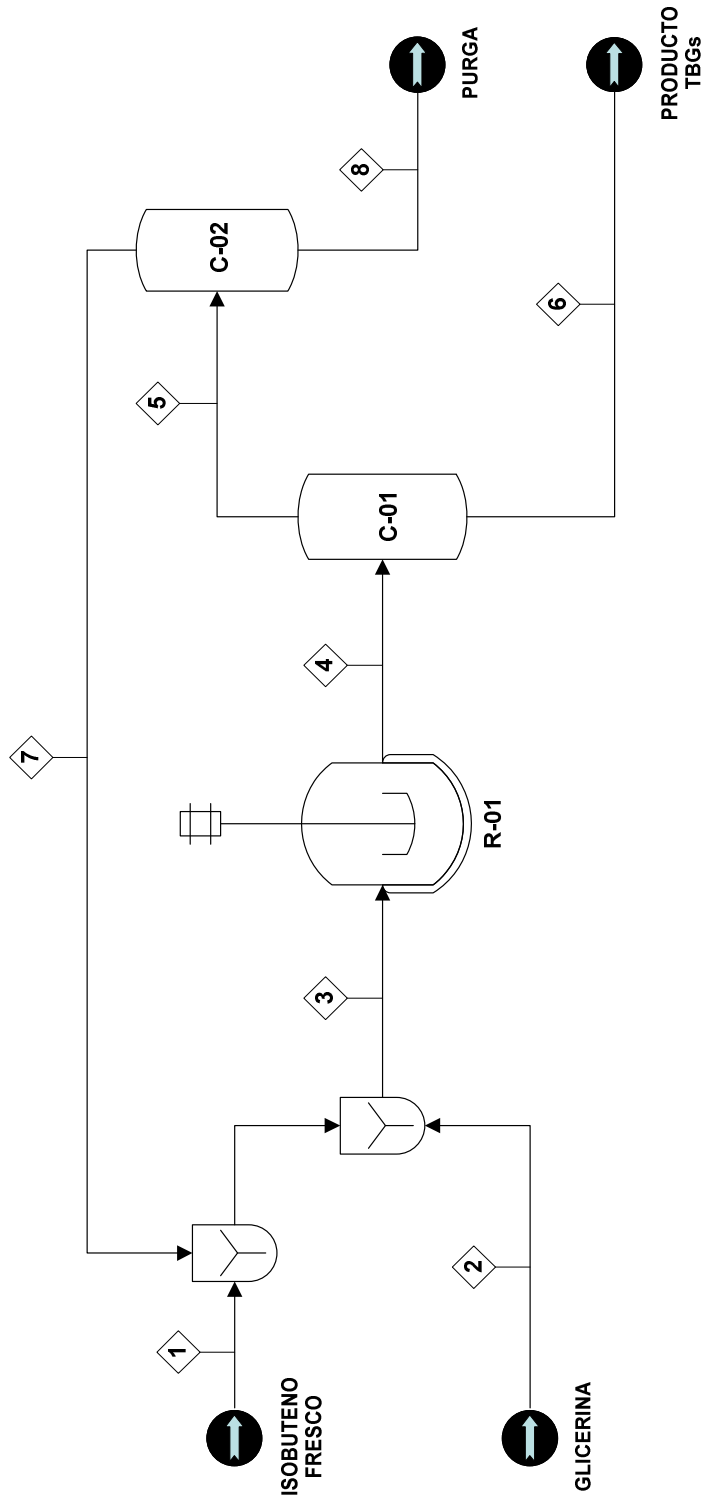


Figura 138. Diagrama del proceso operando en condiciones óptimas.

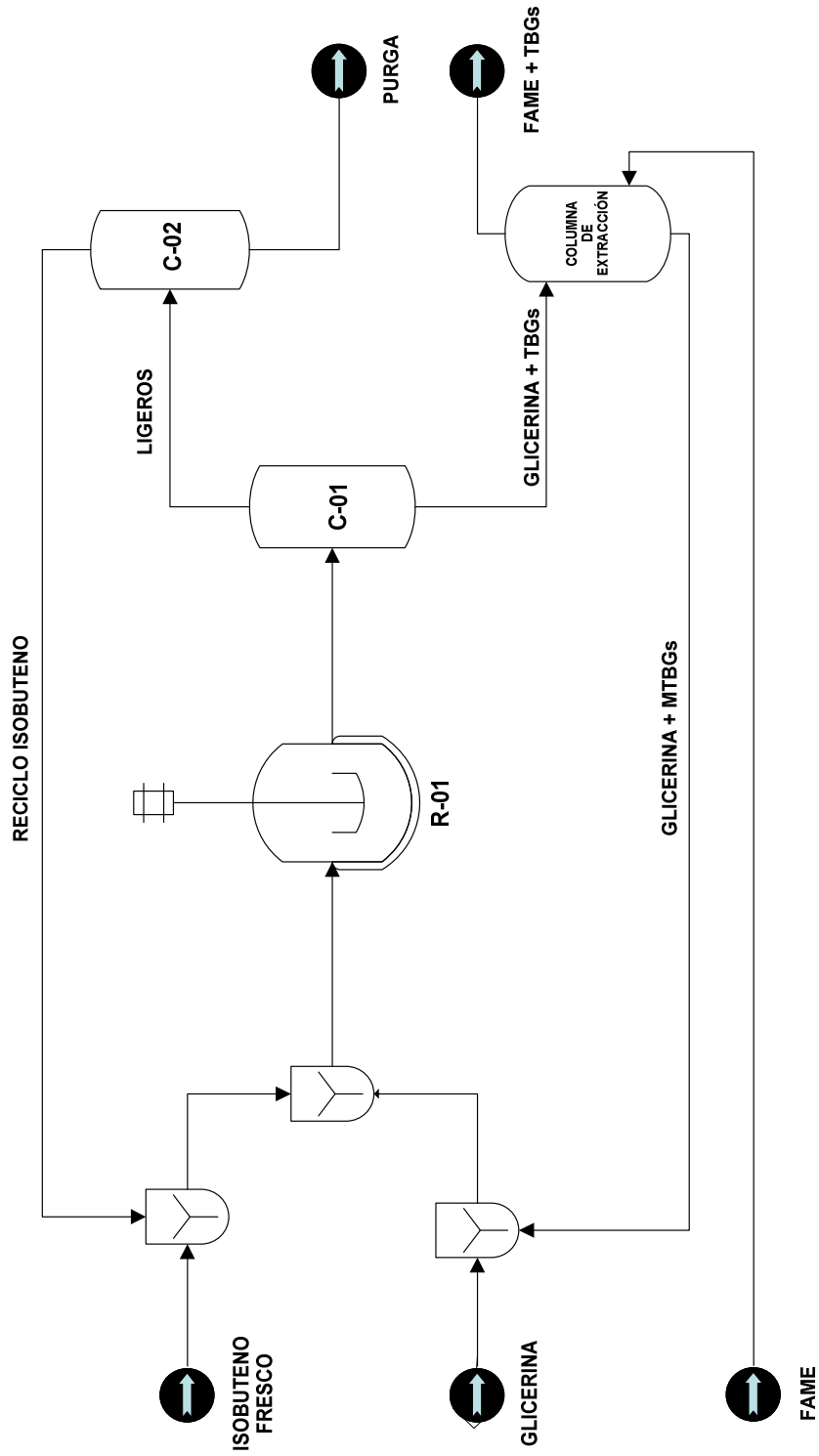


Figura 139. Diagrama del proceso en caso de no operar en condiciones óptimas.

Ambas figuras (Figura 138 y Figura 139) corresponden a diagramas de flujo simplificados. Habría que diseñar las bombas, compresores y cambiadores de calor necesarios para lograr alcanzar las condiciones de operación (presión y temperatura) requeridas en cada uno de los equipos.

#### 1.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

##### 1.4.1. Reactor de eterificación (R-01)

- Temperatura de operación: 75 °C.
- Presión de operación: 15 bar.
- Fracción vapor: 0 %.

##### 1.4.2. Separador flash (C-01)

###### ➤ **Caso A**

El separador flash C-01 es un equipo que necesita trabajar en unas condiciones que nos permitan separar los compuestos ligeros (isobuteno, diisobutenos y *terc*-butanol), de la mezcla de éteres producto de la reacción. Al ser la temperatura de reacción 75 °C, se va a mantener dicho valor en el separador flash y se va a proceder a un estudio de optimización de la presión de operación representando las pérdidas de compuestos ligeros por la corriente de fondo (corriente 6) así como la pérdida del compuesto TTBG por la corriente de cabeza (corriente 5). La presión óptima se obtendrá cuando dichos valores sean mínimos (no se han considerado las pérdidas de DTBGs y MTBG, al ser mínimas).

$$PérdidasIB (\%) = \frac{Q_{IB}(kmol/h)_{corr6}}{Q_{IB}(kmol/h)_{corr4}} \cdot 100 \quad [1]$$

$$PérdidasDIB (\%) = \frac{Q_{DIB}(kmol/h)_{corr6}}{Q_{DIB}(kmol/h)_{corr4}} \cdot 100 \quad [2]$$

$$PérdidasTB (\%) = \frac{Q_{TB}(kmol/h)_{corr6}}{Q_{TB}(kmol/h)_{corr4}} \cdot 100 \quad [3]$$

$$PérdidasTTBG (\%) = \frac{Q_{TTBG}(kmol/h)_{corr5}}{Q_{TTBG}(kmol/h)_{corr4}} \cdot 100 \quad [4]$$

En la Figura 140 se puede observar cómo, al elevar la presión de operación, las pérdidas de diisobutenos y *terc*-butanol por la corriente 6 aumentan en gran medida. Por lo tanto, para obtener un producto libre de compuestos ligeros es necesario trabajar a presiones bajas. Sin embargo, si disminuimos demasiado la presión gran parte del

compuesto TTBG se pierde por la corriente 5. Se fija como criterio una pérdida menor del 3 % para cada uno de los compuestos ligeros no deseados en la corriente 6 y por ello se toma como presión óptima **0,021 bar**. Con este valor las pérdidas correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 100. Como puede observarse, se asume cierta pérdida del compuesto TTBG con la finalidad de obtener un producto mezcla de éteres (corriente 6) de elevada pureza.

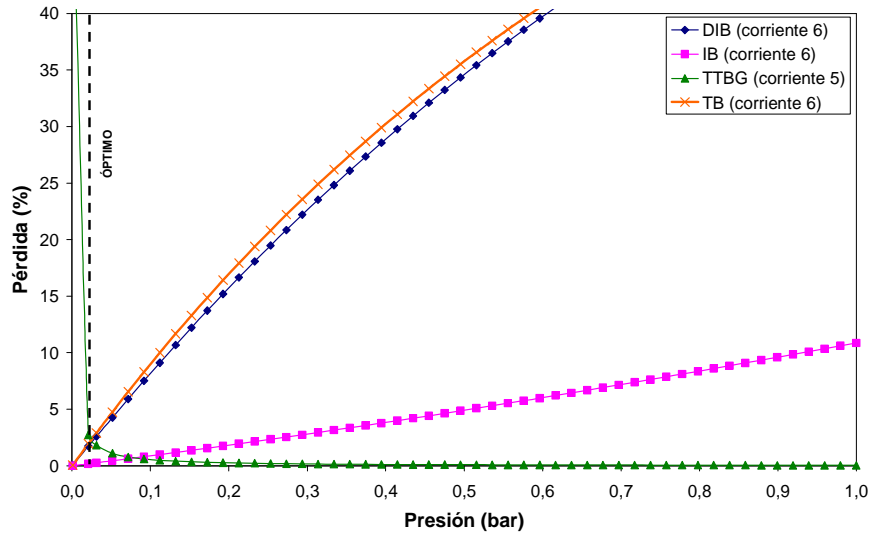


Figura 140. Optimización de la presión de operación del separador C-01 (caso A) para una temperatura de 75 °C.

Tabla 100. Pérdidas cuando se opera en la presión óptima (caso A).

Compuesto	Corriente	Pérdida (%)
Isobuteno	6	0,18
Diisobutenos	6	1,73
Terc-butanol	6	1,95
TTBG	5	2,73

### ➤ **Caso B**

Al igual que en el caso A, el separador flash C-01 es un equipo que necesita trabajar en unas condiciones que nos permitan separar los compuestos ligeros de la mezcla de éteres producto de la reacción. La principal diferencia en este caso es la presencia de agua que debemos eliminar por la corriente de cabeza ya que necesitamos un producto que cumpla las especificaciones del biodiésel (contenido máximo de agua: 500 ppm). La optimización de las condiciones de operación se va a llevar a cabo de igual manera que en el caso anterior: se fija la temperatura en 75 °C y se varía la presión representando las pérdidas de

compuestos ligeros por la corriente de fondo (corriente 6) así como la pérdida del compuesto TTBG por la corriente de cabeza (corriente 5). La presión óptima se obtendrá cuando dichos valores sean mínimos.

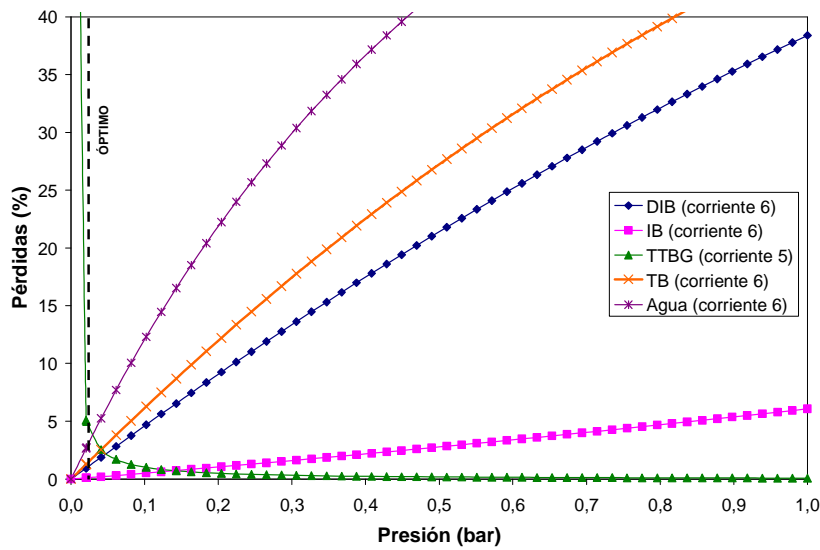


Figura 141. Optimización de la presión de operación del separador C-01 (caso B) para una temperatura de 75 °C.

En la Figura 141 se puede observar cómo al elevar la presión de operación, las pérdidas de agua, *terc*-butanol y diisobutenos por la corriente 6 aumentan en gran medida. Por lo tanto, para obtener un producto libre de compuestos ligeros es necesario trabajar a presiones bajas. Al igual que en el caso anterior, si disminuimos demasiado la presión, gran parte del compuesto TTBG se pierde por la corriente 5. Se fija como criterio una pérdida menor del 3 % para cada uno de los compuestos ligeros no deseados en la corriente 6 y por ello se toma como presión óptima **0,021 bar**. Con este valor las pérdidas correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 101. Como puede observarse, se asume cierta pérdida del compuesto TTBG con la finalidad de obtener un producto mezcla de éteres (corriente 6) de elevada pureza.

Tabla 101. Pérdidas cuando se opera en la presión óptima (caso B).

Compuesto	Corriente	Pérdida (%)
Isobuteno	6	0,10
Diisobutenos	6	0,93
<i>Terc</i> -butanol	6	1,26
Agua	6	2,66
TTBG	5	5,09

En la Tabla 102 se muestra el resumen de las condiciones de operación del separador flash C-01 para ambos casos de diseño.

Tabla 102. Condiciones de operación del separador flash C-01.

Caso de diseño	Presión (bar)	Temperatura (°C)
CASO A	0,021	75
CASO B	0,021	75

1.4.3. Separador flash (C-02)

➤ **Caso A**

El separador flash C-02 es un equipo que necesita trabajar en unas condiciones que permitan recuperar el isobuteno en exceso que no ha reaccionado para recircularlo de nuevo al reactor. El producto de fondo del separador consiste en una corriente de purga para eliminar compuestos no deseados generados a través de reacciones secundarias: diisobutenos y *terc*-butanol (junto con los TBGs arrastrados: pérdidas del C-01). Se va a realizar un estudio de optimización de las condiciones de presión y temperatura a las que debe operar este equipo. Para ello, se va a representar la pérdida de isobuteno por la corriente de fondo (corriente 8) así como la pérdida de diisobutenos y *terc*-butanol por los vapores de cabeza (corriente 7).

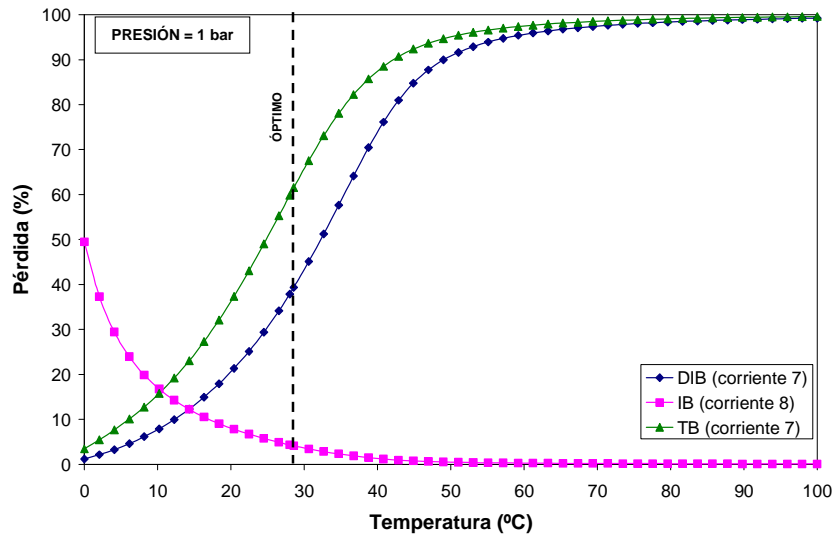


Figura 142. Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso A) para una presión de 1 bar.



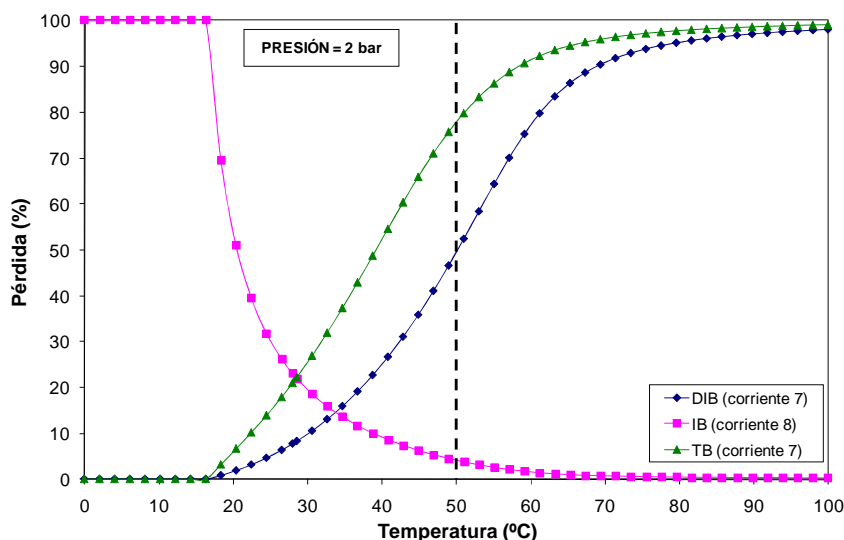


Figura 143. Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso A), para una presión de 2 bar.

Como puede observarse de las Figuras 142 y 143, en el caso de trabajar a 1 bar, la temperatura óptima para maximizar la recuperación de isobuteno sin elevar demasiado la cantidad de diisobutenos y *terc*-butanol recirculados al proceso es de 28 °C (fijando como criterio una pérdida de isobuteno menor del 5 %). Si elevamos la presión a 2 bar para obtener la misma recuperación de isobuteno se tendría que trabajar a una temperatura cercana a 50 °C. En la presente simulación, no se han llevado a cabo los balances energéticos necesarios para simular los equipos de impulsión, los equipos de intercambio de calor y el control del proceso. Para la presente simulación se han considerado como condiciones del separador C-02 una presión de **1 bar** y una temperatura de **28 °C**. No obstante, sería necesario llevar a cabo una simulación más detallada para determinar las condiciones óptimas de operación. Con estos valores las pérdidas correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 103. Como puede observarse, para obtener una alta recuperación de isobuteno, se recircula un alto porcentaje de los otros compuestos ligeros. Sin embargo, esto no resulta problemático ya que son cantidades pequeñas, en comparación con los caudales de entrada a la etapa de reacción que no interferirán en la misma.

Tabla 103. Pérdidas cuando se opera en las condiciones óptimas (caso A).

Compuesto	Corriente	Pérdida (%)
Isobuteno	8	4,34
Diisobutenos	7	37,87
<i>Terc</i> -butanol	7	59,80

➤ **Caso B**

Al igual que en el caso A, el separador flash C-02 es un equipo que necesita trabajar en unas condiciones que permitan recuperar el isobuteno en exceso que no ha reaccionado para recircularlo de nuevo al reactor. La diferencia con el caso anterior es la presencia de agua en el producto de fondo. Se va a realizar un estudio de optimización de las condiciones de presión y temperatura a las que debe operar este equipo. Para ello, se va a representar la pérdida de isobuteno por la corriente de fondo (corriente 8) así como la pérdida de diisobutenos, *terc*-butanol y agua por los vapores de cabeza (corriente 7).

Como puede observarse de las Figuras 144 y 145, en el caso de trabajar a 1 bar, la temperatura óptima para maximizar la recuperación de isobuteno sin elevar demasiado la cantidad de diisobutenos, *terc*-butanol y agua recirculados al proceso es de 16 °C (fijando como criterio una pérdida de isobuteno menor del 5 %). Si elevamos la presión a 2 bar para obtener la misma recuperación de isobuteno se tendría que trabajar a una temperatura superior a 30 °C. Para conocer cuáles serían las condiciones más favorables, sería necesario llevar a cabo un análisis más detallado de los equipos de impulsión e intercambiadores de calor, tal y como se comentó en el Caso A. Para la presente simulación se han considerado como condiciones óptimas del separador C-02 una presión de **1 bar** y una temperatura de **16 °C**. Con estos valores las pérdidas correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 104. Como puede observarse, para obtener una alta recuperación de isobuteno, se recircula un alto porcentaje de los otros compuestos ligeros. Sin embargo, esto no resulta problemático ya que son cantidades pequeñas que no interferirán en la reacción.

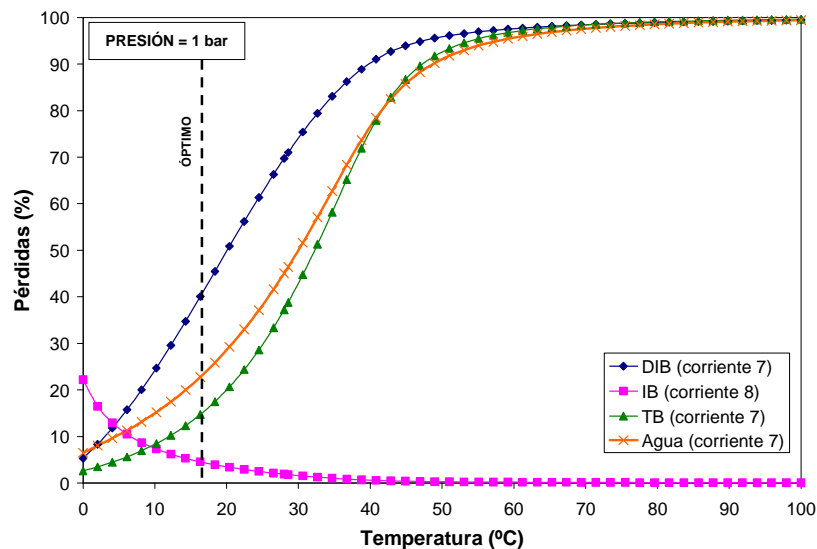


Figura 144. Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso B), para una presión de 1 bar.

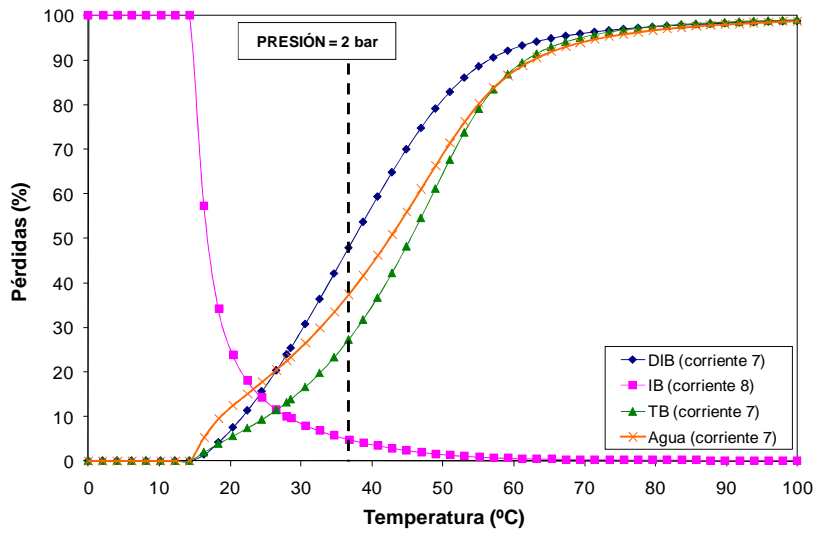


Figura 145. Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso B) para una presión de 2 bar.

Tabla 104. Pérdidas cuando se opera en las condiciones óptimas (caso B).

Compuesto	Corriente	Pérdida (%)
Isobuteno	8	4,57
Diisobutenos	7	40,06
Terc-butanol	7	14,70
Agua	7	22,78

En la Tabla 105 se muestra el resumen de las condiciones de operación del separador flash C-02 para ambos casos de diseño.

Tabla 105. Condiciones de operación del separador flash C-02.

Caso de diseño	Presión (bar)	Temperatura (°C)
CASO A	1	28
CASO B	1	16

### 1.5. BALANCES DE MATERIA

De acuerdo a todo lo especificado anteriormente, los balances de materia para cada una de las corrientes presentes en la planta de producción de TBGs son los que quedan recogidos en las hojas de especificaciones siguientes. Las simulaciones se han llevado a cabo utilizando el programa informático *Aspen Plus*. Los productos de la reacción, *terc-butilgliceroles*, no se encuentran en la base de datos del programa. Por ello, han sido definidos mediante el método de contribución de grupos que calcula las propiedades mediante suma de los distintos fragmentos o grupos en que dividimos el compuesto.

A la hora de llevar a cabo los balances de materia en el caso B, no se ha tenido en cuenta la presencia de cenizas y MONG (materia orgánica no glicerínica) en la glicerina técnica alimentada al no influir su presencia significativamente en el proceso y poderse considerar como un inerte.

PROYECTO : PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs		Balance de calor y materia								
UNIDAD :		Pág. 1 de 4								
R e v	<b>BALANCE DE MATERIA</b>									
	<b>DATOS DE OPERACION Y CAUDALES</b>									
1	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO		CASO A: Alimentación glicerina grado farmacéutico							
2	Nº DE CORRIENTE		1		2		3		4	
3	DESCRIPCIÓN		ISOBUTENO FRESCO		GLICERINA FRESCA		ALIMENTACIÓN REACTOR		EFLUENTE REACTOR	
4	CAUDAL MOLAR TOTAL		Kmol/h		25,84		9,48		48,21	
5	CAUDAL MÁSIICO TOTAL		kg/h		1450,00		873,00		3081,44	
6	FRACCIÓN VAPOR		0,00		0,00		0,00		0,00	
7	PESO MOLECULAR		kg/kmol		56,11		92,09		63,91	
8	<b>COMPOSICION</b>									
9	Nº CORRIENTE		1		2		3		4	
10	Componente / pseudocomp.		% peso % mol		% peso % mol		% peso % mol		% peso % mol	
11	Glicerina		0,0 0,0		100,0 100,0		28,4 19,7		0,0 0,0	
12	Isobuteno		100,0 100,0		0,0 0,0		68,9 78,5		22,9 50,7	
13	MTBGs		0,0 0,0		0,0 0,0		0,0 0,0		5,7 4,8	
14	DTBGs		0,0 0,0		0,0 0,0		0,0 0,0		41,8 25,4	
15	TTBG		0,0 0,0		0,0 0,0		0,0 0,0		23,1 11,0	
16	DIB		0,0 0,0		0,0 0,0		1,8 1,0		4,9 5,5	
17	TB		0,0 0,0		0,0 0,0		0,9 0,8		1,6 2,6	
18	Agua		0,0 0,0		0,0 0,0		0,0 0,0		0,0 0,0	
19	<b>CAUDALES</b>									
20	Componente / pseudocomp.		Kg/h Kmol/h		Kg/h Kmol/h		Kg/h Kmol/h		Kg/h Kmol/h	
21	Glicerina		0,00 0,00		873,00 9,48		873,00 9,48		0,00 0,00	
22	Isobuteno		1450,00 25,84		0,00 0,00		2123,55 37,85		704,34 12,57	
23	MTBGs		0,00 0,00		0,00 0,00		0,00 0,00		176,57 1,19	
24	DTBGs		0,00 0,00		0,00 0,00		0,00 0,00		1288,35 6,31	
25	TTBG		0,00 0,00		0,00 0,00		0,00 0,00		710,89 2,73	
26	DIB		0,00 0,00		0,00 0,00		56,53 0,50		151,92 1,35	
27	TB		0,00 0,00		0,00 0,00		28,36 0,38		48,38 0,65	
28	Agua		0,00 0,00		0,00 0,00		0,00 0,00		0,00 0,00	
29	NOTAS :									
30										
31										
32										
33										
34										
	Rev.	Por								
	Fecha	Aprobado								



PROYECTO : PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs		Balance de calor y materia								
UNIDAD :		Pág. 3 de 4								
R e v	<b>BALANCE DE MATERIA</b>									
	<b>DATOS DE OPERACION Y CAUDALES</b>									
1	CASO DE OPERACION / DISENO		CASO B: Alimentación glicerina grado técnico							
2	Nº DE CORRIENTE		1		2		3		4	
3	DESCRIPCIÓN		ISOBUTENO FRESCO		GLICERINA FRESCA		ALIMENTACIÓN REACTOR		EFLUENTE REACTOR	
4	CAUDAL MOLAR TOTAL	Kmol/h	21,65		13,04		52,54		30,94	
5	CAUDAL MÁSCO TOTAL	kg/h	1215,00		953,00		3174,52		3174,52	
6	FRACCIÓN VAPOR		0,00		0,00		0,00		0,00	
7	PESO MOLECULAR	kg/kmol	56,11		73,05		60,42		102,60	
8	<b>COMPOSICION</b>									
9	Nº CORRIENTE		1		2		3		4	
10	Componente / pseudocomp.		% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol
11	Glicerina		0,0	0,0	94,0	74,3	28,1	18,4	0,0	0,0
12	Isobuteno		100,0	100,0	0,0	0,0	68,7	73,9	31,9	83,6
13	MTBGs		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	0,1
14	DTBGs		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,0	0,4
15	TTBG		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8	0,3
16	DIB		0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	1,4	1,7
17	TB		0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,6	4,9	9,6
18	Agua		0,0	0,0	6,0	25,7	2,0	6,8	0,5	4,3
19	<b>CAUDALES</b>									
20	Componente / pseudocomp.		Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h
21	Glicerina		0,00	0,00	892,58	9,69	892,58	9,69	0,00	0,00
22	Isobuteno		1215,00	21,65	0,00	0,00	2179,25	38,84	1012,67	18,05
23	MTBGs		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	175,23	1,18
24	DTBGs		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1395,84	6,83
25	TTBG		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	374,91	1,44
26	DIB		0,00	0,00	0,00	0,00	16,51	0,15	42,54	0,38
27	TB		0,00	0,00	0,00	0,00	22,04	0,30	156,19	2,11
28	Agua		0,00	0,00	60,42	3,35	64,14	3,56	17,14	0,95
29	NOTAS :									
30										
31										
32										
33										
34										
	Rev.	Por								
	Fecha	Aprobado								

PROYECTO : <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs</b>		Balance de calor y materia								
UNIDAD :		Pág. 4 de 4								
R e v	<b>BALANCE DE MATERIA</b>									
	<b>DATOS DE OPERACIÓN Y CAUDALES</b>									
1	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO									
2	CASO B: Alimentación glicerina grado técnico									
3	Nº DE CORRIENTE		5		6		7		8	
4	DESCRIPCIÓN		VAPOR FLASH 1		LÍQUIDO FLASH 1 (PRODUCTO)		VAPOR FLASH 2 (RECICLO)		LÍQUIDO FLASH 2 (PURGA)	
5										
6	CAUDAL MOLAR TOTAL	Kmol/h	21,58		9,37		17,85		3,73	
6	CAUDAL MÁSCICO TOTAL	kg/h	1261,71		1912,82		1006,52		255,19	
7	FRACCIÓN VAPOR		0,00		1,00		0,00		1,00	
8	PESO MOLECULAR	kg/kmol	58,48		204,27		56,43		68,24	
9	<b>COMPOSICION</b>									
10	Nº CORRIENTE		5		6		7		8	
11	Componente / pseudocomp.		% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol	% peso	% mol
12	Glicerina		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13	Isobuteno		80,2	83,6	0,1	0,2	95,8	96,4	18,6	22,6
14	MTBGs		0,1	0,1	9,1	12,5	0,0	0,0	0,6	0,3
15	DTBGs		1,3	0,4	72,1	72,1	0,0	0,0	6,6	2,2
16	TTBG		1,5	0,3	18,6	14,6	0,0	0,0	7,3	1,9
17	DIB		3,4	1,7	0,0	0,0	1,6	0,8	10,0	6,1
18	TB		12,2	9,6	0,1	0,3	2,2	1,7	51,8	47,7
19	Agua		1,3	4,3	0,0	0,3	0,4	1,1	5,1	19,2
20	<b>CAUDALES</b>									
21	Componente / pseudocomp.		Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h
22	Glicerina		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23	Isobuteno		1011,64	18,03	1,03	0,02	964,25	17,19	47,40	0,84
24	MTBGs		1,62	0,01	173,62	1,17	0,00	0,00	1,62	0,01
25	DTBGs		16,82	0,08	1379,01	6,75	0,00	0,00	16,82	0,08
26	TTBG		18,65	0,07	356,26	1,37	0,00	0,00	18,65	0,07
27	DIB		42,13	0,38	0,41	0,00	16,51	0,15	25,62	0,23
28	TB		154,17	2,08	2,02	0,03	22,04	0,30	132,13	1,78
29	Agua		16,68	0,93	0,47	0,03	3,72	0,21	12,95	0,72
30	NOTAS :									
31										
32										
33										
34										
	Rev.	Por								
	Fecha	Aprobado								



## 2. ESPECIFICACIONES DE INGENIERÍA BÁSICA

### 2.1. SEPARADORES DE FASES

Los separadores de fases suelen ser recipientes verticales y su diámetro tiene que tener unas dimensiones mínimas que aseguren que el vapor no va a arrastrar gotas de líquido.

$$D_{\min} = \sqrt{\frac{4 \cdot S_{\min}}{\Pi}} \quad [5]$$

Donde:

$D_{\min}$ : diámetro mínimo (m)

$S_{\min}$ : sección mínima (m)

$$S_{\min} = \frac{Q_{V,vapor}}{V_{\lim}} \quad [6]$$

Donde:

$Q_{V,vapor}$ : caudal volumétrico de vapor ( $m^3/h$ )

$V_{\lim}$ : velocidad límite (m/h)

$$V_{\lim} = K \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \quad [7]$$

Donde:

K: constante = 0,23

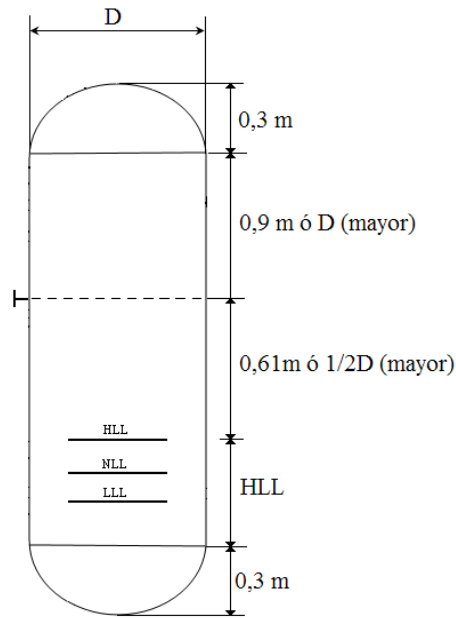
$\rho_L$ : densidad del líquido ( $kg/m^3$ )

$\rho_V$ : densidad del vapor ( $kg/m^3$ )

**Tabla 106.** Diámetro mínimo de los separadores de fases.

	$\rho_L$ ( $kg/m^3$ )	$\rho_V$ ( $kg/m^3$ )	$V_{\lim}$ (ft/s)	$V_{\lim}$ (m/h)	$Q_{V,vapor}$ ( $m^3/h$ )	$S_{\min}$ ( $m^2$ )	$D_{\min}$ (m)
C-01 (caso A)	1148,99	0,046	36,3	39836,6	20186,9	0,507	0,803
C-02 (caso A)	712,57	2,406	3,9	4337,0	315,2	0,073	0,304
C-01 (caso B)	1215,83	0,042	38,9	42727,9	29730,8	0,696	0,941
C-02 (caso B)	772,96	2,406	4,1	4517,2	418,3	0,093	0,343

Los criterios típicos de dimensionamiento se muestran en la Figura 146.



**Figura 146.** Dimensiones de un separador de fases.

Por tanto, la longitud se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$L = 0,6 + HLL + 1,5D \quad \text{Ec [8]}$$

Donde:

D: diámetro (m)

HLL: altura máxima de líquido (m)

$$HLL = \frac{Q_{v,\text{liquido}} \cdot t_r}{\frac{\pi}{4} \cdot D^2} \quad \text{Ec [9]}$$

Donde:

$Q_{v,\text{liquido}}$ : caudal volumétrico de líquido ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

$t_r$ : tiempo de residencia = 10 min  $\Leftrightarrow$  0,167 h

D: diámetro (m)

En la Tabla 107 se incluyen las dimensiones de los recipientes separadores de fases. El valor óptimo de la relación L/D se ha fijado en 5 por ser este el valor habitual.

Tabla 107. Dimensiones de los separadores de fases.

	$D_{\min}$ (m)	L/D óptimo	$Q_{v,\text{líquido}}$ ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	HLL (m)	D (m)	L (m)
C-01 (caso A)	0,803	5	1,87	1,905	0,803	4,015
C-02 (caso A)	0,304	5	0,24	0,232	0,468	2,342
C-01 (caso B)	0,941	5	1,57	2,693	0,941	4,705
C-02 (caso B)	0,343	5	0,33	0,302	0,482	2,412

Una vez dimensionado el recipiente se especifican las alturas de nivel normal de líquido (NLL), bajo (LLL) y alto (HLL) como el 50 %, 25 % y 75 % de llenado respectivamente (Tabla 108).

Tabla 108. Niveles del líquido de los separadores de fases.

	LLL (mm)	NLL (mm)	HLL (mm)
C-01 (caso A)	635	1270	1905
C-02 (caso A)	77	155	232
C-01 (caso B)	898	1795	2693
C-02 (caso B)	101	201	302

## 2.2. REACTORES

El reactor R-01 es un tanque agitado (*Continuously Stirred Tank Reactor*, CSTR) en el cual la masa reaccionante es continuamente agitada de tal manera que se considera como una mezcla completa y, por tanto, se asume que sus propiedades son uniformes en todo el interior del reactor. En su interior lleva una cesta donde se carga el catalizador. Sus dimensiones se calculan a partir del tiempo de residencia requerido. En base a los resultados obtenidos en un reactor discontinuo de laboratorio, se ha estimado que un tiempo de residencia ( $t_r$ ) de 4 horas es suficiente para alcanzar las especificaciones del producto.

El volumen de un recipiente es función del caudal de entrada y del tiempo de residencia.

$$V = Q_{IN} \cdot t_r \quad \text{Ec [10]}$$

Donde:

$Q_{IN}$  : es el caudal volumétrico de entrada en  $\text{m}^3/\text{h}$

$t_r$  : es el tiempo de residencia = 4 horas

A continuación se calcula el volumen total del recipiente que será dos veces el volumen calculado con la ecuación 10 ya que consideramos que el recipiente se llena hasta la mitad (criterio general de diseño):

$$V_{total} = 2 \cdot Q_{IN} \cdot t_r \quad \text{Ec [11]}$$

Para estimar el caudal de entrada al reactor se ha partido de la base de que la planta de producción de TBGs se encuentra integrada en una planta de producción de biodiésel de una capacidad de 70.000 Tm/año. Considerando que la producción de glicerina es un 10 % con respecto al biodiésel, se producirían 7.000 Tm/año de glicerina lo que supone un caudal de 873 kg/h (0,694 m<sup>3</sup>/h). Por otro lado, considerando que la relación óptima isobuteno/glicerina es de 4, el caudal de isobuteno alimentado sería de 2128 kg/h (3,398 m<sup>3</sup>/h). La suma de ambos caudales corresponde con el caudal de entrada al reactor. Cuando el aporte es de glicerina técnica (caso B), al venir ésta impurificada con un 6 % de agua, el caudal que se alimenta a la planta es ligeramente superior.

Tabla 109. Dimensiones de los reactores de proceso.

	Q GLICERINA (m <sup>3</sup> /h)	Q ISOBUTENO (m <sup>3</sup> /h)	Q IN (m <sup>3</sup> /h)	V reacción (m <sup>3</sup> )	V reactor (m <sup>3</sup> )
R-01 (caso A)	0,694	3,398	4,092	16,4	32,7
R-01 (caso B)	0,769	3,709	4,478	17,9	35,8

### 2.3. HOJAS DE ESPECIFICACIONES

La presión de diseño se ha fijado a partir de la presión de operación (presión de la corriente de entrada al reactor) y a partir de los siguientes criterios, optando por el de mayor resultado:

1º Criterio:  $P_{DISEÑO} = P_{OPERACIÓN} + 1,75 \text{ bar}$

2º Criterio:  $P_{DISEÑO} = P_{OPERACIÓN} * 1,1$

3º Criterio: 3,5 bar

De la misma manera, la temperatura de diseño será la mayor de los siguientes criterios:

1º Criterio:  $T_{DISEÑO} = T_{OPERACIÓN} + 15 \text{ °C}$

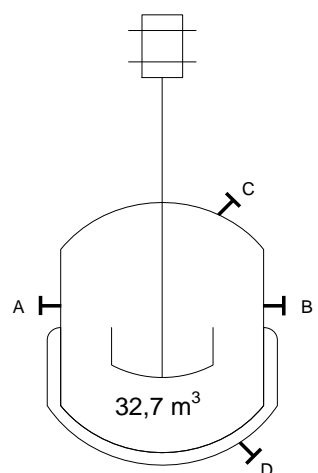
2º Criterio:  $T_{DISEÑO} = T_{OPERACIONES TRANSITORIAS} + 15 \text{ °C}$

3º Criterio: 80 °C

Los recipientes sometidos a vacío durante operación normal, como es el caso del separador C-01, se deben diseñar a VACÍO TOTAL, es decir, el recipiente debe construirse de tal forma que soporte cualquier nivel de vacío que se pueda producir en su interior.

Tabla 110. Condiciones de operación y diseño.

	<b>P<sub>OPERACIÓN</sub> (bar)</b>	<b>P<sub>DISEÑO</sub> (bar)</b>	<b>T<sub>OPERACIÓN</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>DISEÑO</sub> (°C)</b>
R-01 (caso A)	15	16,75	75	100
R-01 (caso B)	15	16,75	75	100
C-01 (caso A)	0,021	VACÍO TOTAL	75	100
C-01 (caso B)	0,021	VACÍO TOTAL	75	100
C-02 (caso A)	1	VACÍO TOTAL	28	80
C-02 (caso B)	1	VACÍO TOTAL	16	80

PROYECTO <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs</b>		Equipo nº <b>R-01</b>
UNIDAD :		Pág. <b>1</b> de <b>6</b>
R e v	<b>RECIPIENTES</b>	
1	<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>	
2	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO	CASO A: Alimentación glicerina grado farmacéutico
3	EQUIPO Nº	<b>R-01</b>
4	SERVICIO	REACTOR DE ETERIFICACIÓN DE GLICERINA
5	CONDICIONES	
6	TEMPERATURA (°C)	OPERACION: 75      DISEÑO: 100
7	PRESIÓN (bar)	15      16,8
8	NIVEL NORMAL DE LIQUIDO	mm      SOBRE
9	LA LÍNEA TANGENTE	
10	PARA UNA DENSIDAD (P,T)	808,88      kg/m <sup>3</sup>
11	<b>CONEXIONES</b>	
12	SIGLA	Nº
13	<b>A</b>	1
14	<b>B</b>	1
15	<b>C</b>	1
16	<b>D</b>	1
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30	NOTAS :	
31	Tiempo de residencia de 4 horas	
32		
33		
34		
35		
36		
37		
12	DIA (")	BRIDA
13	-	-
14	-	-
15	-	-
16	-	-
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
12	SERVICIO	
13	ALIMENTO	
14	SALIDA	
15	VENTEO	
16	DRENAJE	
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
12	<b>ESQUEMA</b>	
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
12	Rev.	Por
13	Fecha	Aprobado
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		

R e v		PROYECTO PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBés				Equipo nº C-01	
		UNIDAD :				Pág. 2 de 6	
<b>RECIPIENTES</b>							
1	<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>						
2	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO		CASO A: Alimentación glicerina grado farmacéutico				
3	EQUIPO Nº		C-01				
4	SERVICIO		SEPARADOR FLASH EFLUENTE REACCIÓN				
5	CONDICIONES		OPERACIÓN		DISEÑO		
6	TEMPERATURA (°C)		75		100		
7	PRESIÓN (bar)		0,021		VACÍO		
8	NIVEL NORMAL DE LIQUIDO		1270 mm		SOBRE		
9	LA LÍNEA TANGENTE						
10	PARA UNA DENSIDAD (P,T)		1149		kg/m3		
11	<b>CONEXIONES</b>						
12	SIGLA	Nº	DIA (")	BRIDA	SERVICIO		
13	A	1	-	-	ALIMENTO		
14	B	1	-	-	SALIDA CABEZA		
15	C	1	-	-	PRODUCTO FONDO		
16	D	1	-	-	VENTEO		
17	E	1	-	-	DRENAJE		
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							
26							
27							
28							
29							
30	NOTAS :						
31	Tiempo de residencia de 10 minutos						
32							
33							
34							
35							
36							
37							
	Rev.	Por					
	Fecha	Aprobado					

**ESQUEMA**

PROYECTO <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs</b>		Equipo nº	<b>C-02</b>
UNIDAD :		Pág. <b>3</b>	de <b>6</b>
R e v	<b>RECIPIENTES</b>		
<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>			
1	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO		
2	CASO A: Alimentación glicerina grado farmacéutico		
3	EQUIPO Nº		
4	C-02		
5	SERVICIO		
6	SEPARADOR FLASH RECUPERACIÓN ISOBUTENO		
CONDICIONES		OPERACIÓN	DISEÑO
7	TEMPERATURA (°C)	28	80
8	PRESIÓN (bar)	1	VACÍO
9	<b>ESQUEMA</b>		
10	NIVEL NORMAL DE LÍQUIDO	155 mm SOBRES	
11	LA LÍNEA TANGENTE		
12	PARA UNA DENSIDAD (P,T)	712,57 kg/m3	
<b>CONEXIONES</b>			
13	SIGLA	Nº	DIA (")
14	A	1	-
15	B	1	-
16	C	1	-
17	D	1	-
18	E	1	-
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30	NOTAS :		
31	Tiempo de residencia de 10 minutos		
32			
33			
34			
35			
36			
37			

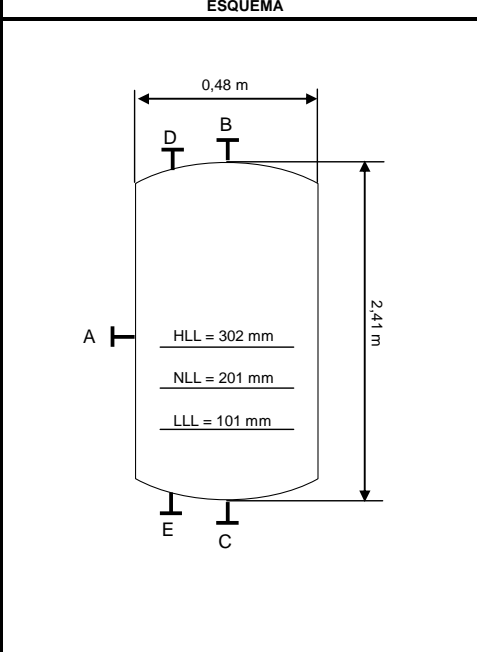
Rev.	Por					
Fecha	Aprobado					



PROYECTO <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBés</b>		Equipo nº	<b>R-01</b>		
UNIDAD :		Pág. <b>4</b>	de <b>6</b>		
<b>R e v</b>	<b>RECIPIENTES</b>				
1	<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>				
2	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO <b>CASO B: Alimentación glicerina grado técnico</b>				
3	EQUIPO Nº <b>R-01</b>				
4	SERVICIO <b>REACTOR DE ETERIFICACIÓN DE GLICERINA</b>				
5	CONDICIONES		OPERACIÓN	DISEÑO	
6	TEMPERATURA (°C)		75	100	
7	PRESIÓN (bar)		15	16,8	
8	NIVEL NORMAL DE LÍQUIDO		<b>ESQUEMA</b>		
9	LA LÍNEA TANGENTE				
10	PARA UNA DENSIDAD (P,T)				
11	<b>CONEXIONES</b>				
12	SIGLA	Nº	DIA (")	BRIDA	SERVICIO
13	<b>A</b>	1	-	-	ALIMENTO
14	<b>B</b>	1	-	-	SALIDA
15	<b>C</b>	1	-	-	VENTEO
16	<b>D</b>	1	-	-	DRENAJE
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30	NOTAS :				
31	Tiempo de residencia de 4 horas				
32					
33					
34					
35					
36					
37					
Rev.	Por				
Fecha	Aprobado				

PROYECTO <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBES</b>		Equipo nº <b>C-01</b>			
UNIDAD :		Pág. <b>5</b>	de <b>6</b>		
<b>R e v</b>	<b>RECIPIENTES</b>				
<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>					
1					
2	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO	CASO B: Alimentación glicerina grado técnico			
3	EQUIPO Nº	<b>C-01</b>			
4	SERVICIO	SEPARADOR FLASH EFLUENTE REACCIÓN			
5	CONDICIONES				
6	TEMPERATURA (°C)	OPERACIÓN	DISEÑO		
7	PRESIÓN (bar)	75	100		
8	NIVEL NORMAL DE LÍQUIDO	0,021	VACÍO		
9	LA LÍNEA TANGENTE	<b>ESQUEMA</b>			
10	PARA UNA DENSIDAD (P,T)				
11	<b>CONEXIONES</b>				
12	SIGLA			Nº	DIA (")
13	<b>A</b>			1	-
14	<b>B</b>			1	-
15	<b>C</b>			1	-
16	<b>D</b>			1	-
17	<b>E</b>			1	-
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30	NOTAS :				
31	Tiempo de residencia de 10 minutos				
32					
33					
34					
35					
36					
37					
	Rev.	Por			
	Fecha	Aprobado			

PROYECTO <b>PLANTA DE PRODUCCIÓN DE GTBEs</b>		Equipo nº <b>C-02</b>				
UNIDAD :		Pág. <b>6</b> de <b>6</b>				
R e v	<b>RECIPIENTES</b>					
	<b>CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO</b>					
	2	CASO DE OPERACIÓN / DISEÑO	CASO B: Alimentación glicerina grado técnico			
	3	EQUIPO Nº	<b>C-02</b>			
	4	SERVICIO	SEPARADOR FLASH RECUPERACIÓN ISOBUTENO			
	5	CONDICIONES				
	6	TEMPERATURA (°C)	OPERACIÓN: 16      DISEÑO: 80			
	7	PRESIÓN (bar)	OPERACIÓN: 1      DISEÑO: VACÍO			
	8	NIVEL NORMAL DE LÍQUIDO	201 mm SOBRE LA LÍNEA TANGENTE			
	9	PARA UNA DENSIDAD (P,T) 772,96 kg/m3				
	11	<b>CONEXIONES</b>				
	12	SIGLA	Nº	DIA (")	BRIDA	SERVICIO
	13	A	1	-	-	ALIMENTO
	14	B	1	-	-	SALIDA CABEZA
	15	C	1	-	-	PRODUCTO FONDO
	16	D	1	-	-	VENTEO
	17	E	1	-	-	DRENAJE
	18					
	19					
	20					
	21					
	22					
	23					
	24					
	25					
	26					
	27					
	28					
	29					
	30	NOTAS :				
	31	Tiempo de residencia de 10 minutos				
	32					
	33					
	34					
	35					
	36					
	37					
	Rev.	Por				
	Fecha	Aprobado				



### 3. OTRAS ESPECIFICACIONES

#### 3.1. CATALIZADOR

En la planta puede encontrarse un bloque de reacción, correspondiente a la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno para dar los correspondientes *terc*-butilgliceroles, siendo los productos de interés los di- y tri-derivados (DTBGs y TTBG). Esta reacción es catalítica y se lleva a cabo en un reactor continuo tipo tanque agitado (CSTR) que opera en régimen estacionario.

El catalizador comercial propuesto y validado en el laboratorio, CT-275 de Purolite, es una resina de intercambio iónico fuertemente ácida. Su estructura polimérica consiste en poliestireno entrecruzado con divinilbenceno. Este catalizador se comercializa para catalizar numerosas reacciones orgánicas que incluyen compuestos oxigenados. Sus propiedades más importantes son:

- Alta fortaleza ácida.
- Elevado número de centros ácidos totales.
- Alta estabilidad térmica.
- Volumen y diámetro de poro grande, lo que permite una buena accesibilidad de los reactivos a los centros activos. Además, debido al gran tamaño de los poros, presenta una gran resistencia al ensuciamiento por la deposición de productos poliméricos formados en reacciones secundarias.
- Baja capacidad tanto de hinchamiento como de encogimiento.

En la Tabla 111 se resumen las características principales de este catalizador.

**Tabla 111.** Características principales del catalizador CT-275 de Purolite.

Propiedad	Unidades	Valor
Apariencia	-	Partículas esféricas
Grupo funcional	-	Grupos sulfónicos
Forma iónica	-	H <sup>+</sup>
Capacidad ácida (seca)	mol/kg	5,2
Diámetro de partícula medio	m	775 ± 125 μm
Superficie específica	m <sup>2</sup> /g	20-40
Volumen de poro	mL/g	0,4 – 0,6 mL/g
Diámetro de poro medio	Å	400 – 700
Temperatura límite de uso	°C	145

En la planta de producción de TBGs se trabaja con un 5 % en peso de catalizador respecto a la glicerina alimentada. Por tanto, será necesario cargar el reactor CSTR con aproximadamente 44 kg de catalizador en el caso A y con 48 kg de catalizador en el caso B.

*CONCLUSIONES y*  
*RECOMENDACIONES*

---



Tras la realización de la presente investigación sobre la transformación catalítica de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción, se deducen las siguientes conclusiones:

1. Para todos los sistemas de reacción estudiados, se ha demostrado que las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos arilsulfónicos muestran un comportamiento catalítico excelente en la transformación de glicerina en compuestos oxigenados para la formulación de combustibles de automoción. Este comportamiento catalítico es comparable o incluso superior al de otros catalizadores ácidos heterogéneos convencionales descritos en bibliografía para este tipo de procesos. Por otro lado, estos catalizadores también han mostrado un excelente comportamiento catalítico en presencia de glicerina técnica. En concreto se puede concluir que:
  - 1.1. En el intervalo experimental estudiado, las condiciones óptimas en la eterificación de glicerina con isobuteno son una temperatura de 81 °C y una relación molar isobuteno/glicerina de 4/1. En estas condiciones se alcanza una conversión total de glicerina y una selectividad combinada hacia los derivados di- y tri-sustituidos de 92 %, después de 4 horas de reacción, empleando el catalizador mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos y sin observar oligomerización del isobuteno. La reutilización de dicho catalizador en sucesivas reacciones y en las condiciones óptimas descritas no conlleva la pérdida de actividad catalítica ni la desactivación de centros ácidos.

- 1.2. En la esterificación de glicerina con ácido acético en un reactor autoclave, las condiciones óptimas en el intervalo experimental en estudio son 125 °C y una relación molar ácido acético/glicerina 9/1. En estas condiciones y utilizando el catalizador mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos, se obtiene una conversión total de glicerina y una selectividad a la mezcla DAGs y TAG de 85 % tras 4 horas de reacción. La reutilización de dicho catalizador en sucesivas reacciones y en las condiciones óptimas descritas no conlleva la pérdida de actividad catalítica ni la desactivación de centros ácidos. La producción de triacetilglicerol, producto final de la esterificación de glicerina con ácido acético, se consigue maximizar empleando un reactor Dean-Stark, con relación molar ácido acético/glicerina 9/1, 155 °C y 2 horas de reacción, alcanzando una conversión total de glicerina y una selectividad a TAG de 59 %. Del mismo modo, mediante la reacción de esterificación de glicerina en dos etapas, una primera etapa utilizando ácido acético como agente acilante y una segunda etapa utilizando anhídrido acético (relación molar anhídrido acético/glicerina de 0,8), se consigue alcanzar selectividades cercanas al 100 % para el producto de interés TAG minimizando la cantidad de anhídrido acético necesaria para ello.
- 1.3. En el intervalo de estudio, las condiciones óptimas en las reacciones de transesterificación de acetato de metilo con glicerina son una alta relación molar acetato de metilo/glicerina (50/1) y una elevada concentración de catalizador (7,5 % m/m). En estas condiciones se alcanza una conversión de glicerina de 98 % y una selectividad total a la mezcla de diacetil y triacetil glicerol de 74 %, empleando el catalizador mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos tras 4 horas de reacción a 170 °C. La presencia de elevadas cantidades de acetato de metilo en el medio de reacción provoca la desactivación del catalizador mesoestructurado empleado por la pérdida de los centros activos del material.
- 1.4. En el caso de la acetalización de glicerina con acetona, la variable que presenta una mayor influencia sobre la conversión de glicerina es la relación molar acetona/glicerina. Dentro del rango experimental estudiado, las condiciones óptimas son una relación molar acetona/glicerina 6/1, tres cargas consecutivas con extracciones intermedias a 70 °C obteniéndose una conversión del 90 % con el catalizador mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos. Se obtienen conversiones de glicerina semejantes cuando se usan gliceras de menor pureza como materia prima, incluyendo la glicerina cruda. Este hecho, solo obtenido en este caso, junto con la posibilidad de reutilizar y regenerar el catalizador, supone unos resultados de gran interés para la aplicación a escala industrial de dicho proceso.
- 1.5. Para maximizar el rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol es necesario trabajar a elevada temperatura (200 °C), alta relación molar etanol/glicerina (15/1) y alto porcentaje de catalizador (19 % m/m). En estas



---

condiciones se obtiene una conversión de glicerina de 71 % y un rendimiento a éteres de 42 % pero con un elevado porcentaje de productos secundarios en el medio de reacción. Para optimizar la selectividad a éteres, minimizando la presencia de productos secundarios, es necesario trabajar a baja temperatura (160 °C), alta relación molar etanol/glicerina (15/1) y elevada cantidad de catalizador (14 % m/m). En este caso, la conversión alcanzada es del 19 % con una selectividad total a los productos de interés. La regeneración del catalizador empleado en condiciones severas (maximización del rendimiento a éteres), presenta resultados satisfactorios ya que se recupera el 100 % de la eficacia del catalizador.

- 1.6. Tanto la transesterificación de acetato de metilo con glicerina como la eterificación de glicerina con etanol requieren de condiciones de reacción mucho más severas que el resto de sistemas de reacción estudiados. Este hecho hace que no todos los catalizadores comerciales sean aptos para su utilización con dicha finalidad. Por otro lado, en estas reacciones es crítico el control de las condiciones de operación para minimizar la formación de productos secundarios procedentes de la glicerina.
2. El mejor comportamiento como componente del biodiésel fue logrado por la mezcla de éteres (TBGs) obtenida de la eterificación de glicerina con isobuteno. Esta mezcla induce mejoras en las propiedades en frío y en la viscosidad del biodiésel, sin perjuicio importante en el resto de propiedades exceptuando el punto de inflamación. Además, se observan mejoras sustanciales en la lubricidad cuando son añadidos a gasóleos. El uso de *terc*-butilgliceroles como componentes del gasóleo/biodiésel debería ir condicionado a la evaluación de tecnologías de aditivación que garanticen una buena estabilidad a la oxidación de las mezclas junto con mejoras en el proceso de purificación del producto, que garanticen una eliminación de ligeros suficiente para acercar el punto de inflamación al especificado para el biodiésel. Sin embargo, ninguno de los compuestos oxigenados sintetizados en el presente trabajo de investigación debe ser completamente descartado, ya que aunque no mejoren claramente ninguna de las propiedades específicas, en la mayoría de los casos cumplen con las especificaciones establecidas por la norma EN 14214.
3. Independientemente de las condiciones de almacenamiento (temperatura ambiente, 0 °C, presencia o ausencia de luz), la mezcla de TBGs presenta una gran estabilidad al almacenamiento, sin observar variación de la composición al cabo de 18 meses.
4. Tras llevar a cabo la simulación de una planta industrial de producción de *terc*-butilgliceroles a partir de glicerina e isobuteno, se ha obtenido una visión preliminar del proceso a escala industrial, donde se incluye la descripción de la planta de producción, el catalizador empleado, así como las condiciones de operación de los separadores y reactores para dos materias primas de diferente pureza (glicerina farmacéutica y glicerina técnica).

Las posibles **recomendaciones** en relación al trabajo de investigación llevado a cabo en la presente *Tesis Doctoral* son las siguientes:

1. Desarrollo de nuevas estrategias de síntesis para maximizar la conversión de glicerina y/o desplazar las reacciones hacia el derivado más sustituido (eliminación completa de los grupos OH) en determinados sistemas.
2. Desarrollo de procedimientos de purificación de los productos obtenidos con el objeto de eliminar los productos secundarios no deseados.
3. Modelado cinético de las diferentes reacciones con el objeto de obtener los parámetros cinéticos que permitan un diseño más riguroso del reactor.
4. Elaboración del diagrama de proceso de la transformación catalítica de glicerina con isobuteno incluyendo balances energéticos (condiciones de presión y temperatura de las corrientes), control del proceso y equipos secundarios (sistemas de impulsión y cambiadores de calor).
5. Evaluación económica del proceso de transformación catalítica de glicerina con isobuteno para la producción de una mezcla de *terc*-butilgliceroles.

# *BIBLIOGRAFÍA*

---



- 
- Ahmed I., "Oxygenated diesel: emissions and performance characteristics of ethanol-diesel blends of CI engines", *Society of Automotive Engineers (SAE) Technical Papers* (2001-01-2475), **2001**.
  - Ali Y., Hanna M. A., Borg J. E., "Optimization of diesel, methyl tallowate and ethanol blend for reducing emissions from diesel engine", *Bioresour. Technol.* **1995**, 52, 237-43.
  - APPA, "España debe multiplicar por 16 el consumo de biocarburantes hasta 2010", **2006**.
  - Assman G., Blasey G., Gutsche B., Jeromin L., Rigal J., Armengand R., Cormary B., "Continuous progress for the production of lower alkyl esters", US 5.514.820, **1996**.
  - ASTM D6751, "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels", **2010**.
  - Balaraju M., Nikhitha P., Jagadeeswaraiiah K., Srilatha K., Prasad P.S.S., Lingaiah N., "Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts", *Fuel Process. Technol.* **2010**, 91, 249–253.
  - Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., "Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. Relationship between activity and basicity", *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 218(1–2), 1–11.
  - Barbirato F., Himmi E. H., Conte T., Bories A., "1,3-Propanediol production by fermentation: an interesting way to valorize glicerol from the ester and ethanol industries", *Ind. Crop. Prod.* **1998**, 7 (2-3), 281-9.
  - BASF, "Preparation of 1,2-propanediol", US 5.616.817, **1997**.
  - Behr A. y Obendorf L., "Process development for acid-catalysed etherification of glycerol with isobutene to form glycerol tertiary butyl ethers", *Chem. Eng. Tech.* **2001**, 73, 1463-1467.
  - Behr A. y Obendorf L., "Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers", *Eng. Life Sci.* **2002**, 2, 185.
  - Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F., "Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol", *Green Chem.* **2008**, 10, 13–30.
  - Biodiésel: presente y futuro. Infinita Renovables. **2009**

- Bloch M. (Axens), "Improved glycerine quality via solid catalyst transesterification technology: the Esterfip-H process", Bio-oil International Conference, Vigo, Febrero **2006**.
- Bloch M., Bournay L., Casanave D., Chodorge J. A., Coupard V., Hillion G., Lorne D., "Fatty acid esters in Europe: market trends and technological perspectives", *Oil Gas Sci. Technol.* **2008**, 63, 405-407.
- Bootsma J. A., Shanks B. H., "Cellobiose hydrolysis using organic-inorganic hybrid mesoporous silica catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, 327, 44-51.
- Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge, J. A. "New heterogeneous process for biodiésel production: A way to improve the quality and value of the crude glycerin produced by biodiésel plants", *Catal. Today* **2005**, 106, 190-192.
- Box G.E.P., Hunter W. G., Hunter, J. H. "Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos". Ed. Reverté S.A. (**1999**) México.
- BP Statistical Review of World Energy, **2010**.
- Bradin D. S., "Biodiesel Fuel", US 5.578.090, **1996**.
- Brady J. E., "General chemistry principal and structure", 5ª ed., **2007**.
- Bruchmann B., Häberle K., Gruner H., Hirn M., "Preparation of cyclic acetals or ketals", US 5.917.059, **1999**.
- Brunel D., "Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals", *Microporous Mesoporous Mat.* **1999**, 27, 329.
- Burkett S. I., Sims S. D., Mann S., "Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors", *Chem. Commun.* **1996**, 1367-1368.
- Camos A., Climent M. J., Iborra S., Navarro M. C., Primo J. "Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de acetales", ES 2.110.366, **1998**.
- Campanelli P., Bancharo M., Manna L., "Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification", *Fuel* **2010**, 3675-3682.
- Casas A., Ruiz J. R., Ramos M. J., Pérez A., "Effects of Triacetin on Biodiesel Quality" *Energy Fuels* **2010**, 24, 4481-4489.

- 
- Chinn H., Inoguchi Y., Loechner U., "Polyvinyl Alcohol", Chemical Economics Handbook (CHE) Report, **2007**.  
<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.1810/> (Accedido Abril 2011).
  - Clacens J. M., Pouilloux Y., Barrault J., "Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.* **2002**, 227, 181.
  - Clark J. H., Macquarrie D. J., "Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids", *Chem. Commun.* **1998**, 853.
  - Corma A., Rodriguez M., Sanchez N., Aracil J., "Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts", WO 9.413.617, **1994**.
  - Corma A., Garcia H., "Organic reactions catalyzed over solid acids", *Catal. Today* **1997**, 38, 257–308.
  - Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J., "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts", *J. Catal.* **1998**, 173(2), 315–321.
  - Costa J., Mata J., Domingo F. J., "Experimental designs. I. A practical case of application to optimization", *Ing. Quim.* **1981**, 151 (13), 337.
  - Cuéllar A. D y Webber M. E., "Cow power: the energy and emissions benefits of converting manure to biogas", *Environ. Res. Lett.* **2008**, 3, 034002.
  - D'Aquino R. y Ondrey G., "Outlets for Glycerin", *Chem. Eng.* **2007**, 114 (9), 31-37.
  - Davda R. R., Shabaker J. W., Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A., "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts", *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, 56, 171-186.
  - Davis M. E., Chen C. Y., Li H. X., "Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41", *Microporous Mesoporous Mat.* **1993**, 2, 17.
  - De Oliveira D., Luccio M. D., Faccio C., Dalla Rosa C., Bender J. P., Lipke N., Menoncin S., Amroginski C., De Oliveira J. V., "Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium", *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2004**, 113-116, 771-780.
  - Delfort B., Durand I., Jaeger A., "Fuel additive of an ether and group 2a metal salt", EP 1.321.502-A, **2001**.

- Delfort B., Durand I., Jaecker A., Lacombe T., Montagne X., Paille F., “Diesel fuel compounds containing glycerol acetals”, US 0.163.949, **2003**.
- Delfort B., Durand I., Jaecker A., Lacombe T., Montagne X., Paille F., “Diesel fuel compositions that contains glycerol acetal carbonates”, US 0.025.417 A1, **2004**.
- Delfort B., Durand I., Jaecker A., “Diesel fuel compositions containing glycerol acetals for particulate emission reduction”, US 6.890.364, **2005**.
- Delgado J., “Procedimiento para producir combustibles biodiésel con propiedades mejoradas a baja temperatura”, ES 2.201.894, **2004**.
- Della Casa G., Bochicchio D., Faeti V., Marchetto G., Poletti E., Rossi A., Garavaldi A., Panciroli A., Brogna N., “Use of pure glycerol in fattening heavy pigs”, *Meat Sci.* **2009**, 81, 238–244.
- Demirbas A., “Biodiésel production via non-catalytic SCF method and biodiésel fuel characteristics”, *Energy Conv. Manag.* **2006**, 47, 2271-2282.
- Demirbas A., “Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections”, *Energy Conv. Manag.* **2008**, 49, 2106-16.
- Deutsch J., Martin A., Lieske H., “Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals”, *J. Catal.* **2007**, 245, 428-435.
- Dewattines C. y Hinnekens H., “Ether production from olefin and alcohol by a one stage process from an olefin and glycerol in the presence of a large-pore zeolite-type catalyst”, EP 0.643.829, **1995**.
- Dhepe P. L., Ohashi M., Inagaki S., Ichikawa M., Fukuoka A., “Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous silicas”, *Catal. Lett.* **2005**, 102, 163.
- Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E., “Heterogeneous catalysts for biodiésel production”, *Energy Fuels* **2008**, 22, 207-217.
- Di Serio M., Casale L., Tesser R., Santacesaria E., “New process for the production of glycerol terbutyl ethers”, *Energy Fuels* **2009**, 24, 4668–4672.
- *Directiva 2003/17/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de marzo de **2003**.
- *Directiva 2003/30/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de **2003**.
- *Directiva 2003/96/CE* del Consejo de la Unión Europea, de 27 de octubre de **2003**.



- 
- *Directiva 2009/28/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de **2009**.
  - *Directiva 2009/30/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de **2009**.
  - Dorado M. P., Ballesteros E., Almeida J. A., Schellet C., Lohrlein H. P., Krause R., "An alkalicatalyzed transesterification process for high free fatty acid oils", *Trans. ASAE*, **2002**, 45(3), 525–9.
  - Dubé D., Rat M., Béland F., Kaliaguine S., "Sulfonic acid functionalized periodic mesostructured organosilicas heterogeneous catalyst", *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 111, 596–603.
  - Dufaud V. y Davis M. E., "Design of heterogeneous catalysts via multiple active site positioning in organic-inorganic hybrid materials", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9403–9413.
  - EBB. Statistics – the EU biodiesel industry. European Biodiesel Board.  
<http://www.ebb-eu.org/> (Accedido Abril 2011).
  - EN 14214, "Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel. Requisitos y métodos de ensayo", **2009**.
  - EN 590, "Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods", **2004**.
  - Exxon Mobil, "The Outlook for Energy", Irving, Texas 75039-2298, **2009**.
  - Fazal M. A., Haseeb A. S. M. A., Masjuki H. H., "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15 (2), 1314-1324.
  - Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., "Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite", *Catal. Commun.* **2009**, 10, 481-4.
  - Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., "Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst", *Appl. Catal. B-Env.* **2009**, 91, 416–422.
  - Fröhlich A., Rice, B., Vicente G. "The conversion of low grade tallow into Biodiesel-grade methyl ester", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, 87, 825-833.
  - Frusteri F., Spadaro L., Beatrice C., Guido C., "Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement", *Chem. Eng. J.* **2007**, 134, 239-245.

- Furuta S., Matsuhashi H., Arata, K., “Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure”, *Catal. Commun.* **2004**, 5 (12), 721-723.
- García E., Laca M., Pérez E., Garrido A., Peinado J., “New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component”, *Energy Fuels* **2008**, 22, 4274-4280.
- Geller D. P. y Goodrum J. W., “Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity”, *Fuel* **2004**, 83, 2351–2356.
- Gerard H., Bruno D., Isabelle D., “Method for producing biofuels, transforming triglycerides into at least two biofuels families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals”, WO 093.015 A1, **2005**.
- Girke W., Klenk H., Arntz D., Hass T., Neher A., “Process for the production of acrolein”, US 5.387.720, **1995**.
- Gonçalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C., Mota C. J. A., “Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids”, *Catal. Today* **2008**, 133-135, 673-7.
- Gu, Y., Azzouzi, A., Pouilloux, Y., Jerome, F., Barrault, J., “Heterogeneously Catalyzed Etherification of Glycerol: New Pathways for Transformation of Glycerol to More Valuable Chemicals”, *Green Chem.* **2008**, 10, 164-167.
- Gupta V. P., “Glycerine ditertiary butyl ether preparation”, US 5.476.971, **1995**.
- Hansen A. C., Zhang Q., Lyne P. W. L., “Ethanol-diesel fuel blends – a review”, *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 277-85.
- Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Kim J., Fernando W. J. N., “Solid heterogeneous catalyst for transesterification of triglycerides with methanol: A review”, *Appl. Catal. A-Gen.* **2009**, 363, 1-1.
- Henkel International, “Process for the continuous manufacture of triacetin”, EP 0.033.929, **1981**.
- Hillion G., Delfort B., Durand I., “Method for producing biofuels, transforming triglycerides into at least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals”, US 0.283.619 A1, **2007**.
- Hirai T., Ikenaga N., Miyake T. and Suzuki T., “Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst”, *Energy Fuels* **2005**, 19, 1761-1762.
- Honkela M. L. y Krause A. O. I., “Influence of polar components in the dimerization of isobutene”, *Catal. Lett.* **2003**, 87, 113-119.

- 
- Huber G. W., Iborra S., Corma A., "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044-4098.
  - Huix J., "Glicerina, un subproducto de alto valor", *Biocarburante Magazine* **2007**, 10, 10-12.
  - Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D., "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mat.* **1996**, 8, 1147.
  - IDAE, "Biocarburantes en el transporte", Madrid, **2007**.
  - International Energy Agency, "World Energy Outlook", **2009**.
  - International Energy Agency, "CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion", **2010**.
  - Jaecker-Voirol A., Durand I., Hillion G., Delfort B., Montagne X., "Glycerin for New Biodiesel Formulation", *Oil Gas Sci. Technol.* **2008**, 63, 395-404.
  - Jagadeeswaraiah K., Balaraju M., Sai Prasad P. S., Lingaiah N., "Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 386, 166-170.
  - Jay S. C., Andrew J. W., Michael A. W., "Continuous Reactor Technology for Ketal Formation: An Improved Synthesis of Solketal", *Org. Process. Res. Dev.* **2001**, 5, 630-635.
  - Jerábek K., "The effect of inhomogeneity of the polymer structure on catalytic activity of ion exchangers", *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1979**, 44, 2612-2618.
  - Karinen R. S. y Krause A. O. I., "New biocomponents from glycerol", *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, 306, 128-133.
  - Karmee S. K. y Chadha A., "Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*", *Bioresour. Technol.* **2005**, 96 (13), 1425-1429
  - Katryniok B., Paul S., Bellière-Baca V., Reye P., Dumeignil F., "Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol", *Green Chem.* **2010**, 12, 2079-2098.
  - Kawahara Y. y Ono T., "Process for producing lower alcohol esters of fatty acids", US 4.164.506, **1979**.
  - Kawi S. y Lai M. W., "Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41", *Chem. Commun.* **1998**, 1407-1408.

- Kersten S. R. A., Potic B., Prins W., Van Swaaij W. P. M., "Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 4169-4177.
- Kesling S., Karas L.J., Liotta F.J., "Diesel fuel containing glycerol ether additive", US 5.308.365, **1994**.
- Keulks G. W., Krenzke L. D., Notermann T. M., "Selective Oxidation of Propylene", *Adv. Catal.* **1979**, 27, 183.
- Kim H., Kang B., Kim M., Park Y. M., Kim D. K, Lee J., Lee K., "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst", *Catal. Today* **2004**, 93-95, 315-320.
- Kirumakki S. R., Nagaraju N., Narayanan S., "A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H beta, HY and HZSM5", *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, 273(1-2), 1-9.
- Klepáčová K., Mravec D., Hájeková E., Bajus M., "Etherification of glycerol" *Petroleum and Coal* **2003**, 45, 1-2, 54-57.
- Klepáčová K., Mravec D., Bajus M., "Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins", *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, 294, 141.
- Klepáčová K., Mravec D., Bajus M., "Etherification of glycerol with tert -butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins", *Chem. Pap.* **2006**, 60 (3), 224-230.
- Klepáčová K., Mravec D., Kaszonyi A., Bajus M., "Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene", *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, 328, 1.
- Knothe G., "Analyzing biodiesel: standars and others methods" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 823-33.
- Knothe G., Krahl J., Gerpen J. V., "The Biodiesel Handbook", Ed. AOCS Press, 2<sup>a</sup> Ed., **2010**.
- L12, *Ley 12/2007*, de 2 de julio de **2007**, por la que se modifica la Ley 34/1998, del Sector de Hidrocarburos.
- L53, *Ley 53/2002*, del 30 de diciembre de **2002**, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social.
- LBC, Libro Blanco de la Comisión Europea de Energías Renovables, **1997**.

- 
- Lee H. J., Seung D., Jung K. S., Kim H., Filimonov I. N., "Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition", *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 390, 235-244.
  - Li C., Yang J., Wang P., Liu J., Yang Q., "An efficient solid acid catalyst: Poly-p-styrenesulfonic acid supported on SBA-15 via surface-initiated ATRP", *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 123, 228-233.
  - Liao X., Zhu Y., Wang S., Li Y., "Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation", *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 988-993.
  - Liao X., Zhu Y., Wang S., Chen H., Li Y., "Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride", *Appl. Catal. B-Env.* **2010**, 94, 64-70.
  - Li-Min T. y Burtron H. D., "Acid catalyzed formation of ethyl tertiary butyl ether (ETBE)", *Appl. Catal.* **1989**, 53 (2-3), 263-271.
  - Lin C. Y. y Li R. J., "Engine performance and emission characteristics of marine fish-oil biodiesel produced from the discarded parts of marine fish", *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 883-888.
  - Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J. G., "Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis", *J. Catal.* **2006**, 243, 221-228.
  - López D. E., Goodwin J. G., Bruce Jr. D. A., "Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid resins", *J. Catal.* **2007**, 245, 381-391.
  - Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A., Goodwin J. G., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (14), 5353-5363.
  - Luque R., Budarin V., Clark J. H., Macquarrie D. J., "Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials", *Appl. Catal. B: Env.* **2008**, 82, 157-162.
  - Ma F. y Hanna M. A., "Biodiesel production: a review", *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1-15.
  - Macquarrie D. J., "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM", *Chem. Commun.* **1996**, 16, 1961-1962.
  - Mangourilos V., Bombos D., Juganaru T., Bolocan I., Bombos M., Ciuparu D., "Etherification of Glycerol with Isobutene on Amberlyst 35 Ion Exchange Resin Catalyst in Presence of a Cationic Emulsifier", *Rev. Chim.* **2009**, 60 (12), 1338-1342.

- Marchetti A. A., Knize M. G., Chiarappa-Zucca M. L., Pletcher R. J., Layton D. W., “Biodegradation of potential diesel oxygenate additives: dibutyl maleate (DBM), and tripropylene glycol methyl ether (TGME)”, *Chemosphere* **2003**, 52, 861-8.
- Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., “Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups”, *Chem. Mat.* **2000**, 12, 2448-2459.
- Márquez-Alvarez C., Sastre E., Pérez-Pariente J., “Solid Catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources”, *Top. Catal.* **2004**, 27, 105-117.
- Mbaraka I. K., Radu D. R., Lin V. S.-Y., Shanks B. H., “Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid”, *J. Catal.* **2003**, 219, 329.
- Mbaraka I. K. y Shanks B. H., “Design of Multi-Functionalized Mesoporous silicas for Fatty Acid Esterification”, *J. Catal.* **2005**, 229 (2), 365-373.
- McCoy M., “Glicerín Surplus”, *Chem. Eng. News* **2006**, 84 (6), 7.
- Melero J. A., Stucky G. D., van Grieken R., Morales G., “Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups”, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1664-1670.
- Melero J. A., van Grieken R., Morales G., “Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials”, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3790-3812.
- Melero J. A., Iglesias J., Morales G., “Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges”, *Green Chem.* **2009**, 11, 1285–1308.
- Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R., “Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts”, *Chem. Eng. J.* **2010**, 161, 323–331.
- Menzel K., Zeng A. P., Deckwer W. D., “High concentration and productivity of 1,3-propanediol from continuous fermentation of glycerol by *Klebsiella pneumoniae*”, *Enzyme Microb. Technol.* **1997**, 20, 82-6.
- Mittelbach M., “Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel”, *Bioresour. Technol.* **1996**, 56, 7–11.
- Mittelbach M. y Koncar M., “Method for the preparation of fatty acid alkyl esters”, US 5.849.939, **1998**.

- 
- Mittelbach M. y Renschmidt C., “Biodiesel: el manual completo”, Ed. Boersdruck Ges.M.b.H, Viena, **2007**.
  - Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K., Tomishige K., “Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism”, *J. Catal.* **2006**, 240, 213.
  - Moller K. y Bein T., “Internal modification of ordered mesoporous hosts”, *Chem. Mat.* **1998**, 10, 2950.
  - Monbaliu J. M. R., Winter M., Chevalier B., Schmidt F., Jiang Y., Hoogendoorn R., Kousemaker M., Stevens C. V., “Feasibility study for industrial production of fuel additives from glycerol”, *Chemistry Today* **2010**, 28 (4), 8-11.
  - Morales G., Athens G., Chmelka B. F., van Grieken R., Melero J. A., “Aqueous-sensitive reaction sites in sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas”, *J. Catal.* **2008**, 254, 205–217.
  - Mota C. J. A., da Silva C. X. A., Gonçalves V. L. C., “Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel” *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 639-648.
  - Mota C. J. A., da Silva C. X. A., Rosenbach N., Costa J. J., da Silva F., “Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines”, *Energy Fuels* **2010**, 24, 2733–2736.
  - Nadim F., Zack P., Hoag G. E., Liu S. L., “United States experience with gasoline additives”, *Energy Policy* **2001**, 29 (1), 1-5.
  - Nouredini H., Daily W. R., Hunt B. A., “Production of ethers of glycerol from crude glycerol - the by-product of biodiesel production”, *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications* **1998**, 13, 121.
  - Nouredini H., “Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below 32 °F”, US 6.015.440, **2000**.
  - Nouredini H., “System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below 32 °F”, US 6.174.501, **2001**.
  - Nouredini H. X., Gao R. S., Philkana, “Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil”, *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 769-777.
  - Okuhara T., “Water-tolerant solid acid catalysts”, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3641-3666.
  - *Orden ITC/2877/2008* del 9 de octubre de **2008**.

- Ott L., Bicker M., Vogel H., “Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production”, *Green Chem.* **2006**, 8, 214.
- Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C., “From Glycerol to Value-Added Products”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4434-4440.
- Pagliaro M. y Rossi M., “The Future of Glycerol, new usages for a versatile raw material”, 1ª Ed., RSC Green Chemistry Book Series, **2008**.
- Pagliaro M. y Rossi M., “The Future of Glycerol”, 2ª ed., RSC Green Chemistry Book Series, **2010**.
- PANER, *Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2010-2020*, **2010**.
- Pariente S., Tanchoux N., Fajula F., “Etherification of glycerol with ethanol over acid catalysts”, *Green Chem.* **2009**, 11, 1256–1261.
- Pathak K., Reddy K. M., Bakhshi N. N., Dalai A.K., “Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products”, *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 372, 224-238.
- PER, *Plan de Energías Renovables en España 2005-2010*.
- Predojevic Z. J., “The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps”, *Fuel* **2008**, 87, 3522–3528.
- RD1700, *Real Decreto 1700/2003*, de 15 de diciembre de **2003**.
- RD1739, *Real Decreto 1739/2003*, de 19 de diciembre de **2003**.
- RD61, *Real Decreto 61/2006*, de 31 de enero de **2006**.
- RD1088, *Real Decreto 1088/2010*, de 3 de septiembre de **2010**.
- RD1738, *Real Decreto 1738/2010*, de 23 de diciembre de **2010**.
- Reddy P. S., Sudarsanam P., Raju G., Reddy B. M., “Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts”, *Catal. Commun.* **2010**, 11, 1224–1228.
- REN21. Renewables 2010 global status report. Paris: REN21 Secretariat. 15 Julio **2010**.
- Rezayat M. y Ghaziaskar H. S., “Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15<sup>®</sup>”, *Green Chem.* **2009**, 11, 710–715.
- Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M., “The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review”, *Energy Fuels* **2007**, 21, 2433–45.



- 
- Rothengatter W., "Climate change and the contribution of transport: Basic facts and the role of aviation", *Transportation Research Part D* **2010**, 15, 5–13.
  - Rodríguez L., Pérez A., Romero R., Manjavacas G., Ramos M. J., Casas A., "Effect of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel from sunflower oil", Sixth international congress of chemistry, ANQUE, **2006**.
  - Ruppert A. M., Meeldijk J. D., Kuipers B. W., Ern e B. H., Weckhuysen B. M., "Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation", *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2016-2024.
  - SAE International, "Advanced Diesel Engines and Liquid Alternative Fuels", June, **2003**.
  - Saka S., Kusdiana D., Minami E., "Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies", *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, 65(5), 420-425.
  - Saka S. y Isayama Y., "A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate", *Fuel* **2009**, 88, 1307-1313.
  - Sandun F., Sushil A., Kiran K., Ranjitha B., "Glycerol based automotive fuels from future biorefineries", *Fuel* **2007**, 86, 2806-2809.
  - Schober S. y Mittelbach M., "Iodine value and biodiesel: Is limitation still appropriate?", *Lipid Technology* **2007**, 19 (12), 281-284.
  - Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M., "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199-210.
  - Sepúlveda J. H., Yori J. C., Vera C. R., "Repeated use of supported H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol", *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, 288, 18-24.
  - Siano D., Santacesaria E., Fiandra V., Tesser R., Di Nuzzi G., Di Serno M., Nastasi M. (ASER), "Process for the production of alpha, gamma-dichlorohydrin from glycerin and hydrochloric acid", WO 111.810, **2006**.
  - Shah S., Sharma S., Gupta, "Biodiesel preparation by lipase-catalized transesterification of Jatropha oil", *Energy Fuels* **2004**, 18, 154-159.
  - Shu Q., Zhang Q., Xu G., Nawaz Z, Wang D., Wang J., "Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst", *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 1002–1008.
  - Silva C. X., Gonçalves V. L. C., Mota C. J., "Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol", *Green Chem.* **2009**, 11, 38-41.

- Silva L. N., Gonçalves V. L. C., Mota C. J. A., "Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride", *Catal. Commun.* **2010**, 11, 1036-1039.
- Smith M. B. y March J., "March's Advanced Organic Chemistry", Ed. Wiley-Interscience, EEUU, 6ª ed., **2007**.
- Steinigeweg S. y Ghmeling J., "Esterification of a fatty acid by reactive distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3612-3619.
- Stidham W. D., Seaman D. W., Danzer M. F., "Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil", US 6.127.560, **2000**.
- Tan K. T., Lee K. T., Mohamed A. R., "A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology", *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 965-969.
- Timilsina G. R. y Shrestha A., "How much hope should we have for biofuels?", *Energy* **2011**, 36, 2055-2069.
- Umar M., Patel D., Saha B., "Kinetic studies of liquid phase ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) synthesis using macroporous and gelular ion exchange resin catalysts", *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64 (21), 4424-4432.
- Umbarkara S. B., Kotbagia T. V., Biradara A. V., Pasrichab R., "Acetalization of glycerol using mesoporous MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> solid acid catalyst", *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2009**, 310, 150-158.
- Usai E. M., Gualdi E., Solinas V., Battistel E., "Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate", *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 7707-7712.
- USEP Agency, Oxyfuels information needs. Washington DC, **1996**.
- UFOP, Biodiesel 2009/2010 Report on the Current Situation and Prospects -Abstract from the UFOP Annual Report, **2011**.
- Valdes-Dapena P. CNN Money.com. "Diesel cars are coming back". <http://money.cnn.com/2007/05/01/autos/diesels/> (Accedido dic. 2010).
- Van Grieken R., Melero J. A., Morales G., "Etherification of benzyl alcohols with 1-hexanol over organosulfonic acid mesostructured materials", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 256, 29-36.

- 
- Vicente G., Coteron A., Martínez M., Aracil J., "Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production", *Ind. Crop. Prod.* **1998**, 8, 29–35.
  - Vicente G., Martínez M., Aracil J., "Ésteres metílicos como combustible. Materias primas y propiedades", *Tecno-Ambiente* **1998**, 85 (10), 9-12.
  - Vicente G., Martínez M., Aracil J., "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems", *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 297-305.
  - Vicente G., Bautista L. F., Rodríguez R., Gutiérrez F. J., Sádaba I., Ruiz-Vázquez R. M., Torres-Martínez S., Garre V., "Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus", *Biochem. Eng. J.* **2009**, 48, 22-27.
  - Viinikainen T. S., Karinen R. S., Krause A. O. I., "Catalysis for renewable: from feedstock to energy production", Ed. Wiley-VCH, **2007**.
  - Vollenweider S. y Lacroix C., "3-Hydroxypropionaldehyde: applications and perspectives of biotechnological production", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 64, 16-27.
  - Weirauch W., "HP Impact: 2000 to be though for methanol producers", *Hydrocarb. Process.* **1999**, 21-21.
  - Wessendorf R., "Derivates of glycerol as components of fuels", *Petrochemia* **1995**, 48, 138-143.
  - Xu Y., Du W., Liu D., "Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor", *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2005**, 32, 241-245.
  - Yadav, G. D. y Thathagar M. B., "Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts", *React. Funct. Polym.* **2002**, 52, 99-110.
  - Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrikson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science* **1998**, 279, 548-552.
  - Zhao W., Yang B., Yi C., Lei Z., Xu J., "Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (24), 12399-12404.
  - Zheng Y., Chen X., Shen Y., "Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock", *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5253-5277.

- Zhou C., Beltramini J. N., Fan Y., Lu G. Q., "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals", *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527-549.

# *ANEXOS*

---

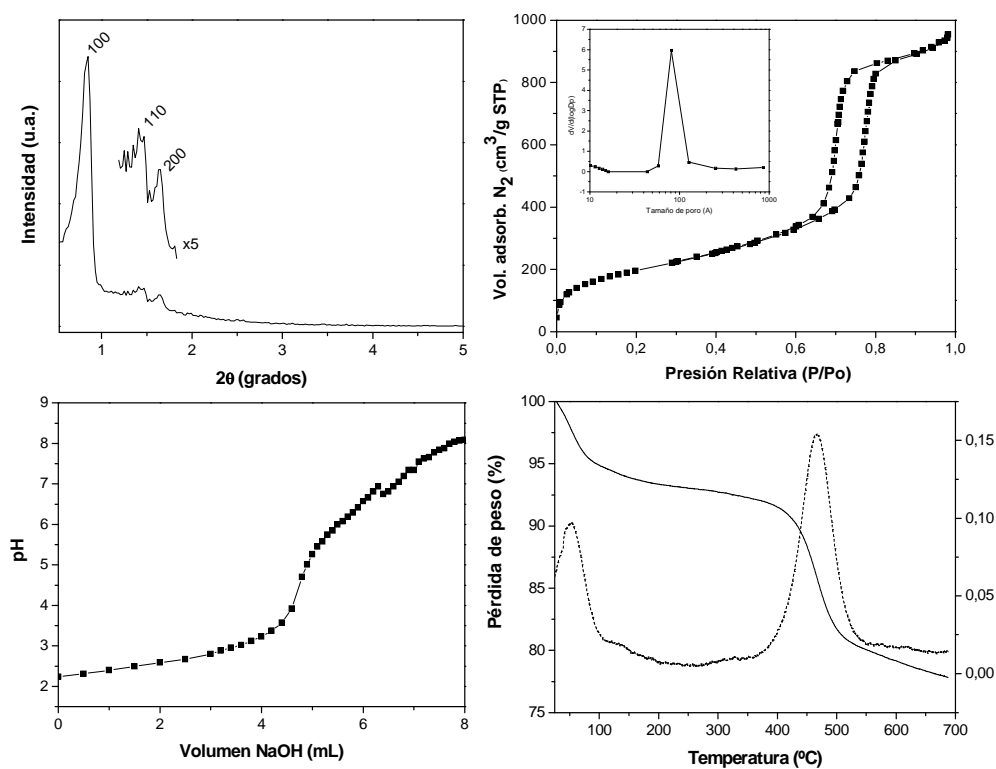


## ANEXO I

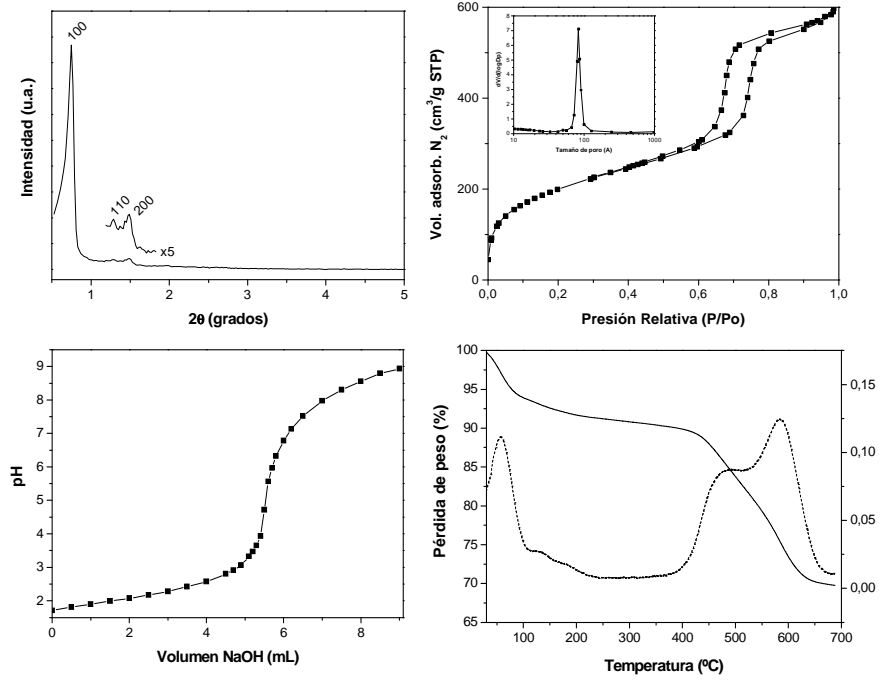
### ***Caracterización de los materiales sintetizados***

A continuación, se muestra la caracterización de los materiales sintetizados. Por un lado se pueden observar las propiedades texturales mediante la representación gráfica de la difracción de rayos X, las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución del tamaño de poros. También se muestra la curva de valoración que indica la capacidad ácida de los catalizadores y el análisis termogravimétrico que determina la temperatura límite de descomposición de los grupos sulfónicos.

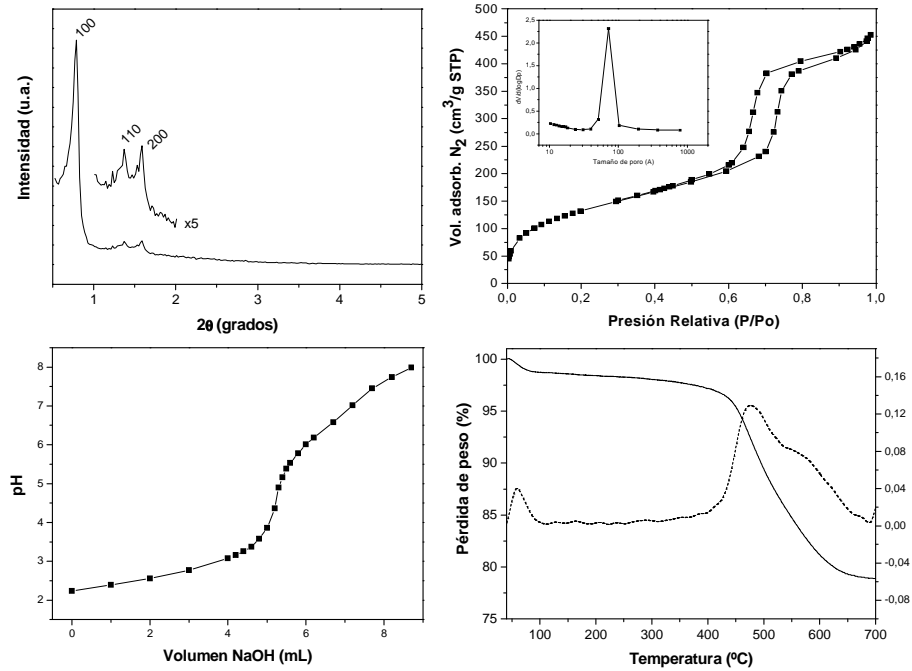
#### ❖ **SBA-15 FUNCIONALIZADO CON GRUPOS PROPILSULFÓNICOS (Pr-SBA-15 (10))**



❖ **SBA-15 FUNCIONALIZADO CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS (Ar-SBA-15 (10))**

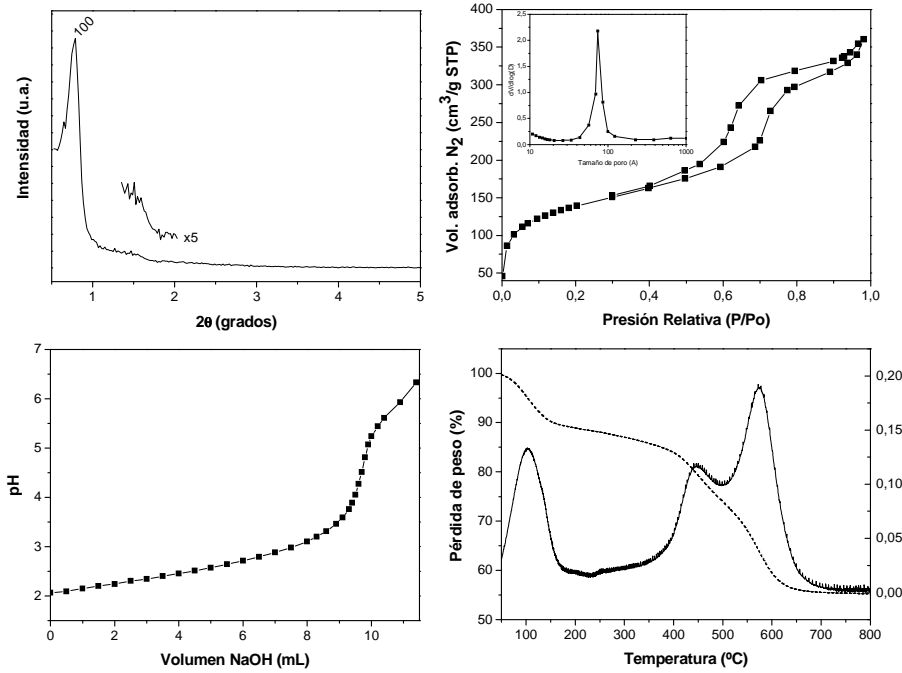


❖ **SBA-15 HIDROFOBIZADA Y FUNCIONALIZADO CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS (Ar-SBA-15 (10)<sub>H</sub>)**

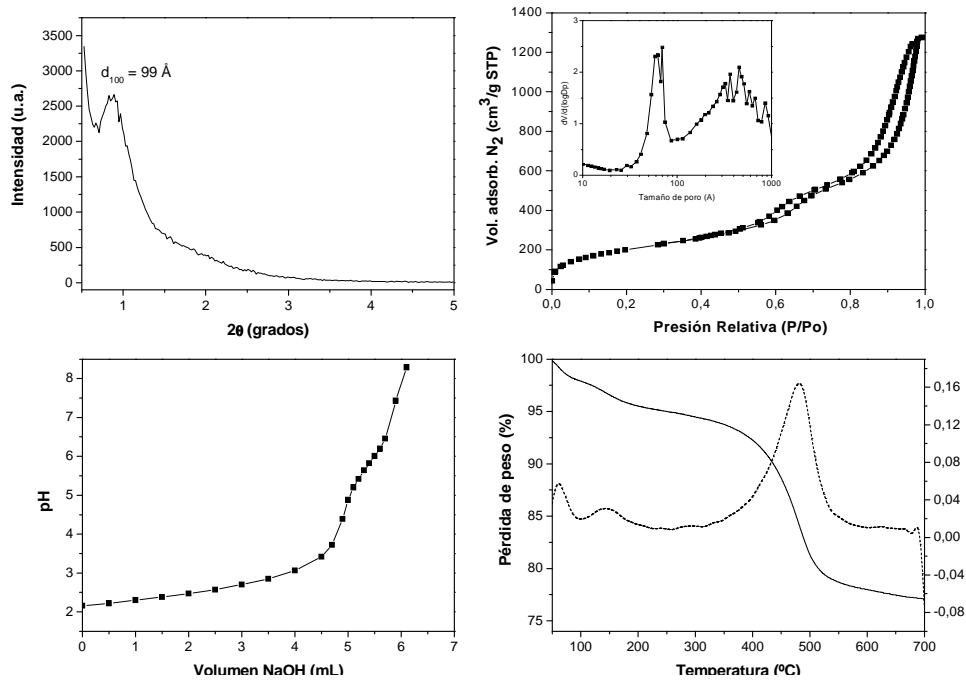




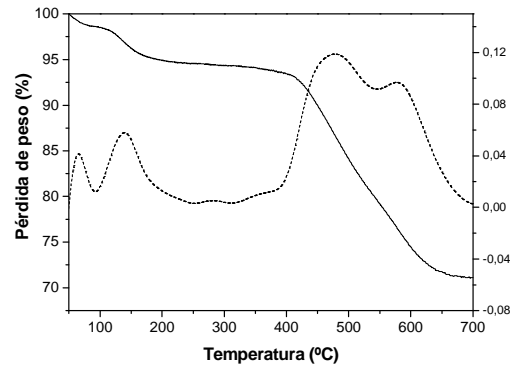
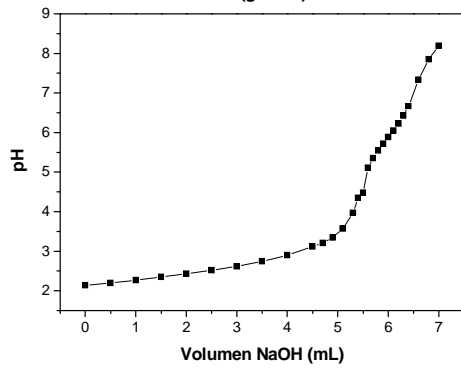
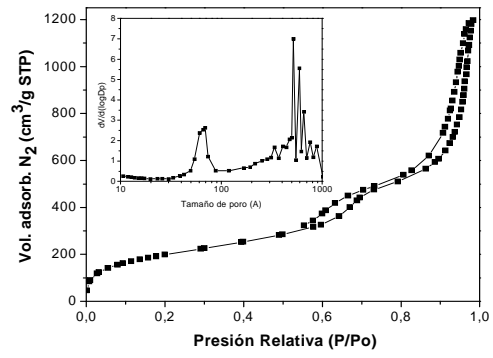
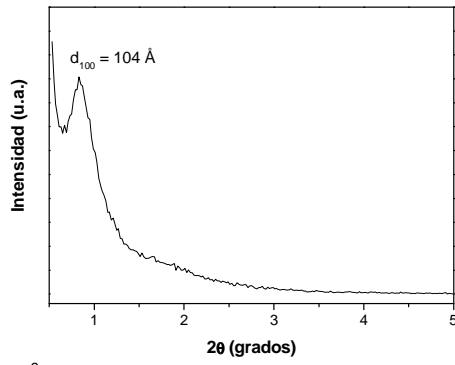
❖ **SBA-15 FUNCIONALIZADO CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS (Ar-SBA-15 (30))**



❖ **PMO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS PROPILSULFÓNICOS (Pr-PMO (10))**



❖ **PMO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS ARILSULFÓNICOS (Ar-PMO (10))**



## ANEXO II

### ***Fundamento diseño de experimentos***

Un diseño factorial de experimentos consiste en una técnica estadística que permite minimizar el número de experimentos necesarios para conocer y cuantificar la influencia que ejercen ciertas variables, denominadas factores, sobre el proceso objeto de estudio (respuesta). Los factores son siempre variables independientes y controlables, mientras que las respuestas son variables dependientes de los anteriores. La relación existente entre las variables independientes controlables o factores y la respuesta se puede representar matemáticamente mediante una función (Box y Wilson, 1951):

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + \sum_{i=1}^k a_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \dots$$

Este tipo de funciones se denominan superficies de respuesta. Si sólo consta de términos con factores individuales la superficie de respuesta corresponde a un plano, por lo que existiría una única dirección de máximo crecimiento de la respuesta. Si la ecuación anterior incluyera productos de factores la forma sería de "silla de montar" con un punto de inflexión. Al incluir términos cuadráticos puede presentar máximos o mínimos y, por lo tanto, permiten determinar unos valores concretos de los factores que conducen a una respuesta óptima dentro del rango experimental estudiado. En definitiva, el objetivo de la investigación será obtener una superficie de respuesta que ajuste los datos experimentales y permita determinar las condiciones de las variables independientes que hacen que la respuesta adquiera un valor considerado óptimo (Costa y col., 1981).

Un diseño factorial de experimentos supone una planificación previa a la experimentación. Para ello, es necesario realizar un estudio de las variables que influyen en el proceso, del intervalo adecuado para cada una de ellas y de la respuesta o respuestas que se desean medir. Supone fijar unos niveles (valores) para las variables independientes organizando los experimentos de manera que combinen dichos niveles de todas las formas posibles, permitiendo conocer simultáneamente qué efecto tienen los factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las repuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible.

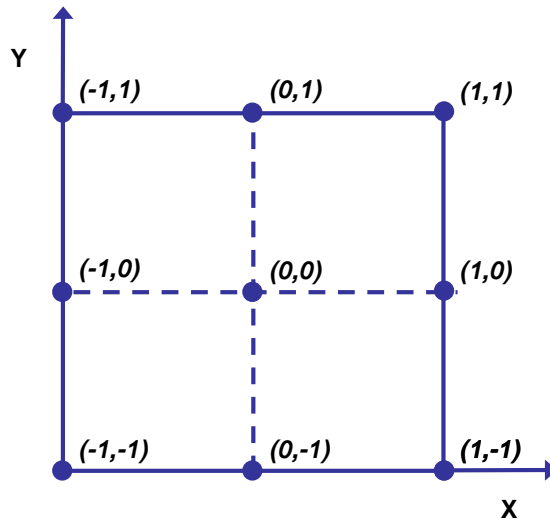
Se dice que existe interacción entre dos o más variables independientes cuando la diferencia entre las respuestas obtenidas en dos niveles de cada una de ellas es distinta según cuales sean los niveles ensayados de las otras variables independientes.

Si el número de variables a estudiar son dos y cada una de ellas adopta tres valores diferentes o niveles, se tiene un diseño factorial de  $3^2$  experimentos lo que implica la

realización de 9 reacciones más 2 replicaciones del punto central para determinar la variabilidad de los resultados y poder evaluar el error experimental. Este tipo de diseños se realiza a tres niveles, uno superior (+1), uno central (0) y otro inferior (-1), que permiten estimar dos tipos de efectos:

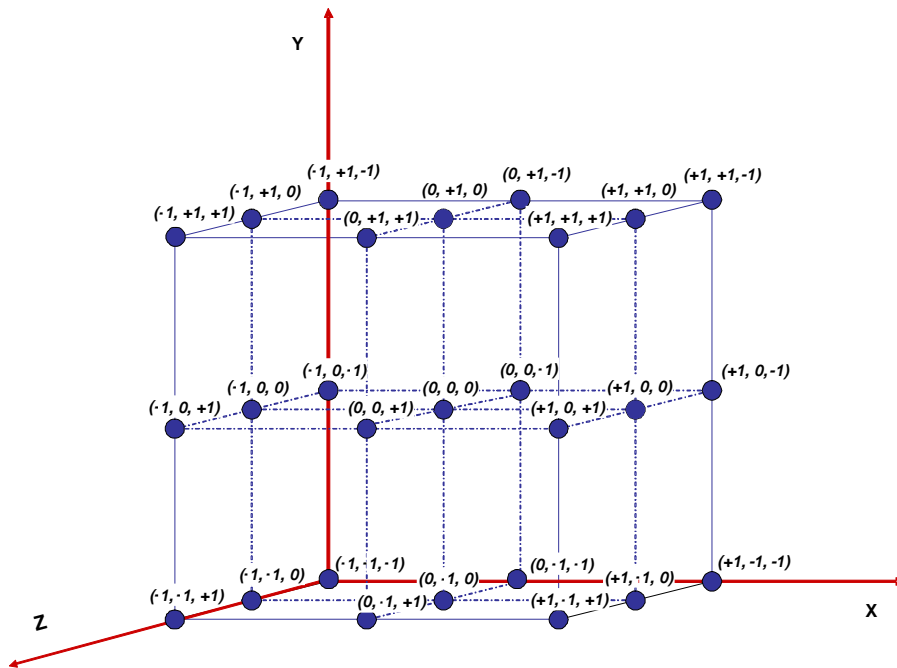
- Las influencias de cada una de las variables estudiadas.
- Las interacciones entre variables.

En el Esquema I se muestra la representación geométrica de un diseño de dos variables y tres niveles  $3^2$ .



**Esquema I.** Representación geométrica del diseño factorial de experimentos  $3^2$ .

Cuando el número de variables a estudiar son tres y cada una de ellas adopta tres valores diferentes o niveles, se tiene un diseño factorial de  $3^3$  experimentos lo que implica la realización de 27 reacciones más 2 replicaciones del punto central para determinar la variabilidad de los resultados y poder evaluar el error experimental y la curvatura. En el Esquema II se representa gráficamente el diseño de experimentos desarrollado.



**Esquema II.** Representación geométrica del diseño factorial de experimentos  $3^3$ .

Para conseguir la mayor aleatoriedad posible a la hora de llevar a cabo las reacciones, se recurrió a la ayuda del programa *STATGRAPHICS Plus 5.0* para determinar el orden de ejecución de las mismas.

Una vez realizados los experimentos planteados en el diseño factorial será necesario ajustar los resultados obtenidos a un modelo matemático que nos permita expresar, de forma numérica, la relación entre los factores estudiados y las respuestas obtenidas. La expresión final que defina al modelo matemático dependerá del número de factores que tengan influencia significativa sobre cada respuesta, así como del número de niveles ensayado para cada uno de los factores. El modelo sólo será válido entre los niveles elegidos para los factores y, una vez hallado, podrá derivarse o analizarse gráficamente mediante una superficie de respuesta, con el objeto de maximizar o minimizar la respuesta, según convenga en cada caso.

El tratamiento de los datos para obtener las distintas ecuaciones de ajuste fue llevado a cabo mediante el programa *STATGRAPHICS Plus 5.0*. Además, dicho tratamiento permite obtener información relevante respecto a la interacción de los parámetros estudiados. La representación gráfica de las superficies respuesta se llevó a cabo mediante el programa *ORIGIN 6.1*.

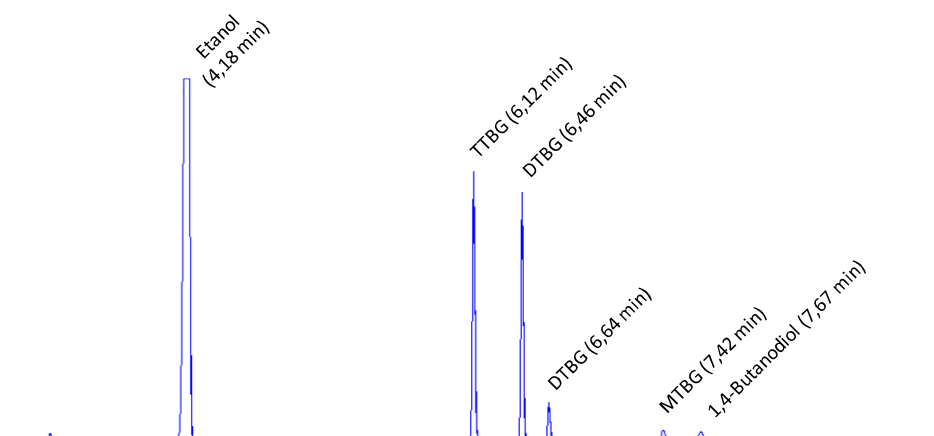


## **ANEXO III**

### ***Identificación y análisis de los productos de reacción***

#### **➤ ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ISOBUTENO**

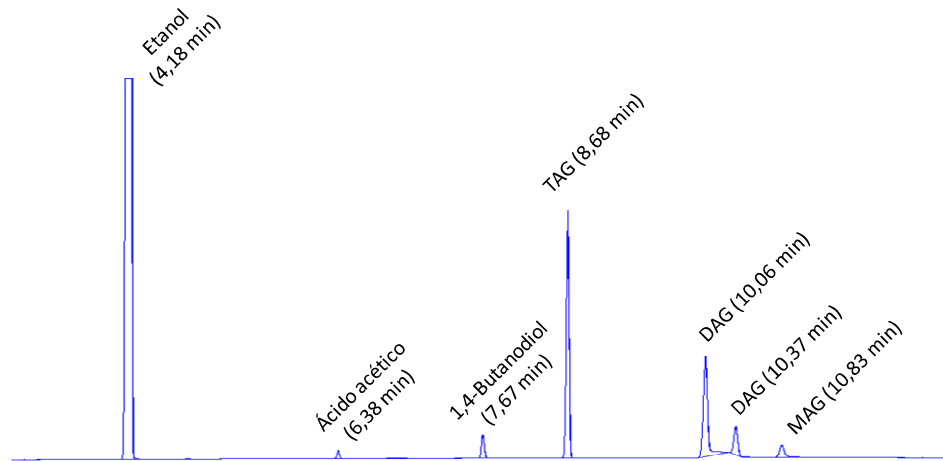
En la Figura A1 se muestra un ejemplo de un cromatograma donde aparecen identificados los picos de interés en la eterificación de glicerina con isobuteno. Los productos de la reacción detectados por el cromatógrafo de gases incluyen los éteres de glicerina (MTBGs, DTBGs y TTBG) así como pequeñas cantidades de diisobutenos (DIB) que provienen de la dimerización del isobuteno bajo condiciones de catálisis ácida. Cuando existe agua en el medio de reacción, se observa la aparición de *terc*-butanol, producto de la reacción secundaria de hidratación del isobuteno.



**Figura A1.** Cromatograma de una muestra de análisis de la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno.

#### **➤ ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO**

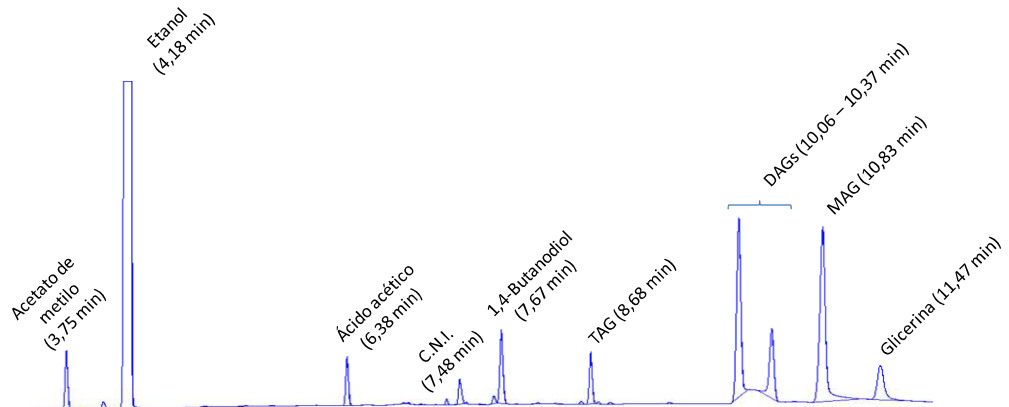
En la Figura A2 se muestra un ejemplo de un cromatograma de los productos de la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético donde aparecen identificados los diferentes picos obtenidos para cada uno de los reactivos y productos implicados en este estudio.



**Figura A2.** Cromatograma de una muestra de análisis de la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.

➤ **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA**

En la Figura A3 se muestra un ejemplo de un cromatograma de los productos de la reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina donde aparecen identificados los picos de interés de la reacción en estudio. Los productos de la reacción detectados por el cromatógrafo de gases incluyen los ésteres de glicerina (MAGs, DAGs y TAG).



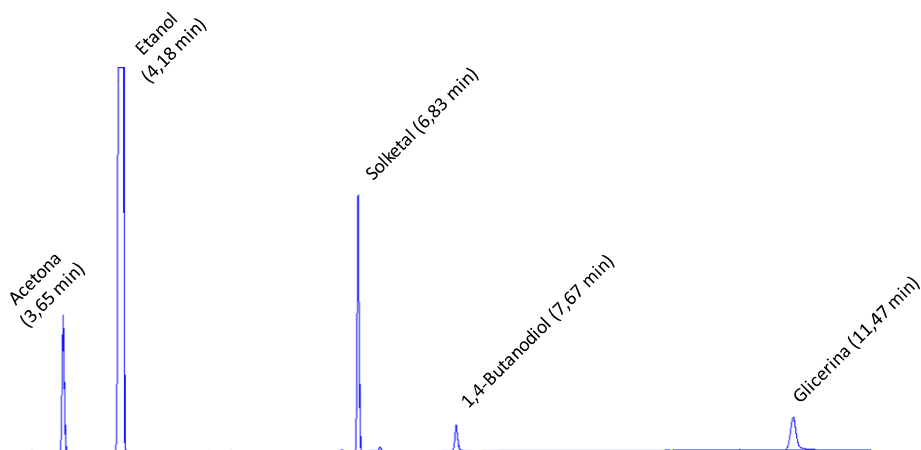
**Figura A3.** Cromatograma de una muestra de análisis de la reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina.

➤ **ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA**

En la Figura A4 se muestra uno de los cromatogramas obtenidos a modo de ejemplo. El único producto detectado fue el compuesto que contiene un anillo de cinco miembros,



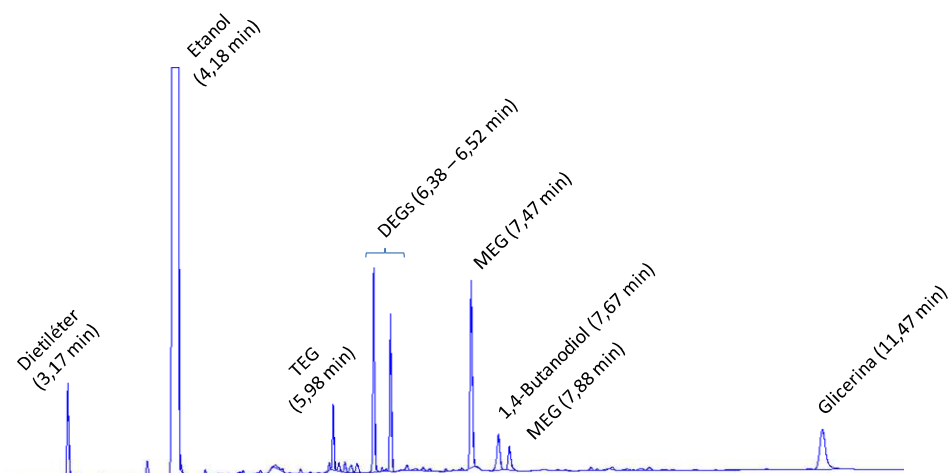
solketal. No se detectó ningún otro producto procedente de reacciones secundarias no deseadas.



**Figura A4.** Cromatograma de una muestra de análisis de la reacción de acetalización de glicerina con acetona (zona de los compuestos del calibrado ampliada).

#### ➤ ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ETANOL

En la Figura A5 se muestra un ejemplo de un cromatograma donde aparecen identificados los picos de interés de eterificación de glicerina con etanol. Los productos de la reacción detectados por el cromatógrafo de gases incluyen los éteres de glicerina (MEGs, DEGs y TEG) así como dietiléter (DEE) que proviene de la autoeterificación del etanol bajo condiciones de catálisis ácida. En algunas ocasiones también se observó la aparición de acroleína, producto de la deshidratación de la glicerina.



**Figura A5.** Cromatograma de una muestra de análisis de la reacción de eterificación de glicerina con etanol.



## ANEXO IV

### ***Tratamiento de datos completo en un experimento de esterificación de glicerina con ácido acético***

En este apartado se presenta el tratamiento de datos y los cálculos realizados para obtener los resultados de conversión de glicerina y selectividad de cada uno de los productos de la reacción en las reacciones de esterificación incluidas en la presente investigación. Para ello se ha tomado como ejemplo la reacción EAc-30, en la que se empleó el catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos, Ar-SBA-15 (10) (Tabla A1).

**Tabla A1.** Masas empleadas en la preparación de la muestra de la reacción EAc-30.

<b>REACCIÓN:</b> EAc-30 → Maximización triacetín			
<b>CATALIZADOR:</b> Ar-SBA-15 (10)			
Tipo:	Ar-SBA-15 (10)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g):	712
Capacidad ácida (meqH <sup>+</sup> /g):	1,06	Diámetro de poro (Å):	92
<b>CONDICIONES DE REACCIÓN</b>			
Masa reactivos:		Instalación:	Dean-Stark
Glicerina:	5 g	Temperatura:	155 °C
Ácido acético:	29,34 g	Tiempo:	2 horas
Catalizador:	0,2 g	Velocidad de agitación:	500 rpm

Una vez finalizada la reacción, se pesa la masa total obtenida y se lleva a cabo la preparación de la muestra. Para ello, se disuelven 0,5 g de muestra en 2,5 g de etanol y se añade 0,01 g de 1,4-butanodiol empleado como patrón interno en el análisis cromatográfico. Se anotan las masas exactas para posteriormente utilizarlas en el calibrado (Tabla A2).

**Tabla A2.** Masas empleadas en la preparación de la muestra de la reacción EAc-30.

<b>MASA DE MUESTRA (g)</b>	<b>MASA DE 1,4-BUTANODIOL (g)</b>	<b>MASA DE ETANOL (g)</b>
0,5177	0,0110	2,5008

A continuación se analizan las muestras por duplicado empleando un método cromatográfico previamente optimizado (véase el apartado de *Procedimiento*

Experimental). En la Figura A3 se muestra el cromatograma obtenido en el que se pueden apreciar los picos correspondientes a cada una de las especies con sus respectivos tiempos de retención.

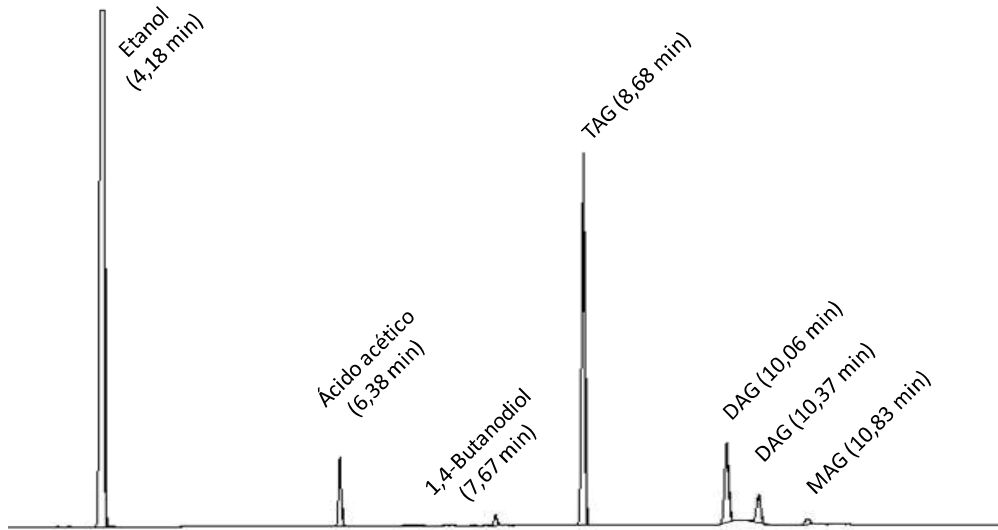


Figura A6. Cromatograma correspondiente a la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético R-13.

Una vez obtenidos los cromatogramas, se anotan las áreas de los picos correspondientes a cada una de los compuestos, identificados a través de su tiempo de retención. En la Tabla A3 se presentan los valores de las áreas obtenidos.

Tabla A3. Áreas de los picos obtenidas a partir del cromatograma correspondiente a la reacción R-13.

Área (j)	1,4-butanodiol	MAGs	DAGs	TAG	Glicerina
Pinchazo 1	38925	22144	269994	807364	0
Pinchazo 2	55506	24167	319577	950375	0

A continuación se calcula la relación de áreas con respecto al 1,4-butanodiol para cada pinchazo y finalmente se obtiene el valor medio aritmético de cada pareja de valores (Tabla A4).

Tabla A4. Media aritmética de las relaciones de área con respecto al 1,4-butanodiol.

Área <sub>MAGs</sub> / Área <sub>1,4-but.</sub>	Área <sub>DAGs</sub> / Área <sub>1,4-but.</sub>	Área <sub>TAG</sub> / Área <sub>1,4-but.</sub>	Área <sub>Glicerina</sub> / Área <sub>1,4-but.</sub>
0,50	6,35	18,93	0

Introduciendo las relaciones de áreas y la cantidad de 1,4-butanodiol en peso en las ecuaciones de calibrado (A1, A2, A3 y A4) se calcula la masa de monoacetil glicerol, diacetil glicerol, triacetil glicerol y glicerina presente en cada muestra.

$$Masa_{MAGs} = \left( \frac{\text{Área}_{MAGs}}{\text{Área}_{1,4\text{-butanodiol}}} - 0,3888 \right) / 0,5693 \cdot Masa_{1,4\text{-butanodiol}} \quad [A1]$$

$$Masa_{DAGs} = \left( \frac{\text{Área}_{DAGs}}{\text{Área}_{1,4\text{-butanodiol}}} - 0,3349 \right) / 0,5378 \cdot Masa_{1,4\text{-butanodiol}} \quad [A2]$$

$$Masa_{TAG} = \left( \frac{\text{Área}_{TAG}}{\text{Área}_{1,4\text{-butanodiol}}} + 0,1707 \right) / 1,0896 \cdot Masa_{1,4\text{-butanodiol}} \quad [A3]$$

$$Masa_{Glicerina} = \left( \frac{\text{Área}_{Glicerina}}{\text{Área}_{1,4\text{-butanodiol}}} - 0,0315 \right) / 0,5638 \cdot Masa_{1,4\text{-butanodiol}} \quad [A4]$$

A continuación se calcula por extrapolación la cantidad de cada uno de los productos que hay en el reactor a tiempo final (ecuación A5), siendo la masa total recuperada 15,7 g.

$$Masa_{TOTAL \text{ Compuesto } i} = Masa_{TOTAL \text{ REACTOR}} \cdot \left( \frac{Masa_{\text{compuesto } i \text{ muestra}}}{Masa \text{ total muestra}} \right) \quad [A5]$$

Con estos datos de masa total de cada uno de los productos de reacción y de la glicerina y con los correspondientes pesos moleculares se han calculado los moles generados a cada tiempo de reacción.

Sabiendo la cantidad de glicerina que permanece en el producto final al terminar la reacción y los moles iniciales de glicerina alimentados al reactor, se puede calcular la cantidad de moles de glicerina convertidos durante la reacción. A partir de este dato se puede obtener la conversión de glicerina según la ecuación A6.

$$X_{\text{glicerina}} (\%) = \left( \frac{\text{Moles glicerina iniciales} - \text{Moles glicerina producto}}{\text{Moles glicerina iniciales}} \right) \times 100 \quad [A6]$$

Además, al conocer el número de moles generados de cada uno de los productos (i), también se va a poder calcular la selectividad a cada uno de los compuestos (ecuación A7).

$$S_i = \frac{n_i}{n_{\text{total convertidos}}} = \frac{n_i}{n_{MAGs} + n_{DAGs} + n_{TAG}} \quad [A7]$$



## ANEXO V

### *Resultados de las reacciones*

#### ➤ ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ISOBUTENO

**Tabla A5.** Resultados experimentales del diseño de experimentos  $3^2$  en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C)	Ib/G	$I_T$	$I_{MR}$	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
						$S_{MTBGs}$	$S_{DTBGs}$	$S_{TTBG}$
EI-1	90	4/1	+1	+1	97	16	62	22
EI-2	90	2/1	+1	-1	61	51	45	4
EI-3	60	4/1	-1	+1	69	61	38	1
EI-4	60	2/1	-1	-1	61	81	19	0
EI-5	75	3/1	0	0	86	12	66	20
EI-6	75	3/1	0	0	87	13	66	21
EI-7	75	3/1	0	0	84	21	65	14
EI-8	75	3/1	0	0	85	20	64	16
EI-9	75	4/1	0	+1	90	14	59	27
EI-10	90	3/1	+1	0	88	30	58	12
EI-11	75	2/1	0	-1	72	36	56	8
EI-12	60	3/1	-1	0	73	70	30	0

**Tabla A6.** Minimización del derivado MTBGs en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Ib/G	Tiempo (h)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBG+TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
EI-13	2/1	4	72	27	62	11	-	-	64
EI-14	3/1	4	85	14	65	21	-	-	80
EI-15	5/1	4	100	3,7	48	47	1,3	-	94
EI-16	4/1	1	65	68,3	30	1,7	-	-	24
EI-17	4/1	6	98	5	52	42	1	-	92
EI-18	5/1	6	96	2,5	42,5	51,7	4,3	-	95

**Tabla A7.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ib/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	Catalizador	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)				$S_{DTBG+TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	
EI-19	1	Pr-SBA-15 (10)	65	68	30	2	0	24
EI-20	1	Ar-SBA-15 (10)	84	16	72	12	0	77
EI-21	1	Amberlyst-15	95	3	54	37	6	94
EI-22	1	Amberlyst-36	98	8	68	20	4	88
EI-23	1	CT-275	89	3	69	25	3	95
EI-24	1	SAC-13	- <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
EI-25	4	Blanco	- <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
EI-26	4	Ar-SBA-15 (10)	100	5	54	41	0	92
EI-27	4	Amberlyst-15	99	6	51	28	15	90
EI-28	4	Amberlyst-36	96	6	51	32	11	89
EI-29	4	CT-275	100	8	55	30	7	87
EI-30	4	SAC-13	- <sup>a</sup>	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Sistema con dos fases que nos indica la baja conversión de glicerina (inferior al 50 %), por lo que no es posible la cuantificación de forma precisa.

**Tabla A8.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,053 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; Ib/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	Catalizador	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)				$S_{DTBG+TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	
EI-31	4	Amberlyst-15	100	9	69	21	1	86
EI-32	4	SAC-13	- <sup>a</sup>	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Sistema con dos fases que nos indica la baja conversión de glicerina (inferior al 50 %), por lo que no es posible la cuantificación de forma precisa.



**Tabla A9.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Estado catalizador	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)				$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
			MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	
EI-33	Fresco	100	5	54	41	0	93
EI-34	2º uso	95	5	53	42	0	92
EI-35	3º uso	97	4	52	44	0	93
EI-36	4º uso	93	6	58	36	0	90

**Tabla A10.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h; \*  $t_r$  = 8 h.

Reacción	Glicerina	Cat/G (% m/m)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
EI-37	Cruda	5	-	-	-	-	-	-	-
EI-38	Técnica	2,5	-	-	-	-	-	-	-
EI-39	Técnica	5	-	-	-	-	-	-	-
EI-40	Técnica*	5	76	44	44	2	-	10	41
EI-41	Técnica	7,5	88	23	64	5	0	8	67

**Tabla A11.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (30); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Glicerina	Cat/G (% m/m)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
EI-42	Técnica	5	77	52	44	2	-	2	37

**Tabla A12.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Amberlyst-15; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Glicerina	Cat/G (% m/m)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
EI-43	Cruda	25	-	-	-	-	-	-	-

**Tabla A13.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la esterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; CT-275; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Glicerina	Cat/G (% m/m)	$X_G$ (%)	Distribución de productos (% m/m)					$S_{DTBGs + TTBG}$ (%)
				MTBGs	DTBGs	TTBG	DIB	TB	
EI-44	Cruda	5	-	-	-	-	-	-	-
EI-45	Técnica	2,5	91	44	45	3	0	8	41
EI-46	Técnica	5	100	8	65	17	2	7	87
EI-47	Técnica	7,5	100	6	53	29	4	8	89

#### ❖ ESTERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ÁCIDO ACÉTICO

**Tabla A14.** Resultados experimentales del diseño de experimentos  $3^2$  en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	AA/G	T (°C)	$I_{MR}$	$I_T$	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
						$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$
EAc-1	3/1	100	-1	-1	63	45	42	13
EAc-2	3/1	125	-1	0	57	58	33	9
EAc-3	3/1	150	-1	+1	47	49	40	11
EAc-4	6/1	100	0	-1	78	37	41	22
EAc-5	6/1	125	0	0	75	26	50	24
EAc-6	6/1	150	0	+1	72	22	48	30
EAc-7	9/1	100	+1	-1	78	20	52	28
EAc-8	9/1	125	+1	0	78	17	44	39
EAc-9	9/1	150	+1	+1	69	7	50	43
EAc-10	6/1	125	0	0	78	28	47	25
EAc-11	6/1	125	0	0	74	31	44	25

**Tabla A15.** Estudio comparativo de catalizadores en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Catalizador	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
			$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$
EAc-12	Blanco	64	56	38	7
EAc-13	Ar-SBA-15 (10)	100	15	48	37
EAc-14	Amberlyst-15	87	13	47	40
EAc-15	SAC-13	79	14	55	31

**Tabla A16.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Estado catalizador	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
			$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$
EAc-16	Fresco	100	15	48	37
EAc-17	2º uso	100	18	45	37
EAc-18	3º uso	100	16	49	35

**Tabla A17.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	Glicerina	$X_G$ (%)	Selectividades (%)		
			$S_{MAGs}$	$S_{DAGs}$	$S_{TAG}$
EAc-19	Técnica	100	20	58	22
EAc-20	Cruda	72	44	46	11

**Tabla A18.** Maximización de triacetín en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); \* anhídrido acético añadido gota a gota.

Reacción	Instalación	Tiempo (h)	T (°C)	AA/G	Anh/G	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)		
							S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>
EAc-21	Autoclave	1	125	9/1	0	100	31	60	9
EAc-22	Autoclave	2	125	9/1	0	100	20	58	22
EAc-23	Autoclave	6	125	9/1	0	100	16	49	35
EAc-24	Autoclave	2	125	12/1	0	100	6	54	39
EAc-25	Autoclave	2	125	15/1	0	100	0	59	41
EAc-26	Dean-Stark	2	135	9/1	0	100	3	60	37
EAc-27	Dean-Stark	2	125	9/1	0	100	9	64	27
EAc-28	Dean-Stark	4	135	9/1	0	100	0	50	50
EAc-29	Dean-Stark	2	145	9/1	0	100	0	49	51
EAc-30	Dean-Stark	2	155	9/1	0	100	1	40	59
EAc-31	Dean-Stark	6	135	9/1	0	100	0	49	51
EAc-32	Dean-Stark	2	135	12/1	0	100	0	61	39
EAc-33	Dean-Stark	2	135	15/1	0	100	0	46	54
EAc-34	Dean-Stark	4	155	15/1	0	100	7	36	57
EAc-35	Dean-Stark	2	155	-	9/1	100	0	0	100
EAc-36	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,4/1	100	0	36	64
EAc-37	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,8/1	100	0	5	95
EAc-38	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,4/1*	100	0	38	62
EAc-39	Dean-Stark	2 + 0,5	155	9/1	0,8/1*	100	0	6	94

❖ **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE METILO CON GLICERINA**

**Tabla A19.** Estudios preliminares en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; 1000 rpm.

Reacción	Tiempo (h)	T (°C)	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			
				S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>	S <sub>Otros</sub>
TAm-1	1	170	80	72	26	1	1
TAm-2	2	170	92	54	44	1	1
TAm-3	4	170	96	40	56	2	2
TAm-4	6	170	97	30	63	4	3
TAm-5	8	170	98	28	64	5	3
TAm-6	16	170	99	21	59	13	7
TAm-7	24	170	99	21	58	15	6
TAm-8	4	120	77	85	13	1	1
TAm-9	4	145	93	51	46	2	1
TAm-10	4	195	99	20	64	10	6

**Tabla A20.** Resultados experimentales del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	AM/G	Cat/G (%)	I <sub>MR</sub>	I <sub>C</sub>	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			
						S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>	S <sub>Otros</sub>
TAm-11	50/1	7,5	+1	+1	98	23	68	6	3
TAm-12	50/1	2,5	+1	-1	77	75	23	1	1
TAm-13	10/1	7,5	-1	+1	93	38	44	8	11
TAm-14	10/1	2,5	-1	-1	90	51	43	3	3
TAm-15	30/1	5	0	0	96	37	57	3	3
TAm-16	30/1	5	0	0	95	41	55	2	2
TAm-17	30/1	5	0	0	97	35	59	3	3
TAm-18	30/1	5	0	0	96	39	56	3	2
TAm-19	30/1	7,5	0	+1	98	28	63	5	4
TAm-20	50/1	5	+1	0	93	49	48	2	2
TAm-21	30/1	2,5	0	-1	77	71	27	1	1
TAm-22	10/1	5	-1	0	95	44	44	6	7

**Tabla A21.** Estudio comparativo de catalizadores en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; AM/G = 10/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	Catalizador	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			
			S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>	S <sub>Otros</sub>
TAm-23	Blanco	20	100	0	0	0
TAm-24	Pr-SBA-15 (10)	86	62	31	3	4
TAm-25	Ar-SBA-15 (30)	93	47	46	4	3
TAm-26	Amberlyst-70	95	40	47	5	8
TAm-27	SAC-13	100	0	24	10	66
TAm-28	Pr-SiO <sub>2</sub>	67	76	18	3	3
TAm-29	Ar-SiO <sub>2</sub>	88	55	41	2	2

**Tabla A22.** Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	AM/G	Cat/G (% m/m)	Estado catalizador	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			
					S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>	S <sub>Otros</sub>
TAm-30	10/1	7,5	Fresco	93	38	44	7	11
TAm-31	10/1	7,5	2 <sup>o</sup> uso	91	49	44	4	3
TAm-32	10/1	7,5	3 <sup>er</sup> uso	41	96	4	0	0
TAm-33	50/1	2,5	Fresco	77	75	23	1	1
TAm-34	50/1	2,5	2 <sup>o</sup> uso	38	100	0	0	0
TAm-35	50/1	2,5	3 <sup>er</sup> uso	15	100	0	0	0

**Tabla A23.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 7,5 % (m/m); AM/G = 50/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.

Reacción	Glicerina	X <sub>G</sub> (%)	Selectividades (%)			
			S <sub>MAGs</sub>	S <sub>DAGs</sub>	S <sub>TAG</sub>	S <sub>Otros</sub>
TAm-36	Técnica	89	53	44	2	1
TAm-37	Cruda	39	100	0	0	0

## ❖ ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA

**Tabla A24.** Estudios preliminares en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1.

Reacción	Tiempo carga (h)	X <sub>G</sub> (%)
AA-1	0,167	69
AA-2	0,25	81
AA-3	0,5	82
AA-4	1	79
AA-5	2	79

**Tabla A25** Conversión de glicerina del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; t<sub>carga</sub> = 0,5 h.

Reacción	Nº cargas	Ac/G	I <sub>c</sub>	I <sub>RM</sub>	X <sub>G</sub> (%)
AA-6	1	2/1	-1	-1	54
AA-7	1	4/1	-1	0	74
AA-8	1	6/1	-1	+1	83
AA-9	2	2/1	0	-1	59
AA-10	2	4/1	0	0	81
AA-11	2	6/1	0	+1	87
AA-12	3	2/1	+1	-1	62
AA-13	3	4/1	+1	0	85
AA-14	3	6/1	+1	+1	90
AA-15	2	4/1	0	0	78
AA-16	2	4/1	0	0	76

**Tabla A26.** Ampliación del diseño de experimentos en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; t<sub>carga</sub> = 0,5 h.

Reacción	Nº cargas	Ac/G	X <sub>G</sub> (%)
AA-17	1	8/1	85
AA-18	1	10/1	89
AA-19	4	6/1	88
AA-20	5	6/1	90

**Tabla A27.** Estudio comparativo de catalizadores en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción continua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1.

Reacción	Catalizador	X <sub>G</sub> (%)
AA-21	Blanco	10
AA-22	Blanco	42
AA-23	Ar-SBA-15 (10%) <sub>H</sub>	80
AA-24	Ar-PMO	77
AA-25	Ar-SiO <sub>2</sub>	74
AA-26	Pr-SBA-15 (10)	79
AA-27	Pr-PMO	76
AA-28	Pr-SiO <sub>2</sub>	76
AA-29	Amberlyst-15	85
AA-30	SAC-13	72

**Tabla A28.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción continua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3; t<sub>carga</sub> = 0,5 h.

Reacción	Glicerina	Catalizador	X <sub>G</sub> (%)
AA-41	Farmacéutica	Blanco	36
AA-42	Técnica	Blanco	8
AA-43	Cruda	Blanco	4
AA-44	Farmacéutica	Amberlyst-15	92
AA-45	Técnica	Amberlyst-15	85
AA-46	Cruda	Amberlyst-15	83



**Tabla A29.** Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción continua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3;  $t_{carga}$  = 0,5 h.

Reacción	Glicerina	Estado catalizador	X <sub>G</sub> (%)
AA-31	Farmacéutica	Fresco	90
AA-32	Farmacéutica	2º uso	92
AA-33	Farmacéutica	3 <sup>er</sup> uso	92
AA-34	Técnica	Fresco	84
AA-35	Técnica	2º uso	87
AA-36	Técnica	3 <sup>er</sup> uso	81
AA-37	Cruda	Fresco	81
AA-38	Cruda	2º uso	4
AA-39	Cruda	3 <sup>er</sup> uso	0
AA-40	Cruda	Reg.	77

## ❖ ETERIFICACIÓN DE GLICERINA CON ETANOL

**Tabla A30.** Resultados del diseño de experimentos  $3^3$  en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h.

Reacción	T (°C) (X)	RM (Y)	C (%) (Z)	$X_G$ (%)	Selectividad (%)				$R_{\text{Éteres}}$ (%)
					MEGs	DEGs	TEG	Otros	
EE-1	180 (0)	10 (0)	15 (0)	86	17	18	2	63	32
EE-2	160 (-1)	5 (-1)	25 (+1)	93	16	9	1	74	24
EE-3	180 (0)	5 (-1)	5 (-1)	87	16	5	0	79	18
EE-4	180 (0)	15 (+1)	15 (0)	42	74	14	0	12	37
EE-5	200 (+1)	10 (0)	15 (0)	86	12	15	3	70	26
EE-6	180 (0)	10 (0)	15 (0)	88	17	22	3	58	37
EE-7	160 (-1)	5 (-1)	5 (-1)	71	27	10	0	62	27
EE-8	200 (+1)	15 (+1)	25 (+1)	84	35	9	0	56	37
EE-9	160 (-1)	15 (+1)	5 (-1)	7	100	0	0	0	7
EE-10	160 (-1)	10 (0)	15 (0)	65	44	12	1	44	37
EE-11	160 (-1)	10 (0)	5 (-1)	35	55	4	0	41	20
EE-12	180 (0)	15 (+1)	5 (-1)	41	43	3	0	54	19
EE-13	200 (+1)	15 (+1)	15 (0)	73	54	14	0	32	49
EE-14	180 (0)	10 (0)	5 (-1)	69	46	9	0	45	38
EE-15	160 (-1)	15 (+1)	25 (+1)	19	88	12	0	0	19
EE-16	180 (0)	5 (-1)	25 (+1)	99	4	3	0	93	7
EE-17	200 (+1)	15 (+1)	5 (-1)	43	50	3	0	47	23
EE-18	160 (-1)	5 (-1)	15 (0)	85	24	7	0	70	25
EE-19	200 (+1)	5 (-1)	15 (0)	100	1	1	0	97	3
EE-20	200 (+1)	5 (-1)	25 (+1)	99	0	0	0	100	0
EE-21	200 (+1)	10 (0)	5 (-1)	92	22	15	1	62	35
EE-22	200 (+1)	10 (0)	25 (+1)	99	5	9	3	83	17
EE-23	160 (-1)	15 (+1)	15 (0)	14	100	0	0	0	14
EE-24	180 (0)	10 (0)	25 (+1)	96	16	14	2	68	30
EE-25	160 (-1)	10 (0)	25 (+1)	77	36	8	0	56	34
EE-26	180 (0)	15 (+1)	25 (+1)	76	41	12	0	47	40
EE-27	180 (0)	10 (0)	15 (0)	92	27	11	1	61	36
EE-28	180 (0)	5 (-1)	15 (0)	95	19	9	1	71	27
EE-29	200 (+1)	5 (-1)	5 (-1)	87	13	2	0	85	13

**Tabla A31.** Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm,  $t_r = 4h$ ; (a) carga de catalizador = 0,15 mmol  $H^+$ /g de glicerina; (b) carga de catalizador = 0,20 mmol  $H^+$ /g de glicerina.

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Catalizador	$X_G$ (%)	Selectividad (%)				$R_{\text{Éteres}}$ (%)
					MEGs	DEGs	TEG	Otros	
EE-30	160	14	Ar-SBA-15 (10)	19	88	12	0	0	19
EE-31	160	14	Amberlyst-70	34	89	11	0	0	34
EE-32	160	14	SAC-13	4	100	0	0	0	4
EE-33	160	14	Zeolita $\beta$	5	100	0	0	0	5
EE-34	200	-	Blanco	0	0	0	0	0	0
EE-35	200	19	Ar-SBA-15 (10)	71	48	10	1	41	42
EE-36	200	19	Amberlyst-70	92	38	17	1	44	52
EE-37	200	19	SAC-13	28	27	0	0	73	8
EE-38	200	19	Zeolita $\beta$	6	0	0	0	100	0
EE-39	200	(a)	Amberlyst-70	19	100	0	0	0	19
EE-40	200	(b)	Amberlyst-70	73	28	8	0	64	26

**Tabla A32.** Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm;  $t_r = 4 h$ .

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Estado catalizador	$X_G$ (%)	Selectividad (%)				$R_{\text{Éteres}}$ (%)
					MEGs	DEGs	TEG	Otros	
EE-40	160	14	Fresco	19	88	12	0	0	19
EE-41	160	14	2º uso	13	91	9	0	0	13
EE-42	160	14	3º uso	18	92	8	0	0	18
EE-43	160	14	Regenerado	23	92	8	0	0	23
EE-44	200	19	Fresco	71	48	10	1	41	42
EE-45	200	19	2º uso	3	100	0	0	0	3
EE-46	200	19	3º uso	0	0	0	0	0	0
EE-47	200	19	Regenerado	93	33	23	3	41	55

**Tabla A33.** Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Et/G = 15/1; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h.

Reacción	T (°C)	Cat/G (% m/m)	Glicerina	$X_G$ (%)	Selectividad (%)				$R_{\text{Éteres}}$ (%)
					MEGs	DEGs	TEG	Otros	
EE-48	160	14	Técnica	17	87	13	0	0	17
EE-49	160	14	Cruda	0	0	0	0	0	0
EE-50	200	19	Técnica	72	43	8	0	49	37
EE-51	200	19	Cruda	0	0	0	0	0	0

# ÍNDICES ANEXOS

## 1. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> <i>Ciclo de vida de los biocombustibles (Departamento de Energía de EE.UU.)</i> .....	25
<b>Figura 2.</b> <i>Diagrama de obtención del bioetanol (IDAE, 2007)</i> .....	27
<b>Figura 3.</b> <i>Diagrama de obtención del biodiésel (IDAE, 2007)</i> .....	28
<b>Figura 4.</b> <i>Reacciones consecutivas en el proceso de transesterificación</i> .....	34
<b>Figura 5.</b> <i>Reacciones secundarias en el proceso de transesterificación con catálisis básica</i> .....	35
<b>Figura 6.</b> <i>Reacción de esterificación de los FFA en el proceso de transesterificación con catálisis ácida</i> .....	36
<b>Figura 7.</b> <i>Balance de masas de la producción de un biodiésel de colza (IDAE, 2007)</i> .....	36
<b>Figura 8.</b> <i>Proceso de producción de biodiésel para materias primas con bajo contenido en FFA (&lt; 0,5%)</i> .....	38
<b>Figura 9.</b> <i>Proceso de producción de biodiésel para materias primas con alto contenido en FFA (&gt; 0,5 %)</i> .....	39
<b>Figura 10.</b> <i>Proceso de producción de biodiésel con catálisis básica heterogénea (ESTERFIP-H)</i> .....	41
<b>Figura 11.</b> <i>Proceso de producción de biodiésel con catálisis ácida heterogénea propuesto por Melero y col., 2009</i> .....	42
<b>Figura 12.</b> <i>Evolución de la producción mundial de biodiésel (Timilsina y Shrestha, 2010)</i> .....	43
<b>Figura 13.</b> <i>Evolución de la capacidad y producción de biodiésel en Europa (EBB)</i> .....	44
<b>Figura 14.</b> <i>Producción de biodiésel en España (APPA Biocarburantes)</i> .....	45
<b>Figura 15.</b> <i>Izquierda: incremento del stock de glicerina en Europa (EBB). Derecha: evolución del precio de la glicerina refinada en Europa (www.oleoline.com)</i> .....	47
<b>Figura 16.</b> <i>Esquema del proceso de refinado de la glicerina cruda</i> .....	49
<b>Figura 17.</b> <i>Comparación entre la glicerina cruda, la glicerina destilada y la cantidad de glicerina sin refinar que normalmente es quemada (Katryniok y col., 2010)</i> .....	50
<b>Figura 18.</b> <i>Volúmenes y usos industriales de la glicerina (Pagliaro y col., 2007)</i> .....	51
<b>Figura 19.</b> <i>Plataforma de la glicerina para la síntesis de compuestos químicos</i> .....	53
<b>Figura 20.</b> <i>Producción de carbonato de glicerina por la acción de lipasas</i> .....	54
<b>Figura 21.</b> <i>Producción de carbonato de glicerina con CO<sub>2</sub></i> .....	54
<b>Figura 22.</b> <i>Producción de acroleína y ácido acrílico basado en propeno o glicerina</i> .....	55
<b>Figura 23.</b> <i>Producción de epiclohidrina a partir de glicerina</i> .....	55
<b>Figura 24.</b> <i>Conversión de glicerina en 1,3-propanodiol</i> .....	56
<b>Figura 25.</b> <i>Conversión de glicerina en 1,2-propanodiol</i> .....	57
<b>Figura 26.</b> <i>Esquema de los productos obtenidos en la oxidación de la glicerina</i> .....	58
<b>Figura 27.</b> <i>Polimerización de la glicerina para la formación de poligliceroles</i> .....	59

<b>Figura 28.</b> Vista esquemática de la producción de combustibles líquidos y sustancias químicas a través del procesado catalítico de la glicerina.....	60
<b>Figura 29.</b> Alternativas de aprovechamiento de la glicerina para la obtención de componentes para carburantes. ....	62
<b>Figura 30.</b> Interrelación de la biomasa con la industria basada en biorrefinerías.....	65
<b>Figura 31.</b> Reacción genérica de eterificación entre un alcohol y un alqueno.....	66
<b>Figura 32.</b> Reacción de eterificación de glicerina con isobuteno. ....	67
<b>Figura 33.</b> Reacción secundaria de dimerización de isobuteno. ....	67
<b>Figura 34.</b> Reacción secundaria de hidratación de isobuteno. ....	68
<b>Figura 35.</b> Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por Gupta (1995).....	70
<b>Figura 36.</b> Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por Behr y Obendorf (2003) .....	71
<b>Figura 37.</b> Proceso para la eterificación de glicerina con isobuteno diseñado por Di Serio y col. (2009). GTBE: DTBGs y TTBG.....	72
<b>Figura 38.</b> Reacción genérica de esterificación o acetilación. ....	73
<b>Figura 39.</b> Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético. ....	74
<b>Figura 40.</b> Reacción genérica de transesterificación o alcoholisis.....	79
<b>Figura 41.</b> Reacción de transesterificación de acetato de metilo con glicerina.....	80
<b>Figura 42.</b> Reacción genérica de formación de acetales o acetalización.....	83
<b>Figura 43.</b> Reacción de acetalización de glicerina y acetona.....	83
<b>Figura 44.</b> Deshidratación molecular de dos alcoholes. ....	86
<b>Figura 45.</b> Reacción de eterificación de glicerina con etanol.....	87
<b>Figura 46.</b> Formación de dietiléter por deshidratación de etanol. ....	87
<b>Figura 47.</b> Secuencia de síntesis de un material SBA-15.....	90
<b>Figura 48.</b> Microporos y mesoporos que conforman el material SBA-15. ....	91
<b>Figura 49.</b> Incorporación de la funcionalidad orgánica mediante anclaje o “grafting”.....	92
<b>Figura 50.</b> Incorporación de la funcionalidad orgánica mediante síntesis directa. ....	92
<b>Figura 51.</b> Estructura de la sílice SBA-15 arilsulfónica (izquierda) y propilsulfónica (derecha).....	93
<b>Figura 52.</b> Escala de fortaleza ácida de grupos sulfónicos. ....	93
<b>Figura 53.</b> Estructura de un PMO funcionalizado con grupos propilsulfónicos. ....	94
<b>Figura 54.</b> Síntesis de la sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos propilsulfónicos (Melero y col. 2006). ....	107
<b>Figura 55.</b> Síntesis de la sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos arilsulfónicos. ....	108
<b>Figura 56.</b> Proceso de silanización de la sílice mesoporosa Ar-SBA-15.....	109
<b>Figura 57.</b> Representación esquemática de los materiales comerciales empleados. ....	114
<b>Figura 58.</b> Esquema detallado del sistema de reacción autoclave. ....	115

- Figura 59.** Esquema detallado del sistema de reacción Dean-Stark. .... 116
- Figura 60.** Esquema detallado del sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua. A: 1ª etapa → reacción; B: 2ª etapa → extracción a vacío. .... 117
- Figura 61.** Procedimiento experimental a seguir en las reacciones de eterificación de glicerina con olefinas..... 119
- Figura 62.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la eterificación de glicerina farmacéutica con isobuteno..... 121
- Figura 63.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la esterificación de glicerina farmacéutica con ácido acético. .... 124
- Figura 64.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina farmacéutica.127
- Figura 65.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la acetalización de glicerina farmacéutica con acetona..... 130
- Figura 66.** Representación geométrica e intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos llevado a cabo en la eterificación de glicerina farmacéutica con etanol..... 132
- Figura 67.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la eterificación con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h..... 162
- Figura 68.** Superficies respuesta y de contorno de la selectividad hacia los productos de la eterificación de glicerina con isobuteno. A: SMTBGs; B: SDTBGs; C: STTBG. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 164
- Figura 69.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DTBGs y TTBG en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h..... 165
- Figura 70.** Representación de los residuos de la conversión de glicerina y de la selectividad combinada hacia DTBGs y TTBG..... 167
- Figura 71.** Evolución de la conversión de glicerina y de la distribución másica de productos en función de la relación molar lb/G. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m);  $T = 75$  °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h; —■— $X_G$ ; .....★..... $D_{MTBGs}$ ; .....▲..... $D_{DTBGs}$ ; .....●..... $D_{TTBG}$ ; .....\*..... $D_{DIB}$ . .... 168
- Figura 72.** Evolución de la conversión de glicerina y de la distribución másica de productos en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1;  $T = 75$  °C; 1000 rpm; —■— $X_G$ ; .....★..... $D_{MTBGs}$ ; .....▲..... $D_{DTBGs}$ ; .....●..... $D_{TTBG}$ ; .....\*..... $D_{DIB}$ . .... 169
- Figura 73.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con los catalizadores sintetizados. A:  $t_r = 1$  h; B:  $t_r = 4$  h. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1;  $T = 75$  °C; 1000 rpm..... 171
- Figura 74.** Conversión de glicerina y distribución másica de productos con el catalizador Ar-SBA-15 (10) y las resinas sulfónicas comerciales. A:  $t_r = 1$  h; B:  $t_r = 4$  h. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1;  $T = 75$  °C; 1000 rpm. 173
- Figura 75.** Conversión de glicerina y distribución másica de productos con el catalizador Ar-SBA-15 (10) y la resina sulfónica comercial Amberlyst-15. Condiciones de reacción: reactor autoclave;

- glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,053 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm. .... 175
- Figura 76.** Conversión de glicerina y selectividades hacia MTBGs, DTBGs y TTBG en cuatro reacciones consecutivas reutilizando el catalizador Ar-SBA-15(10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 176
- Figura 77.** Composición molar olefínica de la nafta empleada como reactivo y del producto obtenido tras la reacción de eterificación con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Amberlyst-15; Cat/G = 50 % m/m; nafta/G = 3/1 (m/m); T = 70 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 10 h ..... 181
- Figura 78.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la esterificación con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h ..... 190
- Figura 79.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los distintos productos en la esterificación de glicerina con ácido acético. A: SMAGs; B: SDAGs; C: STAG. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h ..... 192
- Figura 80.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DAGs y TAG en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 193
- Figura 81.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG. .... 195
- Figura 82.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con los catalizadores sintetizados y el blanco de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 197
- Figura 83.** Conversión de glicerina y selectividad hacia los distintos productos con el catalizador sintetizado Ar-SBA-15 (10) y las resinas ácidas comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h ..... 199
- Figura 84.** Actividad por centro ácido (TON) del Ar-SBA-15 (10) y resinas ácidas comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 200
- Figura 85.** Conversión de glicerina y selectividades hacia MAGs, DAGs y TAG en tres reacciones consecutivas reutilizando el catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 201
- Figura 86.** Influencia del tipo de glicerina empleada en la esterificación de glicerina con ácido acético con el catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h—■—X<sub>G</sub>; .....★.....S<sub>MAGs</sub>; .....▲.....S<sub>DAGs</sub>; .....●.....S<sub>TAG</sub>..... 203
- Figura 87.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con el tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm—■—X<sub>G</sub>; .....★.....S<sub>MAGs</sub>; .....▲.....S<sub>DAGs</sub>; .....●.....S<sub>TAG</sub>..... 205
- Figura 88.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la relación molar AA/G. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G



- = 4 % (m/m); T = 125 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 2 h —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ..... 206
- Figura 89.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con el tiempo de reacción. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 135 °C; 500 rpm —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ..... 207
- Figura 90.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la temperatura. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; 500 rpm;  $t_r$  = 2 h —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ..... 209
- Figura 91.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades con la relación molar AA/G. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); T = 135 °C; 500 rpm;  $t_r$  = 2 h —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ..... 210
- Figura 92.** Reacción de esterificación de glicerina con anhídrido acético..... 212
- Figura 93.** Evolución de la conversión y selectividades con la adicción de anhídrido acético. A: adicción de una sola vez; B: adicción gota a gota. Condiciones de reacción: reactor Dean-Stark; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 155 °C; 500 rpm;  $t_r$  = 2,5 h —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ..... 214
- Figura 94.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades hacia los distintos productos con el tiempo de reacción en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; T = 170 °C; 1000 rpm —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$ ..... 218
- Figura 95.** Evolución de la conversión de glicerina y selectividades hacia los distintos productos con la temperatura en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MAGs}$ ; —▲—  $S_{DAGs}$ ; —●—  $S_{TAG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$ ..... 220
- Figura 96.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. .... 225
- Figura 97.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los distintos productos en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. A: SMAGs; B: SDAGs; C: STAG. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h..... 227
- Figura 98.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad hacia los productos no identificados (otros) en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. .... 228
- Figura 99.** Superficie respuesta y de contorno de la selectividad combinada hacia los DAGs y TAG en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm;  $t_r$  = 4 h. .... 229
- Figura 100.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina y de la selectividad combinada hacia DAGs y TAG..... 230
- Figura 101.** Conversión de glicerina y distribución de productos para cada uno de los catalizadores sulfónicos sintetizados. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica;

carga de catalizador = 0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; AM/G = 10/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 232

**Figura 102.** Conversión de glicerina y distribución de productos para cada uno de los catalizadores sulfónicos sintetizados y catalizadores ácidos comerciales. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; AM/G = 10/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 234

**Figura 103.** Estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas. A: baja relación másica AM/catalizador; B: alta relación másica AM/catalizador. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h  
 —■— X<sub>G</sub>; —★— S<sub>MAGs</sub>; —▲— S<sub>DAGs</sub>; —●— S<sub>TAG</sub>; —\*— S<sub>OTROS</sub>..... 237

**Figura 104.** Evolución de la pérdida de actividad del catalizador Ar-SBA-15 (10) durante su reutilización en reacciones de transesterificación de acetato de metilo con glicerina..... 239

**Figura 105.** Sustitución del protón del catalizador por el grupo metilo del éster. .... 240

**Figura 106.** Influencia de la naturaleza de la glicerina en la conversión de glicerina y selectividad a los distintos productos en la reacción de transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 7,5 % (m/m); AM/G = 50/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h —■— X<sub>G</sub>; —★— S<sub>MAGs</sub>; —▲— S<sub>DAGs</sub>; —●— S<sub>TAG</sub>; —\*— S<sub>OTROS</sub>... 241

**Figura 107.** Evolución de la conversión de glicerina con el tiempo en la acetalización con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1. .... 247

**Figura 108.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina en la acetalización con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; tcarga = 0,5 h. .... 250

**Figura 109.** Representación de los residuos de la conversión de la glicerina en la acetalización de glicerina con acetona. .... 251

**Figura 110.** Ampliaciones del diseño de experimentos en la acetalización de glicerina con acetona. A; cargas = 1; B, relación molar Ac/G, 6/1. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; tcarga = 0,5 h. .... 252

**Figura 111.** Conversión de glicerina con los catalizadores sulfónicos sintetizados en la acetalización con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1. .... 256

**Figura 112.** Estudio comparativo de catalizadores sintetizados y comerciales en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1. .... 258

**Figura 113.** Influencia del tipo de glicerina en función del catalizador empleado en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3; t<sub>carga</sub> = 0,5 h..... 261

**Figura 114.** Reutilización directa del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas de acetalización con acetona empleando glicerinas de diferente pureza. Condiciones de

- reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3; tcarga = 0,5 h. .... 262
- Figura 115.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 274
- Figura 116.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 276
- Figura 117.** Superficie respuesta y de contorno de la conversión de glicerina y del rendimiento a éteres en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 277
- Figura 118.** Ajuste de los valores experimentales y calculados para la conversión de glicerina y rendimiento a éteres. .... 279
- Figura 119.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 19 % (m/m); Et/G = 15/1; T = 200 °C; 1000 rpm,  $t_r = 4$  h. 281
- Figura 120.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máximo rendimiento a éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,20 mmol H+/g de glicerina; Et/G = 15/1; T = 200 °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 282
- Figura 121.** Comparación de catalizadores ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 14 % (m/m); Et/G = 15/1; T = 160 °C; 1000 rpm,  $t_r = 4$  h. .... 283
- Figura 122.** Comparación de catalizadores sólidos ácidos en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones de máxima selectividad hacia éteres. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,15 mmol H+/g de glicerina; Et/G = 15/1; T = 160 °C; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. .... 284
- Figura 123.** Estudio de reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en tres reacciones consecutivas de eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. A: condiciones de maximización de la selectividad a éteres (T = 160 °C; Et/G = 15; Cat/G = 14 % m/m); B: condiciones de maximización del rendimiento de éteres (T = 200 °C; Et/G = 15; Cat/G = 19 % m/m) —■—  $X_G$ ; —★—  $S_{MEGS}$ ; —▲—  $S_{DEGS}$ ; —●—  $S_{TEG}$ ; —\*—  $S_{OTROS}$  ..... 285
- Figura 124.** Estudio de la impureza de la glicerina en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm;  $t_r = 4$  h. A: condiciones de maximización de la selectividad a éteres (T = 160 °C; Et/G = 15; Cat/G = 14 % m/m). B: condiciones de maximización del rendimiento de éteres (T = 200 °C; Et/G = 15; Cat/G = 19 % m/m). .... 288
- Figura 125.** Evolución de la densidad con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. —●— Solketal; —▽— Triacetín; —○— Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs. .... 295
- Figura 126.** Evolución de la viscosidad con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. —●— Solketal; —▽— Triacetín; —○— Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs. .... 297
- Figura 127.** Evolución del punto de vertido con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. —●— Solketal; —▽— Triacetín; —○— Mezcla TBGs; —▲— Mezcla AGs. .... 298

**Figura 128.** Evolución del punto de obstrucción de filtro en frío con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs..... 299

**Figura 129.** Evolución de la estabilidad a la oxidación con el contenido en compuestos derivados de la glicerina ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs. .... 301

**Figura 130.** Evolución del poder calorífico con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs..... 302

**Figura 131.** Evolución del índice de yodo con el contenido en compuestos derivados de la glicerina. ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs..... 303

**Figura 132.** Evolución del punto de inflamación con el contenido en compuestos derivados de la glicerina ● Solketal; ▽ Triacetín; ○ Mezcla TBGs; ▲ Mezcla AGs.. ... 305

**Figura 133.** Comparación de las curvas de destilación para el gasóleo puro y las mezclas con TBGs. M2; S1; S2. .... 311

**Figura 134.** Evolución de la composición de TBGs con el tiempo en distintas condiciones: a = temperatura ambiente y presencia de radiación solar; b = temperatura ambiente y ausencia de radiación solar; c = 0 °C y ausencia de radiación solar. (■) MTBGs; (★) DTBGs; (▲) TTBGs; (●) DIB..... 318

**Figura 135.** Productos principales de la reacción de eterificación de glicerina con isobuteno. .... 326

**Figura 136.** Reacción secundaria: hidratación del isobuteno. .... 327

**Figura 137.** Reacción secundaria: dimerización del isobuteno. .... 327

**Figura 138.** Diagrama del proceso operando en condiciones óptimas. .... 329

**Figura 139.** Diagrama del proceso en caso de no operar en condiciones óptimas. .... 330

**Figura 140.** Optimización de la presión de operación del separador C-01 (caso A) para una temperatura de 75 °C. .... 332

**Figura 141.** Optimización de la presión de operación del separador C-01 (caso B) para una temperatura de 75 °C..... 333

**Figura 142.** Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso A) para una presión de 1 bar. .... 334

**Figura 143.** Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso A) para una presión de 2 bar. .... 335

**Figura 144.** Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso B) para una presión de 1 bar..... 336

**Figura 145.** Optimización de la temperatura de operación del separador C-02 (caso B) para una presión de 2 bar..... 337

**Figura 146.** Dimensiones de un separador de fases. .... 344

## 2. ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Objetivos específicos y obligatorios de los biocarburantes en España (RD 1738/2010).</i>	24
<b>Tabla 2.</b> <i>Especificaciones del biodiésel en Europa según la norma EN 14214.</i>	33
<b>Tabla 3.</b> <i>Evolución del mercado de biodiésel en Europa (EBB).</i>	44
<b>Tabla 4.</b> <i>Propiedades físicoquímicas de la glicerina.</i>	46
<b>Tabla 5.</b> <i>Composición habitual de la fase glicerina en la producción de biodiésel (datos proporcionados por ACCIONA Biocombustibles).</i>	49
<b>Tabla 6.</b> <i>Mejoras de las propiedades en frío en mezclas de biodiésel con triacetín (Delgado, 2004).</i>	77
<b>Tabla 7.</b> <i>Propiedades del triacetín como componente de combustibles (Wessendorf, 1995).</i>	78
<b>Tabla 8.</b> <i>Resumen de las técnicas de caracterización.</i>	111
<b>Tabla 9.</b> <i>Propiedades físicoquímicas, texturales y ácidas para las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos.</i>	112
<b>Tabla 10.</b> <i>Propiedades físicoquímicas de los catalizadores comerciales.</i>	113
<b>Tabla 11.</b> <i>Matriz del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i>	122
<b>Tabla 12.</b> <i>Minimización del derivado MTBGs en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 75 °C; 1000 rpm.</i>	122
<b>Tabla 13.</b> <i>Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.</i>	123
<b>Tabla 14.</b> <i>Estudio comparativo de catalizadores en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,053 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.</i>	123
<b>Tabla 15.</b> <i>Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i>	123
<b>Tabla 16.</b> <i>Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; lb/G = 4/1; T = 75 °C; 1000 rpm.</i>	124
<b>Tabla 17.</b> <i>Matriz del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i>	125
<b>Tabla 18.</b> <i>Estudio comparativo de catalizadores en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i>	125
<b>Tabla 19.</b> <i>Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i>	125

- Tabla 20.** *Influencia de las impurezas de la glicerina en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 126*
- Tabla 21.** *Maximización de triacetín en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; \*anhídrido acético añadido gota a gota..... 126*
- Tabla 22.** *Estudios preliminares en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); AM/G = 30/1; 1000 rpm..... 127*
- Tabla 23.** *Matriz del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 128*
- Tabla 24.** *Estudio comparativo de catalizadores en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; carga de catalizador = 0,026 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; AM/G = 10/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h. . 128*
- Tabla 25.** *Reutilización del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 129*
- Tabla 26.** *Influencia de las impurezas de la glicerina en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 7,5 % (m/m); AM/G = 50/1; T = 170 °C; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h..... 129*
- Tabla 27.** *Estudios preliminares en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1..... 129*
- Tabla 28.** *Matriz del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> y su ampliación, en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; t<sub>carga</sub> = 0,5 h..... 130*
- Tabla 29.** *Estudio comparativo de catalizadores en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 1. .... 131*
- Tabla 30.** *Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3; t<sub>carga</sub> = 0,5 h.. 131*
- Tabla 31.** *Influencia de las impurezas de la glicerina en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; 500 rpm; cargas = 3; t<sub>carga</sub> = 0,5 h. .... 132*
- Tabla 32.** *Matriz del diseño de experimentos 3<sup>3</sup> en la esterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.133*
- Tabla 33.** *Estudio comparativo de catalizadores en la esterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm, t<sub>r</sub> = 4 h; (a) carga de catalizador = 0,15 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina; (b) carga de catalizador = 0,20 mmol H<sup>+</sup>/g de glicerina. .... 134*

<b>Tabla 34.</b> Reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Et/G = 15/1; 1000 rpm; $t_r = 4$ h. ....	134
<b>Tabla 35.</b> Influencia de las impurezas de la glicerina en la eterificación con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Ar-SBA-15 (10); Et/G = 15/1; 1000 rpm; $t_r = 4$ h. ....	135
<b>Tabla 36.</b> Condiciones cromatográficas de análisis de la mezcla de reacción. ....	136
<b>Tabla 37.</b> Rectas de calibrado de los compuestos presentes en las distintas reacciones estudiadas. .	137
<b>Tabla 38.</b> Compuestos oxigenados derivados de glicerina probados en la formulación de biodiésel..	140
<b>Tabla 39.</b> Mezclas de biodiésel con compuestos oxigenados derivados de la glicerina ensayadas. ....	141
<b>Tabla 40.</b> Parámetros de calidad evaluados a las mezclas de biodiésel con compuestos oxigenados derivados de la glicerina. ....	142
<b>Tabla 41.</b> Mezclas de gasóleo con terc-butilgliceroles ensayadas. ....	142
<b>Tabla 42.</b> Parámetros de calidad evaluados a la mezcla pura de terc-butilgliceroles y a las mezclas de gasóleo con terc-butilgliceroles. ....	143
<b>Tabla 43.</b> Mezclas de biodiésel con terc-butilgliceroles ensayadas. ....	144
<b>Tabla 44.</b> Parámetros de calidad evaluados a las mezclas de biodiésel con terc-butilgliceroles. ....	145
<b>Tabla 45.</b> Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos $3^2$ en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); 1000 rpm; $t_r = 4$ h. ....	159
<b>Tabla 46.</b> Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la eterificación de glicerina con isobuteno. ....	160
<b>Tabla 47.</b> Condiciones de reacción óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la eterificación de glicerina con isobuteno y resultados calculados mediante el modelo. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 5 % (m/m); $t_r = 4$ h. ....	163
<b>Tabla 48.</b> Condiciones óptimas que maximizan la selectividad a los productos de interés en la eterificación de glicerina con isobuteno. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 5 % (m/m); $t_r = 4$ h. ....	165
<b>Tabla 49.</b> Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la eterificación de glicerina con isobuteno en las condiciones del punto central del diseño de experimentos. .	166
<b>Tabla 50.</b> Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. ....	170
<b>Tabla 51.</b> Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales. ....	172
<b>Tabla 52.</b> Composición de los distintos tipos de glicerinas. ....	177
<b>Tabla 53.</b> Conversión de glicerina y distribución másica de productos en función de la pureza de la glicerina empleada y del catalizador empleado. Condiciones de reacción: reactor autoclave; Cat/G = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; $T = 75$ °C; 1000 rpm; $t_r = 4$ h. ....	177
<b>Tabla 54.</b> Conversión de glicerina técnica y distribución de productos en función de la carga de catalizador y del catalizador empleado. Condiciones de reacción: reactor autoclave; lb/G = 4/1; $T = 75$ °C; 1000 rpm; $t_r = 4$ h. ....	178
<b>Tabla 55.</b> Estudio de la influencia de la capacidad ácida del catalizador. Condiciones de reacción: glicerina técnica; catalizador/glicerina = 5 % (m/m); lb/G = 4/1; $T = 75$ °C; $t_r = 4$ h. ....	179

---

<b>Tabla 56.</b> Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos $3^2$ en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Pr-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 1000 rpm; $t_r$ = 4 h. ....	187
<b>Tabla 57.</b> Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la esterificación de glicerina con ácido acético. ....	188
<b>Tabla 58.</b> Condiciones de reacción óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la esterificación con ácido acético y resultados calculados mediante el modelo. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m); $t_r$ = 4h. ....	190
<b>Tabla 59.</b> Condiciones óptimas que maximizan la selectividad a los productos de interés en la esterificación de glicerina con ácido acético y resultados calculados mediante los modelos. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m); $t_r$ = 4h. ....	193
<b>Tabla 60.</b> Condiciones óptimas seleccionadas en la esterificación de glicerina con ácido acético. Condiciones de reacción: catalizador = Pr-SBA-15 (10); catalizador/glicerina = 4 % (m/m); $t_r$ = 4h. ....	194
<b>Tabla 61.</b> Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la esterificación de glicerina con ácido acético en las condiciones del punto central del diseño de experimentos. ....	194
<b>Tabla 62.</b> Resultados de la esterificación de glicerina con ácido acético en ausencia de catalizador. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; AA/G = 9/1; T = 125 °C; 1000 rpm; $t_r$ = 4 h. ....	195
<b>Tabla 63.</b> Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. ....	196
<b>Tabla 64.</b> Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales. ....	198
<b>Tabla 65.</b> Características de los distintos tipos de glicerina empleados. ....	202
<b>Tabla 66.</b> Condiciones óptimas para maximizar la producción de triacetín y resultados obtenidos. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm. ....	211
<b>Tabla 67.</b> Condiciones óptimas para maximizar la producción de triacetín y resultados obtenidos. Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm. ....	211
<b>Tabla 68.</b> Reacción de esterificación de glicerina con anhídrido acético (EAc-35). Condiciones de reacción: glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 4 % (m/m); 500 rpm. ....	213
<b>Tabla 69.</b> Resultados experimentales y calculados del diseño de experimentos $3^2$ en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; 1000 rpm; $t_r$ = 4 h. ....	222
<b>Tabla 70.</b> Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina. ....	223
<b>Tabla 71.</b> Condiciones óptimas que maximizan la conversión de glicerina en la transesterificación con acetato de metilo. Condiciones de reacción: catalizador = Ar-SBA-15 (10); T = 170 °C; $t_r$ = 4h. ....	225
<b>Tabla 72.</b> Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la transesterificación de acetato de metilo con glicerina en las condiciones del punto central del diseño de experimentos. ....	230
<b>Tabla 73.</b> Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos. ....	232

---



<b>Tabla 74.</b> <i>Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores sulfónicos comerciales.</i> .....	233
<b>Tabla 75.</b> <i>Condiciones de reacción para la reutilización del Ar-SBA-15 (10) con baja y alta relación másica acetato de metilo/catalizador.</i> .....	236
<b>Tabla 76.</b> <i>Características de los distintos tipos de glicerina empleados.</i> .....	241
<b>Tabla 77.</b> <i>Conversión de glicerina experimental y calculada del diseño de experimentos 3<sup>2</sup> en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; tcarga = 0,5 h.</i> .....	248
<b>Tabla 78.</b> <i>Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la acetalización de glicerina con acetona.</i> .....	249
<b>Tabla 79.</b> <i>Condiciones óptimas seleccionadas en la acetalización de glicerina con acetona. Condiciones de reacción: sistema de reacción con alimentación y extracción discontinua; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); Cat/G = 5 % (m/m); T = 70 °C; 500 rpm; tcarga = 0,5 h.</i> .....	250
<b>Tabla 80.</b> <i>Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.</i> .....	255
<b>Tabla 81.</b> <i>Propiedades texturales y capacidad ácida de las resinas sulfónicas comerciales.</i> .....	257
<b>Tabla 82.</b> <i>Características de los distintos tipos de glicerina empleados.</i> .....	260
<b>Tabla 83.</b> <i>Resultados de la regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10). Condiciones de reacción: Cat/G = 5 % (m/m); Ac/G = 6/1; T = 70 °C; cargas = 3.</i> .....	263
<b>Tabla 84.</b> <i>Resultados experimentales del diseño de experimentos 3<sup>3</sup> en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i> .....	269
<b>Tabla 85.</b> <i>Ecuaciones predictivas obtenidas del diseño de experimentos en la eterificación de glicerina con etanol.</i> .....	270
<b>Tabla 86.</b> <i>Resultados calculados del diseño de experimentos 33 en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i> .....	271
<b>Tabla 87.</b> <i>Condiciones óptimas seleccionadas en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; Ar-SBA-15 (10); 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i> ...	278
<b>Tabla 88.</b> <i>Valor medio y desviación estándar de las respuestas estudiadas en la eterificación de glicerina con etanol en las condiciones del punto central del diseño de experimentos.</i> .....	279
<b>Tabla 89.</b> <i>Propiedades texturales y capacidad ácida de los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos, las resinas ácidos comerciales y el material microporoso</i> .....	281
<b>Tabla 90.</b> <i>Estudio de reutilización y regeneración del catalizador Ar-SBA-15 (10) en la eterificación de glicerina con etanol. Condiciones de reacción: reactor autoclave; glicerina farmacéutica; 1000 rpm; t<sub>r</sub> = 4 h.</i> .....	286
<b>Tabla 91.</b> <i>Características de los distintos tipos de glicerina empleados</i> .....	287
<b>Tabla 92.</b> <i>Propiedades de los compuestos oxigenados puros derivados de la glicerina.</i> .....	292
<b>Tabla 93.</b> <i>Caracterización de la mezcla de terc-butil gliceroles (TBGs).</i> .....	308
<b>Tabla 94.</b> <i>Caracterización del gasóleo puro y mezclas con la mezcla de terc-butil gliceroles (TBGs)...</i>	309

<b>Tabla 95.</b> <i>Propiedades medidas a las muestras de biodiésel (M3, M4 y M5) y a las mezclas de biodiésel con TBGs (B1, B2, B3, B4, B5 y B6).</i> .....	313
<b>Tabla 96.</b> <i>Propiedades medidas a las muestras de biodiésel (M3, M4 y M5) y a las mezclas de biodiésel con TBGs (B1, B2, B3, B4, B5 y B6) (continuación).</i> .....	314
<b>Tabla 97.</b> <i>Condiciones en los límites de batería.</i> .....	323
<b>Tabla 98.</b> <i>Propiedades físicas de los compuestos involucrados en el proceso a 1 atm de presión.</i> .....	324
<b>Tabla 99.</b> <i>Sistema de unidades.</i> .....	325
<b>Tabla 100.</b> <i>Pérdidas cuando se opera en la presión óptima (caso A).</i> .....	332
<b>Tabla 101.</b> <i>Pérdidas cuando se opera en la presión óptima (caso B).</i> .....	333
<b>Tabla 102.</b> <i>Condiciones de operación del separador flash C-01.</i> .....	334
<b>Tabla 103.</b> <i>Pérdidas cuando se opera en las condiciones óptimas (caso A).</i> .....	335
<b>Tabla 104.</b> <i>Pérdidas cuando se opera en las condiciones óptimas (caso B).</i> .....	337
<b>Tabla 105.</b> <i>Condiciones de operación del separador flash C-02.</i> .....	337
<b>Tabla 106.</b> <i>Diámetro mínimo de los separadores de fases.</i> .....	343
<b>Tabla 107.</b> <i>Dimensiones de los separadores de fases.</i> .....	345
<b>Tabla 108.</b> <i>Niveles del líquido de los separadores de fases.</i> .....	345
<b>Tabla 109.</b> <i>Dimensiones de los reactores de proceso.</i> .....	346
<b>Tabla 110.</b> <i>Condiciones de operación y diseño.</i> .....	347
<b>Tabla 111.</b> <i>Características principales del catalizador CT-275 de Purolite</i> .....	354