

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Agrónomos**

**Nekazaritzako Ingeniarien Goi Mailako
Eskola Teknikoa**



TÍTULO TFC:

**SINTESIS DE BIODIESEL MEDIANTE CATALISIS ACIDA HETEROGENEA
A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE Y ÁCIDOS GRASOS**

.....

**Universidad Pública de Navarra
*Nafarroako Unibertsitate Publikoa***



TITULACIÓN:

**INGENIERO TÉCNICO AGRÍCOLA (INDUSTRIAS AGRARIAS Y ALIMENTARIAS)
*NEKAZARITZAKO INGENIARI TEKNIKOA (NEKAZARITZA ETA ELIKADURA INDUSTRIAK)***

Alumno: PAUL BENGOAGOROSTIZA

Director TFC: Alberto Navajas León

Pamplona 29 de Marzo de 2012

RESUMEN

La finalidad del trabajo de fin de carrera ha sido el estudio de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos como HPA, Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 y WO_3 en la síntesis de biodiesel mediante la esterificación y transesterificación de una mezcla preparada con triglicéridos y ácidos grasos, para poder reducir en los costes de producción de biodiesel

Se ha partido de artículos científicos que informan sobre la obtención de biodiesel a partir de aceites usados. Siendo el primer trabajo que se ha hecho con catalizadores ácidos heterogéneos en el laboratorio del Departamento de Química aplicada de la Universidad Pública de Navarra.

Se han caracterizado el área de los sólidos resultantes por adsorción de nitrógeno (BET), la acidez mediante la desorción a temperatura programada de NH_3 , y finalmente se ha estudiado la actividad catalítica en dos diferentes reacciones de la transformación de triglicéridos y ácidos grasos a biodiesel. Las condiciones de la primera reacción fueron a presión atmosférica y a una temperatura baja, y en estas condiciones se probó el sólido HPA. Las condiciones de la segunda reacción han sido bajo presión de 30 bares y con temperaturas más elevadas; a estas condiciones se someten todos los catalizadores antes mencionados incluyendo el HPA. En las dos reacciones se utiliza una relación molar aceite/metanol 1:12, usando como cantidad de catalizador el 2% respecto al peso de la mezcla utilizada, y 5 % en peso de ácidos grasos. El seguimiento de las reacciones se hace recogiendo muestras y analizándolas en un cromatógrafo de gases; también se determina la acidez del medio.

Se ha observado que todos los sólidos tienen bajas superficies específicas, que son no porosos, que el sólido más ácido es el HPA, seguido del MoO_3 y que los únicos catalizadores que presentan actividad catalítica son el HPA y el MoO_3 . El HPA es más ácido que el MoO_3 porque tiene mayor número de puntos ácidos aunque el MoO_3 presenta menor número de puntos ácidos pero con mayor fuerza ácida. Utilizando HPA a una temperatura de 60°C de reacción, se da la esterificación muy rápida pero la transesterificación se da muy lenta. Con el HPA a una temperatura de reacción de 100°C y presión de 30 bares, la transesterificación aumenta y la esterificación no sufre ningún cambio, mejorando la síntesis de biodiesel. El MoO_3 tiene gran capacidad para actuar como catalizador en las reacciones de transesterificación y esterificación.

Alberto Navajas León profesor del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Publica de Navarra

Autoriza

La presentación del Trabajo Fin de Carrera presentado por el alumno Paul Bengoa Gorostiza, titulado “Síntesis de biodiesel mediante catálisis acida heterogénea a partir de mezclas de aceite y ácidos grasos” para ser definido en la convocatoria de abril 2012.

Pamplona, 29 de marzo 2012

Paul Bengoa Gorostiza

Alberto Navajas León

1. Introducción	
1.1- Objetivos	7
1.2- Medidas legislativas	7
1.2.1- Impulso de los biocarburantes en la U.E.	7
1.2.2- Impulso de los biocarburantes en España	10
1.3- Ventajas e inconvenientes del biodiésel frente a los derivados del petróleo	12
1.3.1- Ventajas	12
1.3.2- Inconvenientes	13
1.4- Síntesis de biodiésel	15
1.5- Catalizadores ácidos para la síntesis de biodiésel	18
1.5.1- Catalizadores ácidos homogéneos	19
1.5.2- Catalizadores ácidos heterogéneos	20
1.5.2.1- Estudio bibliográfico	21
1.5.2.2- Características de los catalizadores ácidos	23
1.5.2.3- Selección de los catalizadores ácidos	23
1.6- Metodología	24
1.6.1- Preparación de mezclas de aceite y ácidos grasos	24
1.6.2- Reacciones de síntesis de biodiésel	24
1.6.3- Análisis de biodiésel	25
1.6.4- Caracterización de los catalizadores ácidos	25
2. Experimental	
2.1- Caracterización de los catalizadores	27
2.1.1- Determinación de la superficie específica (BET)	27
2.1.2- TDP Desorción a temperatura programada de NH ₃	28
2.2- Reacciones para la obtención de biodiesel	29
2.2.1- Reactivos	30
2.2.2- Sistema a Presión atmosférica	30
2.2.3- Sistema a P= 30 bar y T= 100°C	31
2.3- Análisis de la mezcla de reacción	32
2.3.1- Determinación de acidez de medio	32
2.3.2- Cromatografía de gases GC	34
3. Resultados	
3.1- Superficie específica y desorción de NH₃ a temperatura programada	39
3.2- Reacciones de esterificación y transesterificación	40
3.2.1- Heteropoliácido como catalizador	41
3.2.2.- Óxido de Molibdeno como catalizador	45
3.2.2- Reproductividad	46
4. Conclusiones	
5. Bibliografía	

Capítulo 1:

INTRODUCCIÓN

1.1- Objetivos

- Puesta en marcha de una nueva línea de investigación basada en la obtención de biodiésel a partir de residuos agroalimentarios.
- Obtener biodiésel a partir de un aceite preparado de acidez conocida con diferentes catalizadores ácidos.
- Caracterizar los catalizadores ácidos heterogéneos mediante la adsorción de nitrógeno (BET) y desorción a temperatura programada de NH_3 .

1.2- Medidas legislativas

1.2.1- *Impulso de los biocarburantes en la U.E.*

Durante la última década, muchos estudios han certificado que hay un aumento en la concentración de los Gases Efecto Invernadero (GEI) en la atmosfera como resultado de la quema masiva de combustibles fósiles.

El clima esta afectado por la presencia de gases naturales de efecto invernadero, los cuales absorben la energía proveniente de la capa terrestre provocando que una parte de la energía se emita al espacio y la otra parte se devuelva a la capa terrestre. Cuanto mayor sea la concentración de los GEI, mas energía queda retenida en la capa terrestre y menos se emite al espacio. El abuso de combustibles de origen fósil ha creado un desequilibrio en la concentración de estos gases en la atmosfera, lo que ha provocado que se

rompa el equilibrio aumentando la energía retenida en la capa terrestre, lo que ha llevado a que aumente la temperatura en la capa terrestre. Los GEI más importantes son: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Para hacer frente al problema del cambio climático, se han dado diferentes pasos históricos. En 1988 se creó el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), este grupo se creó entre la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y entre el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y su objetivo era analizar los datos científicos relacionados con el cambio climático, y así poder plantear soluciones al conflicto.

En la cumbre celebrada en 1992 en Río de Janeiro, el IPCC asesoró a muchos países en la adaptación de sus políticas medioambientales. En esta cumbre se aprobó el Convenio Marco sobre el Cambio Climático. Como resultado, se produjo la adhesión de todos los participantes de la cumbre a la United Nation Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) y se dio paso a una serie de reuniones conocidas como Cumbres de la Tierra, siendo en 2002 la última celebrada [1]. Para este año se espera que se vuelvan a juntar, ya que la Organización Naciones Unidas ha aceptado la invitación realizada por Brasil en 2007 y ha convocado a una nueva Conferencia sobre Desarrollo Sustentable en la misma ciudad.

En la conferencia celebrada en 1992 se sentaron las bases para la redacción en 1997 del conocido como Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El objetivo final de esta redacción, fue reducir para el periodo 2008-2012 en un 5,2% las emisiones de GEI respecto a las emisiones de año 1990 [2]. Otros de los objetivos en la redacción del Protocolo de Kyoto, fue impulsar la generación de energías no convencionales, para frenar la acción de los GEI en la atmósfera.

En la Cumbre de Montreal, celebrada en 2005, se reunieron las partes firmantes para realizar un seguimiento de los acuerdos de Kyoto. En esta cumbre se concedió un periodo de vigencia hasta el 2012, fecha en la cual se procederá a la redacción del protocolo que sustituya al actual Protocolo de Kyoto.

En el año 2008 tuvieron lugar dos importantes reuniones sobre el cambio climático. La primera reunión tuvo lugar en Poznan (Polonia), y en ella se impulsó la creación de la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA) [3]. La segunda de las reuniones se celebró en Bruselas en el contexto del Plan de Lucha contra el Cambio Climático de la U.E. En esta cumbre se aprobaron medidas importantes respecto al uso de los biocombustibles:

- En el año 2020 las emisiones de GEI tienen que ser un 20% inferior respecto a las emisiones del año 2005
- En año 2020 tiene que promoverse una conversión del al menos el 85% hacia el uso de biomasa en vez del uso de combustibles de origen fósil.
- En el año 2020 el 10% del combustible utilizado por los automóviles tiene que provenir de fuentes renovables. Aparte de los biocombustibles también se cuenta como fuente renovable a la electricidad verde (coches eléctricos). Esto supondrá como mínimo una reducción del 35% en la emisión de GEI. [4]

Dentro de este mismo marco, y para paliar los efectos de los GEI, se ratificaron las directivas 2003/30/EC y 2003/96/CE con el objetivo de ir sustituyendo el uso de carburantes de origen fósil en el transporte con el uso de biocarburantes. Actualmente las directivas han quedado derogadas por la directiva europea 2009/28/CE [5-6] y de momento esta directiva no ha

sido derogada por ninguna otra pero si que se han dado actos relacionados como la 2010/C160/01 [7]. La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020.[8]

La producción y el consumo de biocarburantes en Europa en el año 2010 a seguido el aumento del consumo de biocarburantes, pero este aumento ha sido mas flojo que en años anteriores. En el sector del transporte se incremento solo en 1,7 Mtep en comparación con el año 2009 que se produjeron 2,7 millones de toneladas. La cifra total de consumo de biocarburantes para el 2010 debería alcanzar aproximadamente un 13,9 Mtep.

El desarrollo de los biocarburantes va ir directamente relacionado a los avances tecnológicos en las reacciones necesarias para su obtención, así como el abaratamiento de los procesos. En este sentido, el estudio de unos catalizadores adecuados que mejoren la eficiencia de la reacción y abaraten el proceso es fundamental.

1.2.2- Impulso de los biocarburantes en España

El 26 de agosto del año 2005 se aprobó el Plan de Energías Renovables para el periodo 2005-2010, por el Consejo de Ministros [8]. En este nuevo plan se mantuvo el compromiso de que para el año 2010 el 12% de la energía consumida fuera de fuentes renovables y también se previó

que para ese mismo año el 5,75% de los carburantes utilizados en el transporte fueran biocarburantes. En este contexto la legislación española asumió la directiva 2003/30/CE que establece el porcentaje de uso de biocarburantes en el R.D. 1700/2003. En la Ley 12/2007 se estableció que el porcentaje de consumo de biodiésel debía aumentarse gradualmente. [9]

En este período comprendido entre 2005 y 2010 es cuando los recursos autóctonos renovables experimentan un mayor impulso, con un incremento en su participación en la producción nacional de la energía equiparable al de los quince años precedentes.

Las renovables en el transporte han dado durante estos últimos años un gran salto adelante, sobre la base de los incentivos al consumo de biocarburantes en ese sector. De este modo, el favorable tratamiento fiscal y la obligación de uso han llevado a un crecimiento constante del consumo de biocarburantes (calculado en contenido energético) sobre el consumo de gasolina y gasóleo (metodología definida en el PER 2005-2010), que han pasado de representar el 0,39% en 2004 al 4,99% en 2010.[8]

El 11 de noviembre de 2011, fue aprobado el Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020 por Acuerdo del Consejo de Ministros estableciendo objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, y atendiendo a los mandatos del Real Decreto 661/2007. Este documento se presenta como una revisión del Plan de Fomento de las energías renovables 2000-2010 publicado en la ley 54/1997, que seguía como objetivo las pautas marcadas por el Libro Blanco de U.E.

Este nuevo plan mantiene el compromiso de que para el año 2020 el consumo final de energía procedente de fuentes renovables en el sector de

transporte sea de 3.216 Ktep (miles de toneladas equivalentes de petróleo) y el consumo total de fuentes de energías renovables sea de 20.525 Ktep. Por último, y en lo referente al consumo de biodiésel del artículo 21.2 de la Directiva 2009/28/CE, las cifras aportadas muestran la expectativa existente de que al final del periodo 2011-2020 se alcance un grado de utilización próximo a los dos tercios del potencial de aprovechamiento de aceites vegetales usados.

1.3- Ventajas e inconvenientes del biodiésel frente a los derivados del petróleo

1.3.1- Ventajas

- El biodiésel es un producto biodegradable. Los riesgos medioambientales derivados de su uso son, por tanto, menores.
- Por cada litro de gasoleo reemplazado se evita la emisión de 2,4 Kg. de CO₂ a la atmosfera.
- Es un recurso renovable exceptuando el metanol usado en la reacción. Pero se esta investigando la utilización de bioetanol, ya que es un producto obtenido de la fermentación de los productos vegetales y por lo tanto biodegradable.

- Las características técnicas del biodiésel son muy similares al diésel en lo que refiere al número de cetano, viscosidad y lubricidad, que además mejora con el uso de biodiésel, lo que puede suponer un aumento de la vida útil del motor.
- El uso de biodiésel potenciaría el sector agrícola.
- Se está investigando la posibilidad del uso de aceites alimentarios ya usados, ya que sería una solución a la contaminación producida por este tipo de productos y también se reducirían costes de producción de biodiésel. Este trabajo se centra en el posible uso de aceites, simulando así aceites usados, para la obtención del biodiésel [11].

1.3.2- Inconvenientes

- El biodiésel presenta peor comportamiento frente a la congelación y oxidación debido a la gran cantidad de dobles enlaces presentes en su molécula. Este hecho se podría solucionar con la adición de antioxidantes, siendo los más comunes butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), propil galato (PG), y terbutil hidroquinona (TBHQ).
- Durante los últimos años se ha producido un aumento de los precios de los productos alimenticios básicos. El consumo de biodiésel ha podido provocar este aumento, ya que compite con el mercado por la misma materia prima.

- Existen estudios que han demostrado que el balance global de CO₂ en la obtención de biodiésel a partir de aceite puro puede ser negativo. En este balance se tiene en cuenta la energía que se gasta en el cultivo y en la extracción del aceite [12].
- Pero, sin duda, el mayor inconveniente que ha encontrado el biodiésel para su desarrollo es su elevado precio en comparación con el diésel obtenido a partir de petróleo. En la actualidad el precio del biodiésel no es competitivo por dos motivos principales: 1- los costes de la materia prima, y 2- del proceso de producción. Este segundo inconveniente puede paliarse con el uso de catalizadores apropiados en la obtención del biodiésel. Actualmente, la mayor parte de plantas de producción utilizan catalizadores homogéneos básicos (NaOH, KOH) que son muy activos pero que tienen varios inconvenientes. Estos pueden evitarse en gran parte utilizando catalizadores heterogéneos, como es el caso de las hidrotalcitas o de los óxidos alcalinoterreos. No obstante, es el primer motivo (alto coste de la materia prima), el mayor impedimento que ha encontrado hasta ahora el biodiésel para su desarrollo. Normalmente la industria obtiene biodiésel mediante catálisis homogénea a partir de aceites refinados, ya que la presencia de ácidos grasos o agua (impurezas) presentes en los aceites usados pueden producir jabones y desactivar el catalizador. El ácido graso libre (contenidos superiores al 0.5 %) puede reaccionar con el hidróxido o metóxido para dar jabones por reacción de saponificación. La presencia de jabones incrementa la viscosidad del biodiésel, todo ello aumentando los costes de las operaciones de separación. Si la materia prima contiene agua con un porcentaje en peso superior al 0.1-0.3 % se pueden producir

reacciones de hidrólisis en las que las moléculas de biodiésel reaccionan con el agua para dar ácidos grasos y, posteriormente, jabones.

Si se produjera biodiésel a partir de excedentes agroalimentarios y de aceite usado, el mayor inconveniente que tiene la producción de biodiésel se solucionaría ya que el precio del aceite usado o de las grasas animales es muy bajo. También se solucionaría el problema del aumento de los precios de los productos alimenticios básicos y se daría un balance global de CO₂ positivo ya que no haría falta ni cultivar, ni extraer el aceite, solo se consumiría CO₂ en el transporte. Pero para ello habrá que usar nuevos catalizadores ácidos que no se desactiven ante la presencia de ácidos grasos y eviten la formación de los jabones ante la presencia del agua.

1.4- Síntesis de biodiésel

Según la ASTM (American Society of Testing and Material Standard) el biodiésel es una mezcla de esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de líquidos renovables tales como aceites vegetales o grasa de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión.

El biodiesel se puede obtener mediante:

1-Transesterificación de aceite virgen vegetal. Esta es la forma más utilizada a nivel mundial.

2-Transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos simultáneamente a partir de aceites usados y grasas animales.

Como ya se ha dicho anteriormente en este trabajo se va a tratar de sintetizar biodiésel a partir de mezclas de aceite puro y ácidos grasos que simulan los aceites usados. Para ello se utilizarán catalizadores ácidos que mediante transesterificación y esterificación transformen a esteres las moléculas de triglicéridos y ácidos grasos, respectivamente.

En la reacción de esterificación, el ácido graso se mezcla con una molécula de metanol, para dar ester metílico (biodiésel) mas agua, esta reacción solo se da con catalizadores ácidos (Figura 1). Si se utilizaran catalizadores básicos se formarían jabones.

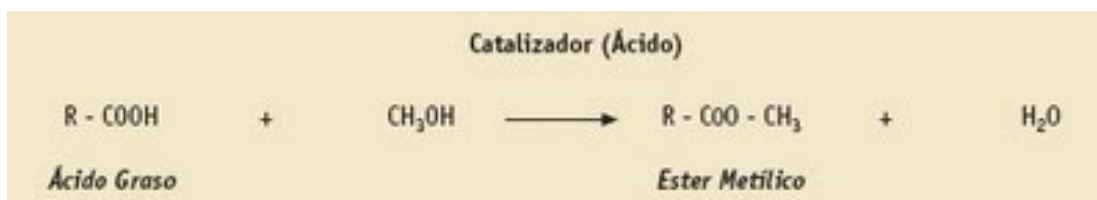


Figura 1 – Reacción de esterificación de ácidos grasos con catalizador ácido

En la reacción de transesterificación (Figura 2), se dan tres reacciones consecutivas y reversibles, donde el triglicérido es convertido en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción se libera una molécula de éster metílico. Esta reacción se puede dar con catalizadores ácidos o básicos pero con catalizadores ácidos es mucho mas lenta. En

nuestro caso hemos utilizado diferentes catalizadores ácidos, ya que la reacción de esterificación solo se da con catalizadores ácidos.

El resultado final de la reacción son tres moléculas de ester metílico y una molécula de glicerol. Al no realizarse la reacción de forma directa se produce la formación de productos intermedios. En este trabajo utilizamos una estequiometria de 1: 12, ya que las reacciones intermedias son muy estables en equilibrio y hay que desplazar la reacción hacia los productos con un exceso de metanol en los reactivos.

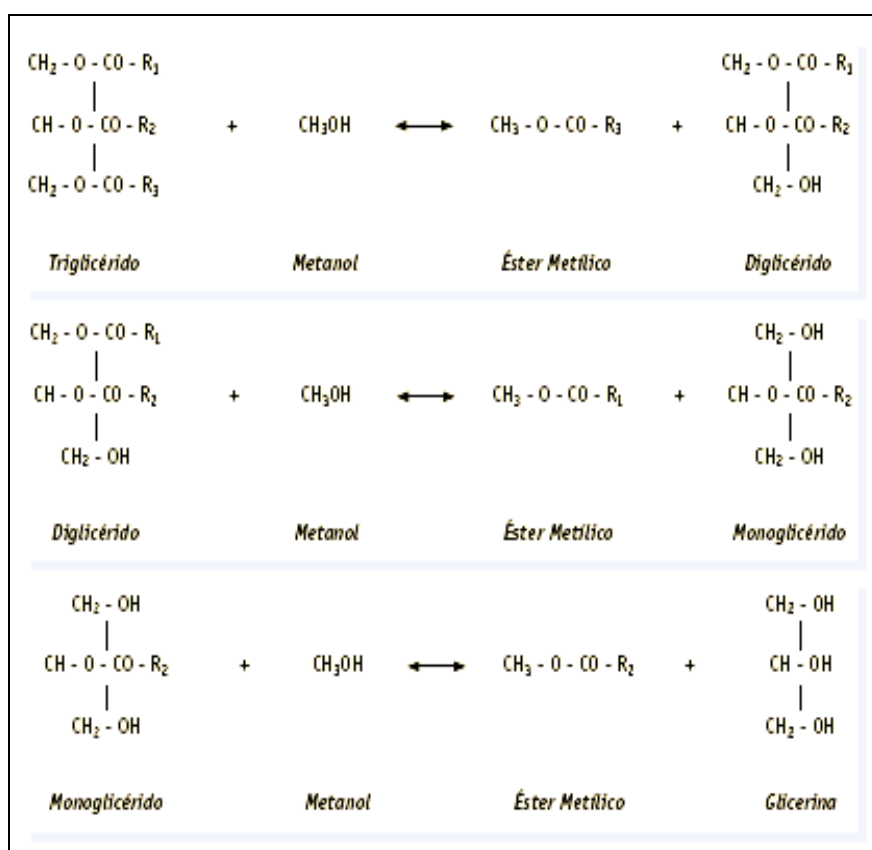


Figura 2 - Reacción de transesterificación de triglicérido

1.5- Catalizadores ácidos para la síntesis de biodiésel

Como ya hemos dicho anteriormente, vamos a producir biodiésel, mediante las reacciones de esterificación y transesterificación. Para que se pueda dar la reacción de esterificación en la mezcla de aceite y ácidos grasos que hemos sintetizado, es indispensable el uso de catalizadores ácidos, ya que estos no son tan vulnerables como los catalizadores básicos a los ácidos grasos de la materia prima con la que se obtiene el biodiésel y además los transforma en biodiésel. La reacción de transesterificación con estos catalizadores es bastante más lenta comparada con los catalizadores básicos por lo que para que se produzca de la transesterificación serán necesarias temperaturas y presiones mas elevadas.

Las reacciones llevadas a cabo con catalizadores ácidos y metanol, son las mas lentas y la razón es que existe un reactivo inicial el cual tiene una mezclabilidad crítica, pero como el precio del metanol en el mercado es el mas bajo, es el que mas se utiliza [13].

Las condiciones de reacción para el empleo de estos catalizadores son muy importantes, necesitan mayores temperaturas y presiones que los catalizadores básicos para que se de la conversión de triglicéridos y ácidos grasos a esteres metílicos.

La cantidad de catalizador afecta a la síntesis de biodiésel y se sabe que con una cantidad excesiva de catalizador se puede promover la formación de éter con la deshidratación del alcohol, además de incrementar los costes de producción ya que los residuos generados serán mayores. Por lo tanto hay que determinar esa cantidad optima de catalizador a usar.

En la reacción de esterificación se crea mucha agua, de esta manera si hay agua presente en la materia prima (aceite usado, grasa animal) o si no se retira el agua en la reacción de esterificación, el catalizador ácido se

va a unir al agua en vez de al triglicérido, haciendo que el catalizador se inactive y afectando a la reacción de transesterificación.

1.5.1- Catalizadores ácidos homogéneos

La transesterificación mediante la catálisis ácida homogénea, no se utiliza a nivel industrial debido a que es mucho más lenta y necesita por lo tanto elevadas temperaturas y presiones, hoy en día se utiliza la transesterificación mediante la catálisis básica.

Pero tiene la ventaja de que con estos catalizadores, se pueden utilizar materias primas con alto contenido en ácidos grasos (grasas animales o aceites usados) y a partir de la reacción de esterificación convertir los ácidos grasos en ésteres metílicos (biodiésel).

Existe la alternativa de un proceso con varios pasos que permite utilizar materia prima con alta concentración de ácidos grasos. Primero se lleva a cabo la pre-esterificación de los ácidos grasos y después la transesterificación de los triglicéridos con catalizadores básicos. La combinación del catalizador ácido seguido del catalizador básico, se conoce como “proceso integrado”. A pesar del coste añadido de la producción, el proceso integrado se comercializa cada vez más, ya que se obtiene biodiésel a partir de materia prima de bajo coste.

Hoy en día el catalizador ácido homogéneo que más se utiliza es el H_2SO_4 , pero también se utilizan el HCl , BF_3 . Para que la reacción vaya en la dirección que queremos, se necesita un amplio ratio molar de

alcohol/aceite (30:1), de esta manera se lograrán unos límites aceptables de reacción. [13]

Los catalizadores ácidos homogéneos dan serios problemas de contaminación, ya que al final de las reacciones, el catalizador se tiene que separar purificando el biodiésel, haciendo que el coste de producción se incremente. Con la intención de solucionar este problema que incrementa el coste de producción del biodiésel, se están estudiando cómo de activos son los catalizadores ácidos heterogéneos en las reacciones de transesterificación y esterificación [13].

1.5.2- Catalizadores ácidos heterogéneos

El uso de catalizadores heterogéneos insolubles en MeOH reduciría los problemas derivados del uso de catalizadores homogéneos, ya que se evitaría la etapa de lavado de los productos. Esto provoca una reducción en los costes medioambientales y económicos. Es por esta razón por la que se está investigando mucho en ellos, aunque de momento la esterificación de los ácidos grasos se ha logrado comercializar mediante los catalizadores homogéneos y no con los heterogéneos. Pero existe mucha literatura científica sobre esterificación y transesterificación de los ácidos grasos mediante catalizadores heterogéneos.

Otra de las ventajas de este tipo de catalizadores es que catalizan simultáneamente la transesterificación y la esterificación y no hace falta combinarlo con el catalizador básico, de esta manera, los costes de producción disminuyen. Como se ha dicho anteriormente la transesterificación con este tipo de catalizadores es muy lenta y además las conversiones son muy bajas si las condiciones de reacción son a temperaturas bajas (60°C) y a presiones atmosféricas. Tal y como suele

sucedir en las reacciones básicas para que con estos catalizadores aumente la conversión a biodiésel, hacen falta unas condiciones de reacción con temperaturas altas y presiones altas.

1.5.2.1- Estudio bibliográfico

La esterificación con catalizadores ácidos heterogéneos se ha llevado con resinas de intercambio iónico como Amberlyst-15 y Nafion con buenos resultados. Con resinas orgánicas la actividad catalítica depende mucho de la capacidad de hincharse, ya que si se hincha los substratos tienen una accesibilidad mejor para llegar a los puntos ácidos, mejorando la reacción completa. El problema es que la mayoría de las resinas de intercambio iónico no son estables a temperaturas mayores de 140°C y la reacción de esterificación necesita temperaturas mas altas para que se de. Con estas condiciones de altas temperaturas los ácidos inorgánicos o las zeolitas son más recomendables.

De todos los diferentes sólidos inorgánicos que se han estudiado para producir esteres uno de los mejores ha sido la zeolita. Se sabe que el tamaño de poro, la dimensionalidad del sistema de canales y el contenido de aluminio afecta mucho a la esterificación con catalizadores heterogéneos.

Otro de los catalizadores que se ha sintetizado para ver su actividad catalítica, ha sido el compuesto por moléculas de sílice como el MCM-41, que tiene un tamaño de poro grande en las que se han introducido un heteropoliácido (HPA), una especie de ácido muy fuerte. Este catalizador se ha utilizado en la catálisis del ácido acético y butanol a 110°C dando unos resultados del 95% de conversión. Esto se debe a la alta difusión que tiene el HPA en la superficie interna, dando lugar a muchos puntos ácidos

en el catalizador. Este catalizador tuvo el inconveniente de que el MCM-41 es bastante hidrófilo y la formación de agua causa la migración del HPA y la desactivación en sucesivos experimentos.

También se han sintetizado catalizadores utilizando material mesoporoso de sílice con grupos sulfúricos aplicándose en la pre-esterificación de mezclas de ácidos grasos con aceite de soja.

Mbaraka et al [16], encontraron que la actividad de los sílices mesoporosos está muy relacionada con la dimensión de los poros y con el carácter hidrofóbico. También estudiaron la influencia de la acidez en la reacción encontrando que es muy determinante.

A partir de estos estudios se puede decir que un catalizador con tamaño de poro medio (50\AA) y con un grupo de benceno sulfúrico muestra la misma actividad que el ácido sulfúrico.

Recientemente se ha utilizado en la aplicación de la reacción de esterificación el catalizador ácido SO_4/ZrO_2 , que al ser muy ácido es muy activo, pero tiene un inconveniente: el catalizador se desactiva debido a la lixiviación del sulfato que se da por la hidrólisis del agua.

Para hacer frente a este problema, Yadav y Murkute [14] publicaron una nueva manera de sintetizar el SO_4/ZrO_2 con mayores cargas de sulfato y más resistentes a la lixiviación por hidrólisis. Los resultados de la actividad catalítica fueron mejores que con el anterior modo de preparación y no se observó ninguna lixiviación.

El óxido de sulfato estañado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$), ha demostrado que tiene una actividad superior a SO_4/ZrO_2 en la esterificación del ácido m-octanoico, con metanol y con unas temperaturas de 150°C debido a que tiene una acidez mayor.

1.5.2.2- Características de los catalizadores ácidos

Después de los estudios que se han hecho para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores ácidos heterogéneos, se puede decir que cuanto mayor sea el tamaño de poro del catalizador mejor comportamiento tendrá ya que de esta manera los reactivos tienen mejor accesibilidad a los puntos ácidos que se encuentran en el interior de los poros. A parte del tamaño del poro del sólido también es importante la distribución del sistema de canales que tiene el sólido, ya que de esta manera existirán más puntos ácidos donde se puedan dar las reacciones.

El catalizador sólido tiene que tener un carácter hidrofóbico ya que eso evitaría la desactivación del catalizador por unión con agua o glicerol.

Por último, y como es lógico, cuanto más ácido sea el catalizador más actividad catalítica tendrá.

1.5.2.3- Selección de los catalizadores ácidos

Para este trabajo se obtuvieron los siguientes catalizadores ácidos. HPA, Ta₂O₅, MoO₃, ZrO₂, Nb₂O₅ y WO₃. Todos ellos salvo el HPA tienen en común que son metales de transición y por lo tanto tienen buenas propiedades para la catálisis ácida. El HPA es un heteropoliácido (H₃PW₁₂O₄₀) muy fuerte y ha tenido buenos resultados en la obtención de biodiésel a partir de aceites usados.

1.6- Metodología

1.6.1- Preparación de mezclas de aceite y ácidos grasos

Al principio de la investigación, nuestro objetivo era producir biodiésel a partir de un aceite ya utilizado y obtuvimos aceite usado del comedor de la Universidad Pública de Navarra y comenzamos con la parte experimental. El problema fue que después de la reacción a la hora de analizar los compuestos, nos dimos cuenta que los aceites usados tienen compuestos que añaden complejidad al estudio. Por esa razón se preparó una mezcla de aceite virgen y ácidos grasos (linoleico 67 %, oleico 26,8 %, palmítico 4,7 %, esteárico 1,5 %) de una acidez determinada para facilitar el análisis de los compuestos después de la reacción y ver los resultados de las reacciones de la esterificación y la transesterificación.

1.6.2- Reacciones de síntesis de biodiésel

Las reacciones de transesterificación y esterificación se han llevado a cabo en diferentes condiciones de reacción, para así poder hacer comparaciones y ver cuales son las condiciones que aumentan el rendimiento a biodiésel. Una de ellas se hizo a bajas temperaturas y bajas presiones (60°C, presión atmosférica) y las otras a altas temperaturas y altas presiones (100°C, 30 bar). Las condiciones de reacción se especifican en el apartado de experimental.

1.6.3- Análisis de biodiésel

Una vez finalizada la reacción, hay que analizar la muestra para ver si se han dado las reacciones de esterificación y transesterificación. Para ello se ha utilizado un sistema de cromatografía gaseosa.

Previamente a la consecución de los experimentos se elegirán unas condiciones optimas de análisis en las que se conseguirán separar los metil esteres de los ácidos grasos. La cromatografía gaseosa se basa en la separación de compuestos por diferencias de adsorción en las columnas cromatograficas. El motivo por el que hay que diferenciar los metil esteres de los ácidos grasos es que si no lo hacemos será imposible saber si estos han desaparecido.

1.6.4- Caracterización de los catalizadores ácidos

La caracterización de los catalizadores ácidos la vamos a hacer mediante dos métodos. Uno de los métodos es para medir el área específica de la superficie, el cual se denomina BET y el otro es para medir la acidez del sólido este experimento se denomina TDP (desorción a temperatura programada de NH_3). Ambas técnicas se describen en el apartado siguiente de experimental.

Capítulo 2:

EXPERIMENTAL

2.1- Caracterización de los catalizadores

2.1.1- Determinación de la superficie específica (BET)

En los catalizadores heterogéneos el cálculo del área es determinante para el posterior rendimiento de los mismos. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más empleado en la determinación del área superficial en los materiales porosos.

Ese método se basa en el principio de adsorción/desorción de una monocapa de gas (nitrógeno) en la superficie de las partículas de polvo, de acuerdo con la teoría desarrollada por Brauner, Emmet y Tellet (BET), utilizando exclusivamente un punto de isoterma escogido en una zona lineal y que corresponde a una presión parcial (P/P_0) de 0.3. Mediante este procedimiento es posible medir superficies de $0,025 \text{ m}^2/\text{g}$ con un error máximo del 10%.

El resultado de esta prueba consiste en la cantidad de N_2 adsorbida por un material sólido asumiendo que la adsorción se produce en multicapas. La cantidad de gas adsorbido es variable en función de la presión relativa a una misma temperatura. Cada material produce una isoterma de adsorción característica cuya forma depende del tamaño de sus poros (microporo, macroporoso o mesoporoso) y de su forma [15].

Las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno a -196°C se midieron mediante el método estático en un analizador volumétrico automático de adsorción Micromertics® ASAP 2000. Previo al análisis las muestras fueron desgasificadas 2h a 80°C y a una presión de 0,1 Pa. Las áreas superficiales específicas se calcularon usando el método BET con la absorción de nitrógeno cogiendo un valor de 0.162 nm^2 para el área de la sección transversal de la molécula. Los volúmenes específicos totales de

los poros se midieron a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.99, asumiendo que la densidad del nitrógeno condensado en los poros es el mismo que el nitrógeno líquido a -196°C .

2.1.2- TDP Desorción a temperatura programada de NH_3

La fuerza ácida del catalizador es una medida fundamental para determinar la capacidad catalítica de los sólidos. Esta fuerza se puede relacionar con la capacidad que tengan los sólidos para adsorber moléculas de carácter básico como puede ser el amoníaco. Así, para determinar la capacidad catalítica de los sólidos utilizados en este trabajo, se ha adsorbido amoníaco sobre su superficie y posteriormente, bajo el flujo de un gas inerte, se ha desabsorbido el amoníaco mediante calentamiento y cuantificado. El experimento se ha llevado a cabo en un equipo Micromeritics® Autochem 2920 con detector de conductividad eléctrica (TCD). El proceso seguido ha sido el siguiente:

- 1- Se pesan aproximadamente 0,2 g del catalizador y se introducen sobre un lecho de lana de cuarzo en un reactor en U de cuarzo.
- 2- Se pretrata el sólido durante 1 h a 400°C bajo flujo de helio de $20\text{ cm}^3/\text{min}$.
- 3- Se baja la temperatura a 100°C .
- 4- A esta temperatura se hace pasar a través de la muestra un flujo de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ de una corriente de NH_3/He (Air liquide) al 10% del volumen durante 30 min.

5- Se mantiene la temperatura con un flujo de He de 20 cm³/min durante 1 h.

6- Se mide la cantidad de amoniaco desabsorbido al aumentar la temperatura haciendo pasar el flujo por el detector de captura electrónica. La temperatura asciende a un ritmo de 10°C/min y llega hasta los 750°C. El flujo de helio se fija en 25 cm³/min.

2.2- Reacciones para la obtención de biodiesel

Como ya hemos dicho anteriormente en este trabajo se dieron las reacciones de esterificación y transesterificación a diferentes condiciones de presión y temperatura, para así poder comparar la actividad catalítica de los catalizadores en diferentes condiciones, y ver cual de las condiciones permite mayores conversiones a biodiesel. Una de las reacciones se hizo con una temperatura de 60°C a presión atmosférica y la otra a 100°C a 30 bar de presión. La primera se realizo en un sistema de control de temperatura y agitación, y la segunda en un reactor a presión.

2.2.1- Reactivos

Como ya se ha dicho, en este trabajo se ha simulado un aceite usado mezclando aceite refinado y ácidos grasos, de tal manera que la acidez resultante es del 10 mg NaOH/g (AOCS oficial method Cd 3d-63). El aceite refinado se obtuvo de un supermercado (Urzante), la mezcla de ácidos grasos (linoleico, oleico, palmitito y esteárico) se obtuvo de Sigma-Aldrich y el MeOH se obtuvo de Scharlau. Los catalizadores utilizados en este trabajo se obtuvieron de Sigma Aldrich y son: HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 y WO_3

2.2.2- Sistema a Presión atmosférica

Con estas condiciones de reacción, las reacciones de esterificación y transesterificación, se han llevado a cabo en un sistema con agitación mecánica como el mostrado en la Figura 3 (Radleys Tornado IS6) que cuenta con un sistema de control de la temperatura de reacción. En los reactores se introdujeron, el aceite de girasol refinado, la mezcla de ácidos grasos (5 % en peso) y también metanol lo que proporciona una relación molar aceite/metanol de 1:12 y los diferentes catalizadores que vamos a utilizar con un porcentaje de peso de 2%. El sólido se puso en contacto con la mezcla de aceite y ácido graso cuando se llegó a los 50°C y después se añadió el metanol al medio. El contenido se sometió a una intensa y continua agitación para que de esta manera el catalizador se mantuviese en suspensión. Las muestras se extrajeron a distintos tiempos con un sistema de jeringa y tubería acopladas.



Figura 3 – Sistema experimental para las reacciones

2.2.3- Sistema a $P= 30$ bar y $T= 100^{\circ}\text{C}$

Con estas condiciones las reacciones de transesterificación y esterificación se han llevado a cabo en un reactor con agitación mecánica como el mostrado en la figura 4 (PARR 4843), que cuenta con un sistema de control de la temperatura de reacción y también con un sistema de control de la presión. En el reactor se introdujo la misma mezcla que en el sistema anterior. El catalizador se puso en contacto con el aceite y el ácido graso y posteriormente se le añadió el metanol al medio. Cerramos el reactor y el contenido fue sometido a una intensa y continua agitación, para que de esta manera el catalizador se mantuviera en suspensión. La temperatura y la presión de reacción se mantuvieron constantes con valores de 100°C y 30 bar y la duración de la reacción fueron 7 horas. La sobrepresión se consiguió introduciendo gas inerte nitrógeno al inicio de la reacción y posteriormente cerrando el reactor herméticamente.

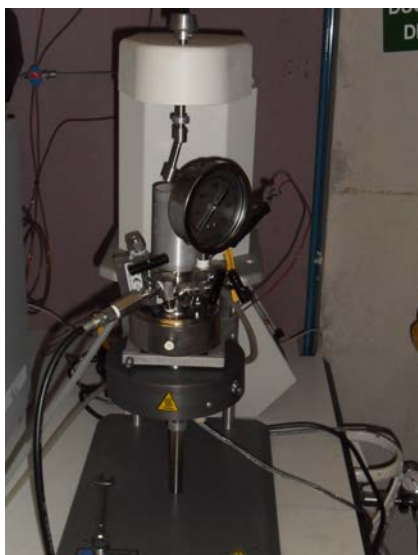


Figura 4 – Sistema experimental para las reacciones

2.3- Análisis de la mezcla de reacción

El seguimiento de las reacciones de transesterificación y la esterificación se han llevado a cabo en un sistema de cromatografía de gases. También se determinó la acidez del medio.

Previo a todo análisis se elimina el catalizador ácido mediante centrifugación. Con cada catalizador ácido heterogéneo que hemos escogido, se va a hacer lo mismo y con los resultados obtenidos podemos conocer el porcentaje de biodiesel obtenido en cada experimento.

2.3.1- Determinación de acidez de medio

La acidez de las muestras se ha determinado siguiendo el protocolo AOCS Official Method Cd 3d-63. Este método consiste en una valoración

mediante disolución de NaOH de concentración de 0,1 N e indicador de fenolftaleína. El procedimiento es el siguiente:

1- Se prepara un blanco neutralizando etanol puro con la disolución de NaOH.

2- Se añaden 0,1-0,2g de la muestra a analizar a 80ml de etanol neutralizado.

3- Se calienta la mezcla hasta completar disolución de la muestra en el etanol.

4- Se valora la muestra añadiendo una gota de fenolftaleína con la disolución de NaOH 0,1N.

5- La acidez se determina con la ecuación:

$$AV = ((A-B) \times N \times 56,1) / W$$

Siendo:

AV = acidez mg NaOH/g

A = Volumen disolución de NaOH 0,1M utilizado con valoración de muestra.

B = Volumen disolución de NaOH 0,1M utilizado con valoración de blanco.

N = molaridad disolución de NaOH.

W = masa en gramos de la muestra analizada

2.3.2- Cromatografía de gases GC

La cromatografía gaseosa (GC) es una técnica que permite separar y analizar mezclas de sustancias de presión de vapor no muy elevada. En el caso del seguimiento de la reacción de transesterificación de triglicéridos y de la esterificación de los ácidos grasos, es la técnica mas utilizada para evaluar el rendimiento a esteres metílicos o biodiesel. En este trabajo, el sistema cromatográfico empleado consiste en un cromatógrafo de gases GC-2014 de Shimadzu (figura 5), dotado de un detector de ionización de llama (FID).



Figura 5 – Cromatógrafo de gases empleado

Aunque existen algunos trabajos utilizando columnas empaquetadas, lo más habitual es la utilización de columnas capilares ya que presentan una mayor resolución en mezclas complejas como en nuestro caso. Se ha

empleado una columna capilar Agilent J&W DB-23 (30 m, 0.25 mm) de diámetro interno y espesor de 0.25 μm), recomendada para la separación de esteres metílicos de ácidos grasos. Las temperaturas del inyector y del detector se han establecido en 260°C y 300°C respectivamente, siendo suficientemente altas para que se vaporicen los esteres en el inyector y no condensen en el detector. El gas portador utilizado es Helio y en el detector la llama se genera a partir de una mezcla de H_2 (55 KPa) y aire (40 KPa). Se utilizaron estándares de esteres metílicos y de ácidos grasos (Sigma Aldrich) para la identificación posterior y calibración. En cada análisis se inyecta de forma manual aproximadamente 1 μl de muestra. No se utilizó gradiente de temperatura en el análisis, y se mantuvo fija la temperatura en 200°C. Con respecto a las relaciones de split se partió de 1:30 y la velocidad lineal es de 40 cm/s

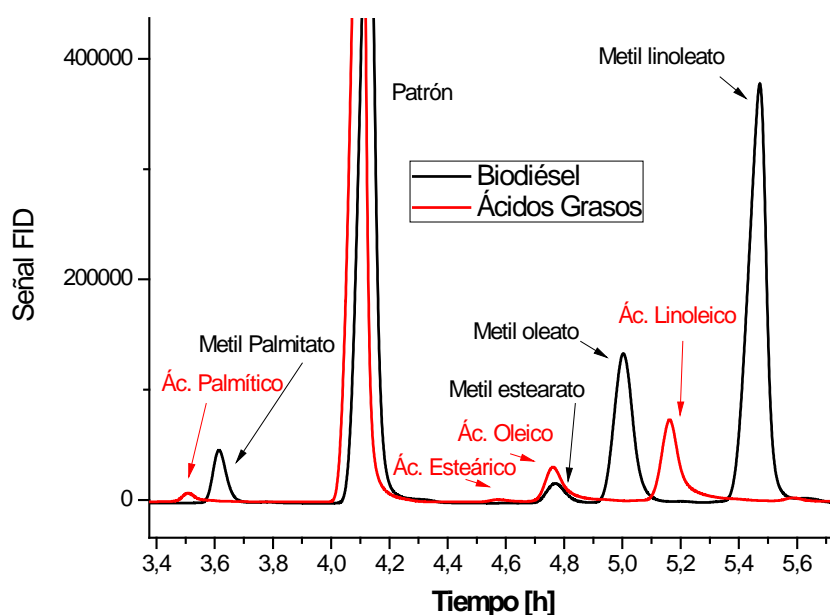


Figura 6 – Problema de solapamiento de picos

En estas condiciones de reacción se consiguió separar los ácidos grasos de sus ésteres metílicos correspondientes. En la Figura 6 se muestra un cromatograma de dos muestras, una de biodiésel puro, y otro de la mezcla de ácidos grasos utilizado en este trabajo. Se observa que se consigue separar el ácido palmítico de su metil éster. Lo mismo ocurre con los ácidos esteárico, oleico y linoleico de sus metil ésteres correspondientes. El único problema de solapamiento de picos ocurrió al intentar diferenciar el ácido oleico del metil estearato. Pero este problema se puede considerar menor ya que la proporción de metil estearato en el medio siempre es muy pequeña comparada con el resto de metil ésteres. Además, trabajando con mezclas de ácidos grasos de composición conocida como se hace en este trabajo, sabiendo el contenido de uno de ellos, sabremos el de oleico si se diera un problema de solapamiento con el metil estearato. No obstante, en la actualidad se está probando distintas condiciones de análisis cromatográfico para solucionar este problema.

El cromatógrafo ha sido calibrado con patrones de metil ésteres para poder determinar el contenido de éstos en la fase oleica que se analiza. Mediante este método cromatográfico no es posible conocer el contenido de tri-, di-, y monoglicéridos de la muestra ya que no aparecen en el cromatograma. Por tanto, mediante esta técnica sólo cuantificamos el contenido de metil ésteres en las muestras. Se intentó también calibrar el sistema para la cuantificación de los ácidos grasos pero al final de este trabajo todavía no se había conseguido calibrar el cromatógrafo para estos ácidos debido a problemas derivados de las condiciones de análisis. Sin embargo, tal y como se ha explicado, con los análisis realizados es posible cuantificar con exactitud el contenido de metil ésteres en las muestras y así cuantificar el avance de las reacciones de esterificación y

transesterificación. Además, esta técnica se complementó con el análisis de la acidez del medio para determinar si los ácidos grasos han desaparecido.

Capítulo 3:

RESULTADOS

3.1- Superficie específica y desorción de NH₃ a temperatura programada

Se realizaron medidas para determinar la naturaleza porosa de los sólidos y su superficie específica. En la Tabla 1 aparecen los resultados obtenidos observándose que todos los sólidos muestran naturaleza no porosa y bajas superficies específicas. Por tanto, las diferencias en sus actividades catalíticas que se verán más adelante no se deberán a diferencias en el tamaño de sus superficies específicas.

Tabla 1 – Resultados de superficies específicas BET y de NH₃ desorbido a temperatura programada (en paréntesis la temperatura de desorción).

	Superficie específica [m ² /g]	NH ₃ desorbido [cm ³ /g]
HPA	2.0	12.7 (169 °C) 11.3 (549 °C)
MoO ₃	3.2	0.3 (164 °C) 0.2 (673 °C)
WO ₃	4.4	0.1 (135 °C) 0.1 (471 °C)
Ta ₂ O ₅	5.3	0.2 (151 °C)
ZrO ₂	5.0	0.3 (153 °C)
Nb ₂ O ₅	5.2	0.1 (167 °)

Con respecto a los estudios de desorción de NH₃ a temperatura programada, también se muestran en la Tabla 1 los resultados obtenidos. En general, se puede afirmar que el heteropoliácido es el sólido que más

amoníaco desorbe y que por lo tanto, es el que muestra mayor acidez. En los resultados de desorción con la temperatura para este sólido se observan dos picos que corresponden a dos tipos de centros ácidos de naturaleza diferente presentes en la superficie del sólido. Los primeros centros son de una acidez moderada ya que retienen amoníaco que se desorbe a temperaturas relativamente bajas ($T^a = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los segundos centros están asociados a temperaturas de desorción más elevadas de $549\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos centros son de naturaleza ácida más fuerte y, como el pico de amoníaco desorbido a esta temperatura es mayor, se puede deducir que se encuentran en mayor proporción en la superficie del sólido. Con respecto al óxido de molibdeno también se observan dos picos de naturaleza ácida diferente, unos que se desorben a $164\text{ }^{\circ}\text{C}$, y otros de naturaleza más ácida, que lo hacen a $673\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos últimos centros poseerán una fuerza ácida mayor que los de mayor acidez del HPA (T^a desorción $549\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por otro lado, el número de centros ácidos de ambas naturalezas presentes en la superficie del MoO_3 será menor que para el HPA ya que la cantidad de NH_3 es menor. Por último, se puede afirmar que el óxido de wolframio también posee dos tipos de centros pero en menor proporción y de menor fuerza. El resto de los sólidos presentan pequeñas cantidades de centros de naturaleza ácida moderada-débil en su superficie.

3.2- Reacciones de esterificación y transesterificación

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los distintos sólidos estudiados como catalizadores en las reacciones de esterificación-transesterificación, observándose que los únicos que muestran actividad catalítica son HPA y MoO_3 . Estos resultados concuerdan con los resultados

de caracterización de la anterior sección. A continuación se van a discutir estos resultados en dos apartados distintos, uno para el primer sólido y el segundo para el óxido.

3.2.1- Heteropoliácido como catalizador

Para este sólido se han probado tres condiciones de reacción distintas. Las primeras condiciones son $T^a = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica, seguidas de un aumento de ambas hasta $T^a = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 30\text{ atm}$, para terminar con una $T^a = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 30\text{ atm}$. Para todas las reacciones se han mantenido las relaciones MeOH/Aceite 12:1, 2 % en peso del catalizador, y 5 % en peso de la mezcla de ácidos grasos para suministrar una acidez de partida de 10 mg de NaOH/g.

En la primera línea de la Tabla 2 se observan los resultados obtenidos con este catalizador a temperaturas y presiones moderadas. La proporción de metil ésteres obtenida en la fase oleica fue tan sólo del 6.7 %, resultado que se podía esperar de antemano, ya que según bibliografía un catalizador ácido necesita de condiciones de presión y temperatura elevadas para que muestre actividad catalítica en transesterificación. Sin embargo, observamos que a las 5 horas de reacción, la acidez de la muestra fue de 0.0 mg de NaOH/g partiendo desde el valor de 10 mg NaOH/g de la muestra de alimentación. Este dato nos dice que los ácidos grasos han desaparecido por esterificación, demostrándose que el sólido HPA puede actuar como catalizador a temperaturas de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica en la reacción de esterificación. En efecto, si observamos la Figura 7, en la que se muestra el cromatograma obtenido por cromatografía de gases en la zona en la que aparecen los metil ésteres del ácido linoleico a diversos tiempos

de reacción, se puede observar que 60 minutos de reacción son suficientes para la completa esterificación del ácido graso a su éster metílico correspondiente; a partir de entonces, comienza la reacción de transesterificación en la que se generan metil ésteres a partir de los triglicéridos presentes en el aceite. En las distintas zonas del cromatograma en las que aparecen los ácidos grasos oleico, palmítico y esteárico, se observan los mismos resultados. La proporción de metil ésteres en la fase oleica es del 6.7 %. Asumiendo similares pesos moleculares entre ácidos grasos y sus metil ésteres correspondientes, podemos afirmar que el 1.7 % de los metil ésteres de la muestra extraída a las 5 horas corresponden a los obtenidos por transesterificación de los triglicéridos del aceite virgen de partida, y el 5 % restante corresponderían a los obtenidos por esterificación de los ácidos grasos.

Con estos resultados podemos concluir: 1- el catalizador HPA es capaz de catalizar la reacción de esterificación de ácidos grasos a metil ésteres en condiciones de reacción no demasiado agresivas ($T^a=60$ °C y presión atmosférica); 2- el sólido también es capaz de catalizar la reacción de transesterificación a condiciones moderadas de reacción; 3- es necesario un tiempo de activación, entre 3 y 5 horas, para que la reacción de transesterificación comience a transcurrir; 4- la acidez de la muestra a las 5 horas de reacción (0 mg NaOH/g) demuestra que todos los ácidos grasos presentes en la muestra inicial han desaparecido.

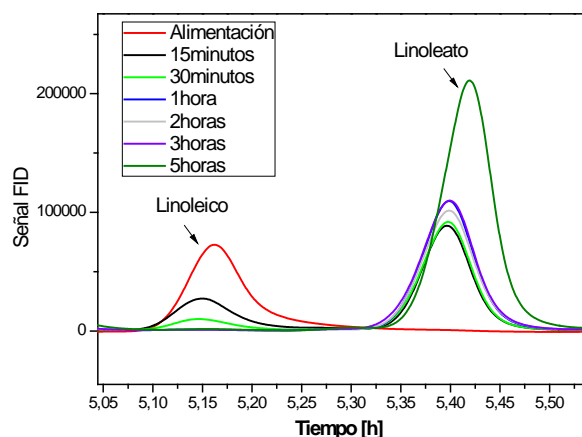


Figura 7 - Cromatogramas de la muestras obtenidas a distintos tiempos de reacción con HPA como catalizador y temperatura de reacción 60 °C y presión atmosférica (MeOH/aceite 12/1, 5 % en peso de ácidos grasos, 10 mg NaOH/g acidez inicial, 2 % en peso del catalizador)

Con el objetivo de aumentar el grado de conversión de triglicéridos a biodiésel una vez demostrado que el catalizador HPA consigue transformar los ácidos grasos en biodiesel por esterificación y, siguiendo la bibliografía, se aumentaron las temperaturas y las presiones de reacción realizándola en un reactor a presión como el que se describió en el apartado de experimental. En este reactor no se dispone de sistema de extracción de muestras por lo que solo se puede analizar la fase oleica a las 7 horas de reacción. Es de esperar que a mayores presiones y temperaturas que en el caso anterior se produzca, además de la esterificación de los ácidos grasos, una mayor conversión de los triglicéridos a metil ésteres. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en términos de porcentaje de metil ésteres en la fase oleica y de acidez en el medio para condiciones de reacción de $T^a = 100^{\circ}\text{C}$ y $P = 30 \text{ atm}$, y $T^a = 150^{\circ}\text{C}$ y $P = 30 \text{ atm}$. Se observa que, en efecto, al aumentar la temperatura y la presión de reacción se consigue aumentar el porcentaje de metil ésteres en el medio oleico a 18.6 % en el caso de 100°C y a 56.9 % en el caso de 150°C a las 7 horas de reacción. Se puede deducir, por tanto, que el porcentaje de metil ésteres creado, restando el 5 % generado por esterificación, es debido a la transesterificación de los triglicéridos del aceite virgen de partida. Si observamos los datos de acidez para 100°C vemos que esta es nula al final

de la reacción, demostrándose la esterificación de los ácidos grasos y un aumento de la transesterificación, tal y como se deseaba. En el cromatograma, confirmando estos datos, no aparecen los picos de los ácidos grasos. En cambio, para la temperatura de 150 °C, se observa que la muestra final posee acidez y que los picos de los ácidos no han desaparecido. Esto puede ser debido a que en estas condiciones se favorece la reacción de transesterificación y no la de esterificación y esta no se ha producido, o bien a que se ha producido la reacción no deseada de hidrólisis por la cual los metil ésteres generados reaccionan con el agua resultante del proceso de esterificación para volver a dar ácidos grasos. Para saber qué fue lo que ocurrió hubiese sido necesario extraer muestras con el tiempo. En la actualidad, se están realizando pruebas para la instalación de este sistema.

Tabla 2- Resultados obtenidos para los distintos sólidos en la reacciones de esterificación y transesterificación a las 7 horas de reacción, T^a = 100 °C, P = 30 atm. Condiciones de reacción: MeOH/aceite 12/1, 5 % en peso de ácidos grasos, 10 mg NaOH/g acidez inicial, 2 % en peso del catalizador. (* muestra a las 5 horas).

	% Metil Ésteres en fase oleica	Acidez [mg NaOH/g]
HPA (60 °C)*	6.7	0.0
HPA	18.6	0.0
HPA (150 °C)	56.9	5.1
MoO₃	37.2	1.1
Ta₂O₅	7.3	6.2
WO₃	3.5	5.0
ZrO₂	1.6	6.5
Nb₂O₅	1.3	7.9

3.2.2.- Oxido de Molibdeno como catalizador

Cuando se utiliza este sólido como catalizador a 100 °C y presión de 30 bares se observa que a las siete horas de reacción el porcentaje de metil ésteres en la fase oleica es de 37,2 %, obteniéndose acidez de 1.1 mg NaOH/g. En el cromatograma correspondiente se muestra que, en efecto, los ácidos grasos no han desaparecido del todo. Esto puede haber sido debido a que como se ha dicho anteriormente, en estas condiciones se puede favorecer más la reacción de transesterificación que la de esterificación, o bien a que se ha dado la reacción de hidrólisis de creación de ácidos grasos a partir de metil éster y agua. Parece más probable esta opción ya que parece ser que cuanto más avanzada está la reacción de transesterificación y mayor es el porcentaje de metil ésteres, más acidez se genera (5,1 para HPA a 150 °C y P=30 bares, y % de metil ésteres de 56,9 %). Para solucionar este problema, y según como se apunta en bibliografía [13], sería necesario extraer en agua en continuo.

Comparando estos resultados con los obtenidos con el HPA como catalizador a las mismas condiciones, se puede concluir que los centros ácidos de naturaleza ácida fuerte (T^a desorción de 673 °C) que aparecen en la superficie del MoO_3 , a pesar de estar en pequeña cantidad, poseen tal fuerza ácida, que son capaces de catalizar la reacción de transesterificación y esterificación con mayor fuerza que los más numerosos pero de naturaleza ácida más débil presentes en la superficie del HPA.

Por tanto, podemos deducir que el óxido de molibdeno, además de conseguir la esterificación de los ácidos grasos y no desactivarse ante la presencia de estos, muestra unas moderadas condiciones como catalizador de la reacción de transesterificación. Para confirmarlo, se realizó un

experimento partiendo de una muestra de aceite virgen sin ácidos grasos y, con las mismas condiciones que en el caso anterior, se analizó la muestra obtenida del reactor a las 7 horas de reacción con MoO_3 como catalizador. En este caso, el porcentaje de Metil ésteres fue de 39.2 %, demostrándose su gran capacidad para actuar como catalizador en la reacción de transesterificación, y que la presencia de los ácidos grasos no disminuye su rendimiento como catalizador en la reacción de transesterificación.

3.2.2- Reproducibilidad

Se repitieron los experimentos que se consideraron más prometedores para continuar con la línea de investigación en el departamento, es decir, los que se realizaron con HPA y MoO_3 como catalizadores y con temperaturas de 100 °C y presiones de 30 atmósferas. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3- Experimentos de reproducibilidad para los catalizadores HPA y MoO_3 . Condiciones de reacción: MeOH/aceite 12/1, 5 % en peso de ácidos grasos, 10 mg NaOH/g acidez inicial, 2 % en peso del catalizador.

	% Metil Ésteres en fase oleica	Acidez [mg NaOH/g]
HPA	18.9	0.0
MoO_3	35.2	1.1

Se puede observar muy similares resultados para ambos sólidos, por lo tanto, se puede considerar reproducible la reacción

Capítulo 4:

CONCLUSIONES

De acuerdo con los tres objetivos que se marcaron en la introducción de este trabajo, se concluye:

- Los sólidos HPA y MoO_3 son capaces de actuar como catalizadores simultáneamente en las reacciones de esterificación y transesterificación.

- Se establece una relación entre fuerza ácida de los sólidos y actividad catalítica

- Es posible utilizar materias primas de alta acidez para la obtención de biodiesel usando estos sólidos como catalizadores a presiones y temperaturas elevadas.

- Este trabajo abre nuevas expectativas acerca de la catálisis ácida como método para obtener biocombustibles de forma más económica a partir de materias primas baratas.

Capítulo 5:

BIBLIOGRAFIA

[1] Cambio Climático. Informe de síntesis. Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático. 2007.

[2] Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático. 1998.

[3] United Nations Framework Convention on Climate Change Copenhagen. Diciembre de 2009

<http://unfccc.int/2860.php>

[4] Decisions and resolutions of the United Nations. Climate Change Conference in Porzan. 2008.

http://unfccc.int/meetings/cop_14/items/4481.php

[5] Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y Consejo de 8 de Mayo de 2003.

[6] Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y Consejo de 23 de Abril de 2009.

[7] Comunicación de la Comisión sobre regímenes voluntarios y valores por defecto del régimen de sostenibilidad de la UE para los biocarburantes y biolíquidos 2010/C 160/01

[8] Plan de Energías Renovables para España 2011-2020.
www.idae.es/index.php/id.670/mod.pags/mem.detalleEn caché

[9] Plan de Energías Renovables para España 2005-2010. Resumen del PER para el Consejo de Ministros. 2005.

[10] EurObserv'ER (*Biofuels Barometer*).2010

[11] Informe de vigilancia tecnológica. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. 2006

[12] Posición de Greenpeace sobre bioenergía. 2008

<http://www.greenpeace.org/raw/content/espana/reports/criterios-de-greenpeace-sobre.pdf>

[13] Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, and James G. Goodwin, Jr*

[14] Yadav, G. D.; Murkute, A. D. Preparation of a novel catalyst UDCaT-5. *J. Catal.* 2004.

[15] Luis Alberto Celi Apolo, *Fisimat* 13 (2003).

[16] Mbaraka, I. K.; Radu, D. R.; Lin, V, S, Y.; Shanks, B, H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silica s for the esterification of fatty acids.