

# **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

## **Catalizadores heterogéneos basados en óxido de calcio para la síntesis de Biodiesel**

---

**Eugenio Carrillo Prieto**

**Departamento de Química Aplicada**

**Universidad Pública de Navarra**

**Directores: M<sup>a</sup> Cruz Arzamendi Manterola**

**Luis M<sup>a</sup> Gandía Pascual**

**Pamplona, Junio de 2014**

## ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	3
1.1.	Biodiesel.....	5
1.2.	Producción de Biodiesel.....	8
1.3.	Óxido de Calcio.....	14
1.4.	Objetivos.....	16
1.5.	Estructura.....	16
2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	17
2.1.	Catalizadores soportados.....	17
2.1.1.	<i>Síntesis del óxido de cerio (soporte)</i> .....	18
2.1.2.	<i>Síntesis de la mezcla de óxidos</i> .....	18
2.1.3.	<i>Síntesis del óxido mixto</i> .....	19
2.2.	Caracterización de los catalizadores.....	19
2.2.1.	<i>Adsorción de N<sub>2</sub></i> .....	19
2.2.2.	<i>Difracción de Rayos X</i> .....	21
2.2.3.	<i>Caracterización de las propiedades básicas</i> .....	22
3.	SISTEMA DE REACCIÓN Y MONITORIZACIÓN.....	24
3.1.	Sistema de reacción.....	24
3.2.	Procedimiento de puesta en marcha de la reacción.....	26
3.3.	Monitorización de la reacción.....	27
3.3.1.	<i>Índice de refracción</i> .....	27
3.3.2.	<i>Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)</i> .....	30
4.	RESULTADOS.....	34
4.1.	Soportes de naturaleza ácida.....	34
4.2.	Soportes de naturaleza básica.....	34
5.	CONCLUSIONES.....	42
6.	REFERENCIAS.....	44

# **Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.**

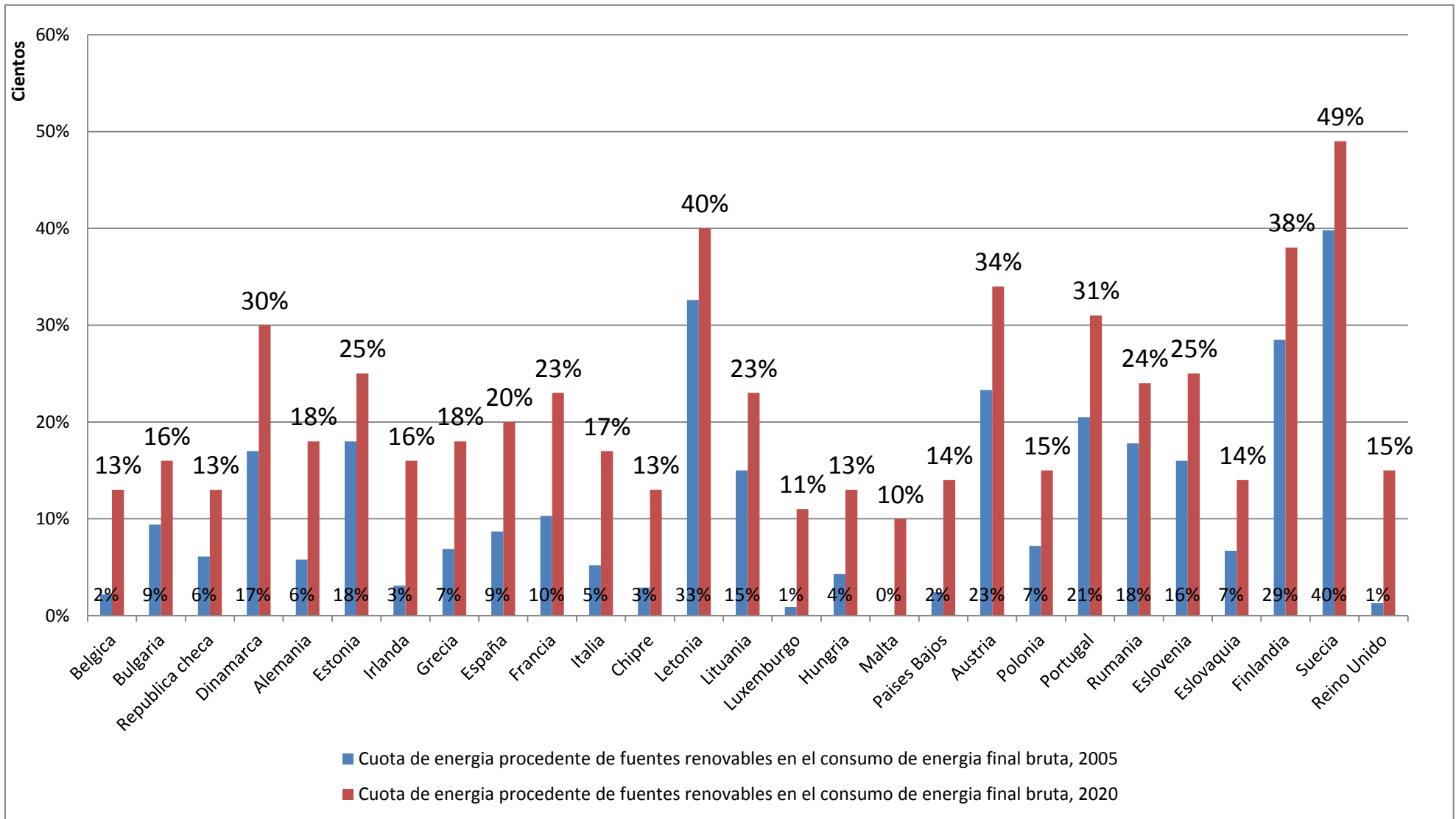
## **1. Introducción.**

En los últimos años, ha aumentado la preocupación por el calentamiento global y por el agotamiento de las fuentes de energía debido al alto ritmo de consumo de combustibles fósiles. Con el objetivo de resolver estos problemas, los biocombustibles como el etanol y el biodiesel han atraído la atención como fuentes de energía renovables.

En junio de 2009, la Unión Europea presentó la Directiva sobre Energías Renovables con objetivos muy ambiciosos para todos los Estados miembros. La Directiva explica en detalle cómo debe colaborar cada país para conseguir un objetivo común: que el 20% de toda la energía utilizada en la UE provenga de fuentes renovables en el año 2020, un 10% del cual deberá ser del sector del transporte [1].

En la siguiente figura se muestran las cuotas en el año 2005 y el compromiso para 2020.

Como vemos en 2005 en España el consumo de energías renovables era de tan solo el 9% y el compromiso para 2020 es del 20%. En los países nórdicos los porcentajes son mucho mayores, por ejemplo, en Suecia el consumo de energías renovables en 2005 era de un 40% y en 2020 será casi del 50%.



**Figura 1. Cuota de energías renovables en 2005 y la prevista para 2020.**

## **1.1 Biodiesel.**

El biodiesel, es producido por transesterificación de aceites vegetales y grasas animales y es considerado como una verdadera alternativa a los combustibles fósiles por sus características. Es renovable, no contiene compuestos aromáticos, presenta alta biodegradabilidad, bajos contenidos de SO<sub>x</sub> y partículas, alta lubricidad y altos valores del número de cetano. Además, puede ser utilizado solo o en mezclas con el gasoil a cualquier proporción y sin necesidad de cambios en los motores [3, 4, 5].

Sus propiedades físico-químicas están ligadas a la composición en ácidos grasos de la materia prima, así por ejemplo, un biodiesel producido a partir de aceite de colza tiene propiedades físico – químicas muy distintas a uno producido a partir de aceite de palma. Por ejemplo, el punto de obstrucción al filtro frío (POFF) de un biodiesel de colza es de – 15 °C, mientras que en el biodiesel de palma es de 10 °C [13].

Para conseguir una regulación de dichos biocombustibles, dando lugar a un producto de calidad para su uso en automoción, se utilizan las siguientes normas:

- ASTM D 6751 en los Estados Unidos.
- UNE EN 14214 en la Unión Europea.

Estas normas proporcionan todas las características, requisitos y métodos de ensayo relevantes para los ésteres de ácidos grasos, que se conocen hasta el momento por ser necesarios para definir el producto que se utiliza como combustible de automoción. La normativa europea se refiere de forma específica a los ésteres metílicos de ácidos grasos, FAME, como constituyentes del biodiesel. Sin embargo la normativa americana hace referencia a mono-alquil ésteres de los ácidos grasos incluyendo a los esterres etílicos derivados del etanol, pues son grandes productores del mismo.

La norma UNE EN 14214, especifica los requisitos y métodos de ensayo del biodiesel que se comercializa como combustible de automoción en motores diésel en una concentración del 100% [2]. El biodiesel también puede

comercializarse mezclado con gasóleo de acuerdo con los requisitos de la Norma EN 590.

En la siguiente tabla, podemos observar los requisitos generales aplicables al biodiesel y métodos de ensayos según la Norma UNE EN 14214:2008+A1:2009:

En la misma, se establecen límites para los compuestos intermedios, es decir, mono, di y triglicéridos y aunque no lo especifica, también, se limitan los monoglicéridos saturados.

Por otra parte, es importante el límite en contenido de metales, pues está muy relacionado con los catalizadores usados, en especial para nuestro proyecto el límite para el calcio que no puede superar las cinco ppm.

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
<b>Contenido en FAME</b>	%(m/m)	96,5	-	EN 14103
<b>Densidad a 15°C</b>	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
<b>Viscosidad a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
<b>Punto de inflamación</b>	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
<b>Contenido en azufre</b>	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
<b>Residuo carbonoso (sobre el 10% de residuo de la destilación)</b>	%(m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
<b>Número de cetano</b>	-	51,0	-	EN ISO 5165
<b>Contenido en cenizas sulfatadas</b>	%(m/m)	-	0,02	ISO 3987
<b>Contenido en agua</b>	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
<b>Contaminación total</b>	mg/kg	-	24	EN 12662

<b>Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)</b>	-	Clase 1	EN ISO 2160
<b>Estabilidad a la oxidación, 110°C</b>	h	6,0	- EN 15751 EN 14112
<b>Índice de acidez</b>	mg KOH/g	-	0,50 EN 14104
<b>Índice de yodo</b>	g yodo/100 g	-	120 EN 14111
<b>Éster metílico de ácido linolénico</b>	%(m/m)	-	12,0 EN 14103
<b>Ésteres metílicos poli-insaturados (≥4 dobles enlaces)</b>	%(m/m)	-	1,00 EN 15779
<b>Contenido en metanol</b>	%(m/m)	-	0,20 EN 14110
<b>Contenido en monoglicéridos</b>	%(m/m)	-	0,80 EN 14105
<b>Contenido en diglicéridos</b>	%(m/m)	-	0,20 EN 14105
<b>Contenido en triglicéridos</b>	%(m/m)	-	0,20 EN 14105
<b>Glicerol libre</b>	%(m/m)	-	0,02 EN 14105 EN 14106
<b>Glicerol total</b>	%(m/m)	-	0,25 EN 14105
<b>Metales del grupo I (Na+K)</b>	mg/kg	-	5,0 EN 14108 EN 14109
<b>Metales del grupo II (Ca+Mg)</b>	mg/kg	-	5,0 EN 14538 EN 14538
<b>Contenido en fósforo</b>	mg/kg	-	4,0 EN 14107

**Tabla 1. Requisitos generales aplicables y métodos de ensayo según la norma UNE EN 14214:2008+a1:2009.**

La UNE EN 14214:2008+A1:2009 es la versión de esta norma vigente actualmente en la Unión Europea. Frente a las versiones anteriores destaca que:

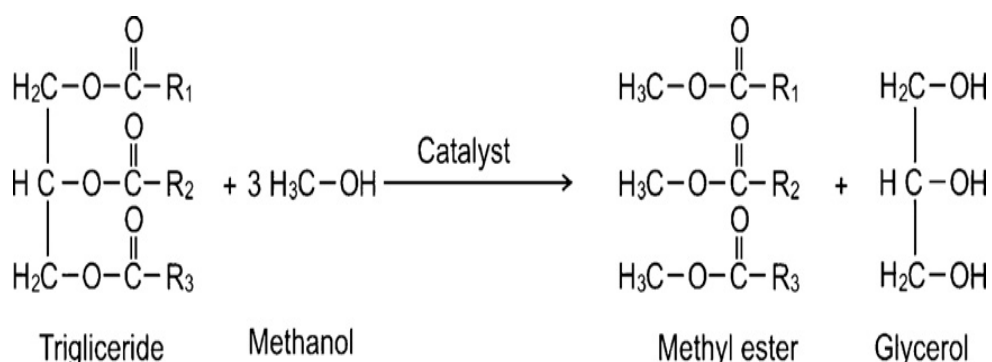
- Se han incorporado límites adecuados y métodos de ensayo de los ésteres, glicéridos y características de estabilidad del FAME que resultan de los programas de investigación 'BIOSTAB' y 'BIOScopes' financiados por la Unión Europea.
- El límite de fósforo ha sido reducido de 10 ppm a 4 ppm, como un primer paso razonable hacia las necesidades de los motores de última tecnología, siendo un valor medible y alcanzable con no demasiadas inversiones por parte de los productores de FAME.
- Autorización del método de ensayo automático Pensky-Martens como alternativa para la determinación del punto de inflamación, con el correspondiente cambio del límite de 120°C a 101°C.
- Adición de un apartado sobre fabricación.
- Inclusión de una nota en la que se hace referencia al Informe Técnico CEN/TR 15367-1, sobre buenas prácticas de operación y mantenimiento.
- Aparece una nota para aclarar los requisitos relacionados con el comportamiento en frío de los ésteres metílicos de ácidos grasos no se aplican cuando se usan como componente del combustible de automoción de acuerdo a la norma EN 590.
- Una actualización general de los métodos de ensayo revisados, algunos de los cuales ya se han incluido en el Corrigendum Técnico de la versión anterior.

## **1.2 Producción de biodiesel.**

El biodiesel, como ya hemos mencionado anteriormente, se obtiene de forma general por reacciones de transesterificación de los triglicéridos contenidos en de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol primario, principalmente metanol y se corresponde con una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos correspondientes (FAME, "Fatty Acids Methyl Ester"). Como producto final además de biodiesel se obtiene glicerol o glicerina, que una vez se ha purificado, puede ser utilizado en la industria farmacéutica, cosmética, pinturas, alimentación animal, etc. La reacción de transesterificación se puede resumir de acuerdo a:



Triglicérido + 3 Alcohol (metanol) → 3 Éster de Ácido graso + Glicerol



**Figura 2. Reacción general de transesterificación.**

También puede obtenerse por esterificación de los ácidos grasos, si bien esta vía es mucho menos frecuente.

La reacción de transesterificación no ocurre de forma directa, sino que se desarrolla en tres etapas reversibles consecutivas, lo que da lugar a la formación de productos intermedios.

1. Triglicérido + Metanol  $\rightleftharpoons$  Diglicérido + Éster metílico (biodiesel)
2. Diglicérido + Metanol  $\rightleftharpoons$  Monoglicérido + Éster metílico (biodiesel)
3. Monoglicérido + Metanol  $\rightleftharpoons$  Glicerol + Éster metílico (biodiesel)


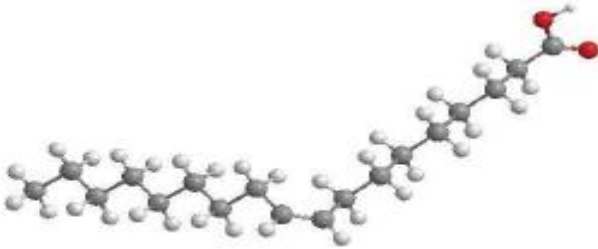
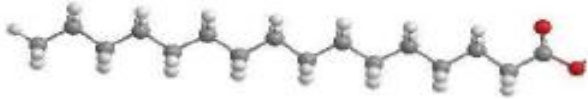
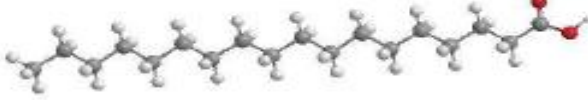
En cada reacción/etapa se obtiene una molécula de éster metílico, resultando un máximo de tres moléculas de éster metílico y una de glicerol por cada molécula de triglicérido de partida. También aparecen como productos intermedios los diglicéridos y los monoglicéridos.

Al ser reacciones reversibles no es posible alcanzar la conversión completa de los triglicéridos y un rendimiento de biodiesel del 100%. Para conseguir un aumento de la conversión y reducir la producción de compuestos intermedios, se utiliza una relación molar de metanol superior a la estequiométrica (3:1) [3].

El aceite de partida y el biodiesel final no son totalmente solubles en metanol por ello a lo largo de la reacción coexisten dos fases: una fase alcohólica y una fase de naturaleza lipídica. En la fase lipídica se concentran los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y biodiesel. En la fase alcohólica se localizan el metanol y el glicerol. Por lo tanto, los ésteres metílicos (biodiesel) y el glicerol se encuentran en diferentes fases, lo que permite separarlos al finalizar la reacción mediante decantación o centrifugación. Los catalizadores básicos de tipo homogéneo se encuentran en la fase alcohólica preferentemente.

Los aceites vegetales y grasas animales se componen de diferentes ácidos grasos, siendo los más abundantes los que se disponen en su estructura molecular de 18 átomos de carbono. Además de por su peso molecular se distinguen por el número de insaturaciones (dobles enlaces) que poseen. Cuanto menor es su peso molecular y mayor es el grado de insaturación su punto de fusión y viscosidad es menor, no así su densidad, la cual aumenta con el grado de insaturación. De hecho las grasas animales se caracterizan por contener ácidos grasos saturados y a temperatura ambiente se encuentran en estado sólido. Por el contrario, la mayoría de los aceites vegetales, se caracterizan por su contenido en ácidos grasos insaturados y a temperatura ambiente se encuentran en estado líquido.

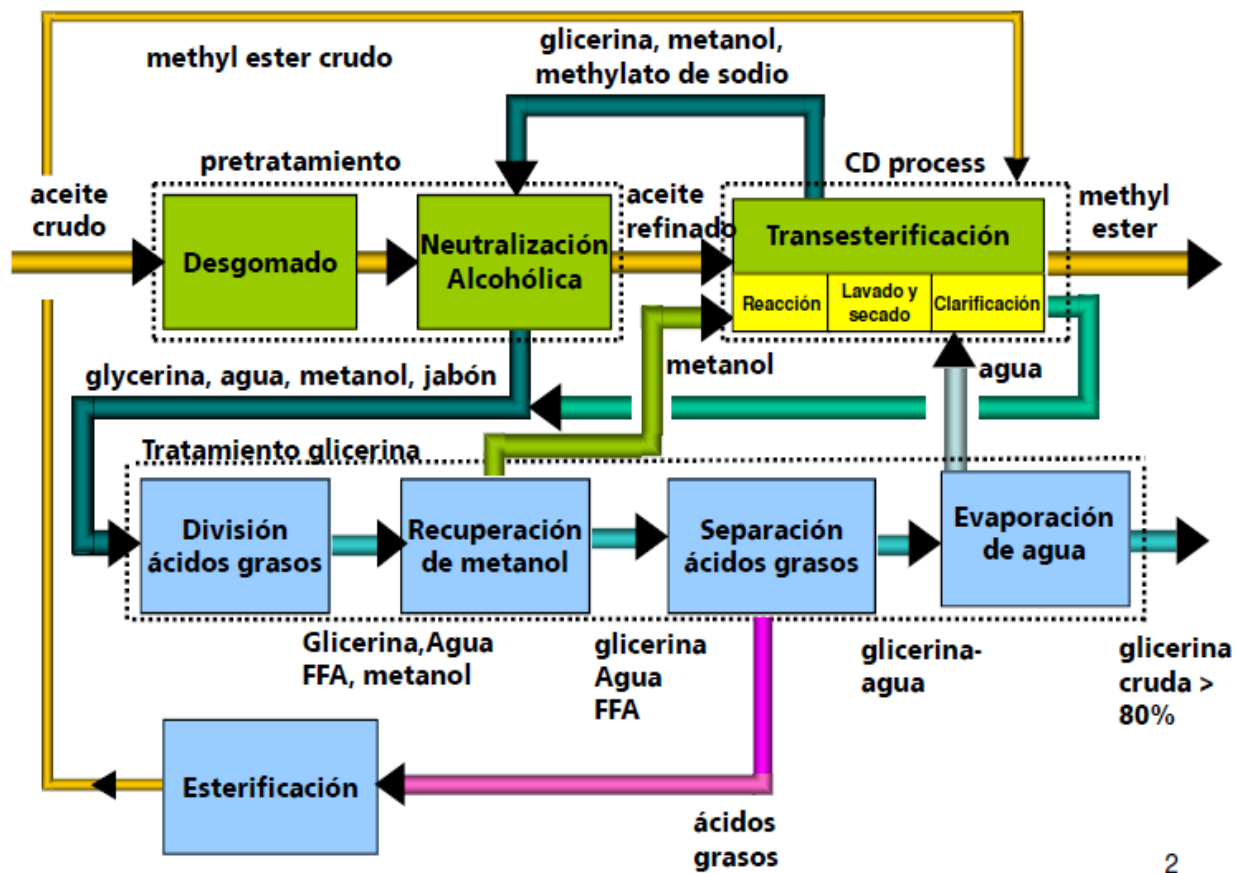
En el presente proyecto se emplea como reactivo un aceite de girasol refinado de calidad alimentaria. En la Tabla 2 se recogen las fórmulas estructurales de los principales ácidos grasos presentes en este tipo de aceite así como el contenido medio de los mismos.

Principales ácidos grasos del aceite de girasol		
Nombre/ nomenclatura	Disposición espacial	Abundancia %
<b>Ácido Linoleico</b> C 18:2		65
<b>Ácido Oleico</b> C 18:1		20
<b>Ácido Palmítico</b> C 16:0		6
<b>Ácido Esteárico</b> C 18:0		5

**Tabla 2. Principales ácidos grasos presentes en el aceite de girasol.**

El método convencional de producción de biodiesel, se basa en el uso de catalizadores básicos como KOH o NaOH en fase homogénea. Este proceso permite alcanzar elevados rendimientos bajo condiciones suaves de presión y temperatura y en periodos de tiempo muy cortos. Sin embargo, para obtener un biodiesel adecuado, es necesario eliminar el catalizador, lo cual conduce a procesos de purificación que pueden resultar engorrosos. En dichos procesos es necesario utilizar grandes cantidades de agua, además, el agua residual puede ser mediambientalmente tóxica dada su basicidad. Por otro lado, este proceso no es lo suficientemente competitivo económicamente si se compara con los costes de producción del diésel a partir del petróleo [3, 5].

En la siguiente figura se muestra el diagrama de flujo de una planta de producción de biodiesel por el método convencional. Se puede observar que el uso de agua es un requisito importante en este tipo de tecnología, pues es necesario hacer varios lavados para separar el catalizador del biodiesel y, aunque se recupera una buena parte de esa agua, el consumo de la misma es alto.



**Figura 3. Diagrama de flujo de una planta de producción de biodiesel por el método convencional.**

Debido a las cuestiones anteriormente mencionadas, un gran número de métodos alternativos para la producción de biodiesel se han desarrollado. Así, se han estudiado procesos en condiciones supercríticas, procesos enzimáticos,

no obstante, los mayores avances se han logrado al utilizar catalizadores heterogéneos.

El uso de catalizadores heterogéneos, conduce a una mejora de los costes de producción ya que ofrece la posibilidad de reutilizar el catalizador, además, se pueden llevar a cabo procesos de transesterificación y esterificación simultáneamente, lo cual facilita el uso de aceites con altos contenidos de acidez como pueden ser los aceites reciclados ya que se evita la formación de jabones. Otro de los beneficios de los catalizadores heterogéneos es el bajo consumo de los mismos, así, para la producción de 8000 Tm de biodiesel, se necesitan 88 Tm de NaOH, mientras que 5,7 Tm de MgO soportado pueden ser suficientes para producir 100 000 Tm de biodiesel [4, 5].

Una de las desventajas del uso de catalizadores sólidos es la formación de tres fases, lo cual limita la difusión de reactivos y productos en la interfase y con ello decrece la velocidad de la reacción. Esta dificultad en la transferencia de masa se puede mejorar con el uso de cosolventes como el tetrahidrofurano (THF), n-hexano y etanol, los cuales mejoran la miscibilidad del metanol y el aceite aumentando la velocidad de la reacción [5].

El uso de catalizadores soportados puede proporcionar una mayor superficie específica (porosidad), donde las especies activas pueden anclarse y reaccionar con las moléculas de triglicéridos y ser otra solución para mejorar la transferencia de masa [4, 5]. Existen tres métodos fundamentales para la preparación de estos catalizadores: mezclado directo, impregnación y precipitación, siendo la impregnación el método más sencillo y económico. También, debemos destacar que estos catalizadores tienen un menor carácter corrosivo en comparación con los homogéneos [20].

La química de los catalizadores heterogéneos, incluye hidróxidos metálicos, complejos metálicos, óxidos metálicos como el óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, zeolitas, hidrotalcitas, así como catalizadores soportados [4, 5].

Tanto en la literatura como en trabajos previos del grupo de investigación, se ha comprobado que el óxido de calcio muestra una adecuada capacidad

catalítica para las reacciones de transesterificación, lo que unido a su baja solubilidad en el medio de reacción le confiere buenas expectativas como catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel.

En la bibliografía se encuentran muchos estudios basados en la utilización del óxido de calcio soportado como catalizador para la producción de biodiesel, ya sea en soportes de naturaleza básica como ácida [4].

### **1.3 Óxido de Calcio.**

El óxido de calcio (CaO) tiene muchas aplicaciones industriales, y su uso como catalizador heterogéneo se viene realizando desde hace ya unos cuantos años. En 1984, Peterson y Scarrah [14], publicaron su estudio sobre la transesterificación de aceite de girasol usando CaO como catalizador. Usualmente, el CaO requiere de activación térmica con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono y la humedad absorbidos. La temperatura de calcinación más usada es la de 700 °C, obteniéndose rendimientos del 94 % en peso, en reacciones donde el catalizador fue activado a esta temperatura.

Con el objetivo de mejorar el comportamiento del CaO, algunos investigadores han intentado cargar el óxido de calcio con ingredientes activos como litio, sodio o potasio. La introducción de estos metales ha mejorado el rendimiento del catalizador debido al aumento de la basicidad del mismo.

El óxido de calcio también ha mostrado potencial para ser mezclado con otros óxidos en la reacción de transesterificación. Se han reportado mejoras de la actividad catalítica, cuando se mezcla con óxido de cinc y magnesio, siendo este último el que muestra mejores rendimientos [4]. También, debemos destacar que una de las ventajas del CaO radica en el hecho de que es menos sensible a la presencia de agua, a diferencia de los catalizadores convencionales [12].

Con el objetivo de ahorrar catalizador, mejorar las propiedades del mismo y lograr un mejor uso continuado, muchos investigadores han decidido soportar el óxido de calcio. Se han utilizado varios soportes, algunos de naturaleza ácida y otros de tipo básicos. Entre los de naturaleza ácida se encuentran la

alúmina y la sílice y dentro de los básicos, el óxido de cerio [8]. En nuestro trabajo, estudiaremos la actividad catalítica de catalizadores de óxido de calcio soportado en ambos tipos de soportes, así como de la mezcla con óxido de cerio y óxidos mixtos de calcio y cerio.

#### **1.4 Objetivos.**

El objetivo principal de este trabajo de fin de máster es el estudio de la síntesis de biodiesel mediante el uso de sistemas basados en calcio como posibles catalizadores.

Para ello, se estudiará la influencia del método de preparación de los soportes y los catalizadores en las propiedades finales y en la actividad de los mismos. También, se evaluará la actividad de los catalizadores en la reacción de transesterificación.

Por último, se evalúa la estabilidad de dichos catalizadores mediante ciclos de recuperación y reutilización.

#### **.1.5 Estructura.**

La presente memoria se estructura en 5 capítulos.

Tras este primer capítulo de introducción y definición de los objetivos del trabajo, en el capítulo 2 voy a explicar la caracterización y síntesis de los catalizadores y algunos de los soportes utilizados.

Seguido de esto en el capítulo 3 hablaré sobre la evaluación catalítica, explicando cómo se llevan a cabo las reacciones y como se realiza el seguimiento de las mismas.

En el capítulo 4 explicaré los resultados obtenidos en las reacciones realizadas para la producción de biodiesel y a continuación habrá un capítulo con las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo.

Por último, se recogen las referencias utilizadas para la realización de esta memoria.



## **CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

### **2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

En este capítulo se presenta el procedimiento para la síntesis de los catalizadores soportados, de la mezcla de óxidos, de los óxidos mixtos, así como del óxido de cerio (soporte). También, se expondrán los métodos de caracterización de dichos catalizadores.

#### **2.1 Catalizadores soportados.**

Se prepararon catalizadores de CaO soportado mediante impregnación húmeda de diversos soportes: alúmina comercial: Spheralite 505 (Procatalyse), sílice comercial: Aerolyst 350 (Degusta) y óxido de cerio. En el caso de este último, se utilizó óxido de cerio comercial (Sigma Aldrich), óxido de cerio sintetizado por el método de los citratos (sintetizado en el grupo) y óxido de cerio sintetizado por el método de precipitación (propio). En todos los casos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Los soportes se calcinaron en una mufla durante 6 h a 700 °C
2. Se fueron añadiendo lentamente las disoluciones acuosas con las cantidades requeridas de las sales de calcio (nitrato de calcio tetrahidratado Sigma Aldrich >99%), que se prepararon teniendo en cuenta el volumen de disolución que podía absorber cada soporte (0,55 ml/g en el caso del soporte de alúmina, 1,1 ml/g en el caso del soporte de sílice, 0,1 ml/g en los casos del óxido de cerio comercial y el sintetizado por precipitación y 0,15 ml/g en el caso de óxido de cerio sintetizado por el método de los citratos.)

Las disoluciones se prepararon de forma que los catalizadores soportados finales contuvieran un 10% de óxido de calcio.

3. Los compuestos se secaron en una estufa durante 5 h a 100 °C

4. Antes de realizar la reacción, el catalizador se calcinó en una mufla durante 6 h a 700°C.

### **2.1.1 Síntesis del óxido de cerio (soporte)**

Existe en la literatura diferentes métodos para la síntesis de óxido de cerio. Entre ellos cabe destacar la ruta por precipitación del óxido por adición de una disolución básica de amonio sobre un precursor de Ce; y la ruta hidrotérmica [6].

En este trabajo se ha optado por utilizar el método la precipitación a partir de una sal de nitrato, por su sencillez y accesibilidad de los materiales.

El método de preparación ha sido el siguiente:

1. Se prepara una disolución de nitrato de cerio hexahidratado (0,25 M).
2. Se introducen 325 ml de esta disolución en el reactor (capacidad 1L).
3. Se añade agua desionizada hasta 600 ml. La mezcla se agita mecánicamente.
4. Se calienta la disolución hasta la temperatura de síntesis (90 °C).
5. Se añade una solución amoniaca (28 - 30 %) (Merck) gota a gota hasta alcanzar el pH de síntesis (8 – 8,5).
6. Se mantiene el pH a lo largo del tiempo de síntesis (3 – 4 h).
7. Una vez finalizado este tiempo, la mezcla se extrae del reactor por la parte inferior, recogiendo la misma en un vaso de precipitado.
8. La mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
9. Se lava la mezcla, se filtra y el sólido se lava con agua destilada en un embudo Buchner hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro.
10. El sólido se seca a 100 °C durante 12 h.

### **2.1.2 Síntesis de la mezcla de óxidos.**

La síntesis de la mezcla de óxidos se llevó a cabo a partir de nitrato de cerio hexahidratado e hidróxido de calcio, a través de los siguientes pasos:

1. Una cantidad requerida de nitrato de cerio fue disuelta en agua destilada.

2. A dicha disolución se le añadió la cantidad necesaria de hidróxido de calcio.
3. La mezcla fue agitada durante 5 h y posteriormente se secó durante toda la noche a 120 °C.

Para su uso en reacción, la mezcla fue calcinada a 700 °C [7].

### **2.1.3 Síntesis del óxido mixto.**

La síntesis del óxido mixto se realizó mezclando y macerando directamente las sales precursoras de los óxidos en un mortero y calcinándolas posteriormente a 1050 °C [8, 9, 10].

## **2.2 Caracterización de los catalizadores.**

La superficie específica de los catalizadores se evaluó mediante su superficie específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) por adsorción de nitrógeno a -196 °C en un equipo (GEMINI). También se han caracterizado los diferentes catalizadores por difracción de rayos X (DRX). La basicidad se ha estimado de forma cualitativa mediante los indicadores de Hammett.

### **2.2.1 Adsorción de N<sub>2</sub>**

La superficie específica es un parámetro determinante en la actividad de la mayoría los catalizadores heterogéneos. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el que más se emplea para determinar la superficie específica de los materiales porosos y consiste en el análisis de la cantidad de un gas, que generalmente suele ser nitrógeno, adsorbida por el material sólido asumiendo que esta adsorción se produce en multicapas. A una misma temperatura la cantidad de gas adsorbido por un compuesto varía al hacerlo la presión relativa en fase gas. Cada material da lugar a una isoterma de adsorción característica cuya forma depende del tamaño de sus poros y de su forma, distinguiendo de esta manera materiales microporosos, macroporosos o mesoporosos

Las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno se realizaron a 77K (-196 °C) y se midieron mediante un método estático en un analizador volumétrico automático de adsorción (modelo GEMINI). Previamente al análisis las

muestras se desgasificaron a 80 °C y 0,1 Pa. Las superficies específicas se calcularon mediante la ecuación BET [18] obtenida a partir de cinco datos de adsorción tomados a presiones relativas por debajo de 0,2. El volumen específico de los poros se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0,99. El diámetro de poro medio se derivó de las del volumen de poro calculado mediante el método BJH.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las áreas obtenidos para dichos catalizadores.

Catalizador	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g
Óxido de cerio comercial impregnado	2,83
Óxido de cerio sintetizado (precipitación) impregnado	7,56
Óxido de cerio sintetizado (citratos) impregnado	13,15
Mezcla de óxidos	40,17
Óxidos mixtos (10%)	1,5
Óxidos mixtos (50%)	1,5

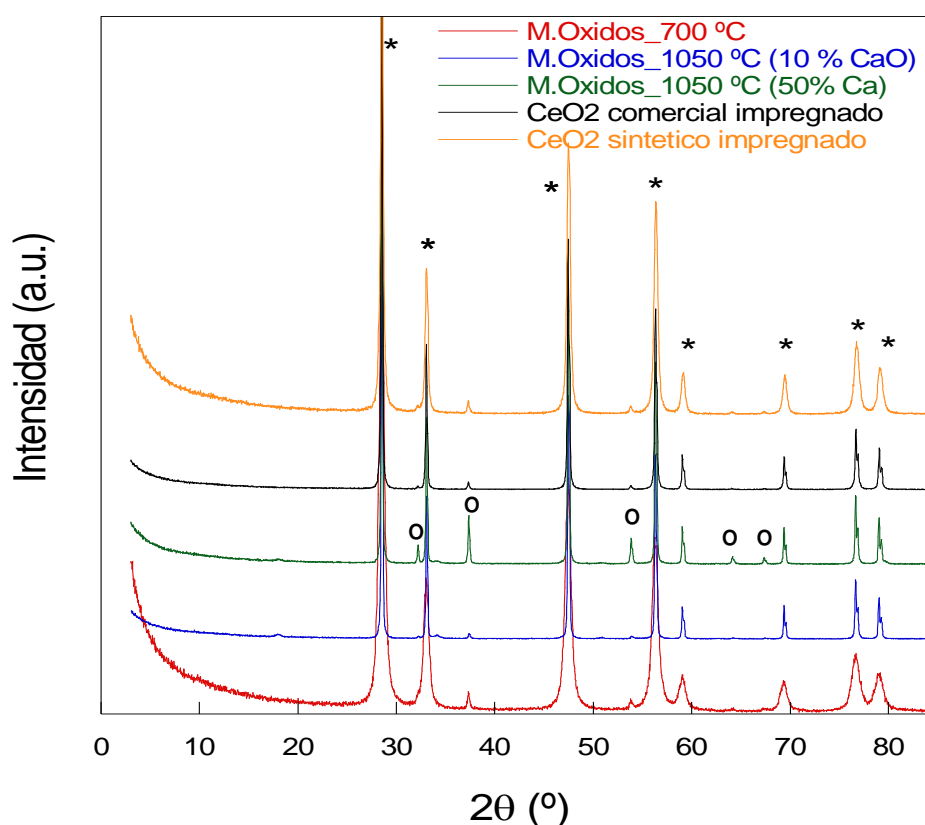
**Tabla 3. Superficie BET de los catalizadores.**

Se puede observar que las superficies de los catalizadores son diferentes según el método de síntesis del soporte. Los soportes que han sido obtenidos por métodos hidrotérmicos como el óxido de cerio comercial, tienen una superficie menor que los sintetizados por el método de precipitación y por el método de los citratos, lo cual está en correspondencia con trabajos anteriores realizados en el grupo donde se ha probado que con el método de los citratos se mejora la superficie de los soportes. Vemos, además, la diferencia que hay entre la superficie de la mezcla de óxidos y el óxido mixto, esto se debe principalmente a que las temperaturas de calcinación son diferentes, en el caso de la primera fue de 700 °C y en el segundo caso fue de 1050 °C, produciéndose una sinterización de la superficie.

### 2.2.2 Difracción de Rayos X.

Se han realizado análisis de difracción de rayos X con el fin de caracterizar los sólidos y ver si existen diferencias de composición entre ellos.

En la siguiente figura, se presentan los DRX correspondientes a algunos de los catalizadores utilizados en el proyecto.



**Figura 4. Difracción de rayos X de los diferentes catalizadores.**

Como puede observarse en la figura anterior, todas las muestras presentan el mismo difractograma de rayos X, además, las composiciones correspondientes al óxido de calcio, cuyas señales principales se encuentran a 32, 38, 54, 64, y 66 grados (°) son similares en los distintos catalizadores con independencia del método de preparación, excepto la mezcla con mayor porcentaje de óxido obviamente.

### 2.2.3 Caracterización de las propiedades básicas

Se define la fuerza básica de la superficie de un sólido como la capacidad de convertir un ácido adsorbido en su base conjugada, y por tanto la capacidad de ceder sus electrones a la molécula adsorbida.

La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos puede determinar su actividad catalítica. Por ello es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los compuestos. En la superficie de los compuestos se pueden encontrar centros de naturaleza básica (grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$ , aniones  $\text{O}_2^-$  y enlaces metal-oxígeno), así como centros de naturaleza ácida (centros ácidos de Lewis y de Brönsted). Para la caracterización de los centros ácidos o básicos de un material, se utilizan distintas técnicas como pueden ser los indicadores coloreados, la adsorción de una molécula sonda y posterior análisis mediante alguna técnica espectroscópica (IR), mediante desorción programada de temperatura (TPD) así como otras reacciones modelo.

En el presente trabajo se ha empleado el método de los indicadores de Hammett. Debido a las limitaciones de este método para los sistemas sólido/líquido, los análisis solo se hicieron de forma cualitativa.

Para llevar a cabo dicho análisis cualitativo se mezcló una pequeña cantidad de catalizador con metanol en unos tubos de ensayo. Después se añadió el indicador y se agitó, para ver si se producía el viraje de forma instantánea. El tipo de indicador que vira es indicativo de la basicidad de cada compuesto. Los indicadores utilizados en este estudio se muestran en la Tabla 4 con su  $\text{pK}_{\text{BH}}$ .

Indicador	$\text{pK}_{\text{BH}}$
Azul de Bromotimol	7,2
Fenofaleína	9,3
Timofaleína	9,9
Azul Nilo	10,2 - 13

**Tabla 4. Indicadores Hammett y valor de  $\text{pK}_{\text{BH}}$ .**

Indicador empleado				
Catalizador	Azul Bromotimol	Fenolftaleína	Timolftaleína	Azul Nilo
Óxido de Cerio comercial imp.	+	-	-	-
Óxido de Cerio sint. Precip. imp.	+	+(*)	-	-
Óxido de Cerio sint. Citratos imp.	+	+(*)	-	-
Mezcla de óxidos	+	+(*)	+(*)	-
Óxidos mixtos (10%)	+	+(*)	-	-
Óxidos mixtos (50%)	+	+(*)	-	-

(\*) Viraje positivo solo en el sólido.

**Tabla 5. Resultados obtenidos con los indicadores Hammett.**

Se puede observar que la basicidad es bastante similar en todos los catalizadores, exceptuando el catalizador soportado en óxido de cerio comercial, el cual no muestra viraje frente a la fenolftaleína, además, la mezcla de óxido es el único catalizador que hace virar la timolftaleína y solo hay cambio de color en el sólido.

## **CAPÍTULO 3. SISTEMA DE REACCIÓN Y MONITORIZACIÓN**

### **3. Sistema de reacción y monitorización**

En este capítulo se describen el sistema de reacción utilizado para la evaluación catalítica de los catalizadores, así como las técnicas utilizadas para la monitorización de las reacciones.

#### **3.1 Sistema de reacción.**

Las reacciones se han llevado a cabo en un sistema con diferentes puestos en paralelo (Fig. 5) de forma que se puedan realizar varias reacciones simultáneamente y por consiguiente agilizar el trabajo experimental. Se dispone así, de tres puestos de reacción y cada uno incluye un frasco cerrado de 250 ml a modo de reactor inmerso en un vaso encamisado por el que circula agua procedente de un baño termostatzado. La temperatura del agua es ligeramente superior a la temperatura de reacción para compensar las pérdidas de calor. Todos los frascos disponen de una sonda de temperatura para asegurar que la temperatura de reacción, sea la correcta. La agitación se realiza mediante agitadores magnéticos.





**Figura 5. Montaje del sistema de reacción.**

El sistema de toma de muestras, consiste en un tubo de poliamida que se sumerge en el medio de reacción. En el extremo exterior se dispone de una válvula de dos vías de acero inoxidable, a la cual se adapta una jeringa de plástico para succionar la muestra de reacción. Antes de extraer la muestra, se homogeniza el contenido del tubo y la jeringa con la mezcla de reacción, hasta que finalmente se extrae una muestra representativa del medio de reacción.

### **3.2 Procedimiento de puesta en marcha de la reacción.**

Para las reacciones se utiliza aceite de girasol refinado de la marca comercial Urzante y metanol, de grado HPLC, suministrado por Scharlau. Los catalizadores usados fueron los descritos anteriormente y antes de cada reacción fueron calcinados a 700 °C durante 6 h, excepto los óxidos mixtos que fueron calcinados 1050 °C durante 4 h. Las reacciones se llevaron a cabo a 60°C.

En cada reacción se emplea un ratio molar metanol/aceite de 12:1 y una concentración de catalizador del 2% en peso respecto al aceite.

Inicialmente se pesa el metanol y se introduce en los frascos de vidrio. Después, se saca el catalizador de la mufla y se vierte en caliente sobre el metanol. A continuación, los frascos de vidrio se colocan en el baño para precalentarlos. El aceite se pesa por separado en unos vasos de precipitados y también se precalienta en este caso en unas placas calefactoras. Una vez precalentado el aceite se introduce en los frascos de vidrio donde se encuentran el metanol con el catalizador y es entonces cuando se considera que la reacción ha comenzado.

A lo largo de la reacción se toman muestras homogéneas del medio de reacción, aproximadamente de 0,5 g. Posteriormente se añade aproximadamente 1,5 ml de tetrahidrofurano (THF, VWR de grado HPLC) para diluir y enfriar la muestra. Estas muestras se introducen en la centrífuga para separar el sólido de la fase líquida y podemos detener la reacción. En dicha centrífuga la muestra permanece durante 5 min a 13300 rpm.

Una vez centrifugadas las muestras, se introducen en unos viales de 10 ml aproximadamente y se vuelven a diluir con 5 ml de THF. De esta manera ya tenemos las muestras para analizar por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, Size Exclusion Chromatography) [11]. Previamente al análisis, las muestras se filtran con filtros de teflón de 0,22  $\mu\text{m}$ .

### **3.3 Monitorización de la reacción.**

La evolución de las reacciones se lleva a cabo, a través de dos técnicas diferentes. Por un lado se mide el índice de refracción de las fases alcohólica y lipídica, respectivamente y por otro lado se analiza la muestra por técnica de cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).

Los resultados obtenidos permiten cuantificar todos los componentes presentes en la reacción y así calcular la conversión del aceite, así como los rendimientos a los diferentes productos de reacción.

#### **3.3.1 Índice de refracción.**

El índice de refracción es una propiedad óptica característica de las sustancias. Su medida se ha convertido en una herramienta ampliamente utilizada en

diferentes aplicaciones dentro de la industria del petróleo, aceites y grasas, pinturas, farmacéutica, alimentaria, cosmética, química y azucarera.

El índice de refracción de un líquido se define como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío, y la velocidad de la luz en el medio.

Una de las limitaciones de esta técnica, es que la muestra debe ser transparente. En el sistema de síntesis de biodiesel, el medio de reacción presenta turbidez e incluso opacidad, debido a la presencia de dos fases que al no ser miscibles están en forma de emulsión provocada por la intensa agitación. Por ello previo a su determinación es precisa la correcta separación de ambas fases por ello la muestra es centrifugada. El índice de refracción se ha medido mediante un refractómetro digital (COMECTA Mod. NR151).

SUSTANCIA	$N_D$
METANOL	1,33
ACEITE	1,4728
BIODIÉSEL	1.4570
GLICEROL	1.4726

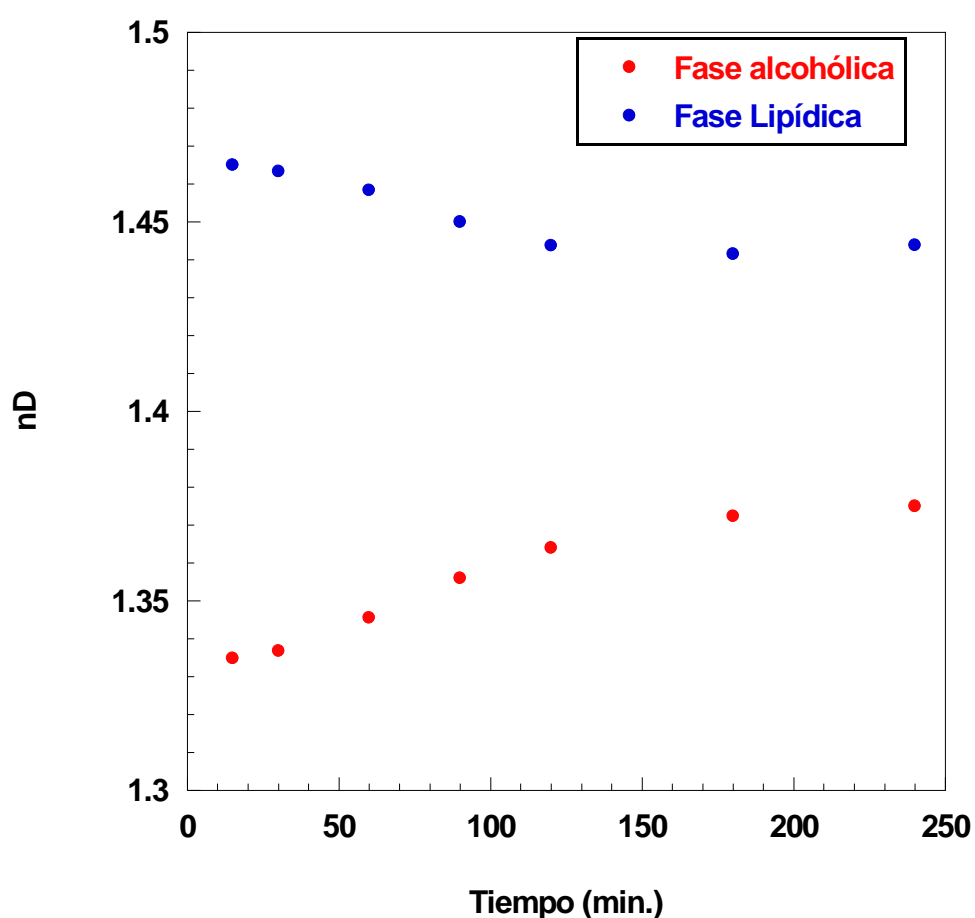
**Tabla 6. Índice de refracción de las distintas sustancias de la reacción.**

La Tabla 6 recoge el índice de refracción de los componentes mayoritarios a temperatura ambiente. Debido a que la diferencia del índice de refracción entre el metanol y el glicerol es la mayor, es más sencillo realizar el seguimiento de la reacción con la medida del índice de refracción de la fase alcohólica.

A lo largo de la reacción en la fase alcohólica el índice de refracción va aumentando debido a que cada vez hay más glicerol y su índice de refracción

es mayor que el del metanol. Sin embargo, conforme avanza la reacción el índice de refracción de la fase lipídica disminuye, ya que el índice de refracción del biodiesel es menor que el del aceite.

En la siguiente figura se muestra la evolución de este parámetro en las dos fases a lo largo de una reacción catalizada por óxido de calcio.



**Figura 6. Índice de refracción de las distintas fases a lo largo de la reacción.**

Esta técnica de seguimiento de la reacción es una forma rápida de ver el avance de la reacción pero no nos da información sobre los productos

intermedios. Para ello, utilizamos la técnica de cromatografía de exclusión de tamaños que se expone en el siguiente apartado.

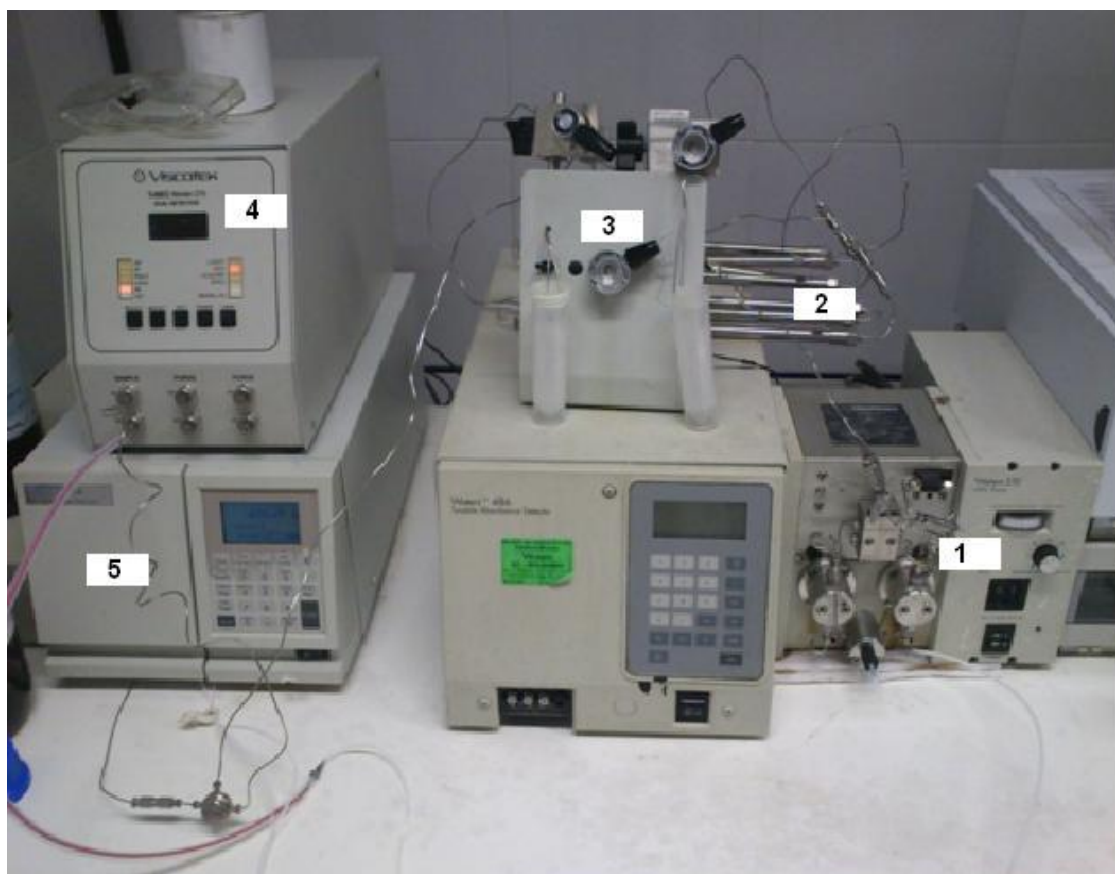
### **3.3.2 Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).**

La cromatografía de exclusión de tamaños es una técnica de análisis de compuestos de diferentes pesos moleculares y se basa en el diferente volumen hidrodinámico que presentan las moléculas en disolución. Permite la separación de las moléculas según su tamaño utilizando fases estacionarias de una porosidad determinada. La velocidad de migración de un compuesto en la columna depende de su difusión en la fase estacionaria formada por micropartículas porosas, y por consiguiente, de modo indirecto, de su masa molecular.

Con SEC es posible el análisis cualitativo de los diferentes compuestos (mediante la identificación de los picos del cromatograma) y también la cuantificación de los mismos. En este caso, se ha utilizado una fase móvil de naturaleza orgánica, tetrahidrofurano (THF), por lo que se puede referir a la técnica como cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

El equipo SEC que se ha utilizado en este estudio consta de los siguientes elementos (Figura 9):

- Bomba cuaternaria (modelo G1311 A) (1)
- Sistema de tres columnas SEC colocadas en serie (2)
- Inyector manual Rheodyne 7725i (3)
- Detector dual de Viscotek (4)
- Detector de índice de refracción diferencial (5)



**Figura 7: Equipo SEC: bomba (1), sistema de columnas en serie (2), inyector manual (3), detector dual de viscotek (4), detector de índice de refracción diferencial (5).**

Se ha utilizado una configuración de tres columnas Styragel® (Waters) de 300 mm de longitud y 7,8 mm de diámetro, en serie: una HR 0,5, una HR 1 y una HR 2. Este tipo de columnas están empaquetadas con partículas de 5  $\mu\text{m}$  y 500 y 100 Å de tamaño de poro, respectivamente y están protegidas con una precolumna.

Para la adquisición de los datos y su posterior análisis se utiliza el software TriSEC® GPC. El análisis de una muestra dura 33 min. Tras este periodo de tiempo el cromatógrafo está listo para empezar un nuevo análisis sin que ni la temperatura de la columna ni el flujo hayan cambiado.

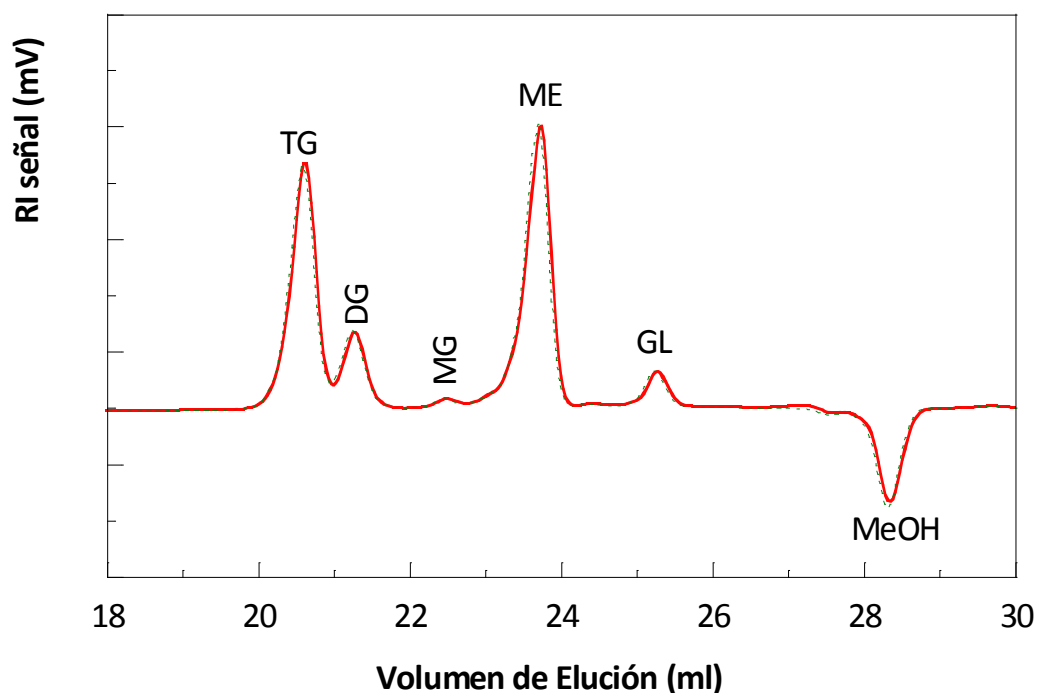
El detector empleado para la cuantificación es de refractometría diferencial, que consiste en cuantificar la diferente refracción de la luz en el disolvente y el eluyente que transporta parte de la muestra a la salida de la columna. Para

ello, el equipo hace pasar un haz luminoso a través de una célula con dos compartimentos, cada uno de los cuales contiene uno de los líquidos a comparar.

La diferencia de los índices de refracción entre los dos líquidos se traduce por un desplazamiento angular del haz refractado, que da lugar a la señal.

El SEC es el método que más se utiliza en la separación y caracterización de sustancias de alto peso molecular. Se usan columnas empaquetadas con poros y tamaños controlados cuyo grado de retención depende del tamaño y la forma de la molécula solvatada en la fase móvil. Dado que las columnas no poseen una distribución de tamaño de poro homogénea, no son capaces de separar especies moleculares con peso molecular parecido, las cuales se detectan como un único pico, por ello la separación de los distintos compuestos incluidos en cada categoría lipídica no es posible con esta técnica.

Como se observa en la figura 8 obtenemos un pico cromatográfico para cada clase de compuesto: triglicéridos (aceite de girasol), diglicéridos y monoglicéridos y metil ésteres (biodiesel). También pueden analizarse el glicerol y el metanol. El metanol es detectado como un pico negativo y eso se debe a que su índice de refracción es menor que el de la fase móvil (THF). Sin embargo no existe ningún problema a la hora de cuantificar su concentración en las muestras.



**Figura 8. Cromatograma SEC de una muestra de reacción de transesterificación; TG: Triglicéridos (aceite vegetal). DG: Diglicéridos. MG Monoglicéridos. ME: Métil ésteres de ácidos grasos (biodiésel). GL: Glicerol.**

Con esta información y con los calibrados correspondientes se calcula el número de moles de cada compuesto presente en el medio de reacción y con ello obtenemos los diferentes parámetros que nos permiten monitorizar el desarrollo de la reacción. Por un lado, la conversión,  $X_{aceite}$  viene definida como la fracción del triglicérido original que se ha transformado en cada momento de la reacción.

$$X_{aceite} = \frac{N_{TG0} - N_{TG}}{N_{TG0}} \quad (1)$$

Donde  $N_{TG0}$  son los moles de aceite que se han cargado inicialmente en el reactor y  $N_{TG}$  son los que quedan en el instante t. En dicha fórmula se asume que el aceite de girasol está compuesto únicamente por triglicéridos.



Estudiar el rendimiento es importante de cara a las especificaciones fijadas para el biodiesel de uso comercial. Para obtener un biodiesel de calidad es necesario que sea lo más puro posible y que esté libre de subproductos de la reacción hasta los límites fijados en la norma UNE-EN 14214 [2].

El rendimiento de biodiesel se calculó teniendo en cuenta que cada molécula de triglicérido es capaz de producir tres de metiléster:

$$Y_{ME} = \frac{N_{ME}}{3 \cdot N_{TGO}} \quad (2)$$

Para el cálculo del rendimiento de monoglicéridos, diglicéridos y glicerol se utiliza la siguiente expresión:

$$Y_i = \frac{N_i}{N_{TGO}} \quad i = DG, MG, GL \quad (3)$$

El rendimiento a ésteres metílicos nos da una idea de la calidad del biodiesel sintetizado, ya que cuanto mayor sea dicho rendimiento menor será el contenido en triglicéridos, monoglicéridos y diglicéridos, obteniendo así un biodiesel más puro.

Para estandarizar todos los cálculos se ha utilizado una aplicación editada en Fortran que trata los datos de áreas y diluciones de cada muestra y así calcula de forma sistemática la conversión de aceite y las selectividades y rendimientos de cada producto.

Dado que por cada reacción tomamos aproximadamente 5 muestras de control, el volumen de datos que se genera es elevado, por lo que este programa nos permite agilizar la gestión de los mismos.

## **Capítulo 4. Resultados.**

### **4. Resultados.**

En el presente capítulo, se presentarán los resultados obtenidos en el laboratorio, a través de la evaluación de los distintos catalizadores.

#### **4.1 Soportes de naturaleza ácida.**

Se llevaron a cabo reacciones con catalizadores soportados en alúmina y sílice por ser estos los soportes más utilizados en los sistemas heterogéneos. A pesar de que algunos trabajos reportados muestran buenos resultados cuando se utiliza alúmina como soporte [19], la conversión obtenida en nuestro laboratorio cuando se usó el mismo, fue del 13%. En el caso de la sílice como soporte, la conversión fue del 6%. En ambos casos, después de seis horas de reacción.

Como estos valores de conversión son demasiado bajos, se decidió utilizar un soporte de naturaleza básica. Basándonos en experiencias anteriores en el grupo de investigación y trabajos reportados en bibliografía [8], decidimos utilizar el óxido de cerio.

#### **4.2 Soportes de naturaleza básica.**

Como se ha mencionado anteriormente, el óxido de cerio fue el soporte utilizado en este trabajo y se usó tanto para soportar el óxido de calcio por impregnación, como para sintetizar la mezcla de óxidos y para obtener un óxido mixto.

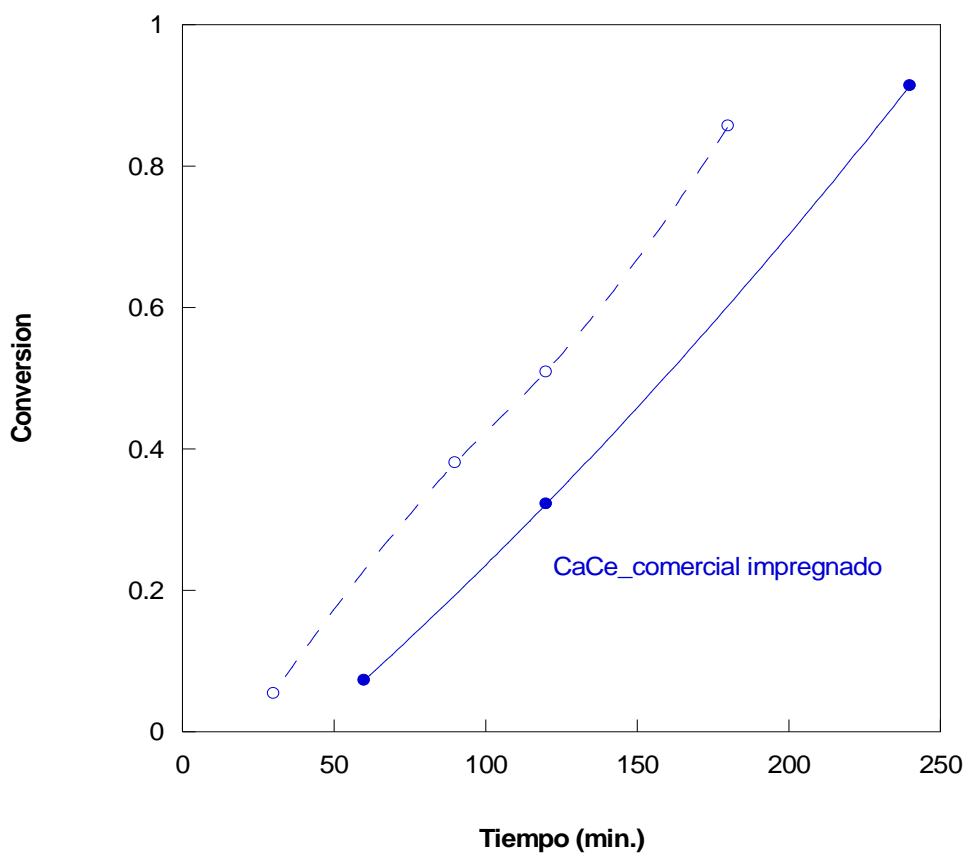
En primer lugar se utilizó óxido de cerio comercial (dada su disponibilidad) como soporte para el óxido de calcio.

En la figura 9, se muestra la actividad obtenida con el catalizador de óxido de calcio soportado en óxido de cerio comercial. Los datos que se muestran, corresponden a dos reacciones realizadas bajo las mismas condiciones.

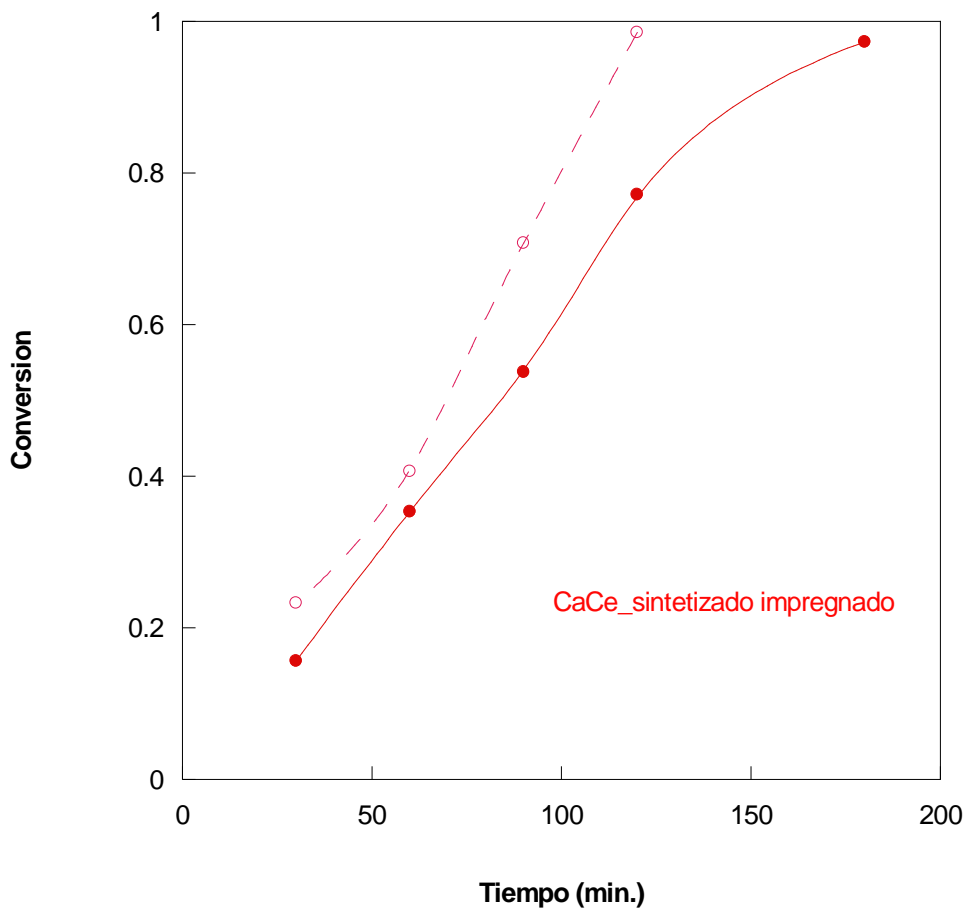
Se puede observar que la conversión obtenida es superior al 90 %, sin embargo, la reproducibilidad no es la deseada. La velocidad en la primera reacción es mucho más alta que en la segunda.

Una vez probado el soporte de origen comercial y teniendo en cuenta que la actividad del catalizador era buena, se decidió utilizar óxido de cerio obtenido por otros métodos de síntesis, así, se utilizaron óxido de cerio sintetizado por el método de precipitación (propio) y por el método de citratos, este último fue sintetizado en el grupo de investigación.

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos en las reacciones con cada uno de los catalizadores. En todos los casos las figuras corresponden a reproducciones de la misma reacción.

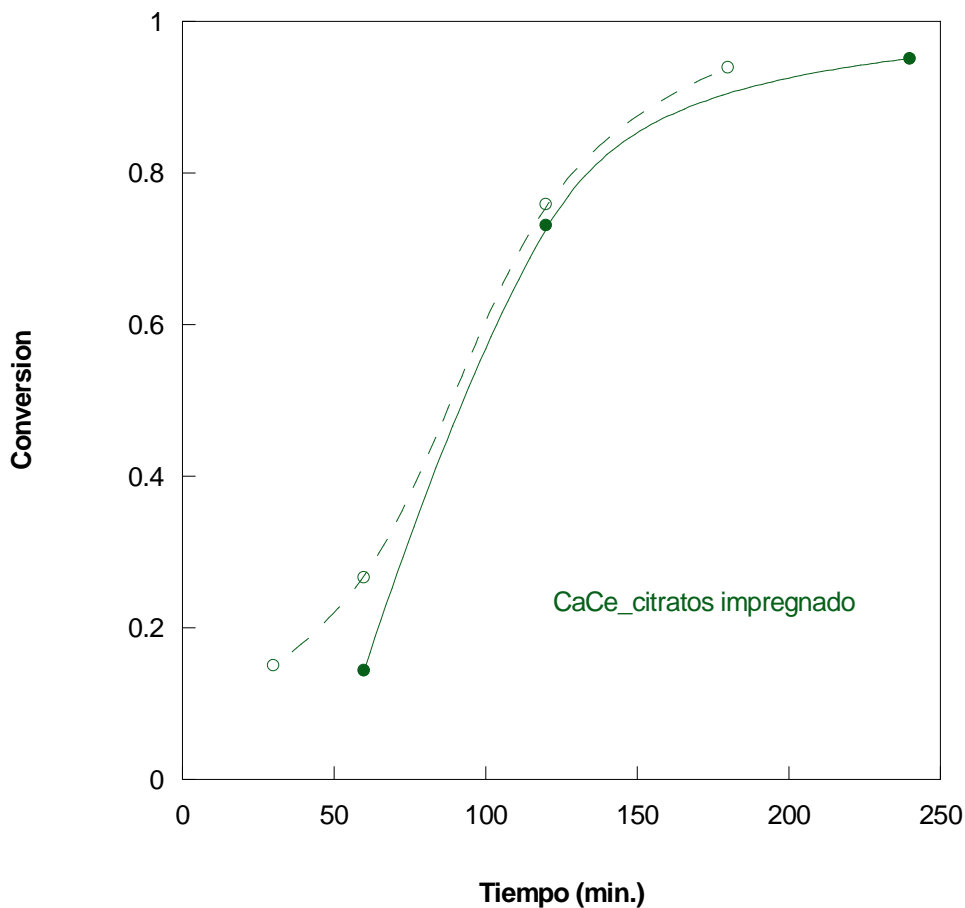


**Figura 9. Conversión utilizando óxido de calcio soportado (impregnación) en óxido de cerio comercial.**



**Figura 10. Conversión utilizando óxido de calcio soportado (impregnación) en óxido de cerio sintetizado (precipitación).**

Del mismo modo que ocurrió con las reacciones con el catalizador anterior, la conversión final alcanzada con este catalizador es alta, incluso mayor que en caso anterior, lo cual podría estar relacionado con el hecho de que la superficie de este catalizador es mayor que la del anterior, además, su basicidad es mayor. Sin embargo, la reproducibilidad tampoco es buena en este caso.



**Figura 11. Conversión utilizando óxido de calcio soportado (impregnación) en óxido de cerio sintetizado (citratos).**

Como se puede observar la conversión final alcanzada con los tres catalizadores está por encima del 90%. Sin embargo, la reproducibilidad no es buena en el caso de los dos primeros como se había dicho anteriormente. Esto nos lleva a pensar que el hecho de que el volumen de poro sea muy pequeño en ambos catalizadores, hace que la distribución del óxido de calcio no sea del todo homogénea. En el catalizador con soporte sintetizado por el método de citratos, la reproducibilidad es mejor, lo cual puede deberse a que la distribución del óxido de calcio es más homogénea, ya que su volumen de poro es mayor, además, este último catalizador tiene una mayor superficie.

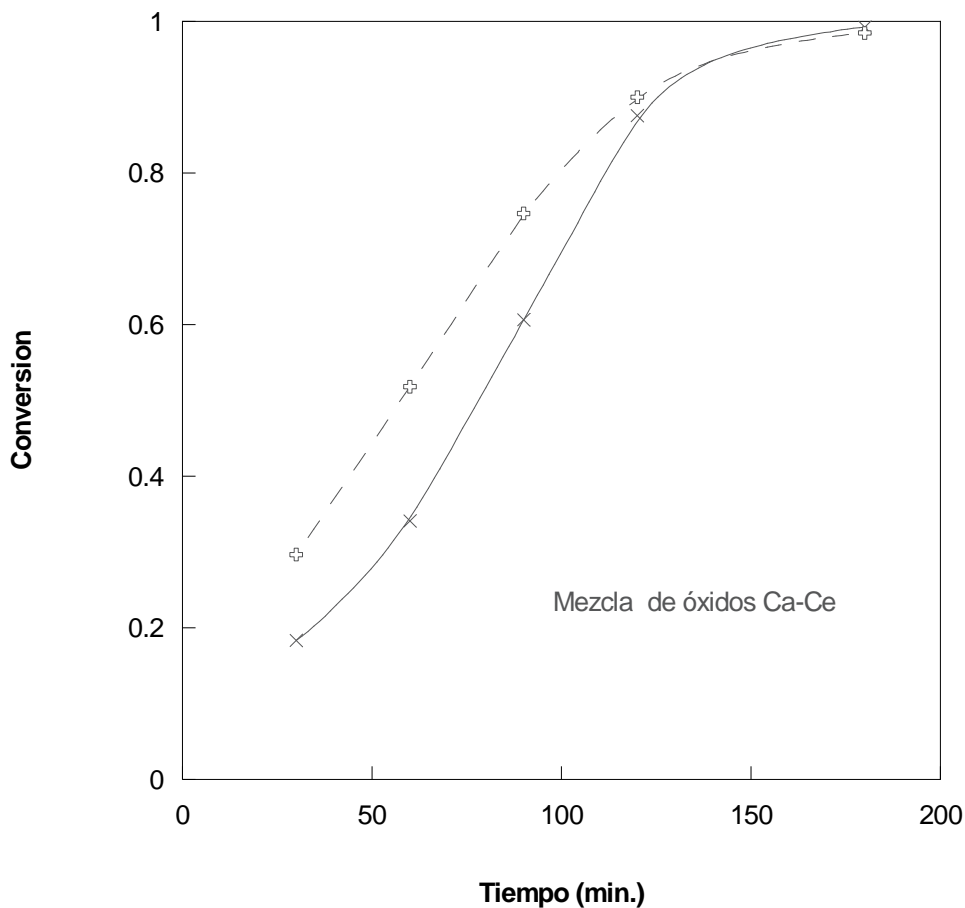
Las pequeñas diferencias de basicidad, también se ven reflejadas en las conversiones finales obtenidas con los distintos catalizadores.

Después de haber llevado a cabo las reacciones con los tres catalizadores, se recuperaron los mismos a fin de ser reutilizados. Primero se separó el sólido mediante filtración, después se lavó con THF para eliminar los restos de líquido de la reacción y posteriormente se secó durante 12 horas a 100 °C.

La conversión obtenida con los sólidos recuperados fue muy pequeña y por tanto decidimos probar otras formas de soportar el óxido de calcio en el óxido de cerio.

Basándonos en trabajos reportados en bibliografía [7, 8], se sintetizó una mezcla de óxidos y un catalizador de óxidos mixtos, como se describió anteriormente.

En la figura 12, se muestran los resultados obtenidos en las reacciones con la mezcla de óxidos como catalizador. Dichas reacciones fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones.



**Figura 12. Conversión utilizando la mezcla óxido de calcio con óxido de cerio.**

La conversión obtenida con dicho catalizador es cercana al 98% a las 3 h de reacción. También vemos que la reproducibilidad mejora a medida que avanza la reacción.

En el caso de este catalizador, la mejora de la reproducibilidad y el hecho de que la conversión sea más alta a las tres horas en comparación con los catalizadores anteriormente analizados, puede deberse al hecho de que su basicidad y superficie son mayores si se comparan con dichos catalizadores. Debemos tener en cuenta que al ser una mezcla de óxidos, el calcio está más expuesto al medio de reacción.

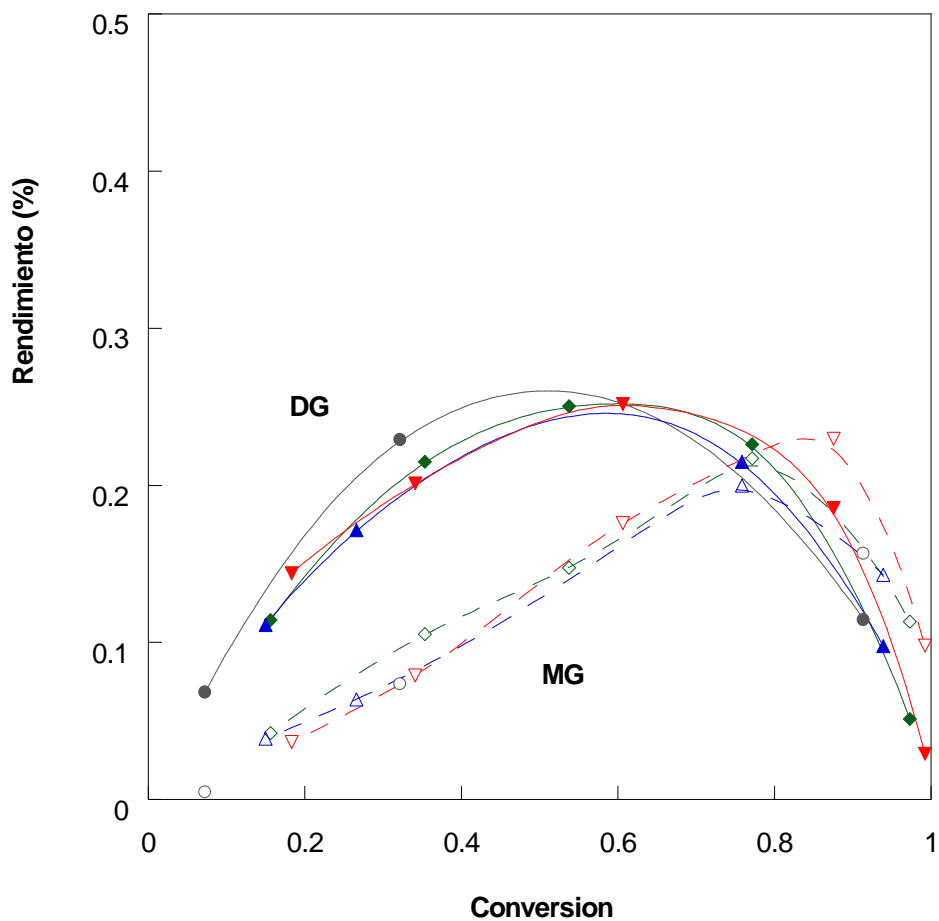
En la reacción con el óxido mixto la conversión obtenida fue muy baja, tanto para el catalizador con 10% de óxido de calcio como para el catalizador con 50% del mismo óxido. Eso puede deberse al hecho de que al ser la temperatura de calcinación mayor que la de los catalizadores anteriormente probados, la cristalización es mayor y por tanto el calcio está más fuertemente retenido en el sólido. Además, vemos que es el catalizador con menor superficie, lo que limita aún más el contacto del calcio con los reactivos.

Al igual que sucedió en los catalizadores soportados por impregnación, la actividad de los sólidos recuperados fue muy baja. Esto se debe a que el calcio presente tanto en los catalizadores soportados como en la mezcla de óxidos, es lixiviado al medio de reacción y por tanto se comporta como una reacción homogénea.

Análisis realizados al biodiesel obtenido en las reacciones llevadas a cabo con estos catalizadores mediante la técnica de ICP-AES, muestran que el contenido de calcio es de aproximadamente 500 ppm, lo cual corrobora que el calcio soportado ha pasado al medio de reacción. Además, si tenemos en cuenta que el contenido de calcio en el biodiesel final no debe superar las 5 ppm, sería necesario llevar a cabo lavados del biodiesel y parte de las ventajas del uso de los catalizadores heterogéneos se perderían.

A continuación se muestran los rendimientos de mono y diglicéridos en función de la conversión obtenida con los distintos catalizadores.





**Figura 13. Rendimiento a monoglicéridos y diglicéridos frente a la conversión.**

El rendimiento de monoglicéridos y diglicéridos es similar con independencia del catalizador utilizado y tienen un comportamiento típico para sistemas de reacciones consecutivas. El rendimiento máximo de diglicéridos se alcanza para valores de conversión de 0,6 y aunque el mismo es alto, al final de la reacción su valor es lo suficientemente bajo como para poder cumplir con la normativa exigida para el biodiesel.

En el caso de los monoglicéridos el rendimiento máximo se alcanza para valores de conversión superiores al 80%, lo cual es lógico dado que estos aumentan a medida que se van agotando los diglicéridos. Vemos que al final de la reacción su valor es lo suficientemente bajo como para que el biodiesel esté en especificaciones.

## **Capítulo 5. CONCLUSIONES.**

### **5. Conclusiones.**

En el presente trabajo se han realizado ensayos con óxido de calcio como catalizador para la síntesis de biodiesel. Se ha soportado dicho óxido, en óxido de cerio, se ha utilizado en mezclas con este último y se ha hecho un óxido mixto con ambos.

Podemos concluir que el óxido de calcio es un buen catalizador para llevar a cabo la reacción de transesterificación, dado que las conversiones obtenidas con el mismo son altas y las velocidades de reacción son rápidas.

En el caso de los catalizadores soportados, se ha empleado el mismo soporte pero sintetizado por distintas vías, sin embargo, no se observan diferencias notables en la conversión obtenida con los mismos y si en la reproducibilidad lo que podría estar relacionado con las diferencias del volumen de poro y la superficies de los mismos.

Cuando se utiliza la mezcla de óxidos, la conversión es superior a la obtenida con los catalizadores soportados, lo cual puede deberse a su mayor basicidad y a que su superficie también es mayor.

La actividad del óxido mixto es muy baja, lo cual nos lleva a concluir que el calcio no es accesible en el caso de este último dado que la temperatura de calcinación es más alta, lo que provoca una mayor retención del mismo.

Los rendimientos de monoglicéridos y diglicéridos, son similares para todos los catalizadores con independencia de su método de síntesis y muestran un comportamiento típico de reacciones en cadena.

Los catalizadores recuperados tras la primera reacción, no muestran actividad catalítica y por tanto concluimos que el óxido de calcio se desprende del soporte y pasa al medio de reacción con lo cual la reacción evoluciona de acuerdo a un mecanismo de catálisis homogénea.

Habría que estudiar si con el aumento de la cantidad de óxido de calcio en el catalizador se logra reutilizar el mismo, sino podrían estudiarse otros soportes.

## **REFERENCIAS.**

### **6. Referencias.**

1. Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y Consejo del 23 de abril de 2009.
2. AENOR NORMA UNE EN 14214. Combustibles de automoción. Ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diesel. Requisitos y métodos de ensayo. (2003).
3. Fangrui, M., Milford, A. H. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
4. Singh Chouhan, A.P., Sarma, A.K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4378– 4399.
5. SurbhiSemwal, A. K., Arora Rajendra, P., Badoni, D.,Tuli, K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151–2161.
6. Chowdhury, S., Kuen-Song, L. Synthesis and Characterization of 1D Ceria Nanomaterials for CO Oxidation and Steam Reforming of Methanol. *Journal of Nanomaterials Volume 2011* (2011), Article ID 157690.
7. Xinhai, Y., Zhenzhong, W., Hongliang, L., Shan-Tung, T., Jinyue, Y. Transesterification of Pistaciachinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO<sub>2</sub> mixed oxides. *Fuel* 90 (2011) 1868–1874.
8. Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3443.
9. Zhenzhong, W., Xinhai, Y., Shan-Tung, T., Jinyue, Y., Dahlquist, E. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO<sub>2</sub>–MgO mixed oxides. *Bioresource Technology* 101 (2010) 9570–9576.

10. Huang, W., Shuk, P., Greenblatt, M. Hydrothermal Synthesis and Properties of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  and  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  Solid Solutions. Chem. Mater. 1997, 9, 2240-2245.
11. AutoChem 2920, Automated Catalyst Characterization System, Operator's Manual V4.01. 292-42803-01, November 2009.
12. Praful Nair, B., Singh, S.N., Upadhyay, Y.C. Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from Mereterixmereterix as a heterogeneous catalyst. Journal of Cleaner Production 29-30 (2012) 82-90.
13. Mittelbach, M., Remschmidt, C. Biodiesel – the Comprehensive Handbook. 2004 – 2006.
14. Peng-Lim, B., GaantyPragas, M., Shafida Abd, H. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 15–22.
15. Jutika, B., Ashim, J.T., Dhanapati, D. Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. Fuel Processing Technology 92 (2011) 2061 - 2067.
16. Xuejun, L., Huayang, H., Yujun, W., Shenlin, Z., Xianglan, P. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base Catalyst. Fuel 87 (2008) 216–221.
17. Kouzu M., Hidaka, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO. Fuel 93 (2012) 1–12.
18. Atkinson, D., McLeod, A.I., Sing, K.S.W. Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons. Carbon 1982, Pages 339–343.

19. Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., Bunyakiat, K.  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 468–474.
  
20. Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.K., Pomonis, P.J., Manos, G., Kontomina, M.G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1016–1022.