

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/11

Trabajo de Fin de Carrera

**Producción de biodiesel a partir de materias primas no
convencionales**

Autora: Rocío Aguilar Sánchez

Directores: Gabriel Morales Sánchez

Rebeca Sánchez Vázquez

El presente proyecto de investigación titulado “**Producción de biodiesel a partir de materias primas no convencionales**” constituye la Memoria que presenta **Rocío Aguilar Sánchez** en la asignatura PROYECTO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Gabriel Morales Sánchez y Rebeca Sánchez Vázquez.

Y para que así conste, firmamos la presente en Móstoles, a 4 de mayo de 2011.

Fdo. Gabriel Morales Sánchez

Fdo. Rebeca Sánchez Vázquez

INDICE

1. RESUMEN	- 3 -
2. INTRODUCCIÓN	- 6 -
1. Situación energética y papel actual de los biocarburantes en Europa y en España	- 6 -
1.1 <i>Situación energética actual en Europa y en España</i>	- 6 -
1.2 <i>Los biocarburantes en Europa</i>	- 8 -
2. Biodiesel	- 11 -
2.2 <i>Parámetros de calidad del biodiésel</i>	- 12 -
2.3 <i>Proceso industrial para obtención de biodiesel</i>	- 13 -
3. Materias primas alternativas para la producción de biodiésel	- 16 -
3.2 <i>Propiedades comunes</i>	- 17 -
4. Proceso de producción de biodiésel con materia primas alternativas ..	- 18 -
5. Catalizadores ácidos heterogéneos.....	- 20 -
5.1 <i>Zeolitas y materiales mesoestructurados</i>	- 20 -
5.2 <i>Funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados</i>	- 21 -
5.3 <i>Funcionalización ácida de materiales mesoestructurados con grupos sulfónicos.</i>	- 21 -
3. OBJETIVOS	- 24 -
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 26 -
1. Reactivos utilizados	- 26 -
2. Materias primas y caracterización	- 27 -
3. Procedimiento experimental de reacción	- 31 -
a. Reacción de transesterificación.....	- 31 -
b. Catalizador.	- 31 -
c. Instalación de reacción	- 33 -
d. Condiciones de reacción.....	- 34 -

e. Procedimiento experimental de reacción.....	- 34 -
4. Determinación del rendimiento a FAME: análisis de RMN de ¹H.	- 35 -
5. Ensayos de reutilización del catalizador	- 38 -
6. Pretratamiento de las materias primas	- 38 -
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 41 -
Caracterización de materias primas.....	- 41 -
Caracterización del catalizador	- 47 -
Propiedades superficiales	- 47 -
Propiedades Ácidas.....	- 47 -
Reacciones de transesterificación	- 48 -
Primer uso del catalizador (evaluación de la actividad del catalizador Ar-SBA-15)	- 48 -
Segundo uso del catalizador (evaluación de la estabilidad del catalizador Ar-SBA-15).....	- 49 -
Acondicionamiento de las materias primas	- 51 -
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	- 62 -
7. BIBLIOGRAFÍA	- 64 -

Resumen

1. RESUMEN

Actualmente, para la producción industrial de biodiesel se emplean aceites vegetales de alta calidad como materia prima, y se utilizan catalizadores básicos homogéneos, KOH o NaOH. Los productos de reacción son FAME y glicerina. Sin embargo, debido a los problemas derivados del uso de aceites vegetales comestibles de alta calidad, cada vez más necesario plantear el uso de aceites o grasas no comestibles de baja calidad. Sin embargo, este tipo de materias primas presentan una importante limitación, su elevado contenido en ácidos grasos libres (FFA), que causan problemas con los catalizadores alcalinos, por lo que es necesaria una etapa de esterificación de FFA catalizada con ácidos homogéneos antes de la transesterificación.

Para conseguir un proceso industrial sencillo y eficiente se pretende conseguir que la esterificación de FFA y la transesterificación se produzcan en una sola etapa con único catalizador ácido heterogéneo. Este tipo de catalizadores deben tener elevado tamaño de poro para facilitar la difusión, una alta concentración de centros activos, estabilidad catalítica y posibilidad de hidrofobizar su superficie para favorecer la adsorción de sustratos y minimizar la de compuestos polares que pueden conducir a su desactivación.

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos está desarrollando una línea de investigación para el desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos con alta actividad para reacciones de transesterificación con materias primas de baja calidad. Resultados previos en dicha línea de investigación han demostrado que un material mesoestructurado tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos presentaba un excelente comportamiento para este tipo de reacciones de transesterificación con materias primas de baja calidad. Por tanto, el objetivo de este proyecto ha sido la evaluación catalítica de este catalizador en la transformación en biodiésel de aceites y grasas de baja calidad: aceite de fritura usado, sebo de cerdo de baja calidad, mezcla de grasas para piensos animales y grasa de categoría 1 (no apta para consumo humano o animal).

Antes de determinar el comportamiento de las materias primas en reacción se llevó a cabo una caracterización de las mismas. En todos los casos se obtuvo una acidez superior a la apropiada para poder emplear catálisis alcalina y grandes concentraciones de fósforo y metales ligeros. Además los aceites y grasas de bajo coste presentan en general un alto contenido en agua, y elevada concentración de materia insaponificable, que representa la fracción que no puede ser convertida a FAME. El contenido en estas impurezas es especialmente importante en la grasa de categoría 1 y en la mezcla de grasas.

Tras la caracterización de las materias primas, éstas fueron evaluadas en reacción bajo las siguientes condiciones optimizadas: 163 °C, relación molar metanol/aceite de 28,9, 8,34 % en peso de catalizador y velocidad de agitación de 2000 rpm. Los resultados fueron excelentes, ya que se obtuvieron en todos los casos rendimientos a FAME del 80%, tras un tiempo de reacción de 2h. Esto demuestra que el catalizador presenta un enorme potencial para la producción de FAME a partir de grasas y aceites de baja calidad con catálisis ácida.

Sin embargo, un estudio de reutilización reveló una considerable pérdida de actividad del catalizador con las materias primas con mayor contenido en impurezas, la mezcla de grasas y la grasa de categoría-1. La principal causa de desactivación se ha atribuido a la materia insaponificable, que queda retenida en los centros activos del catalizador por quimisorción de compuestos polares sobre los centros catalíticos sulfónicos

Por este motivo, se decidió someter a estas grasas a un pre-tratamiento de purificación. Dicho acondicionamiento consistió en un lavado con intercambio catiónico (con resina Amberslyst-15) seguido de un secado, y redujo significativamente los niveles de impurezas y materia insaponificable. Tras este procedimiento, el rendimiento de las reacciones de reutilización se vio notablemente mejorado para la mezcla de grasas, aunque no para la grasa de categoría-1, que seguía presentando un contenido elevado de materia insaponificable

Introducción

2. INTRODUCCIÓN

1. Situación energética y papel actual de los biocarburantes en Europa y en España

1.1 Situación energética actual en Europa y en España

El Ministerio de Industria, Turismo y Comercio presenta el libro de La Energía en España que recoge la evolución del mercado energético en España durante el año corriente, con análisis detallado de los balances energéticos y precios así como de las nuevas disposiciones legales de ordenación del sector.

En éste, además, aparece un análisis de la situación y las perspectivas internacionales, destacando la evolución de los mercados energéticos internacionales en los últimos años, especialmente en la Unión Europea.

A continuación se presentan algunos datos relevantes del balance energético en la Unión Europea²⁷ proporcionado por Eurostat.

Tabla 1. Evolución de la situación del petróleo en Europa 1990-2007

	1990	2007
Producción de petróleo (Mtep)	129,55	121,62
Consumo de energía primaria procedente del petróleo(TWh)	631,05	656,93
Consumo de energía final procedente de productos petrolíferos (Mtep)	444,45	484,60
Dependencia de las importaciones %	44,6	53,1

Fuente: Eurostat

El balance conjunto de energía final de la UE -27 muestra un significativo crecimiento de la demanda del transporte, incrementándose un 1,8% anual desde 1990. Entre 1990 y 2007 el consumo del transporte aumentó un 35% frente al 8% de crecimiento de la demanda de energía primaria.

Debido en gran medida a este aumento en el consumo para transporte, la demanda final de productos petrolíferos en EU-27 aumentó un 0,5% anual desde 1990, especialmente el de queroseno de aviación y gasóleo de automoción, este último a consecuencia del aumento en el parque de vehículos diesel.

Además, en el periodo 1990-2007 ha aumentado significativamente la producción de todas las energías a excepción de carbón y petróleo, que han disminuido. De manera que este descenso en la producción de petróleo, unido al mencionado crecimiento de la demanda de esta

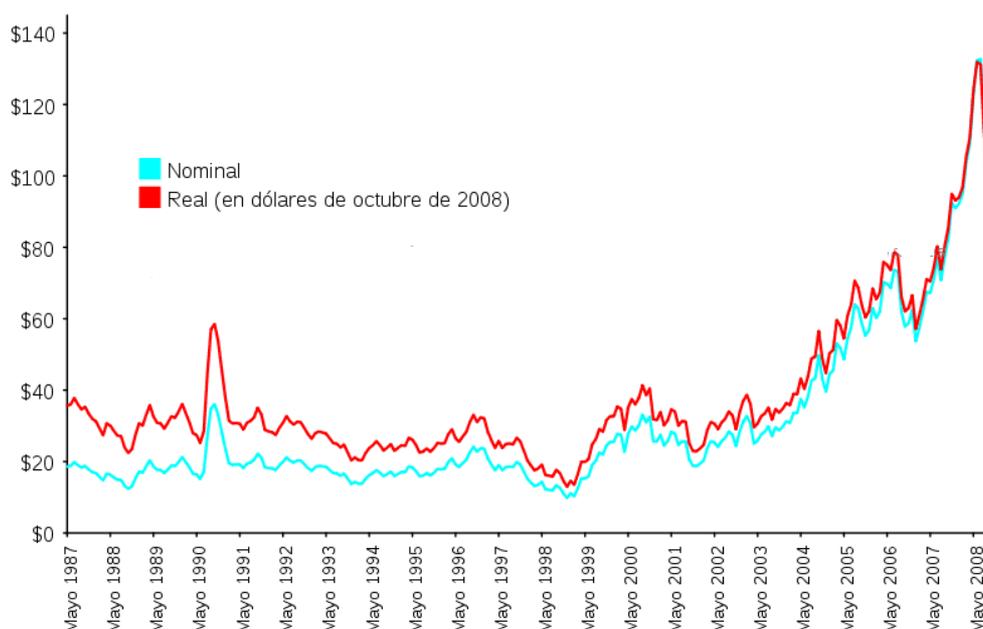
fuentes de energía primaria para el sector de los transportes han provocado que el grado de autoabastecimiento energético de la UE haya disminuido desde el 56% en 1990 hasta el 48% en 2007. Se ha producido un incremento de la importación de todas las fuentes de energía primarias fósiles, pero especialmente del petróleo (con un aumento del 80%).

Los datos más recientes de los últimos años están marcados por la presente crisis. A nivel nacional el consumo de energía final en España durante 2009 es un 7,4% inferior a 2008, debido al descenso del consumo en todos los sectores, pero especialmente en la industria y los transportes. En concreto la demanda en el transporte ha bajado el 5% rompiendo la tendencia de fuerte crecimiento de los años anteriores.

En relación a los combustibles, el consumo final de productos petrolíferos, debido al descenso en la demanda para transporte, ha descendido un 7,1% (Libro de La Energía en España, 2009).

Sin embargo, atendiendo a los datos que se muestran hasta 2008 el desajuste entre oferta y demanda de combustibles fósiles desencadena una elevada dependencia de los países exportadores de petróleo. La política de producción restrictiva de la OPEP ha tenido importantes efectos en los precios.

A continuación se recoge la evolución de precios del petróleo Brent en los últimos 21 años.



Fuente: Administración de Información Energética y Oficina de Estadísticas Laborales.
Gráfico 1. Promedio mensual de precios spot de petróleo Brent, desde Mayo de 1987 hasta mayo de 2008.

Esta situación ha suscitado un debate sobre el futuro energético mundial y la elaboración de estrategias que permitan no sólo garantizar el suministro energético a largo plazo, sino que éste se haga a precios competitivos, considerando el actual entorno globalizado, y conforme a unos criterios de responsabilidad medioambiental.

Por otra parte, el medio ambiente es otro factor determinante en el modelo económico europeo de desarrollo sostenible, lo que se traduce en una amplia normativa medioambiental. Siendo el sector energético uno de los más afectados por ésta normativa, especialmente en lo referente al cambio climático. Esto está haciendo que la Comisión Europea y los estados miembros se estén planteando nuevas formas de producir y ahorrar energía, mediante la reconsideración del uso de fuentes autóctonas, el fomento de la investigación y el desarrollo tecnológico y la mejora de la eficacia.

Europa y Estados Unidos, por su condición de grandes consumidores mundiales, constituyen los principales interesados en estas estrategias de reducir su dependencia y su factura energética, mediante políticas basadas en fomentar las fuentes de suministro autóctonas, fomentar la eficiencia energética y apostar por la inversión en investigación y desarrollo de nuevas tecnologías.

Las actuales circunstancias económicas (tensiones en la demanda) y geopolíticas (inseguridad en países productores) han convertido el tema energético en una prioridad de todos los países. Tanto los Estados Unidos como la Unión Europea han elaborado estrategias de política energética, que, en última instancia, persiguen reducir sus elevados niveles de dependencia, sin que ello afecte a la seguridad de suministro en el futuro y a la competitividad, al tiempo que se mejoran los parámetros medioambientales. Estos últimos suponen una restricción adicional a la hora de considerar las posibilidades de desarrollo de las infraestructuras energéticas necesarias para garantizar el abastecimiento (J.M. Cuevas, presidente la Confederación Española de Organizaciones Empresariales, 2006).

1.2 Los biocarburantes en Europa

La situación se presenta más complicada en el futuro, puesto que se prevé que en 2030 la demanda de petróleo para transporte se duplique, y para la misma fecha el 80% de las emisiones de CO₂ provengan de este sector. En estos momentos la única alternativa real en un plazo corto para sustituir el consumo de petróleo en el transporte son los biocombustibles,

permitiendo independencia, seguridad de suministro energético y reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (Rafael Luque et al., 2008).

De acuerdo con los datos publicados en la European Biodiesel Board se puede apreciar un crecimiento constante en la producción de biocarburantes en Europa.

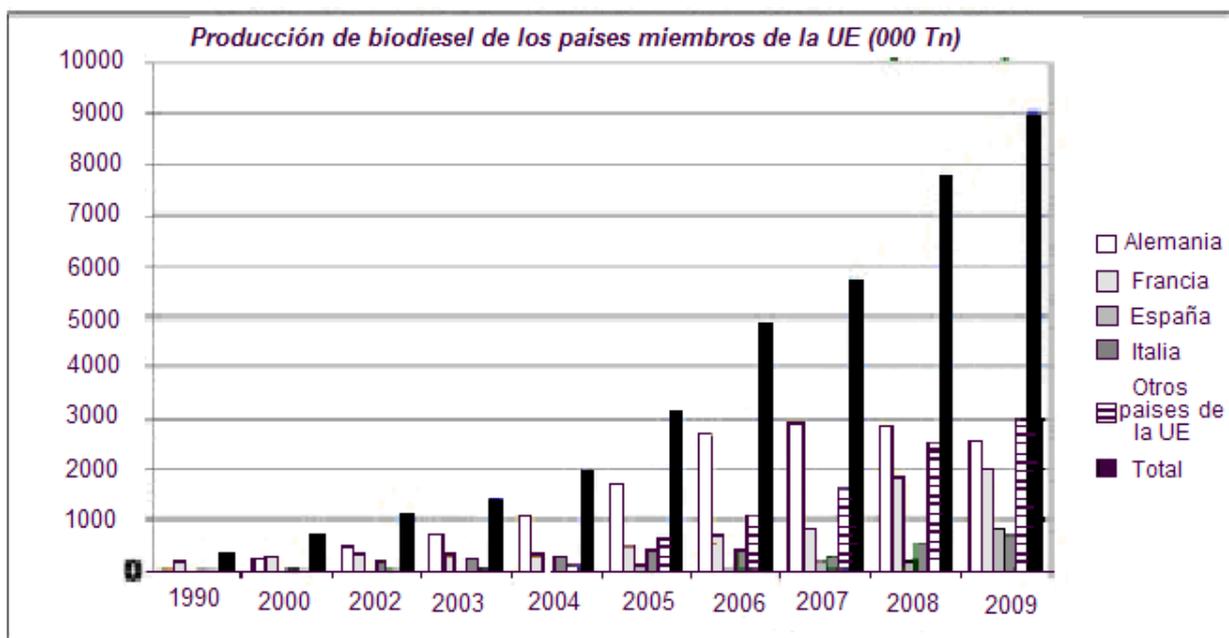


Gráfico 2. Producción de biodiesel en los países miembros de la UE

La utilización de biocarburantes para el transporte presenta diversas ventajas medioambientales, energéticas y socioeconómicas que podrían solventar los problemas asociados a los combustibles convencionales derivados del petróleo que los convierten en un instrumento muy útil para el cumplimiento de las políticas comunitarias en materia de lucha contra el cambio climático y de seguridad de suministro por la vía de reducción de la dependencia del petróleo.

Entre las iniciativas más importantes en el ámbito comunitario cabe destacar la Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte, establece qué productos se consideran biocarburantes y obliga a cada Estado miembro a velar por que se comercialice en sus respectivos mercados una proporción mínima de biocarburantes. Como valor de referencia se fijó el 5,75% a más tardar el 31 de diciembre de 2010.

En cuanto al ámbito fiscal, la Directiva 2003/96/CE del Consejo, de 27 de octubre de 2003, por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos

energéticos y de la electricidad, permite a los Estados miembros aplicar exenciones totales o parciales o reducciones del nivel de imposición a los productos energéticos utilizados bajo control fiscal en el ámbito de proyectos piloto para el desarrollo tecnológico de productos más respetuosos con el medio ambiente, a los combustibles obtenidos a partir de recursos renovables y a los biocarburantes (Comisión Nacional de Energía).

Una de las últimas iniciativas europeas en materia de política energética es el Libro Verde “Hacia una estrategia europea para la seguridad de suministro”, que establece el objetivo de sustitución del 10% de los carburantes convencionales por carburantes alternativos en el sector del transporte por carretera para el año 2020.

Finalmente la directiva 2009/28/CE del 23 de Abril de 2009 en relación con las especificaciones de la gasolina, el diesel y el gasóleo introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Ésta determina, que para el 1 de Enero de 2017, los biocombustibles empleados para alcanzar el 10% de sustitución de los carburantes convencionales (como establece el Libro Verde de las Energías), deben suponer, al menos, el ahorro del 50% en emisiones de gases de efecto invernadero con respecto a los combustibles fósiles.

En el caso concreto del biodiésel, el biocombustible de mayor uso en Europa, en 2009 el primer productor europeo de biodiésel fue Alemania, con una producción de 2.539.000 toneladas, seguido por Francia que produjo 1.959.000 de toneladas en este mismo año. España ocupó la tercera en el ranking posición con 859.000 toneladas.

Sin embargo, a pesar de la alta capacidad productora de nuestro país, la industria de producción de biodiesel se encuentra en crisis, a consecuencia de la competencia desleal procedente de Argentina e Indonesia. Este sector tuvo que afrontar la entrada masiva de biodiésel fuertemente subvencionado procedente de EE.UU. Estos bajos precios tuvieron que ser compensados por la UE con el establecimiento de aranceles. Pero cuando las fábricas empezaban a remontar esta crisis, se ha producido una nueva avalancha de biodiésel procedente de Argentina e Indonesia, a precios inferiores al coste de producción en España. En una situación de mercado libre, los principales consumidores de este biodiesel (las petroleras) optan por el biocarburante más barato, con lo que se arrincona la producción nacional, dejando muy maltrecha a fecha de hoy a la industria nacional de producción de biodiesel.

2. Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible líquido, con propiedades muy similares a las del gasóleo obtenido del refino de petróleo. Desde el punto de vista químico, el biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida a partir de la transesterificación de triglicéridos contenidos en aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin.

2.1 Reacción de transesterificación

En la transesterificación, los triglicéridos en presencia de metanol intercambian grupos acilo convirtiéndose consecutivamente en diglicéridos, monoglicéridos y glicerol. En cada reacción se genera un mol de éster metílico (FAME “Fatty Acid Methyl Ester”). Aunque menos habitual, también se puede emplear etanol como alcohol para la reacción de transesterificación, dando lugar a la producción de ésteres etílicos (FAEE).

En la siguiente ilustración se muestran el esquema de reacción de la conversión de triglicérido mediante transesterificación con metanol.

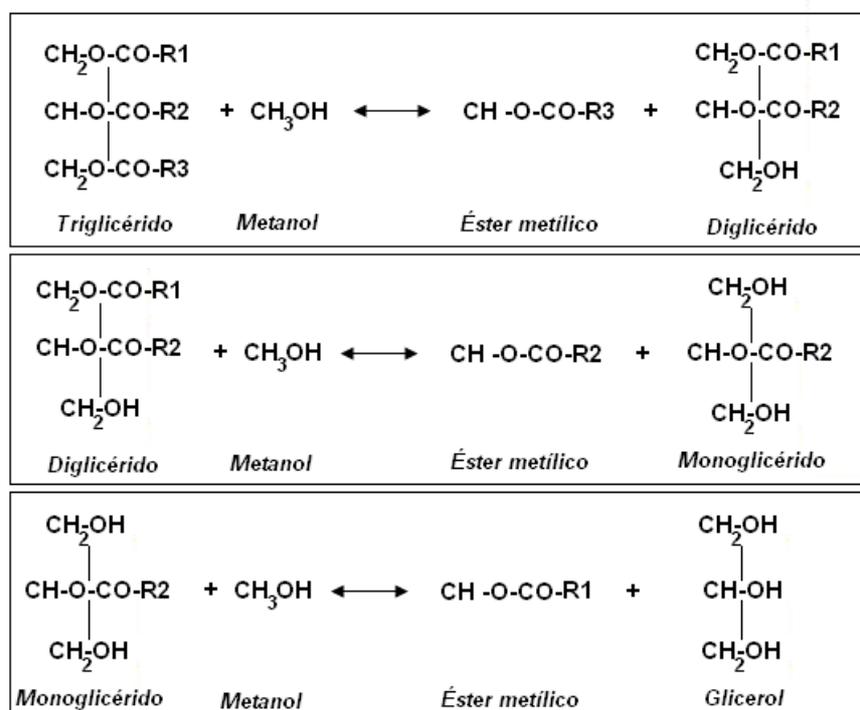


Ilustración 1. Reacción de transesterificación de triglicéridos para dar ésteres metílicos y glicerol.

2.2 Parámetros de calidad del biodiésel

El biodiesel puede proceder de gran variedad de materias primas, teniendo cada una de ellas una composición diferente, en función de la cual el producto resultante tendrá también una composición determinada. Al mismo tiempo, durante la transesterificación, como se ha indicado, se generan productos intermedios (monoglicéridos y diglicéridos) e incluso pueden quedar triglicéridos de partida sin reaccionar. Éstos compuestos, junto con los restos de alcohol, catalizador y glicerina pueden permanecer en pequeñas cantidades junto al FAME. Además, en función de la materia prima utilizada, es posible encontrar otro tipo de impurezas, procedentes principalmente de la fracción insaponificable del aceite o grasa utilizado.

A consecuencia de la variabilidad de la composición del producto final, y de su marcado efecto en las propiedades finales del combustible, se estableció la norma EN 14214 (UNE-EN 14214, 2009.) que regula los estándares de calidad, así como los métodos de análisis, para el biodiésel. Esta norma es válida desde 2004 para todos los estados miembros de la Unión Europea (Knothe G., 2006). En la tabla 2 se recogen todos los parámetros de calidad para el biodiesel incluidos en la norma anterior.

Tabla 2. Parámetros de calidad del biodiesel. UNE-EN 14214.

ENSAYO	UNIDADES	MIN	MAX	NORMA DE ENSAYO
Contenido en éster	%(m/m)	96,5		EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120		ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg		10	EN 20846
Residuo carbonoso	%(m/m)		0,3	EN ISO 10370
Número de cetano		51,0		EN ISO 5165
Contenido en cenizas	%(m/m)		0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg		500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg		24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación		Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0		EN 14112
Valor ácido	mg KOH/g		0,5	EN 14104
Índice de Yodo	g I/100g		120	EN 14111
Metiléster linoléico	%(m/m)		12	EN 14103
Metiléster poliinsaturados	%(m/m)		1	
Contenido en metanol	%(m/m)		0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	%(m/m)		0,8	EN 14105
Contenido en diglicéridos	%(m/m)		0,2	EN 14106
Contenido en triglicéridos	%(m/m)		0,2	EN 14107
Glicerina libre	%(m/m)		0,02	EN 14108
Glicerina total	%(m/m)		0,025	EN 14109
Metales grupo I (Na+k)	mg/kg		5	EN 14108/14109
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg		10	EN 14107
POFF	°C	Según época y país		EN 116

2.3 Proceso industrial para obtención de biodiesel

En las plantas industriales actuales para la producción de biodiesel se están utilizando aceites vegetales comestibles refinados y una catálisis básica homogénea, mediante el uso de catalizadores básicos como NaOH, KOH o CH₃ONa. Como se ha indicado antes, la transesterificación se lleva a cabo en presencia de un alcohol de cadena corta, siendo el producto resultante el FAME que constituye el biodiesel. Como subproducto se tiene glicerina que se separa del FAME y se somete a un proceso de acondicionamiento para luego poder comercializarla y conseguir mejorar la economía del proceso.

El esquema general de producción de biodiesel en una planta convencional es el siguiente:

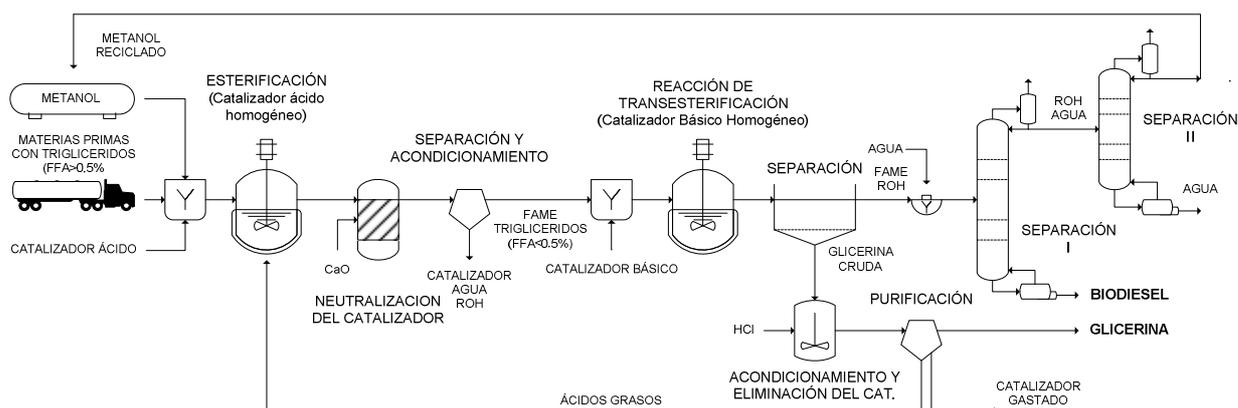


Ilustración 2. Esquema general de una planta de producción de biodiesel convencional, cuando la alimentación consiste en materias primas de alta calidad, con bajo contenido en ácidos grasos libres).

En el anterior esquema se observa que la materia prima alimentada debe tener un contenido de acidez inferior al 0,5% en peso de ácidos grasos libres (FFA “Free Fatty Acid”). Esto es debido a que el proceso de catálisis básica se ve muy afectado por la presencia de ácidos grasos libres, dando lugar a la aparición no deseada de jabones en el proceso de reacción. Además, también se aprecian las etapas de purificación post-reacción necesarias para neutralizar el catalizador homogéneo y purificar tanto el FAME obtenido como la glicerina. Junto con el FAME quedan restos de alcohol sin reaccionar y agua que se separan del producto principal mediante destilación. Estos residuos se extraen por cabeza de columna y se someten a una segunda destilación para recuperar el alcohol y recircularlo al tanque de alimentación.

Este proceso también se utiliza para tratar aceites vegetales de baja calidad (p.e. aceites de fritura usados). Sin embargo, para este tipo de materias primas el esquema del proceso se modifica. Estos aceites presentan un elevado contenido en ácidos grasos libres, por lo que se hace necesaria una etapa previa de esterificación de estos FFA.

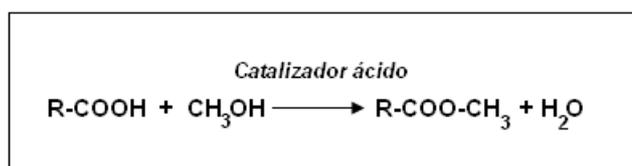


Ilustración 3. Reacción de esterificación de ácidos grasos libres (FFA).

Con la esterificación de FFA se consigue que la alimentación tenga un contenido en ácidos grasos inferior al 0,5% y sea apta para la transesterificación con catalizadores básicos homogéneos. En esta etapa de esterificación previa se emplean ácidos homogéneos para la catálisis. A pesar de su elevada eficacia, el empleo de este tipo de catalizadores requiere de otra etapa más de neutralización y acondicionamiento para eliminar el ácido procedente de la

catálisis. Una vez neutralizados los FFA, se procede a realizar la transesterificación de triglicéridos con los catalizadores básicos homogéneos comentados.

2.4 Inconvenientes del sistema actual de producción de biodiesel

Los aceites vegetales comestibles han sido la principal materia prima para la producción de biodiesel, denominado en estos casos biodiesel de primera generación. En Europa la materia prima fundamental es la colza, ya que es el aceite vegetal más económico en esta región, pero pueden emplearse otros aceites vegetales como el de girasol, palma o soja. Otras posibilidades son emplear grasas animales de bajo coste o aceite de fritura usado (R.J. Larosa).

Sin embargo, el uso extendido de estos aceites comestibles para la reacción de transesterificación lleva consigo una serie de inconvenientes asociados principalmente a la competencia con el mercado alimenticio. La disponibilidad de tierras es la principal limitación de los combustibles de primera generación. Actualmente los productores de biodiesel no tienen asegurado el acceso a las materias primas debido a las limitadas reservas de grano y al hecho de que los costes del aceite vegetal procedente de cultivos alimenticios son muy variables. Como consecuencia de la falta de disponibilidad de terreno, los aceites vegetales comestibles presentan elevado coste, que puede llegar a suponer entre el 70-80% del coste total de producción del biodiesel (David M. Kargbo, 2010), además de incrementar el precio de los correspondientes productos alimenticios.

Por otra parte, a pesar de que algunos estudios muestran que ciertos biocombustibles de primera generación ofrecen un balance de emisiones de efecto invernadero positivo comparados con los combustibles fósiles, muchos estudios medioambientales señalan importantes efectos asociados con la transformación de la vegetación natural. La presencia de fertilizantes en las aguas y la consiguiente eutrofización, así como la erosión de suelos son algunos de los impactos medioambientales asociados a los biocombustibles de primera generación. Además el monocultivo puede tener un grave impacto en los ecosistemas y la biodiversidad. Adicionalmente, la deforestación como consecuencia de plantación de este tipo de cultivos para producción de biodiesel en selvas tropicales puede provocar un tremendo impacto en la biodiversidad y el cambio climático (R. Luque et al., 2010).

Por todos estos motivos, los esfuerzos se están centrando en desviar el interés hacia el uso de otras materias primas de menor coste, como aceites y grasas residuales, y que no compitan con el mercado alimentario, a partir de vegetales no comestibles como la *Jatropha*.

3. Materias primas alternativas para la producción de biodiésel

3.1 Tipos de materias primas alternativas

a) Aceites vegetales no comestibles

Existen cultivos que no son aptos para el consumo humano o la alimentación de animales y que presentan un contenido de aceite del 27-40 % en peso, superior al de los cultivos alimenticios tradicionales. Además, su cultivo requiere un menor consumo de recursos. Pueden crecer por sí mismos en zonas áridas donde no son posibles los cultivos para alimentación sin necesidad de fertilizantes. Esto hace que este tipo de cultivos sean más apropiados para la producción de biodiésel en términos de eficiencia de uso de recursos, reduciendo la interferencia con los cultivos para alimentación y minimizando el impacto ambiental.

Algunos cultivos de este tipo que han sido probados como materia prima para la generación de biodiesel son: *Brassica carinata*, *Ricinus communis*, *Jatropha curcas*, *Camelia Sativa*, *Madhuva indica*, *Moringa oleifera*, *Aleurites molucana*, etc.

Estos cultivos supondrían una nueva fuente de ingresos y la reducción de la dependencia del petróleo en zonas degradadas de países en vías de desarrollo. Por ejemplo, la *Jatropha*, una planta tropical, o la *Brassica*, que crece en regiones áridas. Las semillas de estas dos especies son tóxicas y su aceite no es comestible, por lo que no compite con la producción alimentaria. Además estas plantas pueden contribuir a la biorremediación, puesto que crecen en tierras abandonadas, improductivas e incluso contaminadas con metales pesados.

Actualmente estas materias primas se están empleando para la producción de biodiesel en países como Brasil o India. En la India se produce una mezcla de biodiesel obtenido a partir de *Jatropha* y palma que cumple con las especificaciones normalizadas en América y Europa. (R. Luque et al., 2008).

b) Microalgas, Hongos y Bacterias.

Los microorganismos que acumulan más de 20-25 % de lípidos se denominan microorganismos oleaginosos. En la mayor parte de los casos, el aceite extraído de los microorganismos está en forma de triglicéridos por lo que estos microorganismos podrían utilizarse en el proceso convencional de producción de biodiesel en la industria.

Los principales microorganismos oleaginosos son las microalgas, las bacterias, los hongos y las levaduras. Algunos contienen hasta aproximadamente el 50% de su peso en aceite. Sin

embargo, los microorganismos fotosintéticos presentan como desventaja que su crecimiento en biorreactores está limitado por las necesidades de luz y terreno. En cambio, el crecimiento de hongos sí puede llevarse a cabo en biorreactores convencionales, lo que mejora el rendimiento en biomasa y reduce los costes de producción de los microorganismos y de sus lípidos.

Además, los aceites obtenidos de los microorganismos oleaginosos tienen perfiles de lípidos “ideales” para la producción de biodiesel, y son más susceptibles de manipulación genética para un mejoramiento adicional de dicho perfil lipídico (G. Vicente Crespo et al., 2010).

c) Aceites usados y grasas animales de baja calidad

Otra posibilidad es el empleo de aceites usados y grasas animales de baja calidad como materias primas de bajo coste. Además, estos productos también se pueden utilizar para mejorar las propiedades reológicas de los combustibles. Sin embargo, estas materias primas se caracterizan por poseer un alto contenido en ácidos grasos libres, que puede llegar hasta el 15%, por lo que en estos casos es imprescindible la etapa de pre-esterificación, como se ha explicado en la descripción del proceso industrial, o la utilización de catalizadores ácidos heterogéneos, como se detalla más adelante.

d) Lodos de depuradoras

Los lodos de aguas residuales están tomando importancia en EE.UU. y en todo el mundo como materia prima para la producción de biodiesel. Estos contienen cantidades significativas de lípidos, de manera que la producción de biodiesel a partir de ellos puede ser rentable. Sin embargo, la principal limitación que se debe tener en cuenta es el proceso de extracción del contenido lipídico de los mismos (Davis M. Kargbo, 2010).

3.2 Propiedades comunes

Estas materias primas tienen en común una serie de características que dificultan el uso del proceso convencional para la producción de biodiesel con catalizadores básicos homogéneos, principalmente el alto contenido en impurezas no deseables en el proceso de producción de biodiesel:

- 1- Todas ellas poseen un alto contenido en ácidos grasos libres y agua. La elevada acidez de estas materias primas es el resultado de la hidrólisis por la presencia de agua y procesos de degradación.
- 2- Adicionalmente, la elevada presencia de metales es otro factor común que afecta a la actividad del catalizador (Dias et al., 2009) (David M. Kargbo, 2010).

3- También suelen presentar un alto contenido en materia insaponificable, que da lugar a contaminación por ésteres insaturados y procesos de polimerización que pueden provocar *a posteriori* depósitos en los pistones e inyectores del motor diesel.

Además, en comparación con el biodiesel obtenido a partir de aceites refinados de origen vegetal, el biodiesel producido con grasas animales es menos estable a la oxidación y presenta un mayor contenido en ácidos grasos libres. Sin embargo, tiene un poder calorífico y un índice de cetano superior (Lebedevas et al., 2006).

4. Proceso de producción de biodiésel con materia primas alternativas

Como ya se ha explicado, actualmente a escala industrial se emplean catalizadores básicos homogéneos para la obtención de biodiesel, algunos de ellos son NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃. Cuando la materia de partida son aceites refinados de origen vegetal ésta catálisis resulta muy eficiente. Sin embargo resulta de mayor interés el uso de materias de baja calidad, ya que el menor coste de éstas permite una reducción importante del coste de producción. Como se ha indicado, el alto contenido en agua y ácidos grasos libres de estas materias primas afectan al comportamiento de los catalizadores básicos homogéneos, y para reducir el contenido de FFAs, ha de realizarse una pre-esterificación con catalizadores ácidos homogéneos.

Con el objetivo de conseguir un proceso más sencillo en una sola etapa se han propuestos algunos catalizadores ácidos homogéneos como H₂SO₄, HCl, BF₃, H₃PO₄, para llevar a cabo de forma simultánea la esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos. Sin embargo, estos catalizadores son menos activos que los alcalinos, por lo que se requieren mayores presiones, temperaturas, relación molar metanol/aceite y concentración de catalizador.

Otra posibilidad es la utilización de un proceso no catalítico con metanol supercrítico, que permite una elevada conversión en ésteres metílicos y su purificación es sencilla. El inconveniente que presenta este procedimiento es la necesidad de condiciones de operación muy severas (350-400°C y 200-400 bar), lo que encarece sensiblemente el proceso (Melero et al., 2009).

El reto que se plantea, por tanto, es el diseño de un catalizador ácido heterogéneo que pueda emplearse en un reactor de lecho fijo. Este tipo de catalizadores permitiría la producción de biodiesel a partir de aceites de baja calidad en una sola etapa, evitando además la etapa de

neutralización y obteniéndose una glicerina de mayor calidad. Además, el hecho de utilizar un catalizador sólido también entraña importantes ventajas, siendo más sencilla su separación y su reutilización.

Anteriormente se ha presentado el esquema de producción de biodiesel con catalizadores básicos homogéneos con una etapa de pretratamiento para la esterificación de FFA. Este esquema se ve notablemente simplificado con el uso de catalizadores ácidos heterogéneos. A continuación se muestra el posible esquema de producción.

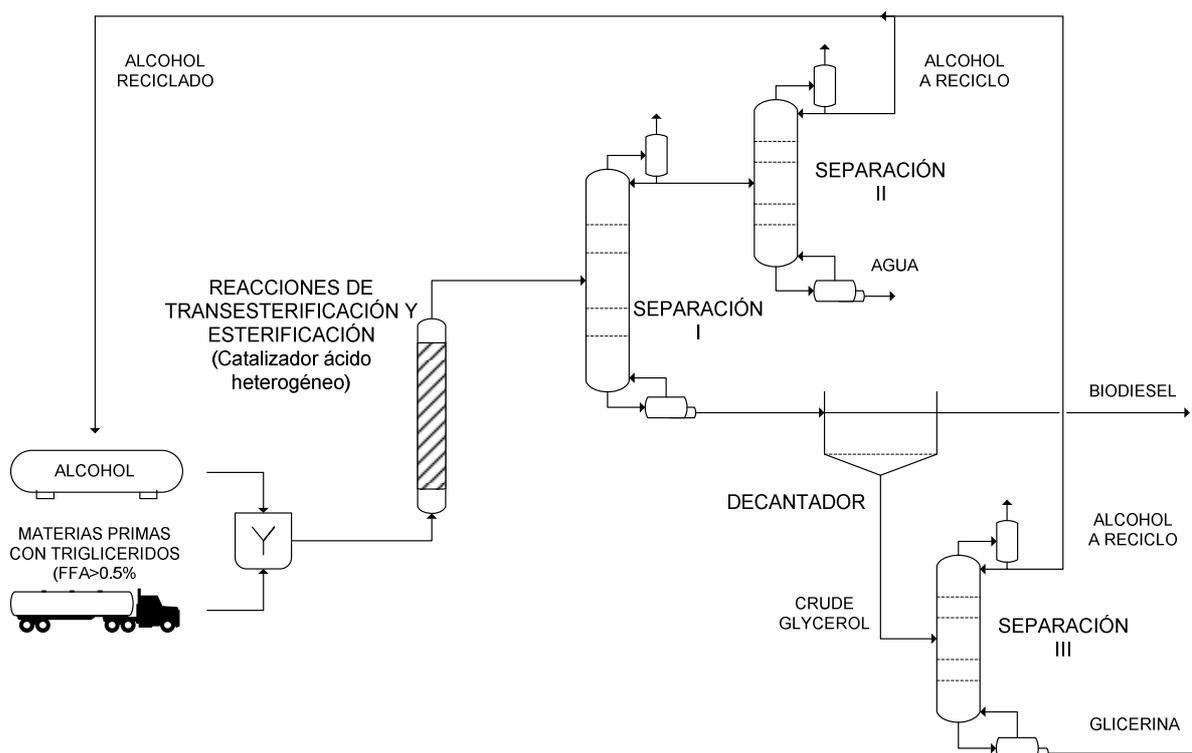


Ilustración 4. Esquema general de una planta de producción de biodiesel cuando la materia prima es de baja calidad, tiene un alto contenido en ácidos grasos libres, y ha de ser sometida a una esterificación simultáneamente a la transesterificación.

Como se puede observar, las reacciones de esterificación y transesterificación se llevan a cabo en un solo reactor, y de la misma forma que en el esquema original se realiza la separación de la glicerina, pero sin necesidad de tratamientos del agua y del metanol no reaccionado para su recirculación.

Los catalizadores ácidos heterogéneos necesarios para este proceso deben presentar una serie de cualidades, como por ejemplo, tener elevado tamaño de poro para facilitar la difusión de moléculas voluminosas, tener una alta concentración de centros ácidos activos, presentar una adecuada estabilidad catalítica y, preferiblemente, tener la posibilidad de hidrofobizar su

superficie para adecuar las propiedades superficiales a las necesidades de la reacción para limitar los procesos de desactivación (J. A. Melero et al., 2010).

En el contexto que se ha presentado, que señala la necesidad de nuevas materias primas de bajo coste y la incompatibilidad del uso de éstas con el procedimiento habitual, por su escaso interés económico y complejidad, el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos ha llevado a cabo un proceso de investigación para el desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos con alta actividad en reacciones de transesterificación con aceite no refinado. Los resultados del mismo demostraron que un material mesoestructurado, SBA-15, funcionalizado con grupos arilsulfónicos presentaba un buen comportamiento para este tipo de reacciones de transesterificación con materias primas de baja calidad. Éste es el catalizador empleado en los experimentos realizados, descritos en el procedimiento experimental.

5. Catalizadores ácidos heterogéneos

5.1 Zeolitas y materiales mesoestructurados

Los materiales porosos son de gran interés en el ámbito tecnológico por sus múltiples aplicaciones, para operaciones de adsorción, intercambio iónico, catálisis, etc, ya que tienen la capacidad de retener en sus poros moléculas de diferente tamaño y naturaleza.

Uno de los materiales porosos más utilizados a nivel industrial son las zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, con elementos de los grupos I y II como cationes. Consisten en una estructura tetraédrica constituida por grupos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno. Esta estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares interconectadas entre sí y con el exterior. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g , con relación a su superficie externa. Sin embargo esta superficie es poco accesible para moléculas con un diámetro superior al tamaño de poro.

Por este motivo existe un gran interés en los materiales mesoestructurados, ya que presentan mayor tamaño de poro al mismo tiempo que mantienen la estructura ordenada de las zeolitas. Estos materiales fueron sintetizados y caracterizados por primera vez en 1992 por la compañía Mobil Oil. Presentan un tamaño de poro uniforme en el intervalo de los mesoporos, con posibilidad de variar el tamaño de los poros de 2 a 10 nm actuando sobre las diferentes variables de síntesis. Su elevada superficie específica y volumen de poro confieren a estos materiales las características idóneas para la actividad catalítica (G. Calleja et al, 2008).

Desde su descubrimiento, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que han originado una amplia variedad de estructuras. Esta familia de materiales, sintetizados con surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio, se denomina genéricamente M42S. Los principales grupos de esta familia son el MCM-48, con estructura porosa cúbica tridimensional, el MCM-50, con estructura laminar, y el MCM-41, con estructura hexagonal. Estos materiales se caracterizan por sus tamaños de poro definidos en el intervalo mesoporoso y elevadas superficies específicas. Se diferencian de las zeolitas en que las paredes de los poros están constituidas por sílice amorfa, encontrándose el orden en la distribución de los mismos. La síntesis, en 1998, del material SBA-15 permitió no solo incrementar la estabilidad hidrotérmica de este tipo de materiales, sino también expandir el tamaño del poro hasta 300 Å. Esta síntesis fue llevada a cabo utilizando un copolímero tribloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno como agente director de la estructura, dando como resultado estructuras de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal y con tamaños de poro uniformes (Dongyuan Zhao et al., 1998).

5.2 Funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados

Los materiales mesoestructurados permiten la incorporación de heteroátomos y estructuras funcionales orgánicas. Esto incrementa la variedad de aplicaciones de estos materiales. Por un lado la matriz silícea proporciona estabilidad estructural, mecánica y térmica, y por otro las funcionalidades orgánicas forman parte o son precursores de especies catalíticamente activas. (G. Calleja et al, 2008).

De este modo, introduciendo grupos orgánicos se pueden modificar las propiedades físico-químicas, controlar las propiedades superficiales, incorporar centros activos de diferente naturaleza y crear materiales con las propiedades deseables. Algunos procedimientos que se pueden emplear para llevar a cabo la funcionalización de materiales mesoestructurados son; el anclaje o “grafting”, intercambio iónico, sol-gel, co-condensación, etc.

5.3 Funcionalización ácida de materiales mesoestructurados con grupos sulfónicos.

La actividad y la selectividad de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos ácidos depende del número de centros activos y de la fortaleza ácida de los mismos. A finales de los 90 se desarrolló un método alternativo para la funcionalización de materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con grupos sulfónicos. El empleo de especies sulfónicas como catalizadores heterogéneos ya se había llevado a cabo con resinas comerciales como Amberlyst-15 o Nafion. Sin embargo, la incorporación de dichos grupos sulfónicos a un material silíceo mesoestructurado permite obtener estructuras con mayor superficie específica (400-900 m²/g

frente a 1-10 m²/g), y elevada estabilidad térmica (300°C frente a 100°C) (J. A. Melero et al., 2010).

En el GIQA se ha desarrollado, en los últimos años, una línea de investigación para determinar el comportamiento catalítico de este tipo de materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos en las reacciones de transesterificación de triglicéridos para la producción de FAME. El uso de grupos arilsulfónicos ha demostrado ser el más adecuado para este tipo de reacciones, por presentar este tipo de catalizador ácido heterogéneo una elevada actividad tanto en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres como en la transesterificación de triglicéridos, permitiendo obtener altos rendimientos a FAME (J.A. Melero et al., 2010). Durante el proceso de investigación llevado a cabo se realizó un estudio comparativo entre diferentes materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos y resinas comerciales. Como resultado se obtuvo que los materiales mesoestructurados con grupos sulfónicos presentan una elevada actividad, superior a las resinas comerciales.

También se evaluó la estabilidad de estos materiales en reacción, estudiando un segundo uso de los mismos tras un proceso de lavado, y los resultados mostraron que los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos propil y arilsulfónicos no tienen pérdida de actividad en su reutilización. En conclusión, se determinó que el material SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos fue el catalizador óptimo, y por tanto ha sido el catalizador seleccionado para el estudio del resto de materias primas de las que se ocupa el presente proyecto.

Objetivos

3. OBJETIVOS

El objetivo del presente proyecto es evaluar la posibilidad de utilización de materias primas oleaginosas de baja coste, aceite de fritura y grasas animales de baja calidad, en la producción de biodiesel. El interés del proyecto se enmarca en la necesidad de encontrar alternativas más sostenibles y económicas al proceso convencional de producción de biodiesel. Para ello, se va a estudiar el proceso de transesterificación de dichas materias primas empleando un catalizador ácido heterogéneo, en concreto un material mesoestructurado tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos.

A continuación se detallan las actividades que se desarrollarán para alcanzar el objetivo principal:

- *Caracterización de las materias primas*

En este proyecto se pretende estudiar el comportamiento de diferentes materias primas en reacción para la producción de biodiesel. Las materias primas de bajo coste consideradas se caracterizan por contener niveles relevantes de impurezas (agua, ácidos grasos libres, metales, materia insaponificable, etc.). Por este motivo, antes proceder a su prueba en reacción se llevará a cabo una caracterización completa de dichas materias primas para conocer previamente su composición. Los parámetros analíticos empleados serán los siguientes: índice de acidez, perfil de ácidos grasos, curva de destilación, contenido en agua, contenido en metales, densidad, viscosidad y contenido en materia insaponificable.

- *Evaluación de la catálisis del proceso*

Se evaluará la actividad del catalizador mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos en la reacción de transesterificación de las materias primas caracterizadas con metanol. Asimismo, se determinará la estabilidad de este catalizador a partir de su recuperación en un segundo uso.

- *Relación entre los resultados catalíticos y la necesidad de un pretratamiento de la materia prima*

A partir de los resultados obtenidos en el estudio anterior, se considerará la posibilidad de realizar un tratamiento previo a algunas materias primas para minimizar problemas de desactivación en el catalizador. La reusabilidad del catalizador es un factor clave en la economía del proceso, puesto que el consumo del mismo se reduciría notablemente.

Procedimiento

Experimental

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Previamente a la descripción de la instalación y las actividades desarrolladas se procede a presentar en la siguiente tabla los reactivos que se han empleado en la etapa experimental.

1. Reactivos utilizados

Los reactivos empleados durante el desarrollo experimental del presente proyecto de investigación son los siguientes:

Tabla 2. Reactivos utilizados en el procedimiento experimental

Proceso	Nombre	Fórmula	Riqueza/Concentración	Suministrador
Reacción	Metanol	CH ₃ OH	Grado síntesis	Scharlab
Limpieza del reactor	Acetona	CH ₃ COCH ₃	Grado síntesis	Scharlab
Preparación de muestras para RMN	Cloroformo deuterado	CDCl ₃	≥99,8%	Eurisotop
Limpieza del catalizador	Hexano	C ₆ H ₁₀	Grado síntesis	Scharlab
	Metanol	CH ₃ OH	Grado síntesis	Aldrich
Lavado de materia primas	Amberlyst-15	-	-	Rohm & Haas

2. Materias primas y caracterización

Las materias primas de bajo coste que son objeto de estudio, y por lo tanto han sido utilizadas como sustrato en la reacción de transesterificación son las siguientes.

Tabla 3. Materias primas utilizadas y suministradores de las mismas.

Nombre	Suministrador	Observaciones
<i>Grasa de categoría 1</i>	Ibergrasa	Grasas no aptas para el consumo humano o animal por proceder de animales con posibilidad de contaminación.
<i>Mezcla de grasas</i>	Ibergrasa	Mezcla de grasa de baja calidad de pollo, cerdo y ternera preparada para alimentación de animales.
<i>Sebo</i>	Ibergrasa	Sebo de cerdo de baja calidad
<i>Aceite Soja Crudo</i>	Gustav-Hess	Aceite sin refinar
<i>Aceite Palma Crudo</i>	Gran Velada	Aceite sin refinar
<i>Aceite Fritura Usado</i>	Cafetería URJC	Recogido de las cafeterías de la URJC. Sometido a una filtración para la eliminación de sólidos en suspensión.
<i>Aceite Soja Refinado</i>	Gustav-Hess	Aceite refinado

Se ha considerado de interés el estudio de algunos aceites vegetales crudos convencionales como el de soja y palma como valores de referencia. Asimismo, para poder comparar con el proceso actual de catálisis básica homogénea se ha incluido en el estudio un aceite de soja refinado.

Antes de probar en reacción estas materias primas se procedió a su caracterización, en la que se han medido los parámetros más relevantes desde el punto de vista de la reactividad y del catalizador. La siguiente tabla presenta los análisis realizados, el equipo utilizado, la norma bajo la que se ha guiado el procedimiento y la finalidad para la que se ha realizado el mismo.

Tabla 4. Análisis, equipos, procedimientos para la caracterización de las materias primas.

Análisis	Equipo	Norma		Objetivo
<i>Índice de acidez</i>	Valorador automático	UNE-EN ISO 660:2000	Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del índice de acidez y de la acidez.	mg de KOH necesarios para neutralizar un gramo de muestra. La acidez vendrá dada por la presencia de ácidos grasos y ácidos inorgánicos
<i>Materia insaponificable</i>	Embudo de decantación.	C. Plank et al., 1994 Minor Components in Vegetable Oil Methyl Esters I: Sterol in Rape Seed Oil Methyl Ester		Porcentaje de materia insaponificable en la muestra, que no es susceptible de convertirse en metilésteres.
<i>Contenido en agua</i>	Karl Fisher	UNE-EN ISO 12937:2001	Productos petrolíferos. Determinación de agua. Método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica.	Establece la humedad de muestra en ppm. La presencia de agua disminuye el rendimiento de la reacción, puesto que reacciona con los catalizadores básicos formando jabones. En cuanto a la catálisis ácida, el agua puede dificultar al acceso de moléculas hidrófobas (glicéridos) a los centros catalíticos como consecuencia de la formación de una pantalla de agua alrededor de los grupos ácidos (hidrófilos).

	Equipo	Norma		Objetivo
	Espectrómetro ICP AES	ASTM D5185-05	Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).	Se mide en ppm. Los metales pueden afectar a la actividad del catalizador, especialmente los alcalinos y alcalino-térreos, ya que sustituyen a los protones por intercambio iónico.
<i>Densidad a 15°C</i>	Probeta y Areómetro	UNE-EN ISO 3675:1999	Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad en laboratorio. Método del aerómetro.	Conocer la densidad de la materia prima alimentada al reactor.
<i>Viscosidad a 40°C</i>	Viscosímetro capilar de vidrio	UNE-EN ISO 3104:1996	Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica. Viscosímetro n° 200. Constante (40°C): 0,1025 mm ² /s ² .	Conocer la viscosidad de la materia prima alimentada al reactor.
<i>Perfil de ácidos grasos</i>	Cromatógrafo de gases	UNE-EN ISO 5508 y UNE-EN ISO 5509	Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los ésteres metílicos de ácidos grasos y Preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos	Determinar el perfil de los ácidos grasos, incluidos los isómeros trans en grasas y aceites de origen vegetal y animal, que permitirá conocer el grado de insaturaciones, que afectará a las propiedades en frío y a la estabilidad frente a la oxidación.

	Equipo	Norma		Objetivo
<i>Curva de destilación simulada</i>	Cromatógrafo de gases	ASTM D2887-08	Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography	Determinación de la volatilidad de la materia prima para su manejo y conocer cuales son los posibles compuestos que se eliminan en un proceso térmico de secado.

3. Procedimiento experimental de reacción.

a. Reacción de transesterificación

El biodiesel se obtiene mediante reacción de transesterificación de triglicéridos en presencia de un alcohol. En este caso los triglicéridos procederán de las materias primas citadas y el alcohol empleado es metanol. Como ya se ha explicado, en la reacción de transesterificación los triglicéridos intercambian grupos acilo con el alcohol para obtener finalmente ésteres metílicos (cuando se utiliza metanol), FAME, y glicerina.

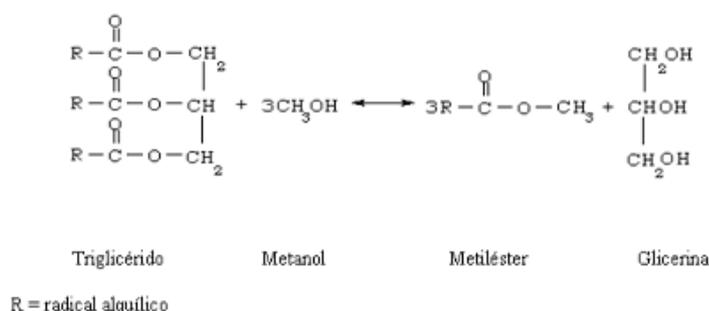


Ilustración 5. Reacción de transesterificación de triglicéridos para dar ésteres metílicos y glicerina.

b. Catalizador.

Durante los últimos años el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos ha llevado a cabo un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, cuyo objetivo ha sido el estudio del comportamiento catalítico, tanto en actividad como en estabilidad, de materiales mesoestructurados funcionalizados con distintos tipos de grupos sulfónicos. Además se ha aplicado una metodología de diseño factorial de experimentos para el estudio de las variables de operación en la producción de FAME.

Los resultados de este estudio fueron determinantes para el desarrollo experimental llevado a cabo en el presente proyecto, puesto que en él se realizó la selección del catalizador óptimo para la transesterificación. Por su demostrada actividad y estabilidad, el catalizador seleccionado fue un material silíceo tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos (J.A. Melero, et al., 2010).

Síntesis del catalizador

El catalizador basado en un material mesoestructurado, SBA-15, funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15) se sintetizó por condensación conjunta de las especies de sílice, tetraetil ortosilicato (TEOS) y el precursor del grupo sulfónico, [2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxi silano] (CSPTMS), en presencia del agente promotor de la estructura, el surfactante Pluronic 123.

El grado de funcionalización se fijó al 10% molar (referido a átomos de silicio unidos mediante enlace Si-C a grupos arilsulfónicos respecto al total de átomos de Si presentes en el medio). Para la síntesis se pesaron 4g de Pluronic-123 y se disolvieron en 125 ml de ácido clorhídrico al 1,9 M a temperatura ambiente. Una vez disuelto, se introdujo en un baño a 40°C. Cuando se alcanzó la temperatura se añadieron 7,67g de TEOS, que comienza a hidrolizarse rápidamente generando especies de sílice despolimerizada en disolución. Mediante un mecanismo de interacción regido por el balance hidrofílico-hidrofóbico, dichas especies rodean las micelas de surfactante produciendo la polimerización de la sílice alrededor de la estructura micelar. Después de 45 minutos se adicionaron 2,67 g de CSPTMS dejándose agitar a 40°C durante 20h para que los grupos silanoles reaccionen entre sí formando enlaces Si-O-Si y dando lugar a la estructura final. Finalizado este tiempo se dejó envejecer en una estufa a 110°C durante 24h, se filtró a vacío y se dejó secar al aire durante 12h. (Melero et al., 2002).

El agente surfactante sirve como agente director de la estructura, por lo que los sólidos mesoporosos se obtienen con éste en el interior de los canales. Para la aplicación posterior del material poroso es necesario, por tanto, eliminar dicho surfactante utilizando alguno de los siguientes métodos: calcinación a elevada temperatura, extracción con disolventes orgánicos o extracción con CO₂ en condiciones supercríticas. En el caso de los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos, al tener un componente orgánico, no pueden ser tratados por calcinación. Además, debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímero de bloque y la estructura silícea formada, interacciones que con surfactantes iónicos sí se forman, es sencillo extraer el surfactante con un proceso de lavado con etanol a reflujo. (J.A. Melero et al., 2010).

Caracterización del catalizador

Una vez sintetizado el catalizador se procedió a su caracterización. Las propiedades superficiales se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K utilizando sistema TRISTAR 3000 Micromeritics. Para el análisis de datos se utilizó el modelo

BJK, con la corrección K.J.S. Se tomó el volumen total de poros para una presión parcial $P/P_0=0,985$ en un solo punto. Se empleó la técnica de difracción de rayos X con un equipo PHILIPS X PERT, con radiación $\text{Cu K}\alpha$, a bajo ángulo para determinar el orden estructural del material. La capacidad de intercambio catiónico (acidez) se obtuvo por valoración potenciométrica del catalizador en una disolución 2M de NaCl (ac.) con NaOH (ac.) 0,01M. El contenido en azufre se determinó por análisis elemental en un equipo Vario EL III.

c. Instalación de reacción

Para las reacciones de transesterificación de aceites y grasas se ha empleado un reactor autoclave de acero inoxidable, con capacidad para 25 ml (Autoclave Engineers). Para alcanzar la temperatura deseada este reactor dispone de un horno eléctrico compuesto por una resistencia eléctrica. El control de esta variable se realiza mediante un medidor de temperatura, en contacto con la superficie de la vasija del reactor, consistente en un termopar de tipo K, y un controlador automático, modelo EUROTHERM 2408, de acción PID y una desviación del punto de consigna de $\pm 1^\circ\text{C}$.

El reactor autoclave también dispone de un sistema de agitación mediante una hélice conectada a un motor electromagnético capaz de alcanzar 3000 r.p.m. La velocidad de agitación también es una variable de control.

La presión en el interior de la vasija es medida mediante un transductor de presión introducido por la parte superior.



Ilustración 6. Reactor autoclave.

d. Condiciones de reacción

Por otra parte, como resultado de las investigaciones realizadas en el GIQA, también se determinaron las condiciones óptimas de reacción con el catalizador seleccionado como más apropiado (J.A. Melero, et al., 2010). El resultado de esta optimización determinó las siguientes condiciones de reacción:

- Temperatura: 162,3°C.
- Catalizador: material SBA-15 arilsulfónico (Ar-SBA-15)
- Carga de catalizador: 8,34 % en peso, referido al aceite o grasa.
- Relación molar metanol/aceite o grasa: 28,4.
- Velocidad de agitación: 2000 rpm.
- Tiempo de reacción: 2 h.

Las conclusiones obtenidas en dicho estudio determinan las condiciones de operación utilizadas para las reacciones que se han realizado en el presente proyecto.

e. Procedimiento experimental de reacción.

- En primer lugar se carga la vasija con los reactivos. Se ha fijado que para todas las reacciones con el primer uso de catalizador se introducen 5 gramos de aceite o grasa. Respetando la relación metanol/aceite óptima (calculada para un aceite refinado) son necesarios 5,36 gramos de metanol que en este caso se pesan en una balanza analítica. Finalmente, teniendo en cuenta que la concentración óptima de catalizador es 8,34 % en peso, se pesan, también en la balanza analítica, 0,42g de catalizador Ar-SBA-15 en polvo.
- A continuación se cierra el reactor enroscando manualmente la vasija, se coloca la camisa para el aporte de calor y se conecta el termopar.
- Finalmente en el panel de control digital se fija la temperatura (163°C) y la agitación (2000 r.p.m) y se deja que la reacción se desarrolle durante 2 horas. Es necesario

emplear una velocidad de agitación muy elevada dada la inmiscibilidad de las fases reaccionantes (metanol y aceite) para favorecer el contacto con el catalizador.

- Cuando el tiempo de reacción ha finalizado se extrae el contenido de la vasija introduciéndolo en un tubo Falcon, y para arrastrar la mayor cantidad posible de producto se emplea acetona.
- El contenido del tubo Falcon se filtra a vacío con una membrana de Nylon para separar el catalizador.
- El líquido filtrado contiene el producto de reacción (mayoritariamente FAME), acetona de lavado y el exceso de metanol no reaccionado. El metanol y la acetona se eliminan por evaporación a vacío en un rotavapor a 70°C. El tiempo aproximado que tardan en separarse los disolventes es de 30 minutos. El residuo que queda en el matraz constituye el producto de reacción, que se debe analizar por RMN de ^1H para la determinación del rendimiento a FAME de la reacción.
- Para la limpieza del reactor se carga acetona, se coloca de nuevo la manta calefactora y se conecta el termopar. La temperatura se fija en 100°C, la agitación en 2000 r.p.m. y se mantiene así durante unos 20 minutos.

4. Determinación del rendimiento a FAME: análisis de RMN de ^1H .

Preparación de la muestra

Con una pipeta Pasteur se toma una muestra del producto de reacción aislado como se ha indicado en el punto anterior, se introduce en un tubo de RMN de líquidos y se disuelve con cloroformo deuterado hasta un volumen un poco inferior al de la mitad del tubo. Así se tiene la muestra lista para su análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de ^1H , CDCl_3 , 400 MHz).

Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se emplea para la determinación cuantitativa y cualitativa de las estructuras moleculares presentes en una muestra.

Se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos, y en su aplicación más común, en las del átomo de hidrógeno. Un espectrómetro de RMN consiste esencialmente en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia. Algunos núcleos contenidos en la muestra, como por ejemplo los protones, en presencia de un campo magnético generado por los polos de un imán, son capaces de absorber radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias, entrando en lo que se denomina resonancia. La absorción de energía produce el desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin, produciendo transiciones entre núcleos atómicos.

La frecuencia exacta de la absorción depende del entorno electrónico de los núcleos y de las interacciones entre ellos, por lo tanto la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo se relacionan con su estructura molecular siendo posible la determinación exacta de su estructura molecular.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición la cumplen los núcleos con número másico y número atómico impar, como por ejemplo son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N .

En el presente proyecto, se empleó la Resonancia Magnética Nuclear en estado líquido con el núcleo de ^1H para determinar el rendimiento a FAME. El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de alta resolución VARIAN Mercury Plus 400, que opera a 9,4 Teslas a una frecuencia de 400 MHz, equipo específico para muestras líquidas.

Cálculo del rendimiento a FAME

A continuación, como ejemplo, se presenta un espectro obtenido con el equipo indicado tras analizar una muestra obtenida en reacción.

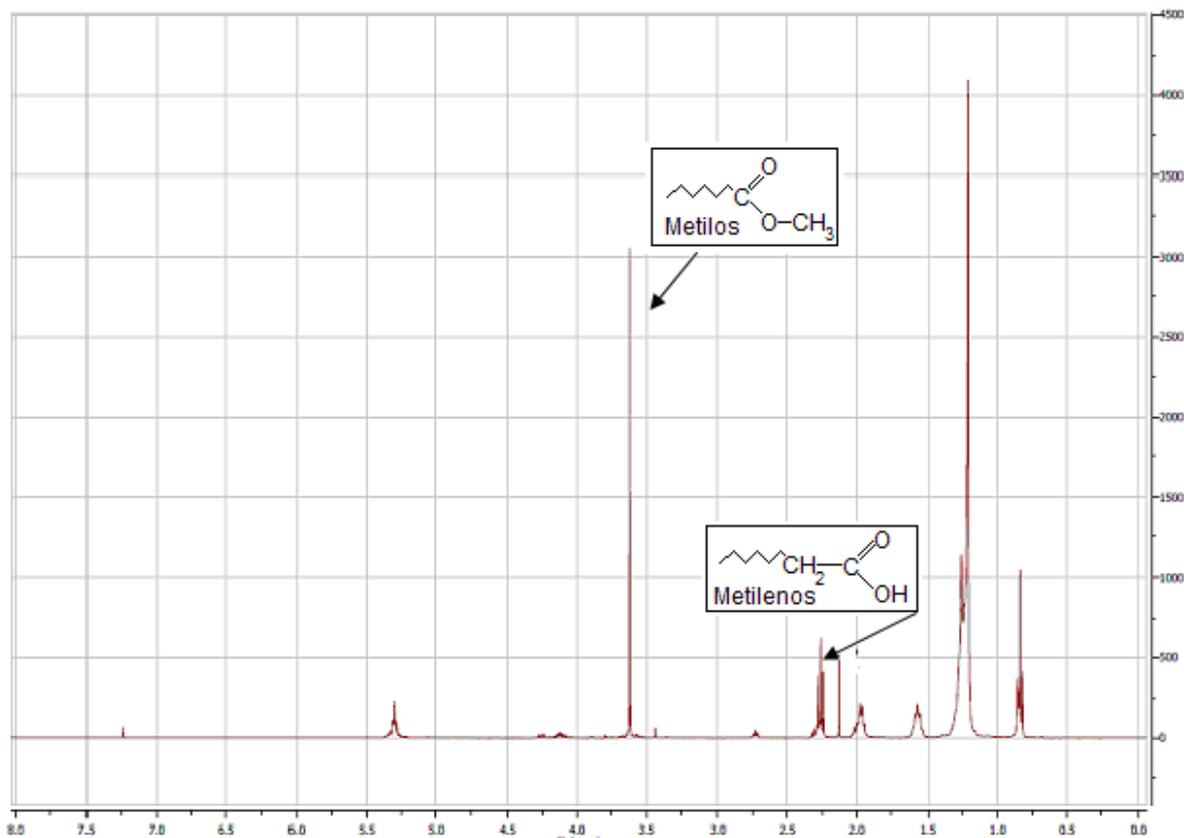


Ilustración 7. Espectro de RMN de ^1H correspondiente a una muestra de reacción.

La señal que se observa a 3,6 ppm corresponde a los metilos terminales de los ésteres metílicos (FAME), mientras que la de 2,2 ppm es atribuida a los grupos metilenos adyacente a una función COO, presente tanto en glicéridos, como en ácidos grasos libres como en el FAME. Puesto que los metilos tienen tres protones es necesario dividir la señal entre cada uno de ellos, y del mismo modo la señal de los metilenos entre dos.

Para determinar el rendimiento a FAME se calcula el cociente entre la señal de los metilos procedentes de los ésteres metílicos y los metilenos derivados de todos los productos grasos.

$$R_{\text{toFAME}} = \frac{\text{Metilos} / 3}{\text{Metilenos} / 2} \cdot 100$$

Ilustración 8. Fórmula para el cálculo del rendimiento a FAME.

5. Ensayos de reutilización del catalizador

Para determinar la estabilidad y la posibilidad de reutilización del catalizador se analiza su actividad mediante el rendimiento que proporciona a la reacción en un segundo uso.

Después de ser separado del producto de la primera reacción mediante filtración con membrana de Nylon, es necesario tratar el catalizador para su reutilización. Para ello se lleva a cabo un lavado con una mezcla al 50% en volumen de hexano y etanol. En un tubo Falcon se introduce el catalizador recuperado y se miden aproximadamente 20 ml de hexano y 20 ml de etanol. El catalizador con los disolventes se introduce y se deja en un baño de ultrasonidos durante una hora. De esta manera se consigue eliminar prácticamente todos los compuestos polares (metanol y glicerina) y apolares (FAME y glicéridos) que hubieran quedado adsorbidos en la superficie del catalizador tras la reacción.

Tras permanecer el tiempo necesario en el baño de ultrasonidos, el catalizador y los disolventes se vuelven a filtrar. El sólido se recoge en un plato de porcelana y se deja secar en la estufa durante un día a 110°C. Es muy importante para la actividad del catalizador que éste se encuentre totalmente seco, ya que la presencia de humedad es un factor limitante en la reacción de transesterificación de aceites o grasas.

6. Pretratamiento de las materias primas

En el apartado de discusión de resultados se verán los resultados de rendimiento a FAME de todas las materias primas, en el mismo se explicará la razón de la necesidad de un tratamiento previo de algunas materias primas. Éste pretratamiento consiste en un lavado con intercambio iónico y un secado de las mismas.

Lavado de las materias primas

Se pesaron 40 gramos de la materia prima oleaginosa correspondiente y se lavaron con 10 ml de agua desionizada, para extraer los compuestos polares indeseables de estas materias primas. Este proceso es similar al desgomado empleado para eliminar fosfolípidos de aceites y grasas. Para la retención de los mismos se utilizó una resina de intercambio catiónico, Amberlyst-15, basada en un polímero de estireno y divinil benceno funcionalizado con grupos sulfónicos, de la cual se pesó un gramo para añadirlo a la mezcla de grasa y agua. La función de dicha resina es la de intercambiador catiónico, permitiendo la retención de los cationes metálicos (Na^+ , K^+ , etc) en el medio acuoso.

El lavado-intercambio se llevó a cabo durante una hora, en un baño a 40 °C y bajo agitación para mejorar la transferencia de materia entre las fases inmiscibles.

Para la separación de fases se dejó decantar la mezcla durante un día en un embudo de decantación. La fase más densa, la acuosa, se retiró transcurrido este tiempo por la parte inferior aislando de esta manera la materia prima lavada.

Secado de las materias primas

Para reducir el contenido de agua en la materia prima tratada, tras el lavado-intercambio se llevó a cabo un proceso de secado. La materia prima se extendió sobre un plato de porcelana, para obtener la mayor superficie de intercambio posible, y se introdujo durante un día en la estufa a 110°C, para evaporar el agua arrastrada en el lavado.

Resultados y Discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de materias primas

Como se ha explicado, el principal objetivo fue el estudio del comportamiento de ciertas materias primas de bajo coste (sebo, grasa de categoría 1, mezcla de grasas y aceite de fritura usado) en las reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel.

Con este objetivo, en primer lugar se realizó una caracterización de dichas materias primas para estudiar sus propiedades más relevantes desde el punto de vista de su uso como alimentación a procesos de producción de ésteres metílicos. De la misma forma y paralelamente se han realizados las mismas técnicas de caracterización para aceites convencionales (aceite de palma crudo y aceite de soja crudo y refinado), para disponer de unos valores de referencia y poder evaluar las diferentes propiedades de las materias primas que son objeto de estudio.

En la descripción del procedimiento experimental se presenta un resumen de las técnicas utilizadas y la información que pueden proporcionar. A continuación se presenta un resumen para recordar la importancia que tienen cada una de las propiedades analizadas en el proceso de producción de biodiesel.

Índice de acidez: Contenido en ácidos grasos libres y ácidos inorgánicos.

Materia Insaponificable: Porcentaje de materia insaponificable, que no es posible transformar en FAME.

Contenido en agua: Su presencia favorece las reacciones de saponificación y afecta negativamente, por lo tanto, al rendimiento de las reacciones.

Contenido en metales: El catalizador puede sufrir desactivación a consecuencia de éstos, por intercambio catiónico de los centros activos.

Perfil de ácidos grasos: El perfil de ácidos grasos que presenta la materia prima, condicionará la composición del producto resultante, y por tanto sus propiedades como combustible.

Curva de destilación: Es importante para determinar la volatilidad de la materia prima para su manejo y conocer cuáles son los posibles compuestos que se eliminan en el secado.

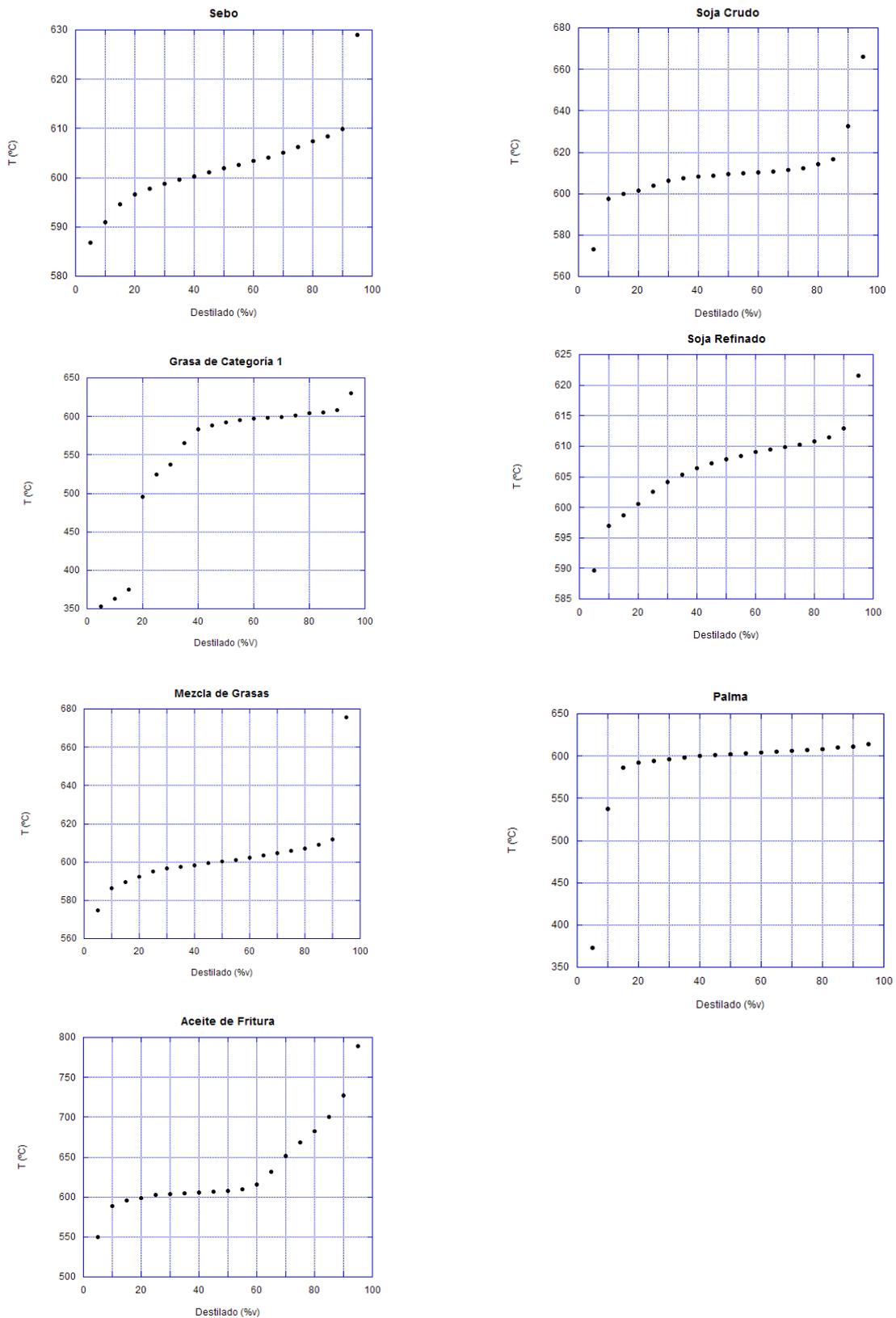
Los resultados obtenidos en cada uno de los análisis de caracterización para todas las materias primas estudiadas son los que se recogen a continuación:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5. Propiedades de los aceites y grasas de baja calidad evaluados desde el punto de vista de la producción de biodiésel.

Análisis	Norma	Unidades	Valores						
			Sebo	Grasa de Categoría 1	Mezcla de grasas	Aceite de fritura	Aceite de Palma Crudo	Aceite de Soja Crudo	Aceite de Soja Refinado
<i>Índice de acidez</i>	UNE-EN ISO 660:2000	mg _{KOH} /g	0,47	33,45	3,57	3,32	21,45	2,2	0,07
<i>Materia insaponificable</i>	C. Plank et al., 1994 Minor Components in Vegetable Oil Methyl Esters I: Sterol in Rape Seed Oil Methyl Ester	%peso	2,9	22,6	9,8	0,5	2,5	1,2	2,9
<i>Contenido en agua</i>	UNE-EN ISO 12937:2001	ppm	288	1170	956	616	687	407	166
<i>Contenido en metales</i>	ASTM D5185-05	ppm							
<i>P</i>			72,6	85,9	302,8	n.d.	13,1	138	n.d.
<i>Na</i>			n.d.	154,4	83,8	n.d.	15,7	n.d.	n.d.
<i>K</i>			0,4	144,2	10,8	n.d.	n.d.	23,4	n.d.
<i>Mg</i>			0,4	0,1	10,8	n.d.	4,9	23,5	n.d.
<i>Ca</i>			4,5	2,6	123,3	n.d.	5,3	39,5	n.d.
<i>Densidad a 15°C</i>	UNE-EN ISO 3675:1999	kg/m ³	894	829	920	905	908	910	905
<i>Viscosidad a 40°C</i>	UNE-EN ISO 3104:1996	mm ² /s	48,7	47,4	52	66,5	42,9	38,2	36,8
<i>Perfil de ácidos grasos</i>	UNE-EN ISO 5508 y UNE-EN ISO 5509	%peso							
Ácido Mirístico			1,4	3,1	2,1	0,2	0,8	0	0,1
Ácido Palmítico			26,6	28,1	26,6	10,7	43,3	10,7	11,6
Ácido Palmitoleico			3	0	3,4	0,6	0	0	0
Ácido Estearico			14,2	20	16,7	4,7	5,2	4	3,3
Ácido Oleico			47	41,6	42,1	31,8	39,7	28,2	25,7
Ácido Linoleico			6,2	6	7,6	48,6	10,5	48,7	53,9
Ácido Linolenico	0,4	0,5	0,57	1,6	0,4	7,4	4,6		

A continuación se presentan las curvas de destilación simulada obtenidas para cada una de las materias primas:



Gáfico 3. Curvas de destilación simulada de cada una de las materias primas.

A continuación se incluye la discusión de los resultados anteriores para cada análisis realizado:

Índice de acidez

Como se ha explicado, la acidez de estas materias primas señala el contenido de las mismas en ácidos grasos libres (FFA). A su vez, la presencia de éstos es el factor más limitante para la producción de biodiésel mediante catálisis básica homogénea convencional a causa de las reacciones de saponificación que se producen. De hecho se requiere que la alimentación al proceso presente un contenido en FFA inferior al 0,5 % en peso para que se lleve a cabo adecuadamente, evitando este tipo de reacciones indeseables a las que estos ácidos junto con el catalizador dan lugar. (Kee Lam et al., 2010).

La acidez ha sido medida (como se especifica en la tabla anterior) en $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$. Aplicando cálculos molares y estequiométricos (1 molécula de KOH por cada molécula de -COOH presente en el aceite o grasa) y suponiendo que la muestra se comporta como un material con un 100 de ácido oleico (C18) para tomar un peso molecular promedio, se puede determinar el % en peso aproximado de FFA simplemente dividiendo el resultado obtenido en $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ entre 2. Dado el perfil de ácidos grasos de las diferentes materias primas analizadas, el error que tiene este cálculo aproximado es relativamente pequeño.

Según esta regla, para una acidez superior a $1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ (0,5 % en peso de FFA) ya no sería adecuada una catálisis básica homogénea. Analizando los datos de la tabla, el aceite de fritura usado, la grasa de categoría 1, la mezcla de grasas, el aceite de palma crudo y el aceite de soja crudo, tienen una acidez superior a $1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, destacando sobretodo la grasa de categoría 1 y el aceite de palma crudo por su alto contenido en FFA. Por otra parte, destaca la baja acidez del sebo, próxima a la del aceite de soja refinado.

Contenido en metales

La presencia de ciertos elementos, como puede ser el fósforo o metales ligeros (alcalinos y alcalinotérreos) puede afectar a la conversión del aceite o grasa en biodiésel. El control del contenido en P es fundamental no sólo porque su presencia en el producto final puede dañar los motores diesel haciéndose necesario un proceso de desgomado, sino también porque produce la desactivación de los centros activos del catalizador ácido por la deposición de unidades oligoméricas de productos con fósforo. Por otra parte los metales ligeros como el sodio, potasio, magnesio o calcio pueden producir el intercambio catiónico de los protones en

los centros ácidos del catalizador, dando lugar también a la desactivación del catalizador. En la tabla 1 se incluye el contenido de todos estos metales, determinado mediante la técnica de ICP-AES.

Como puede observarse, las materias crudas presentan elevadas concentraciones de P y metales ligeros. El P está especialmente presente en la mezcla de grasas y el aceite de soja crudo, mientras que los metales ligeros se encuentran en grandes cantidades en la grasa de categoría 1 y en la mezcla de grasas. Es importante señalar que, al contrario de lo que se pensó inicialmente, el aceite de fritura tienen un bajo contenido en metales.

Contenido en agua

El contenido en agua tiene importantes efectos sobre la catálisis. Los procesos catalizados por ácidos se ven afectados por la presencia de agua en el medio de reacción, puesto que la naturaleza hidrofílica de los centros activos ácidos tiende a producir un entorno con abundante agua a su alrededor (Morales et al., 2008). El resultado de esta acumulación puntual de agua sería un desplazamiento del equilibrio de reacción de esterificación y/o transesterificación en las inmediaciones de los centros activos, limitando termodinámicamente la formación de FAME.

Como se muestra en la tabla, los aceites y grasas de bajo coste presentan en general alto contenido en agua, comparado con el aceite refinado. De hecho para la grasa de categoría 1 y la mezcla de grasas se midieron concentraciones de agua cercanas a las 1000 ppm.

Contenido en materia insaponificable

De la misma manera, la materia insaponificable (determinada como la cantidad de sustancias presentes en el aceite o grasa que después de sufrir una reacción de saponificación con hidróxido potásico y extraer con un disolvente específico, no es soluble en una disolución acuosa alcalina ni se evapora en las condiciones del análisis) representa la fracción que no puede ser convertida y, por tanto, afecta al rendimiento del catalizador. La cantidad de materia insaponificable es especialmente importante en la grasa de categoría 1 (22,6% en peso) y en la mezcla de grasas (9,8%). El sebo y el aceite de fritura presentan contenidos en materia insaponificable del mismo orden que el aceite de soja refinado.

Densidad, viscosidad y perfil de ácidos grasos

En la Tabla 1 también se han incorporado datos de densidad y viscosidad a 40°C, así como el perfil de ácidos grasos obtenido para cada una de las materias primas. Todos estos valores son consistentes con los que se tenían de este tipo de materiales. La evaluación de los perfiles de ácidos grasos revela la naturaleza saturada de las grasas animales, mostrando un alto contenido en mirístico, palmítico y esteárico: 42,2, 45,4, y 51,2 % para el sebo, la mezcla de grasas y la grasa de categoría 1. Además, la proporción de ácidos grasos poli-insaturados en estas materias primas es muy baja comparada con la de los aceites vegetales.

Curvas de destilación

Atendiendo a estas curvas de destilación se puede afirmar que la grasa de categoría 1 contiene compuestos de menor punto de ebullición que el sebo, su composición en cuanto a compuestos de alto peso molecular, y por lo tanto más pesados, es aproximadamente la misma.

Al comparar la mezcla de grasas con las materias anteriores, esta última presenta un contenido en compuestos ligeros intermedio, mayor que el sebo, pero menor que la grasa de categoría 1. Sin embargo el punto final de la destilación de ésta es superior, lo que significa que en ella se encuentran compuestos más pesados que en las otras.

En cuanto al aceite de fritura, el contenido en compuestos de bajo peso molecular (menor punto de ebullición) es similar al de la mezcla de grasas, pero al mismo tiempo ésta es la materia prima compuesta por moléculas de mayor peso molecular. Sin embargo la mayoría de los compuestos que forman parte del aceite de fritura tienen un punto de ebullición intermedio, alrededor de 610°C.

El aceite de soja crudo presenta mayor dispersión en la curva de destilación en comparación con el aceite de soja refinado. Esto indica que en el refinado se han eliminado los compuestos más ligeros y más pesados que componen este tipo de aceite. Al mismo tiempo el aceite de soja refinado, es el que menor contenido en compuestos pesados contiene, a excepción del aceite de palma.

La composición del aceite de palma es muy homogénea, teniendo los diferentes compuestos que se encuentran en este aceite un punto de ebullición de aproximadamente 600°C.

Caracterización del catalizador

Aunque la síntesis y caracterización del catalizador no es uno de los objetivos del proyecto, se ha considerado relevante realizar una caracterización completa para poder discutir con mayor facilidad los efectos catalíticos observados. Como se describió en el procedimiento experimental, el objetivo de los análisis realizados era determinar las características estructurales, mediante difracción de rayos X e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, y las propiedades ácidas del mismo mediante valoración ácido-base y a partir del contenido en azufre obtenido mediante análisis elemental. Los resultados de todas estas propiedades fisicoquímicas analizadas se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6. Propiedades físico-químicas de la sílice SBA-15 mesoestructurada modificada con grupos arilsulfónicos.

Muestra	Propiedades superficiales					Propiedades Ácidas		
	d_{100} ^a (Å)	Tamaño de poro ^b (Å)	Área BET (m ² /g)	Volumen de Poro ^c (cm ³ /g)	Espesor de pared ^d (Å)	Capacidad ácida ^e (meq/g)		Accesibilidad ^f (%)
						Azufre	H ⁺	
Ar-SBA-15	106	83	706	0.89	39	1.07	1.03	96

^a $d(100)$ espaciado interplanar medido con difracción de rayos X a bajo ángulo.

^b Tamaño de poro medio (D_p) obtenido a partir de la isoterma de adsorción aplicando el modelo BJH.

^c El volumen do poro (V_p) se tomó a $P/P_o = 0,975$.

^d Espesor medio de pared, calculado como a_o -tamaño de poro ($a_o = 2 d(100) / \sqrt{3}$).

^e Capacidad ácida, definida como meq de centros ácidos por g de catalizador (obtenidos mediante valoración o a partir del contenido en azufre por análisis elemental).

^f Relación entre los H⁺ obtenidos de la valoración ácido-base y el contenido en azufre.

El difractograma de DRX evidenció un elevado ordenamiento poroso con estructura hexagonal bidimensional, mientras que la isoterma de adsorción-desorción confirma la presencia una elevada área superficial con una distribución estrecha de tamaños de poro en torno a 8 nm (tamaño suficiente para minimizar las restricciones estéricas que se producen cuando se tratan moléculas voluminosas como los triglicéridos). El espesor medio de la pared es relativamente grueso, lo que confiere cierta estabilidad hidrotérmica a la estructura mesoporosa. El material sintetizado también presenta una alta incorporación de precursores de los grupos sulfónicos, y una casi completa accesibilidad a los centros activos. Toda esta caracterización indica que la síntesis del material se realizó de forma correcta y que sus propiedades son las óptimas para ser aplicado al estudio catalítico de transesterificación con las materias primas objeto del presente proyecto.

Reacciones de transesterificación

El principal objetivo de este trabajo fue la evaluación de la actividad catalítica de un material de silíceo tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos (Ar-SBA-15), en la transformación catalítica de aceites y grasas de baja calidad en biodiésel. Para esto se utilizaron unas condiciones de operación previamente optimizadas; 162,3°C, relación molar metanol/aceite de 28,4, 8,34 % en peso de catalizador y una velocidad de agitación de 2000 rpm. Bajo estas condiciones el catalizador, tras un tiempo de reacción de 2 horas, fue capaz de proporcionar un rendimiento a FAME próximo al 80% con aceite de palma crudo (Melero et al., 2010).

En el siguiente gráfico se han representado los rendimientos de transformación a FAME para todas las materias primas, tanto para un primer uso del catalizador, como para su reutilización, tras el lavado del mismo.

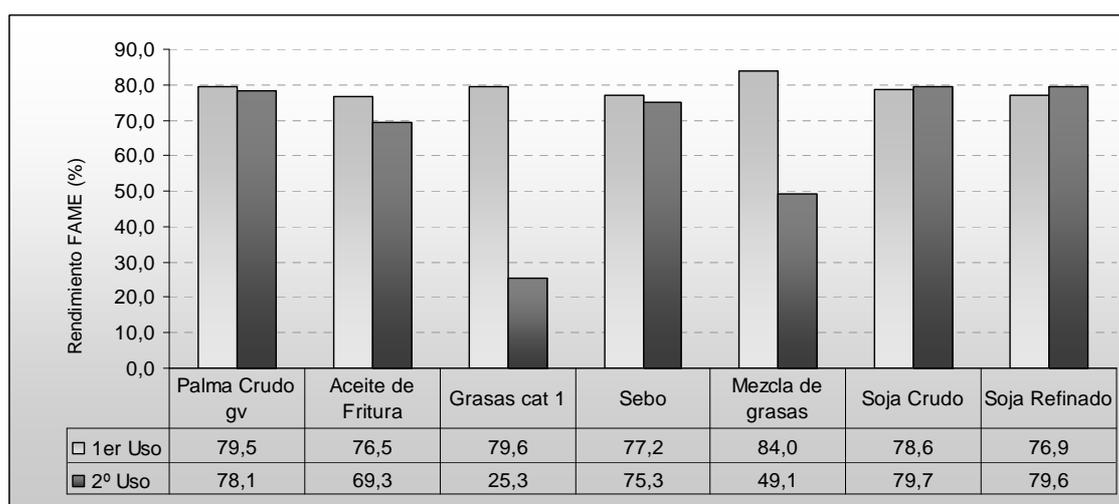


Gráfico 4. Rendimientos de las reacciones de transesterificación, de todas las materias primas con el primer uso del catalizador y con el catalizador reutilizado.

Primer uso del catalizador (evaluación de la actividad del catalizador Ar-SBA-15)

El primer uso del catalizador proporciona rendimientos a FAME elevados, en torno al 80%, para todas las materias primas. Esto es una evidencia de la elevada actividad de los grupos arilsulfónicos de los centros activos, tanto en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres como en la de transesterificación de glicéridos, con independencia de la materia prima de

partida. De esta manera, queda demostrado que las características y composiciones diferentes que tienen las distintas materias primas estudiadas no tienen un efecto representativo sobre la actividad del catalizador en su primer uso.

Por otra parte, cabe destacar que en investigaciones previas el GIQA también ha demostrado que los rendimientos obtenidos se pueden incrementar con tiempos de reacción más largos o introduciendo modificaciones en el catalizador, como puede ser el incremento de la hidrofobicidad superficial mediante la silanización superficial de los grupos silanoles libres (Melero et al, 2010). Sin embargo, para el presente estudio se ha preferido utilizar el catalizador estándar (no modificado o silanizado) y un tiempo de reacción de 2h a fin de facilitar el desarrollo experimental.

Segundo uso del catalizador (evaluación de la estabilidad del catalizador Ar-SBA-15)

En los experimentos de reutilización del catalizador, los aceites vegetales (palma crudo y soja crudo y refinado) y el sebo mantienen la actividad del catalizador, reproduciendo los mismos valores de actividad del primer uso, en términos de rendimiento a FAME (teniendo en cuenta el error experimental). Este buen comportamiento del catalizador Ar-SBA-15 en la reutilización ya se había observado con aceite de palma crudo (Melero et al., 2010). Sin embargo, el reto que se planteaba era conseguir una actividad y estabilidad similares con materias primas tales como las grasas de baja calidad (mezcla de grasas y grasa de categoría-1) y el aceite de fritura usado.

Respecto a estas últimas materias primas, los experimentos muestran una considerable pérdida de la actividad catalítica. El mayor efecto se puede apreciar en la grasa de categoría-1, donde el rendimiento desciende hasta el 25% en el segundo uso (desde el 80% inicial). Del mismo modo, también disminuye considerablemente el rendimiento en la mezcla de grasas, hasta el 49%. En el caso del aceite de fritura por el contrario se observó una pérdida de actividad mucho menor (desde 77% al 69%), lo cual fue verificado con un segundo experimento en el que se obtuvieron exactamente los mismos resultados.

Estos resultados demuestran que durante el primer uso del catalizador con la mezcla de grasas y la grasa de categoría 1 se ha producido una desactivación del mismo. Del mismo modo, se observa que con el doble lavado del catalizador con metanol y n-hexano no se puede recuperar la actividad del catalizador cuando se utilizan determinadas materias primas. Para determinar las auténticas causas de la desactivación se ha representado gráficamente la pérdida

de actividad en la reutilización y las propiedades más significativas de las materias primas: contenidos en humedad, materia insaponificable, metales alcalinos y alcalinotérreos y fósforo. La pérdida de actividad representada en las figuras se ha calculado como la diferencia entre el rendimiento obtenido en el primer uso y el obtenido en el segundo uso (ΔY_{FAME}).

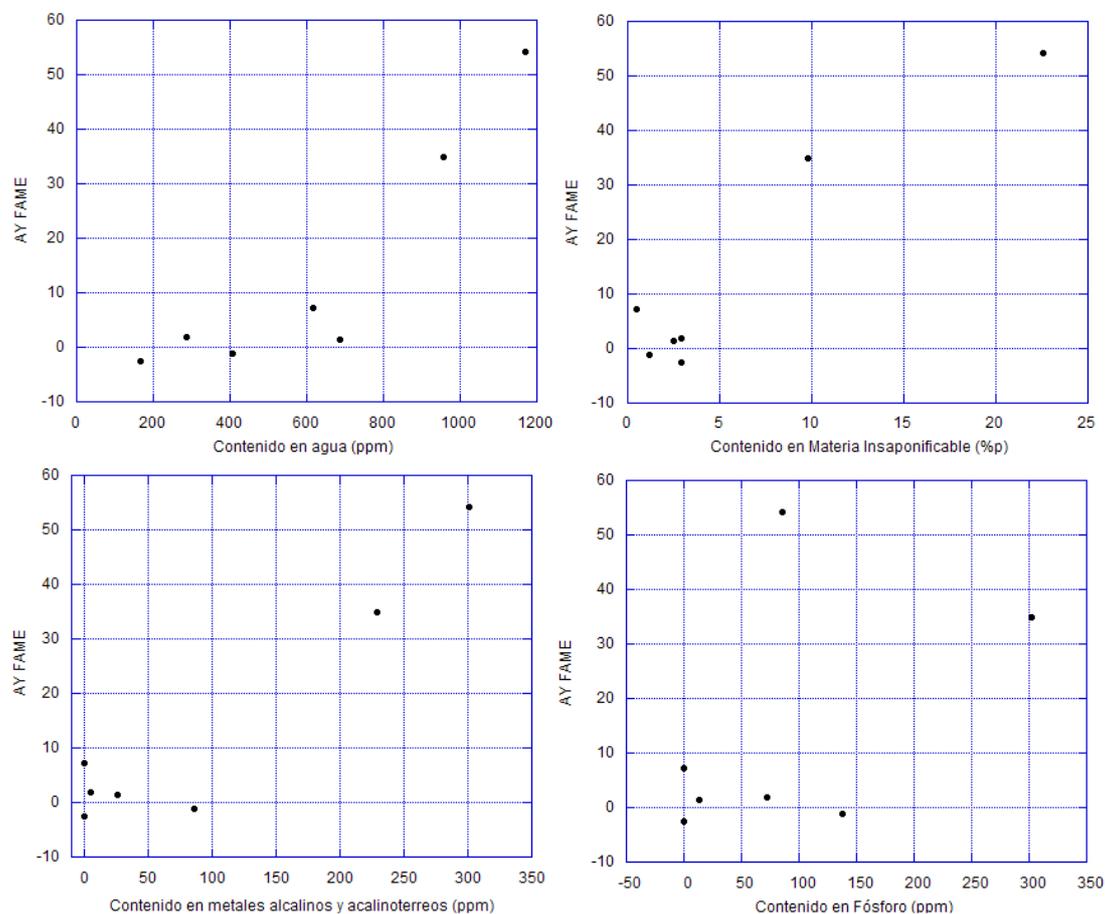


Gráfico 5. Efecto global del a) contenido en agua; b) materia insaponificable; c) contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos; y d) contenido en fósforo, en la variación del rendimiento en la obtención de FAME entre dos usos consecutivos del catalizador. Condiciones de reacción: 160°C, fracción molar de metanol=30, carga del catalizador= 8 % en peso, tiempo de reacción de 2h y agitación de 2000 rpm. Overall effect of A) water content; B) unsaponifiable matter; C) sodium + potassium + magnesium + calcium total content; and D) phosphorous content, on the variation of yield to FAME between two consecutive uses of the catalyst. Reaction conditions: 160°C; methanol:oil molar ratio = 30; catalyst loading 8 wt%; time 2 hours; stirring rate 2000 rpm.

Como se puede observar mediante estas representaciones, la tendencia general en el rendimiento a FAME es a disminuir cuando aumentan el contenido en agua, la materia insaponificable, los metales alcalinos y alcalinotérreos y el fósforo. De modo que la presencia de estos compuestos afecta de forma significativamente negativa al catalizador Ar-SBA-15. Sin embargo, con este análisis no se puede analizar ni el efecto individual de la presencia de estos contaminantes ni la magnitud del mismo.

La grasa de categoría-1 y la mezcla de grasas, a diferencia del resto de materias primas estudiadas, mostraron en la caracterización valores altos de todas estas propiedades, de manera que se puede establecer fácilmente la relación entre la presencia de este tipo de impurezas y la pérdida tan marcada de actividad del catalizador entre usos consecutivos.

En cuanto al aceite de fritura, como se ha explicado en la caracterización, no presenta altas concentraciones de ninguno de estos compuestos que contaminan el catalizador, por ello también es fácil justificar en este caso el efecto contrario, es decir, la elevada estabilidad del catalizador con este tipo de alimentación.

Acondicionamiento de las materias primas

Para reducir el efecto de la desactivación, descrito en el apartado anterior, de algunas de las materias primas de baja calidad sobre el catalizador SBA-15 se consideró la aplicación de algunos pre-tratamientos para la purificación de estas materias primas, y así conseguir paliar dicho efecto. El objetivo del pre-tratamiento fue reducir la cantidad de compuestos que se encuentran en las materias de partida que han sido identificados como posibles causantes de dicha desactivación. La presencia de agua, metales alcalinos y alcalinotérreos, fósforo o materia insaponificable podrían ser la causa de la pérdida de actividad del catalizador en su reutilización. Los pre-tratamientos que se han llevado a cabo han consistido en un lavado con agua a 40 °C durante una hora en presencia de una resina ácida sulfónica comercial (Amberlyst-15), para realizar el intercambio catiónico, y un secado a 100°C. El lavado forma parte, normalmente, del proceso de desgomado aplicado a aceites y grasas para reducir el contenido en fósforo, y el uso de la resina Amberlyst-15 permite además la eliminación de cationes metálicos.

Asimismo, dependiendo de la polaridad de los compuestos que forman parte de la fracción insaponificable, el contenido en dicha fracción puede verse reducido mediante el anterior tratamiento.

Tras aplicar el tratamiento de acondicionamiento a las materias primas más problemáticas (grasa de categoría 1 y mezcla de grasas), se procedió a nueva caracterización de las mismas para determinar la efectividad del pre-tratamiento. En la siguiente tabla se presentan las propiedades medidas, en la grasa de categoría 1 y la mezcla de grasas, antes y después del tratamiento.

Tabla 7. Propiedades de las grasas de baja calidad despues del acondicionamiento.

Propiedad	Método analítico	Unit	Grasa de Categoría 1		Mezcla de Grasas	
			Inicial	Acondicionada ^a	Inicial	Acondicionada
Acidez	UNE EN ISO 660/2000	mg _{KOH} /g	33,45	41,8	3,57	5,99
Contenido en metales	ASTM D5185-05	ppm				
	P		85,9	44,7	302,8	44,3
	Na		154,4	12,7	83,8	1,4
	K		144,2	8,4	10,8	2,9
	Mg		0,1	0,3	10,8	1,5
	Ca		2,6	1,8	123,3	2,5
Contenido en agua	UNE EN ISO 12937/2001	ppm	1170	2857/197 ^b	956	1339/160 ^b
Materia insaponificable	Método descrito en literatura (Plank y Lorbeer, 1994)	%p/p	22,6	11,1	9,8	4

^a El acondicionamiento o pretratamiento consiste en un lavado con una resina de intercambio iónico, Amberlyst-15, en medio acuoso a 40°C, seguido de un secado a 100°C durante 24h. sisting of washing and cationic-exchanging in aqueous media with Amberlyst-15 at 40°C, followed by drying at 100°C for 24h.

^b Contenido en agua antes y despues del secado.

Para poder ver de forma más clara cómo se ven modificadas la acidez y el contenido en agua, materia insaponificable, metales y fósforo se presentan las siguientes graficas que ilustran los logros conseguidos con el pre-tratamiento.

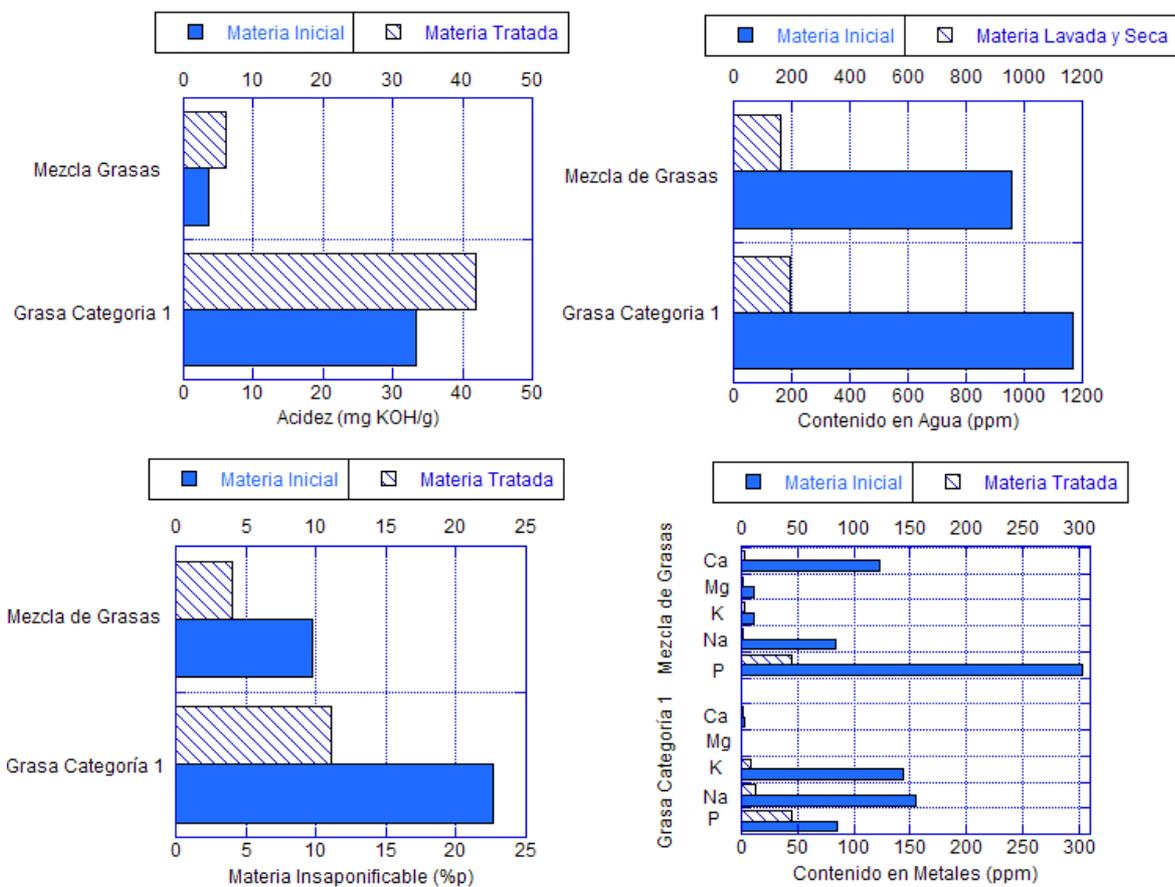


Gráfico 6. Reducción de las propiedades después del acondicionamiento de las materias primas a) acidez; b) contenido en agua; c) materia insaponificable y d) contenido en metales.

Como puede observarse, el lavado con agua en presencia de la resina incrementa la acidez de las grasas. Esto es debido a la presencia de una resina ácida en medio acuoso y a 40°C, que da lugar a una hidrólisis parcial de los glicéridos presentes en las grasas, contribuyendo de este modo a incrementar ligeramente su acidez. En cualquier caso, este hecho no es preocupante cuando se va a utilizar un procedimiento de catálisis ácida para la reacción de producción de FAME, como se ha indicado anteriormente.

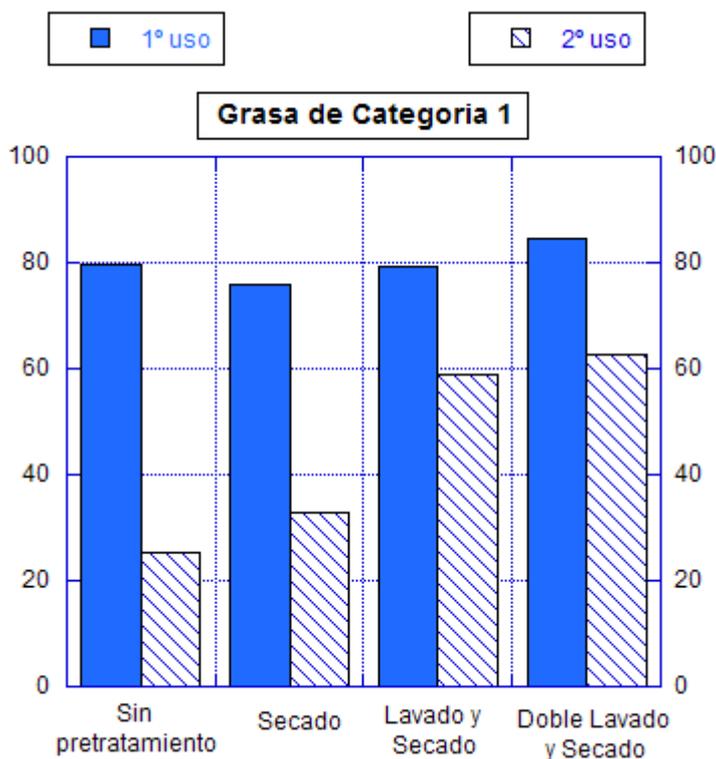
Asimismo, la resina de intercambio permite eliminar con éxito los metales alcalinos y alcalinotérreos, dando como resultado unas grasas prácticamente libres de estos elementos. Algo similar ocurre con el fósforo, que es eliminado hasta conseguir una concentración de 40 ppm en ambos casos.

Del mismo modo, la caracterización muestra una reducción significativa del contenido en materia insaponificable resultado probablemente de la retirada de compuestos polares solubles, al menos parcialmente, en agua. Con el lavado de las materias primas se llega a conseguir una reducción de hasta de más del 50% en materia insaponificable.

Por otro lado, dicho lavado con agua provoca un gran aumento de la humedad presente en las grasas, que puede ser perjudicial para la reacción. No obstante, con un secado posterior a 100 °C el contenido en agua se puede llegar a reducir por debajo de 200 ppm.

Por tanto, se confirma que el pre-tratamiento seleccionado cumple con la función de reducción de las impurezas consideradas como causantes de la pérdida de actividad catalítica del catalizador Ar-SBA-15. De este modo, se procedió a comprobar la efectividad del acondicionamiento de las grasas experimentando de nuevo el comportamiento de las mismas en la reacción de reutilización, para verificar el efecto positivo en la pérdida de actividad.

Los resultados de rendimiento a FAME obtenidos con las grasas acondicionadas se presentan en las siguientes figuras.



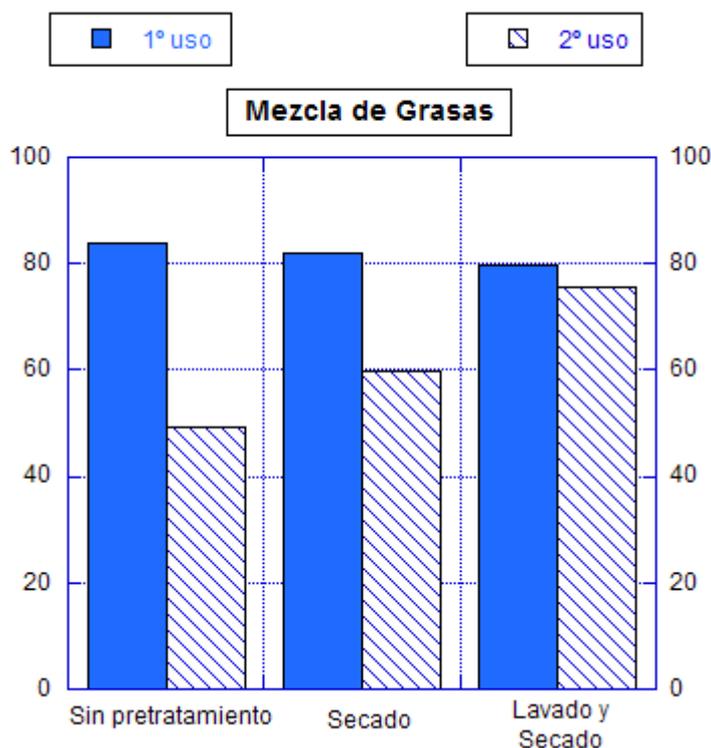


Gráfico 7. Rendimiento a FAME de la grasa de categoría 1 y de la mezcla de grasas, utilizando Ar-SBA-15 en dos usos consecutivos. Condiciones de reacción 160°C, relación molar metanol/aceite de 30, 8 %p de carga del catalizador, tiempo de reacción de 2h y agitación a 2000 rpm. Encontrándose la materia prima tal cual fur revida; acondicionada con un secado durante un día a 100 °C; lavada con una resina de intercambio iónico, amberlyst-15, en medio acuoso a 40°C, durante una hora, seguido de un secado a 100 °C; tratada con un doble lavado con intercambio iónico, seguido de un secado a 100°C.

Para cada grasa se ha representado el rendimiento, tanto en la primera reacción, como en la reutilización, que se obtiene con la materia prima de partida y los que se obtienen con el secado, el lavado y posterior secado, y finalmente con dos lavados consecutivos y secado. Esto permite evaluar el efecto del pre-tratamiento en la desactivación del catalizador Ar-SBA-15.

El efecto del pre-tratamiento no se aprecia en el primer uso del catalizador en ninguno de los casos, no existe, aparentemente, diferencia entre los resultados obtenidos con la materia inicial, la secada, la lavada y secada, y a la que se le ha aplicado un doble lavado. Esto significa que el aumento del contenido en FFA producido durante el acondicionamiento de las grasas no perjudica al comportamiento del catalizador.

Por el contrario, sí se pueden apreciar importantes variaciones en el rendimiento durante el segundo uso del catalizador. El tratamiento consistente únicamente en un secado mejora ligeramente la estabilidad del catalizador, lo que quiere decir que la presencia de moléculas de agua, la impureza que mayoritariamente se elimina en un proceso de secado a 100°C, contribuye

a la reducción de la actividad del catalizador ácido sulfónico, aunque ésta pueda considerarse pequeña.

El tratamiento de purificación mediante lavado (intercambio catiónico) y secado, por el contrario, produce importantes mejoras en la actividad catalítica. Para la mezcla de grasas se puede conseguir restablecer la actividad totalmente, mientras que para la grasa de categoría 1 se consigue aumentar el rendimiento en la reutilización desde el 25% hasta el 60%, aunque se encuentra lejos del 80% inicial.

Si se analizan las propiedades de las materias primas acondicionadas, la reducción del contenido en fósforo y de la materia insaponificable es la principal razón de que el catalizador mejore su estabilidad. La recuperación total de la actividad en la mezcla de grasas se puede atribuir a la reducción de estas propiedades. Sin embargo, para la grasa de categoría 1, a pesar de la purificación, la concentración en materia insaponificable continúa siendo del 11,1 %p/p, valor que sigue siendo muy alto y es incluso superior al que tenía inicialmente la mezcla de grasas.

Teniendo en cuenta que el comportamiento y el contenido en materia insaponificable en la grasa de categoría 1 lavada y seca y la mezcla de grasas seca es prácticamente el mismo, se puede pensar que el parámetro más influyente en la desactivación es precisamente el contenido en materia insaponificable.

En vista de estos resultados, se sometió a la grasa de categoría 1 a un doble acondicionamiento (doble lavado más secado) para conseguir reducir a un nivel todavía más bajo la materia insaponificable. El problema es que con el segundo lavado sólo se redujo la concentración de insaponificables del 11,1 al 10,0 %p/p, lo que demuestra que el segundo lavado, con intercambio iónico, tiene baja eficiencia en la eliminación de la fracción restante de materia insaponificable. Puesto que no se ha conseguido reducir esta propiedad, este tratamiento no resulta eficaz para mejorar los rendimientos en la reutilización del catalizador.

A la vista de estos resultados, se llegó a la conclusión de que el parámetro más influyente en la desactivación del catalizador es el contenido en materia insaponificable. Esto se puede apreciar al observar que en la grasa de categoría 1 la reducción de materia insaponificable se reduce a la mitad, al mismo tiempo que el rendimiento se duplica al someter la grasa a un acondicionamiento.

De acuerdo con esta idea, se puede afirmar que el mecanismo de desactivación podría estar relacionado con las interacciones que se producen entre los compuestos insaponificables de naturaleza polar y los centros ácidos sulfónicos del catalizador. Después del uso del catalizador, el doble lavado del mismo con n-hexano y metanol no es capaz de eliminar estos compuestos fuertemente retenidos. Para verificar esta hipótesis se realizaron una serie de análisis termogravimétricos para obtener más información acerca de la composición del catalizador Ar-SBA-15 usado en reacción.

En la siguiente gráfica se muestran las curvas correspondientes a los análisis termogravimétricos del material Ar-SBA-15 recuperado del medio de reacción tras haber sido utilizado en un ciclo de reacción con ambos tipos de grasas.

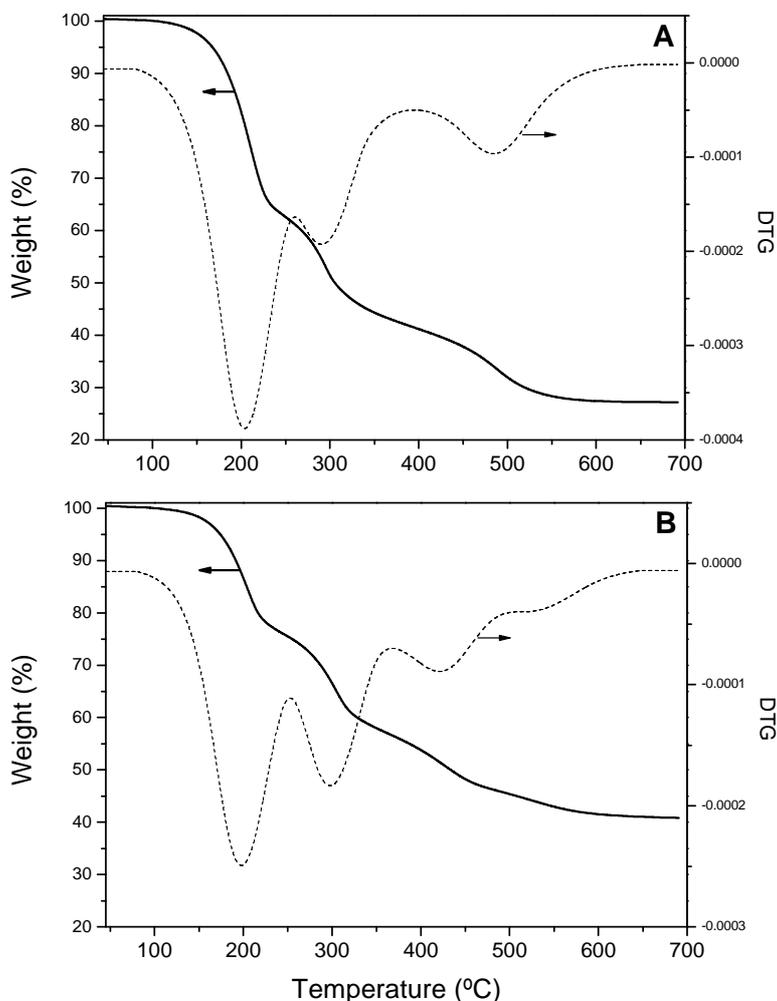


Gráfico 8. Análisis termogravimétrico del catalizador Ar-SBA-15 recuperado del medio de reacción sin lavado posterior tras su uso en las reacciones de transesterificación de (A) grasa de categoría 1, y (B) mezcla de grasas.

Como en este punto el catalizador todavía no ha sido lavado con n-hexano y metanol, hay una gran cantidad de materia orgánica retenida en la estructura porosa. Como se puede deducir a partir de las curvas derivadas (DTG), hay dos pérdidas de peso pronunciadas en ambos casos: a 200°C, que puede ser atribuida a las moléculas de FAME adsorbidas; y a 300°C, como consecuencia de los triglicéridos no reaccionados. A temperaturas más elevadas (por encima de los 400°C), la pérdida de peso que se puede observar se debe a la descomposición térmica de los grupos arilsulfónicos (Melero y col, 2002) que constituyen los centros activos del catalizador.

Para confirmar la adsorción fuerte de compuestos insaponificables sobre los centros activos, se llevó a cabo un análisis TG adicional con el catalizador Ar-SBA-15 lavado con n-hexano y metanol. La siguiente gráfica muestra, en este caso, el análisis termogravimétrico del catalizador lavado después de las reacciones con las grasas acondicionadas.

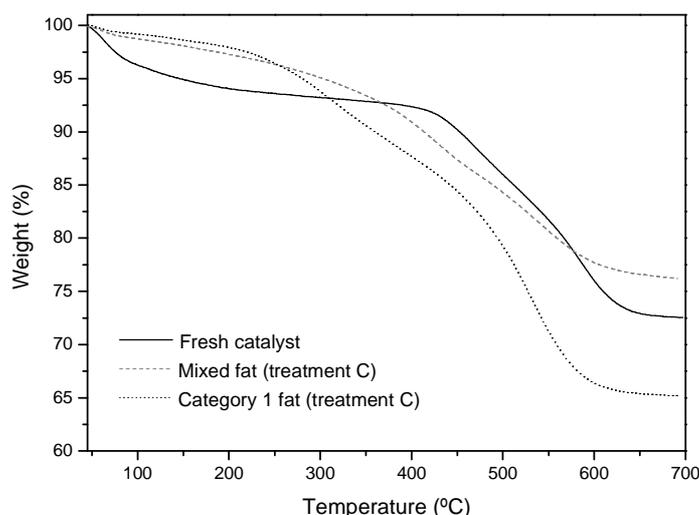


Gráfico 9. Análisis termogravimétrico del catalizador Ar-SBA-15: fresco y tras lavado con n-hexano y metanol tras ser utilizado en las reacciones de transesterificación de grasa de categoría 1 y mezcla de grasas, con metanol y n-hexano.

Como queda patente, la mayor parte de la materia orgánica que se observaba en el termograma anterior se ha eliminado del catalizador con el doble lavado del catalizador con n-hexano y metanol. Sin embargo, el perfil de la curva termogravimétrica continúa siendo diferente al del catalizador fresco. Por ejemplo, en los materiales usados en reacción no se observa la pérdida inicial en torno a 200°C que aparece en el catalizador fresco. Esta pérdida de

peso puede atribuirse a la desorción de compuestos volátiles de la superficie del catalizador, principalmente al agua retenida por adsorción, y a la descomposición de las moléculas de surfactante que aún pueden quedar del proceso de síntesis. Puesto que el análisis de las muestras tras reacción no muestra una pérdida de peso relevante en esta zona, se puede concluir que en el proceso de reacción química y de lavado del catalizador con n-hexano y metanol, el agua y el surfactante han sido eliminados completamente.

Más importante es que el análisis de las curvas revela un aumento de la carga orgánica en la zona correspondiente a la descomposición de los grupos sulfónicos. En la tabla siguiente se resume, para los diferentes catalizadores Ar-SBA-15 analizados en este estudio, la carga orgánica referida al contenido residual de SiO₂ (g_{org}/g_{SiO_2}), calculada a partir de la pérdida de peso en el rango de 200-700°C, donde no hay interferencia de los compuestos volátiles (agua o surfactante).

Tabla 8. Composición de la sílice mesoestructurada SBA-15 modificada con grupos arilsulfónicos, aplicada a la producción de FAME a partir de grasa de categoría 1 y mezcla de grasas, determinada por análisis termogravimétrico.

Tratamiento del catalizador Ar-SBA-15	SiO ₂ ^a residual (%peso)	Materia Orgánica ^b (%peso)	g_{org}/g_{SiO_2}
Ninguno	72,7	21,6	0,297
Recuperado del medio de reacción (con grasa de categoría 1).	27,5	73,6	2,676
Doble lavado con MeOH y n-C ₆ después de la reacción con grasa de categoría 1 acondicionada.	64,5	32,4	0,502
Recuperado del medio de reacción (con mezcla de grasas sin acondicionar).	41,2	59,5	1,445
Doble lavado con MeOH y n-C ₆ después de la reacción con mezcla de grasas acondicionada.	76,2	21,7	0,285

^a Determinación del %p residual a 700°C a partir de TGA.

^b Determinación mediante TGA de la pérdida de peso en el rango de entre 100-700 °C para el catalizador recuperado, y entre 200-700 °C para el catalizador fresco y recuperado después del doble lavado.

Después del acondicionamiento de la materia prima (lavado más secado) de la grasa de categoría 1, y del doble lavado del catalizador se aprecia un incremento de la carga orgánica de 0,297 a 0,502 g/ g_{SiO₂}. La diferencia se puede atribuir a la fuerte adsorción de compuestos

orgánicos en los centros catalíticos sulfónicos, que presentan el mismo rango de temperaturas de descomposición que éstos. Debido a lo cual, podría justificarse la imposibilidad de la recuperación total de la actividad catalítica en el segundo uso del catalizador en la grasas de categoría 1 pre-tratada, ya que un tratamiento de eliminación por vía térmica de los compuestos insaponificables fuertemente adsorbidos también produciría la eliminación de los grupos sulfónicos.

Por el contrario, para la mezcla de grasas, el análisis termogravimétrico muestra un contenido en materia orgánica en el rango 200-700°C bastante similar al del catalizador fresco (0,285 g/g_{SiO2}). Sin embargo, la curva del termograma presenta un aspecto ligeramente diferente. A pesar de ello, como se ha discutido antes, en este caso se consigue la recuperación casi completa de la actividad del catalizador al realizar el acondicionamiento de la materia prima. La baja cantidad de materia insaponificable en la mezcla de grasas, tras el acondicionamiento, en comparación con el de la grasa de categoría 1 es la principal razón para este comportamiento.

Todo lo anterior demuestra que la presencia de cantidades importantes de materia insaponificable conduce a la desactivación del catalizador debido a un fenómeno de adsorción fuerte (o quimisorción).

Conclusiones

6. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha evaluado el uso de materias primas de baja calidad en procesos de producción de biodiesel empleando un método de catálisis heterogénea ácida con un catalizador mesoestructurado tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos. Las materias primas de bajo coste analizadas en el presente proyecto han sido: aceite de fritura usado, sebo de cerdo de baja calidad, mezcla de grasas para piensos animales y grasa de categoría 1 (no apta para consumo humano o animal). Las principales conclusiones obtenidas de este estudio fueron las siguientes:

- La caracterización de los aceites y grasas mediante técnicas de análisis normalizadas ha confirmado que este tipo de materias primas presentan elevados contenidos en ácidos grasos libres, agua, materia insaponificable, fósforo y metales ligeros (Na, K, Ca y Mg). Todas estas impurezas pueden tener un efecto negativo sobre la actividad del catalizador.
- La prueba en reacción de estas materias primas en condiciones de reacción optimizadas previamente dio lugar en todos los casos a rendimientos FAME próximos al 80% tras 2h de reacción. Esto demuestra el elevado potencial del catalizador ácido seleccionado.
- La presencia de un contenido elevado de materia insaponificable da lugar a la desactivación del catalizador por quimisorción de compuestos insaponificables polares sobre los centros catalíticos sulfónicos. Este fenómeno se ha observado especialmente para la grasa de categoría 1 y para la mezcla de grasas.
- El acondicionamiento de las materias primas más problemáticas, mediante un lavado con intercambio catiónico (con resina Amberslyst-15) seguido de un secado, reduce significativamente los niveles de impurezas y materia insaponificable. Tras este procedimiento, el rendimiento de las reacciones de reutilización se ve notablemente mejorado para la mezcla de grasas, aunque éste no es el caso de la grasa de categoría-1, que sigue presentando un contenido elevado de materia insaponificable.

Bibliografía

7. BIBLIOGRAFÍA

- Anales de la Real Sociedad Española de Química. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados artículo Calleja van Grieken y Melero).
- Araujo B.Q., da Rocha Nunes R.C., de Moura C.V.R., de Moura E.M., das Graças Lopes Citó A.M., dos Santos Junior J.R., 2010. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. *Energy Fuels*, 24, 4476-4480.
- Berrios, M., Martín, M. A., Chica, A. F., Matín, A., (2010), Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*.
- Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A., 2005. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catal. Today*, 106, 190-192.
- Canakci M., 2007, The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.*, 98, 183-190.
- Canoira L., Rodríguez-Gamero M., Querol E., Alcántara R., Lapuerta M., Oliva F., 2008, Biodiesel from low-grade animal fat: production process assessment and biodiesel properties characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 7997-8004.
- Cuevas J.M, presidente la Confederación Española de Organizaciones Empresariales, (2006). <http://www.nuclenor.org/public/otros/CEOE.pdf>
- Demirbas A., 2007. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energ. Convers. Manage.*, 49, 125-130.
- Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., 2008. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: Influence on product composition and quality. *Energy Fuels*, 22, 3889-3893.
- Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., 2009. Production of biodiesel from acid waste lard. *Bioresour. Technol.*, 100, 6355-6361.
- European Commission, (2006). A vision for 2030 and beyond. Final report of the biofuels research advisory council.
- Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., 1984, Variables affecting the yield on fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638-43.
- Gelbard G., Bres O., Vargas R.M., Vielfaure F., Schuchardt U.F., 1995. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 1239-1241.

- Gürü M., Artukoglu B.D., Keskin A., Koca A., 2009. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energ. Convers. Manage.*, 50, 498-502.
- Gürü M., Koca A., Can Ö., Çınar C., Sahin F., 2010. Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine. *Renew. Energ.*, 35, 637-643.
- Han M., Yi W., Wu Q., Liu Y., Hong Y., Wang D., 2009. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid. *Bioresour. Technol.*, 100, 2308-2310.
- Informe sobre el marco regulatorio de los biocarburantes, con identificación de barreras para su desarrollo en España y especial consideración de los aspectos asociados a las actividades de logística. (2005).
- Jacobson K, Gopinath R, Meher LC, Dalai AK, 2008. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl Catal. B*, 85, 86-91.
- Jain S., Sharma M.P., 2010. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14, 3140-3157.
- Kargbo D.M., 2010. Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. *Energy Fuels*, 24, 2791-2794.
- Karmakar A., Karmakar S., Mujherjee S., 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour. Technol.*, 101, 7201-7210.
- Kee Lam M., Teong Lee K., Rahman Mohamed A., 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol. Adv.*, 28, 500-518.
- Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., (2006). *The biodiesel handbook*. AOCS Press, Champaign, IL/USA.
- Kondamudi N., Mohapatra S.N., Misra M., 2008. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *J. Agr. Food. Chem.*, 56, 11757-11760.
- Kondamudi N., Strull J., Misra M., Mohapatra S.K., 2009. A Green Process for Producing Biodiesel from Feather Meal. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 6163-6166.
- Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Oliva F., Canoira L., 2009. Biodiesel from Low-Grade Animal Fats: Diesel Engine Performance and Emissions. *Energy Fuels*, 23, 121-129.
- Larosa, R.J., (2005). Situación actual del biodiesel. *Dialnet*, 421, 97-104.
- <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1124997>

- Lercker G. and Rodriguez-Estrada M.T., 2000. Chromatographic analysis of unsaponifiable compounds of olive oils and fat-containing foods. *J. Chromatogr. A*, 881 (1-2), 105-129.
- Leung D. Y.C., Wu X., Leung M.K.H., 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.*, 87, 1083-1095.
- Libro de La Energía en España, 2009, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. www.mityc.es/energia/balances/Balances/Paginas/Balances.aspx.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin Jr. J.G., 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5353-5363.
- Luque. R., Herrero-Dávila, L., Campelo J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna D., Marinas J.M., Romero A. A.,(2008). Biofuels: a technological perspective. *Energy & Environmental Science*. 10.1039.
- Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 1300-1311.
- Melero J.A., Stucky G.D., van Grieken R., Morales G., 2002. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing sulfonic acid groups. *J. Mater. Chem.*, 12, 1664-1670.
- Melero J.A., van Grieken R., Morales G., 2006. Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials. *Chem. Rev.*, 106, 3790-3812.
- Melero J.A., Iglesias J., Morales G., 2009a. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chem.*, 11, 1285-1308.
- Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Briones D., 2009b. Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts. *Energy Fuels*, 23. 539-547.
- Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R., Suárez I., 2010a. Biodiesel production over arenesulfonic acid-modified mesostructured catalysts: optimization of reaction parameters using response surface methodology. *Top. Catal.*, 53, 795-804.
- Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R., 2010b. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chem. Eng. J.*, 161, 323-331.
- Mittelbach M., Nebel B.A., 2006. Biodiesel from extracted fat out of meat and bone meal. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 398-403.

- Morales G., Athens G., Chmelka B.F., van Grieken R., Melero J.A., 2008. Aqueous-sensitive reaction sites in sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas. *J. Catal.*, 254, 205-217.
- Melero, J. A., Iglesias, J., Morales, G., (2009), Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *The Royal society of chemistry*, 9, 285-1308.
- Plank C. and Lorbeer E., 1994. Minor components in vegetable oil methyl esters I: sterols in rape seed oil methyl ester. *Fat Sci. Technol.*, 96, 10, 379-386.
- Shu, Q., Nawaz, Z., Gao, J., Liao, Y., Zhang, Q., Wang, D., Wang, J., (2010). Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based. *Bioresource Thecnology*, 101, 5374-5384
- Vasudevan P.T., Briggs M., 2008. Biodiesel production – current state of the art and challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35, 421-430
- Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., (1997). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*. 8: 29-35.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G., (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*. 279: 548-552.

