

Universidad Rey Juan Carlos  
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y  
Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**  
**Curso académico 2008/09**  
**Trabajo de Fin de Carrera**

**SÍNTESIS DE ACETALES DE GLICERINA COMO  
ADITIVOS DE BIODIÉSEL SOBRE MATERIALES  
MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS  
CON GRUPOS SULFÓNICOS**

**Autor: Eric Martín Vaqueiro**  
**Directores: Gemma Vicente Crespo**  
**Gabriel Morales Sánchez**  
**Colaboradora: Marta Paniagua Martín**

El presente trabajo de investigación “Síntesis de acetales de glicerina como aditivos de biodiésel sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos” constituye la memoria que presenta D. Eric Martín Vaqueiro en la asignatura TRABAJO DE FIN DE CARRERA (PROYECTO DE INVESTIGACIÓN) y ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Gemma Vicente Crespo y Gabriel Morales Sánchez, y con la colaboración de Marta Paniagua Martín.

Y para que conste, firmamos la presente en Móstoles, a 8 de julio de 2009.

Fdo. Gemma Vicente Crespo

Fdo. Gabriel Morales Sánchez

*Si a alguien debo agradecimientos es sin lugar a dudas a mi familia y muy especialmente a mis padres, sin cuyo esfuerzo y apoyo constante no estaría hoy escribiendo estas palabras. También a mi hermana, por infundirme la ilusión necesaria para seguir siempre adelante.*

*Asimismo, debo agradecer el interés y la dedicación de Gemma Vicente y Gabriel Morales como directores, dispuestos a guiarme en todo momento y a resolver cuantas dudas me surgieron. Quisiera subrayar su implicación y su firme compromiso con la calidad del proyecto.*

*No puedo olvidar el trabajo realizado por Marta Paniagua, que no escatimó a la hora de invertir gran parte de su tiempo, su paciencia y su esfuerzo en la investigación vinculada al mismo. No sólo por su permanente labor de orientación, sino también por hacerlo en el mejor clima posible, pues si el trabajo se realiza en un ambiente positivo resulta mucho más gratificante. Ha sido la mejor guía que pude tener, atenta siempre a cuanto necesité.*

*Finalmente, deseo expresar mi gratitud a mis compañeros y amigos, tanto dentro como fuera del ámbito universitario, así como a gran parte del personal vinculado al Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, por la ayuda, la compañía y el ánimo recibidos de su parte, en mayor o menor medida, durante mis años en la universidad. Quisiera destacar de manera particular mi reconocimiento a Cristina Ochoa por la ayuda desinteresada que me brindó en no pocas ocasiones.*

*A todos ellos y ellas: gracias.*

Mayo de 2009

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
2.1. LOS BIOCARBURANTES .....	3
2.1.1. Panorama actual .....	4
2.1.2. El biodiésel.....	7
2.1.3. Limitaciones técnicas del biodiésel.....	9
2.2. LA GLICERINA COMO SUBPRODUCTO .....	10
2.2.1. Situación actual .....	10
2.2.2. Aplicaciones.....	11
2.3. REACCIÓN DE LA GLICERINA CON ACETONA: ACETALIZACIÓN.....	14
2.3.1. Descripción y mecanismo de la reacción .....	14
2.3.2. Incorporación de los acetales de glicerina a la industria del biodiésel.....	16
2.4. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS.....	17
<b>CAPÍTULO III - OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
<b>CAPÍTULO IV – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>23</b>
4.1. MATERIALES .....	23
4.1.1. Materias primas.....	23
4.1.2. Catalizadores comerciales y reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores.....	24
4.1.3. Otros reactivos .....	24
4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS .....	25
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	27
4.3.1. Propiedades de los catalizadores.....	28

4.4. SISTEMA DE REACCIÓN .....	29
4.4.1. Instalación experimental .....	30
4.4.2. Procedimiento experimental .....	32
4.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN .....	32
4.5.1. Técnica de análisis: cromatografía de gases .....	33
4.5.2. Calibrado de cromatografía .....	34
4.5.3. Preparación de las muestras de reacción para el análisis .....	34
<b><i>CAPÍTULO V – RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</i></b>	<b>36</b>
5.1. ESTUDIOS PRELIMINARES .....	37
5.1.1. Blanco de reacción.....	37
5.1.2. Cinética de la reacción.....	38
5.1.3. Influencia del número de cargas de acetona .....	39
5.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN MEDIANTE LA METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	40
5.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES .....	48
5.4. EFECTO DE LA PUREZA DE LA GLICERINA.....	52
5.5. REUTILIZACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR .....	55
<b><i>CAPÍTULO VI - CONCLUSIONES .....</i></b>	<b>58</b>
<b><i>CAPÍTULO VII - RECOMENDACIONES .....</i></b>	<b>59</b>
<b><i>CAPÍTULO VIII - BIBLIOGRAFÍA .....</i></b>	<b>60</b>
<b><i>CAPÍTULO IX - APÉNDICE .....</i></b>	<b>64</b>

## ***CAPÍTULO I - RESUMEN***

---

El presente proyecto se enmarca dentro de una línea de investigación desarrollada por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos sobre la producción de biocombustibles. Concretamente, se centra en el desarrollo de procesos de catálisis heterogénea para la transformación de la glicerina obtenida como subproducto en la fabricación de biodiésel en aditivos que puedan ser incorporados al propio biodiésel o incluso para la formulación de gasolinas y gasóleos.

En la actualidad, el acuciante incremento de la demanda energética junto con la incertidumbre en relación a las reservas de petróleo existentes, constituyen un desafío para el sector de la automoción que hace indispensable el desarrollo de nuevas tecnologías, entre las que destacan los biocombustibles. En este sentido, el interés que despierta este proyecto se deriva de la necesidad de aprovechar el gran excedente de glicerina asociado al desarrollo que afronta la industria del biodiésel. Además, la posibilidad de incorporar los aditivos obtenidos al propio biodiésel presenta dos ventajas fundamentales. Desde la dimensión técnica, dichos aditivos cuentan con cualidades que permiten mejorar su fluidodinámica y sus propiedades en frío. En cuanto a la perspectiva económica, supone una oportunidad para valorizar este subproducto dentro de la propia industria que lo genera, mejorando la rentabilidad de un sector que hoy en día encuentra en su falta de competitividad respecto a los combustibles fósiles uno de los mayores escollos para su implantación. Al mismo tiempo, los aditivos obtenidos permiten aprovechar la glicerina como biocarburante y alcanzar así los objetivos de la UE en cuanto a la contribución de los biocombustibles con mayor facilidad.

En relación a estos aditivos, está cobrando relevancia la transformación de la glicerina en compuestos ramificados y oxigenados, como es el caso de los cetales y acetales de dicho compuesto. Una de las líneas de investigación más estudiadas se fundamenta en la reacción de acetalización de la glicerina con la acetona, en la que se basa el presente proyecto, enfocado hacia el estudio del comportamiento de distintos catalizadores heterogéneos. A diferencia de los catalizadores microporosos y las resinas de intercambio empleados en la mayoría de los estudios realizados hasta el momento, los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos se presentan como una alternativa prometedora al combinar una fortaleza ácida relativamente elevada junto con una gran superficie específica y una alta accesibilidad a sus centros ácidos, reduciendo los impedimentos estéricos que surgen cuando las reacciones implican moléculas voluminosas. Es por ello que el proyecto incluye la síntesis de los materiales mesoestructurados que se emplearon en las reacciones.

Cabe reseñar que la reacción objeto de estudio ya había sido analizada con anterioridad en los laboratorios de investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. De dichos ensayos previos se deriva el sistema de reacción empleado, con alimentación y extracción discontinua, que se perfiló como el mejor de entre todas las instalaciones examinadas. Más específicamente, el sistema experimental consistió en un matraz dispuesto a reflujo y a temperatura constante, con alimentación mediante cargas discontinuas intercaladas con extracciones mediante la aplicación directa de vacío.

Con dicha instalación, se desarrollaron en primer lugar unos estudios preliminares. En ellos se comprobó la inviabilidad de llevar a cabo la reacción de interés sin catalizar, dada la baja conversión alcanzada para periodos de tiempo extensos. Asimismo, se evaluó la cinética de la reacción catalizada con el material mesoestructurado SBA-15 arilsulfónico con el fin de establecer el tiempo necesario para alcanzar una conversión aproximadamente constante, que se tomaría como duración de cada una de las cargas de las que constasen las reacciones. Igualmente, se analizó la influencia sobre la conversión de efectuar sucesivas cargas de la duración determinada en el estudio cinético.

A continuación, se realizó un estudio de la influencia de las condiciones de operación, mediante la metodología propia de un diseño de experimentos, estudiando el efecto de dos variables: el número de cargas y la relación molar entre los reactivos. Mediante un estudio estadístico se determinó el efecto de cada variable sobre la conversión de glicerina, apreciando una influencia más significativa para la segunda de ellas. Se obtuvo una ecuación predictiva que permite calcular la conversión en función de los valores adoptados por las variables y representar la correspondiente superficie de respuesta. Asimismo, se realizó una ampliación del diseño para hacer un análisis más extenso de las variables, incorporando ensayos con mayores relaciones molares y más cargas.

Seguidamente, se procedió a comparar los resultados para diferentes catalizadores, incluyendo resinas de intercambio ácidas, sílices comerciales y los catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos de interés para el presente proyecto. En este sentido, cabe destacar los excelentes resultados obtenidos con la sílice SBA-15 arilsulfónica, cuya actividad se asemejó a la de la resina de intercambio Amberlyst-15, aún teniendo una acidez casi cinco veces inferior a ésta. Además, este comportamiento permite contrastar los resultados con los recogidos en bibliografía, al ser las resinas ácidas las más extensamente referidas en otras investigaciones.

Con las condiciones óptimas del diseño, se examinó el efecto ejercido por la pureza de la glicerina (farmacéutica, técnica o cruda, procedente de la producción de biodiésel) sobre la reacción, analizándolo tanto en ausencia de catalizador como con la resina ácida comercial y el material mesoestructurado. En dicho estudio se apreció una reducción de la conversión conforme disminuía la pureza de la glicerina, debido a la presencia de agua y sales, si bien el descenso experimentado fue menos acusado de lo esperado. Finalmente, se evaluó la posibilidad de reutilizar el catalizador sin ser sometido a una etapa de lavado previo, y en caso de que no fuera viable, proceder a la regeneración del mismo, lo que sólo se requirió con la glicerina cruda con resultados satisfactorios.

En definitiva, los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos se perfilan como una excelente opción para desarrollar la acetalización de la glicerina. Además, la escasa diferencia existente en los resultados alcanzados con gliceras de baja pureza y el buen comportamiento de estos catalizadores en su reutilización directa, constituyen ventajas de gran interés para su estudio a escala industrial.

## *CAPÍTULO II - INTRODUCCIÓN*

---

---

## 2.1. LOS BIOCARBURANTES

Bajo la denominación de biocarburantes se engloba un amplio conjunto de combustibles líquidos, procedentes de distintas transformaciones de biomasa vegetal o animal, que por sus características resultan adecuados para sustituir a los combustibles fósiles convencionales, ya sea de manera total, en mezclas o como aditivos de estos últimos. Si bien esta forma de aprovechamiento líquido de la biomasa recoge una extensa gama de productos, son el biodiésel y el bioetanol (junto con su derivado el ETBE) los que cuentan con un potencial de utilización mayor.

Entre las tecnologías existentes para la producción de biocarburantes líquidos a partir de biomasa destacan las incluidas a continuación (Ma y col., 1999):

- **Hidrólisis y fermentación:** Permite obtener bioetanol a partir de biomasa rica en hidratos de carbono de distinta complejidad (simples, amiláceos o lignocelulósicos), que puede sustituir totalmente a la gasolina o bien emplearse en mezclas con ella en diferentes proporciones. A su vez es susceptible de transformarse en etil-tercbutil éter (ETBE) mediante su reacción con isobuteno, consiguiendo un aditivo con elevado índice octano y excelentes propiedades para la formulación de gasolinas.

- **Transesterificación:** Reacción por excelencia para la obtención de los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (biodiésel, con propiedades similares al gasóleo) partiendo de los triglicéridos contenidos en aceites de semillas y frutos oleaginosos (incluyendo la posibilidad de reutilizar los ya usados) y de grasas animales.

- **Pirólisis de biomasa:** Tratamiento térmico de materia vegetal a elevadas temperaturas (250°C) y en ausencia de oxígeno para obtener líquidos que pueden ser hidrotratados para producir aceites y alquitranes. Es un proceso caro y poco desarrollado cuyos productos presentan, entre otros inconvenientes, un poder calorífico y una estabilidad ostensiblemente inferiores a los combustibles fósiles convencionales.

En cuanto a su composición, mientras los combustibles fósiles sólo contienen carbono, hidrógeno y cantidades inferiores de azufre, la materia orgánica es abundante en oxígeno que no contribuye a su poder calorífico pero sí a la masa molecular de los compuestos, en comparación a aquellos en los que predomina la presencia de carbono e hidrógeno. Por ello, la densidad energética de los biocarburantes líquidos es menor a la que poseen los carburantes derivados del petróleo, aunque cuentan con la ventaja de carecer prácticamente de azufre (Ma y col., 1999).

### 2.1.1. Panorama actual

A la vista del panorama energético actual, resulta paradójico que durante la primera demostración de funcionamiento que Rudolph Diesel hizo del motor de combustión interna que recibe su nombre emplease aceite de cacahuete como combustible. No obstante, el fuerte desarrollo de la industria petrolífera a partir de la segunda década del siglo XX dejaría relegados a los biocarburantes a un plano muy inferior (Ma y col., 1999). No sería hasta las crisis energéticas acaecidas durante los años 70 cuando se retomase la necesidad de desarrollar fuentes de energía alternativas. Si bien los biocombustibles se convirtieron de nuevo en foco de atención, todavía no contaron con la aceptación y el apoyo necesarios debido principalmente a sus precios, notablemente superiores a los de los combustibles de origen fósil (Sandun y col., 2007).

En la actualidad, la situación ha experimentado cambios significativos debido a la escalada de los precios del petróleo y a la incertidumbre en relación a las reservas disponibles para su explotación rentable. Todo ello, unido a una creciente concienciación ambiental, hace que el sector del transporte se enfrente al desafío de hallar alternativas a los carburantes de origen fósil, lo que ha despertado un interés renovado hacia los biocombustibles, por constituir un recurso renovable, autóctono y abundante (según las zonas geográficas) que además contribuye a la eliminación de residuos.

En lo referente al desarrollo de políticas energéticas, es preciso afrontar el reto de diversificar las fuentes de suministro disponibles con el fin de reducir la dependencia energética exterior, fuertemente ligada a la industria petrolífera. De este modo, el aprovechamiento líquido de la biomasa resurge como una vía sostenible para afrontar los desafíos descritos. La importancia de estas políticas estriba en el hecho de que el transporte continuará siendo propulsado por motores de combustión interna al menos en un futuro próximo (Bozbas, 2008).

Desde la perspectiva ambiental, la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> así como de otros contaminantes convencionales (CO, HC, NO<sub>x</sub> y partículas) en los automóviles, requiere tecnologías cada vez más costosas y sofisticadas. Entre las posibilidades existentes están la mejora de la eficiencia de los vehículos para reducir su consumo, la hibridación de los mismos con otros propulsores o la introducción de carburantes fósiles de menor emisión neta de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, mientras dichas opciones no constituyen un cambio del modelo energético, los biocombustibles se perfilan como una alternativa capaz de dar respuesta a las exigencias actuales a corto plazo que además cuenta con la ventaja de poder emplearse como combustible único o en mezclas con los combustibles fósiles a los que pretenden sustituir, lo que permitiría una implantación progresiva.

En relación al marco legislativo aplicable al respecto, la Unión Europea estableció a través de la Directiva 2003/30/EC la propuesta de alcanzar para el año 2010 una cuota mínima del 5,75% de contribución de los biocombustibles calculado sobre la base del contenido energético, para toda la gasolina y todo el gasóleo comercializado en sus mercados con fines de transporte (Bozbas, 2008). En el caso de España, este objetivo se concreta en el Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010 que pretende alcanzar los 2,2 millones de tep (Figura 1), lo que constituiría una aportación del 5,83%, que además evitaría la emisión de casi seis millones de toneladas anuales de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía, IDAE, 2006). No obstante, dicha directiva ha sido derogada recientemente, siendo sustituida por la Directiva 2009/28/EC que amplía la cuota mínima al 10% sobre el contenido energético para el año 2020.

Cabe destacar que los volúmenes de biocombustibles producidos en la Unión Europea han sido muy inferiores a los esperados, debido a la dificultad para competir con los productos petrolíferos por razones de disponibilidad de materias primas, altos costes de producción y otras barreras derivadas de las especificaciones de calidad que son exigibles a los combustibles de automoción.

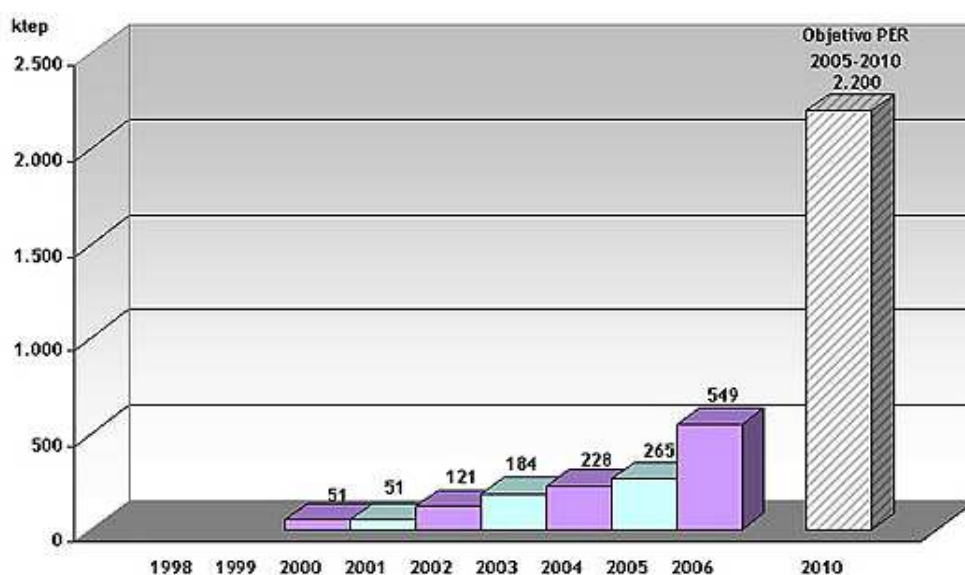


Figura 1. Consumo de biodiésel y previsiones en España (Fuente: IDAE).

A pesar del fuerte incremento de la capacidad de producción registrado en España en los últimos años, que debería haber permitido alcanzar una cuota de mercado del 3% en 2007, lo cierto es que este valor se estancó en el 1,16%, lo que pone de manifiesto el potencial de producción que quedó desaprovechado (Asociación de Productores de Energías Renovables, APPA, 2008). Ello permite constatar las graves dificultades que atraviesa la industria española de los biocombustibles para desarrollar su potencial de producción, rentabilizar sus inversiones y garantizar su sostenibilidad económica a largo plazo.

En la actualidad, su utilización sólo es viable mediante la aplicación de exenciones fiscales como las establecidas en la Ley 53/2002, de 30 de diciembre y Real Decreto 1739/2003, de 19 de diciembre que permiten aplicar el tipo cero de impuestos de hidrocarburos hasta al menos el año 2012. No obstante, esta normativa incide a su vez en uno de los factores que lastran la competitividad de los biocarburantes europeos, como es la doble subvención de la que se benefician los procedentes de Estados Unidos, en detrimento de la producción interna (Sandun y col., 2006; Johnston y col., 2007).

Para paliar en parte esta situación, ante la necesidad evidente de adoptar medidas regulatorias adicionales que permitan alcanzar tendencialmente el cumplimiento de los objetivos establecidos, se ha incorporado la obligación global de consumo de biocarburantes en España en el 3,4% para 2009 y en el 5,83% para 2010, a través de la Ley 12/2007, de 2 de julio (IDAE, 2006).

Asimismo, los altos costes de producción y la falta de competitividad no son los únicos inconvenientes que se ciernen sobre los biocombustibles. También sufren problemas como la dispersión y multipropiedad de las materias primas, la generación discontinua que conlleva la producción estacional o su baja densidad energética respecto a los hidrocarburos fósiles (con un poder calorífico ligeramente inferior). Además, se localizan en un mercado poco desarrollado con un grado de madurez tecnológica limitado. La polémica en relación a que el balance energético global sea positivo o la controversia en torno a la posible degradación ambiental asociada a los cultivos energéticos intensivos son otros de los inconvenientes que poseen. Todo ello genera una falta de interés por parte de las empresas del sector energético, debido a la dificultad para controlar este recurso energético y a la incertidumbre en la disponibilidad de suministro a medio y largo plazo.

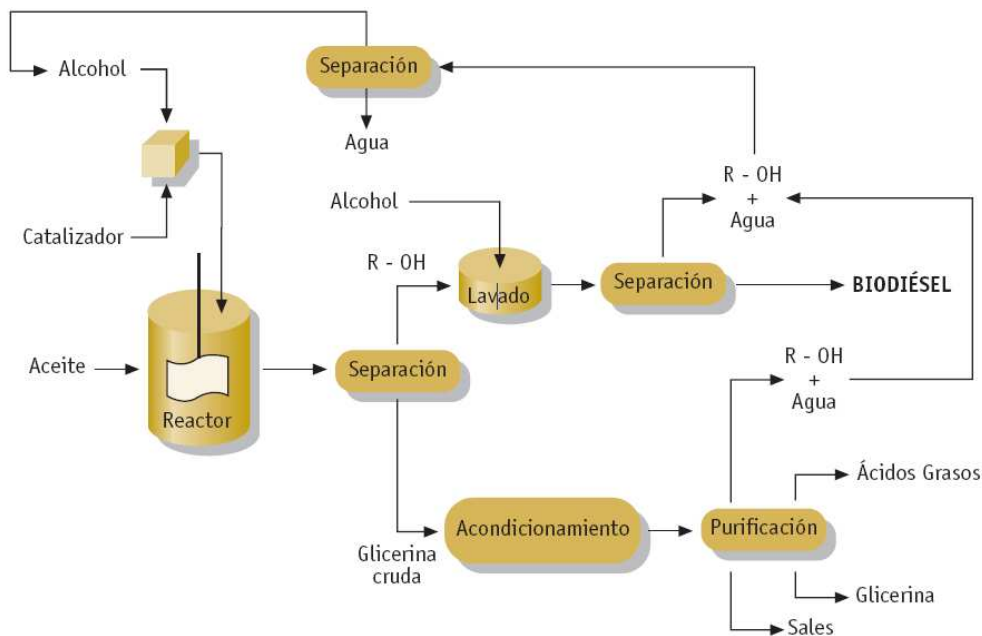
No obstante, basar nuestra movilidad en una fuente energética, el petróleo, cuyo futuro está comprometido, es razón más que suficiente para plantearse un cambio del modelo energético y de hábitos de consumo. El perjuicio para el planeta de los gases de efecto invernadero producidos por el transporte, que en España representan el 25% de las emisiones, está fuera de toda duda. Y en este campo los biocombustibles juegan con ventaja, pues el CO<sub>2</sub> emitido durante su combustión corresponde al que anteriormente fue fijado por la biomasa vegetal, su principal materia prima.

Además de la indiscutible reducción de las emisiones respecto a los combustibles fósiles, los biocombustibles cuentan numerosas ventajas adicionales. Entre otras, se basan en recursos autóctonos, renovables y abundantes, al mismo tiempo que contribuyen a la eliminación de residuos. Ello reduce la dependencia energética de países inestables, en su mayoría, y permite diversificar el sector energético mejorando la seguridad del abastecimiento. Igualmente, son altamente biodegradables y de baja toxicidad. Desde la dimensión socioeconómica, conllevan una movilización de los recursos regionales y locales, activando la agricultura, recuperando tierras en desuso y generando empleo en zonas rurales, donde las salidas laborales en la actualidad son ciertamente escasas.

### 2.1.2. El biodiésel

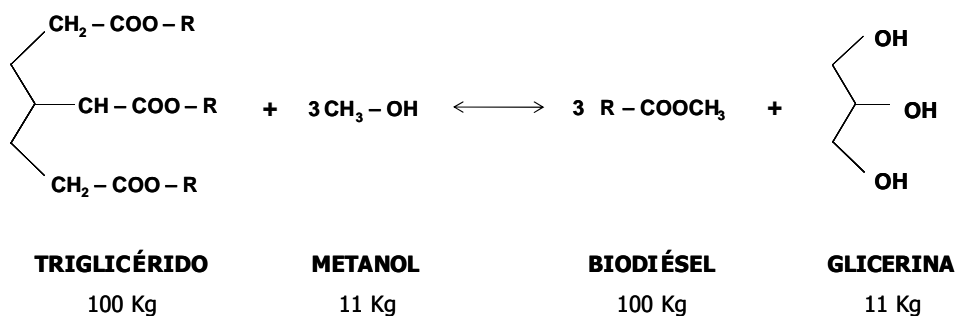
El biodiésel está constituido fundamentalmente por ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (ampliamente conocidos como FAME y FAEE, de sus siglas en inglés). Se obtiene mediante la transesterificación y refinado de aceites vegetales de semillas y frutos oleaginosos, bien puros o bien usados, aunque también se están estudiando otras materias primas como las grasas animales, plantas no comestibles (*Jatropha*, cardo, etc.) e incluso lípidos procedentes de microorganismos y microalgas. Estas dos últimas opciones permitirían ampliar las materias primas disponibles hacia biomasa de tipo no alimentario, evitando las limitaciones y controversias de la biomasa vegetal alimentaria.

En la Figura 2 se representa el esquema general que implica la reacción de transesterificación y las posteriores fases de separación, purificación y estabilización durante la producción del biodiésel.



**Figura 2. Proceso de transesterificación con catalizador básico homogéneo (Fuente: CITME).**

La reacción química de transesterificación (Melero y col., 2009) en sí, se lleva a cabo mediante la reacción de los triglicéridos (contenidos en el aceite) con metanol en presencia de un catalizador básico como se ilustra en la Figura 3.



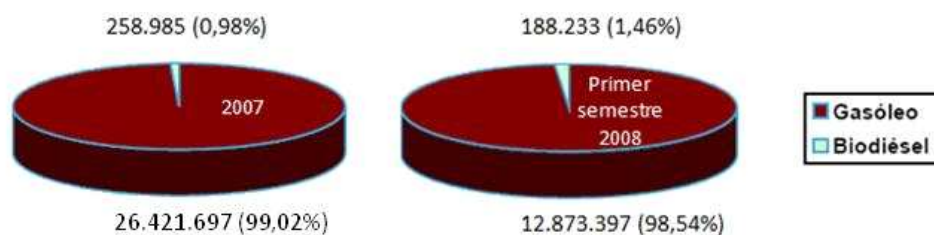
**Figura 3. Reacción química de transesterificación con metanol.**

A pesar de que el balance de masa varía ligeramente en función del cultivo vegetal empleado e incluso de su ubicación, de manera general se pueden aceptar como valores medios los reflejados en la figura anterior. En ella se aprecia que por cada 100 Kg de biodiésel producido, se generan 11 Kg de glicerina cruda (aproximadamente 10 Kg si se refiere a glicerina purificada) como subproducto de la reacción (Bozbas, 2008).

El biodiésel destaca por reunir unas características físicas y químicas que lo hacen idóneo para su aplicación en motores de combustión interna, convirtiéndolo en claro sustituto de los gasóleos de automoción tradicionales en los cuales es miscible. El biodiésel no es inflamable ni tóxico y ofrece una seguridad de almacenamiento muy superior a los gasóleos por su elevado punto de inflamación. Incrementa la vida de los motores y reduce las necesidades de mantenimiento al poseer mejor capacidad lubricante, al mismo tiempo que reduce las emisiones contaminantes. Además, si bien es cierto que su poder calorífico es algo inferior al del diésel convencional, no se aprecia una disminución significativa de la eficacia en los motores.

La industria española del biodiésel contaba a finales de 2007 con una capacidad total instalada de 815.190 toneladas anuales (APPA). Sin embargo, dicha capacidad se encuentra sumamente desaprovechada actualmente, pues la producción real no alcanza siquiera un 20% de la misma, con una considerable cantidad de plantas paradas. El motivo de este comportamiento no se debe a la falta de demanda del producto, sino que radica en los elevados costes de producción del biodiésel nacional. Su falta de competitividad hace que sea más económico importarlo de países como Estados Unidos.

En relación a la evolución de su cuota de mercado frente al gasóleo, se observa en la Figura 4 una tendencia creciente, pero aún alejada del objetivo de 2010 propuesto en el PER.



**Figura 4. Cuota de mercado del biodiésel en España en 2007 y primer semestre de 2008 (datos en tep)**  
(Fuente: APPA y CORES).

A la vista de tales datos, será preciso realizar un gran esfuerzo por todas las partes implicadas para alcanzar la meta fijada.

### 2.1.3. Limitaciones técnicas del biodiésel

Dejando a un lado los problemas asociados a los elevados precios y la falta de rentabilidad del biodiésel, que probablemente son los de mayor calado, en el plano técnico también surgen inconvenientes relevantes asociados a su utilización. Posee una densidad energética baja y se degrada cuando se almacena durante periodos de tiempo prolongados. Asimismo, su elevada viscosidad, composición ácida, la formación de gomas y la polimerización que tiene lugar durante la combustión o la formación de depósitos carbonosos, son otros de los problemas que dificultan su competitividad frente a los gasóleos a los que pretende sustituir (Bozbas, 2008).

Un problema adicional se deriva de su empleo en vehículos que han usado hidrocarburos con anterioridad, caso en el que se encontraría la mayor parte del parque automovilístico si se produjese una transición hacia los biocarburantes progresiva. En este sentido, el inconveniente planteado viene dado por la formación de una capa de depósitos que forman los combustibles convencionales y que se desprende al incorporar el biodiésel, causando el taponamiento de los filtros y obturación de inyectores. Sin embargo, este problema tiene una fácil solución si se aplica un mantenimiento correcto de los filtros durante el período de transición (Ma y col., 1999).

Una dificultad añadida del biodiésel, especialmente en países de climatología fría, reside en las limitaciones relacionadas con sus deficientes propiedades a bajas temperaturas. Presenta puntos de niebla (temperatura a la cual un fluido comienza a cristalizar y se enturbia) cercanos a 0°C frente a los valores registrados para los gasóleos de origen petrolífero que se sitúan típicamente alrededor de los -16°C. En el caso de los puntos de congelación se aprecia una disparidad análoga con temperaturas del orden de -2°C en el caso de los ésteres metílicos (variables según la procedencia del biodiésel), mientras que en los gasóleos dicho parámetro se localiza a niveles de -27°C. Estas deficientes propiedades en frío, con la consiguiente reducción de fluidez a baja temperatura, originan problemas de obstrucción de los filtros en motores Diésel por debajo de 0°C (Delgado, 2004).

En vista de los problemas expuestos y dadas las cantidades elevadas de glicerina cruda generadas durante el proceso de transesterificación, el desarrollo de tecnologías que impliquen la transformación de este subproducto en compuestos que mejoren las propiedades del biodiésel constituye una vía de estudio de gran valor técnico y comercial. Por ello, existen nuevas líneas de investigación que persiguen la conversión de la glicerina cruda, mediante reacciones con compuestos como aldehídos, cetonas, ácido acético o acetatos de metilo y etilo, en los correspondientes cetales, acetales y acetatos de glicerina. Precisamente en este campo es donde se centra el presente proyecto, encaminado a dar respuesta al excedente de glicerina mediante su transformación en aditivos de biodiésel.

## 2.2. LA GLICERINA COMO SUBPRODUCTO

### 2.2.1. Situación actual

La glicerina juega un importante papel en la industria de la química fina como producto con un extenso abanico de aplicaciones, destacando en los sectores de la alimentación, cosmética y farmacia. Por otro lado, constituye el principal subproducto obtenido durante la formación de biodiésel mediante la reacción de transesterificación de aceites y grasas vegetales con alcohol, representando alrededor de un 10% de la cantidad producida. En este sentido, y dado el fuerte desarrollo en que se encuentra inmersa de industria del biodiésel, surge la necesidad de dar salida al excedente de glicerina generado.

Además, las políticas de ayuda al desarrollo de los biocarburantes aplicadas en los últimos años no hacen sino potenciar el crecimiento en la producción de glicerina (Chun-Hui y col., 2008). De este modo, si se cumplen los objetivos establecidos por la ya citada Directiva 2003/30/EC en cuanto al uso de biocombustibles, se espera que se rebase el millón de toneladas de glicerina al año como subproducto (Figura 5).

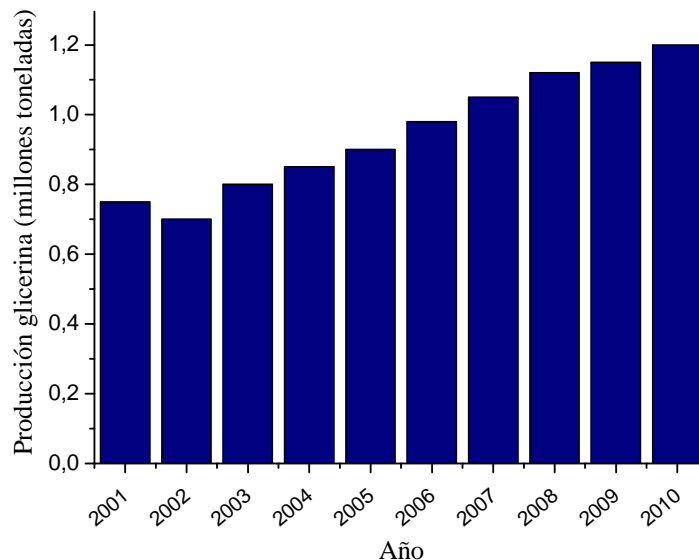


Figura 5. Evolución de la producción mundial de glicerina.

Como resultado de esta situación, el precio de la glicerina está disminuyendo tan rápido como las plantas de biodiésel están siendo construidas. Esto no solo está ejerciendo presión en productores de glicerina sintética, sino también sobre los productores de biodiésel, que habían planeado vender la glicerina para compensar los costes de producción y resultar así más competitivos frente a la industria del petróleo. El volumen generado es tal que en muchos casos la glicerina está siendo simplemente quemada como combustible e incluso se está empleando como alimentación para ganadería porcina (Behr y col., 2008; Vicente y col., 2006).

Un inconveniente añadido a este excedente es la difícil y costosa purificación de la glicerina con fines comerciales, incluso si el producto que se quiere obtener es de baja calidad. Hoy en día, la mayor parte de la glicerina empleada requiere purezas elevadas para los usos a los que se destina (Chun-Hui y col., 2008). Debido a esto, cobra una mayor relevancia la incorporación de la glicerina a nuevas aplicaciones que no demanden purezas demasiado exigentes, evitando operaciones de refinado (Zheng y col., 2008; Galan y col., 2009).

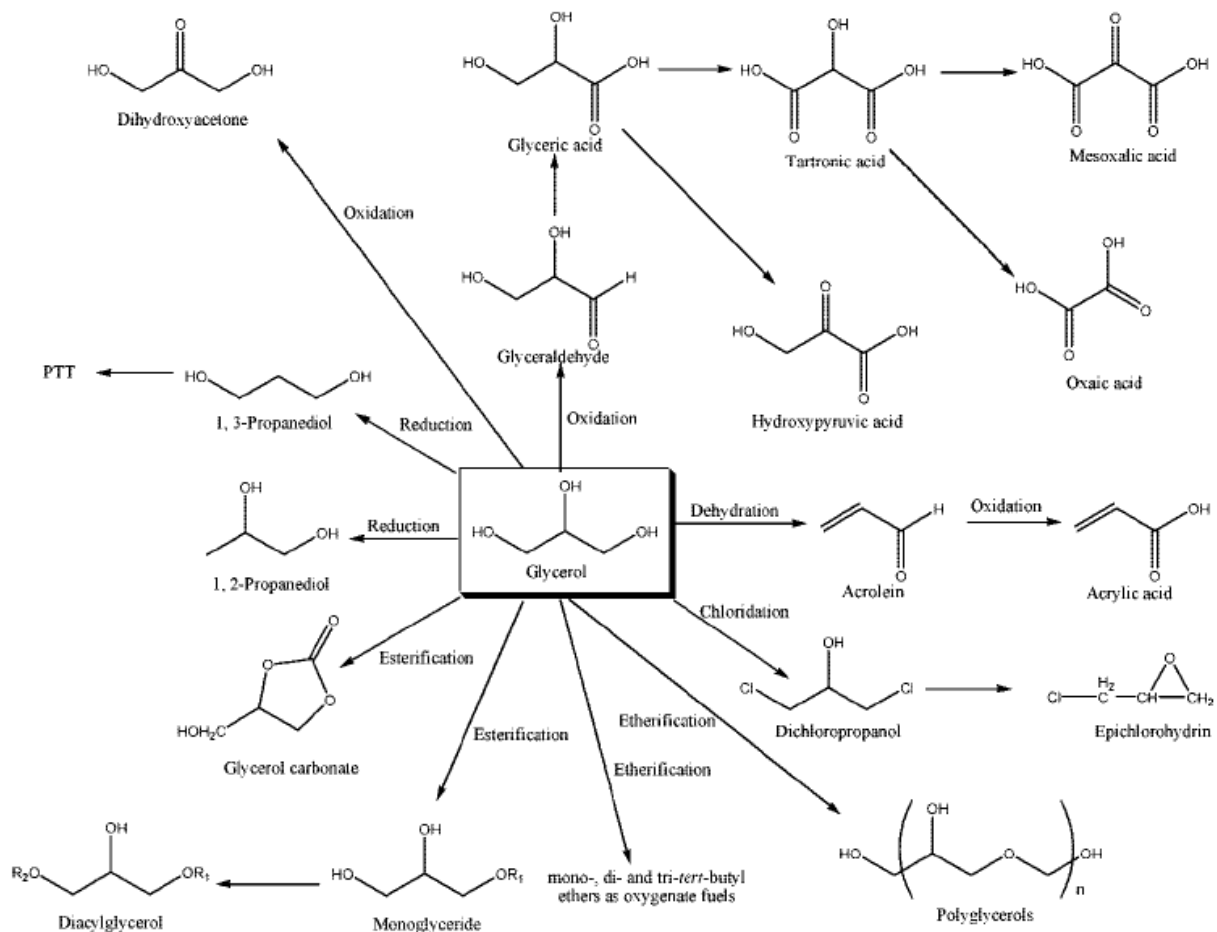
El glicerol procedente de las plantas de biodiésel es separado de éste por decantación. Debido a la insolubilidad de la glicerina en los ésteres metílicos de ácidos grasos, esta separación generalmente se produce de manera rápida, realizándose bien en un tanque de estabilización o bien en una centrífuga. La corriente de glicerina separada contiene tan sólo un 50 % de este compuesto, incluyendo además parte del exceso de alcohol, los jabones formados por neutralización de ácidos grasos libres o la saponificación de los triglicéridos y el catalizador.

La primera etapa en la purificación de la aguas glicerinosas consiste en desdoblar los jabones en ácidos grasos libres y sales mediante la adición de ácidos. Estos ácidos grasos libres son insolubles en la glicerina, pudiendo ser retirados en la zona superior sobrenadante. En cuanto a las sales formadas, la mayoría permanece con la glicerina, aunque parte de ellas precipita. Seguidamente, la corriente de glicerina se neutraliza con sosa cáustica.

Posteriormente, el exceso de metanol que pueda existir se elimina por evaporación. Llegados a este punto, la glicerina debe tener una pureza situada alrededor del 85%. Esta fracción de glicerina se conoce bajo la denominación de glicerina cruda, caracterizada por su elevado contenido en agua y sales formadas durante la neutralización del catalizador básico. Las sales se eliminan cuando la glicerina es destilada para obtener un grado superior de calidad. Una vez que la glicerina cruda se refina por destilación a vacío, se alcanzan purezas de hasta el 92% en el caso de la de grado técnico, o del 99,9% en el caso de glicerina farmacéutica (Tiia y col., 2007).

### **2.2.2. Aplicaciones**

Los destinos de la glicerina son muy numerosos, encontrando aplicaciones en la fabricación de detergentes, alimentos, cosméticos y fármacos; como emulsionante, plastificante y anticongelante, en pinturas o como materia prima para la nitroglicerina. Pero incluso con salidas tan diversas y extensas, la saturación de su mercado debido al excedente asociado a la industria del biodiésel y el consecuente hundimiento experimentado por su precio, hacen que se planteen nuevos usos con el fin de valorizar este subproducto (Figura 6). En esta línea existen propuestas como su reacción con CO<sub>2</sub> para la fabricación de polímeros (reduciendo las emisiones de dicho gas), o la obtención de gas de síntesis en presencia de catalizadores (Chun-Hui y col., 2008; Deutsch y col., 2007).



**Figura 6. Procesos de transformación de la glicerina (Fuente: Zheng y col., 2008).**

Una de las vías que suscita mayor interés radica en la síntesis de aditivos de biodiésel a partir de glicerina (Delgado, 2004; Melero y col., 2007; Sandun y col., 2002; Gupta, 1995; Kesling y col., 1994). Esta aplicación constituiría una salida eficaz al excedente de glicerina generado, suponiendo además una oportunidad para valorizar este subproducto dentro de la propia industria que lo genera, mejorando la rentabilidad de un sector que hoy en día encuentra en su falta de competitividad respecto a los combustibles fósiles uno de los mayores escollos para su implantación. Asimismo, la incorporación de estos aditivos podría solucionar algunos problemas derivados de las deficientes propiedades del biodiésel, como su comportamiento en frío o su elevada viscosidad. Una ventaja adicional reside en la posible utilización de glicerina de una pureza inferior a la requerida por otras aplicaciones, lo que reduciría las costosas operaciones de refino.

En la Figura 7 se reflejan algunas de las múltiples reacciones que se pueden dar conseguir posibles aditivos de carburantes partiendo de la glicerina.

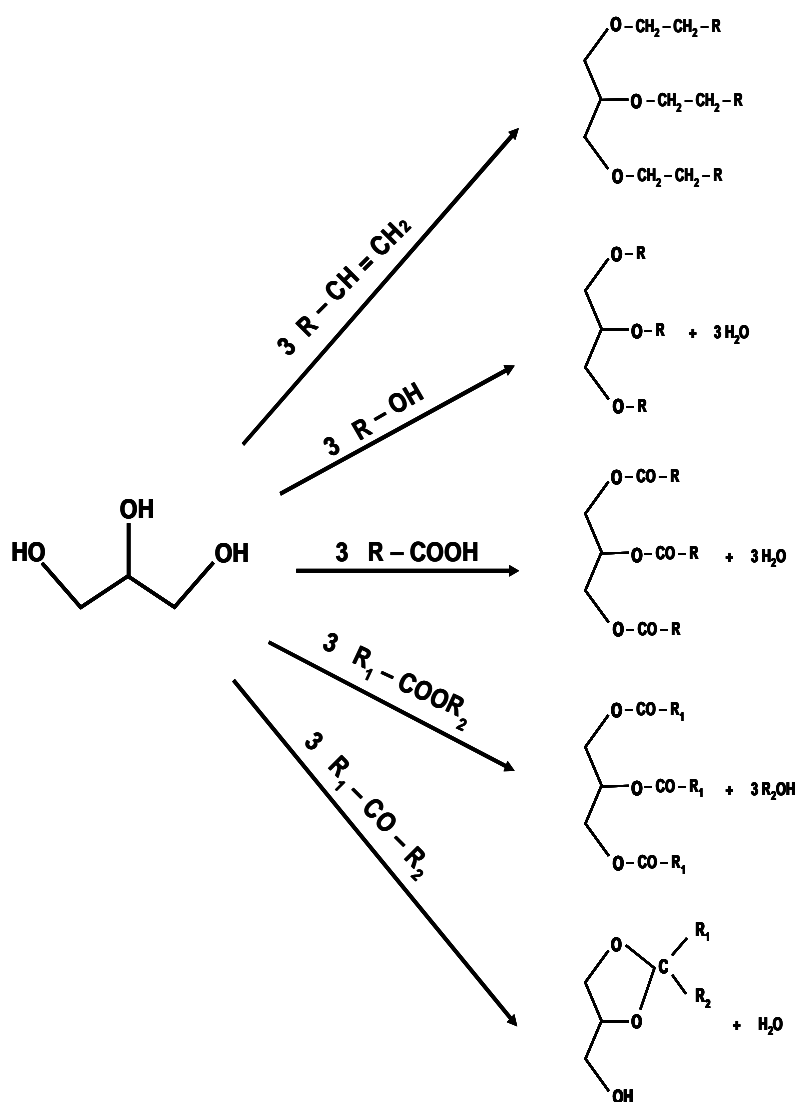


Figura 7. Alternativas de aprovechamiento de la glicerina como aditivos de biodiésel.

De forma general, las reacciones que conducen a la obtención de potenciales aditivos de biodiésel a partir de glicerina corresponden a alguno de los procesos señalados a continuación:

- Eterificación con olefinas.** Mediante la reacción de la glicerina con isobutileno, en un proceso de catálisis ácida, se obtienen varios productos de características potencialmente adecuadas para su utilización como componentes del biodiésel: el ditercbutil glicerol (DTBG) y el tritercbutil glicerol (TTBG) (Kesling y col., 1994; Gupta, 1995; Dewattines y col., 1999; Behr y col., 2003; Klepacova y col., 2005; Melero y col., 2008).
- Esterificación.** Conduce a la formación de los correspondientes ésteres de glicerina, como el tributilil glicerol o el triacetil glicerol. Para llevar a cabo esta reacción se emplean ácidos carboxílicos, como el ácido butírico o el ácido acético (Delgado, 2004; Melero y col., 2007).

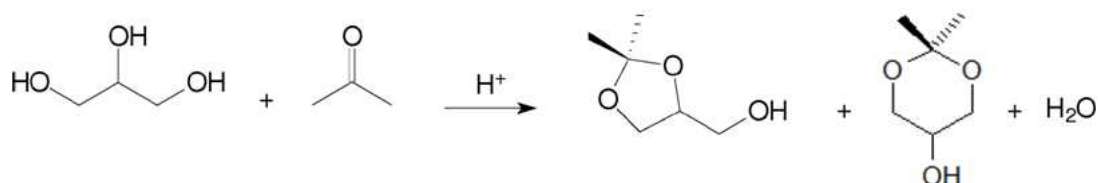
- c) **Transesterificación.** Otra posible vía, que podría incluirse dentro de la esterificación, sería la reacción de glicerina con ésteres metílicos o etílicos. De este modo, a partir de glicerina y acetato de metilo, por ejemplo, se obtendrían acetatos de glicerina y metanol (Chun-Hui y col., 2008).
- d) **Acetalización.** En una reacción similar a la esterificación, la glicerina puede reaccionar con aldehídos o cetonas, que dan acetales o cetales de glicerina respectivamente, si bien ambos suelen englobarse indistintamente bajo el nombre de acetales (Jay y col., 2001).

El presente proyecto de investigación se centra en la última de las posibilidades mencionadas. Concretamente, consiste en la reacción que tiene lugar entre la glicerina y la acetona, como alternativa para dar salida a los elevados volúmenes generados de la primera de ellas.

## 2.3. REACCIÓN DE LA GLICERINA CON ACETONA: ACETALIZACIÓN

### 2.3.1. Descripción y mecanismo de la reacción

La reacción llevada a cabo en el presente proyecto consiste en la formación de un cetal (englobado bajo la denominación genérica de acetal) a partir de acetona y glicerina en presencia de un catalizador ácido (Figura 8). Su interés radica en ser una de las posibles alternativas a la transformación del subproducto obtenido en la obtención del biodiésel en aditivos para el mismo.



**Figura 8. Reacción entre la glicerina y la acetona: acetalización.**

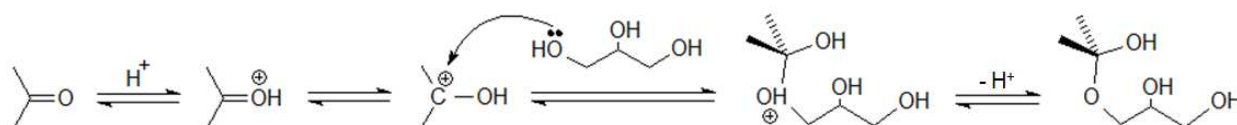
En la reacción de acetalización de la glicerina con acetona se obtiene tanto agua como el solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol) siendo éste el producto de interés. El solketal se emplea como disolvente y también es usado en suspensiones dentro de la industria farmacéutica. En el caso del presente proyecto de investigación, este compuesto se considera como un posible aditivo para incorporarlo al biodiésel con el fin de mejorar sus propiedades como combustible (Bruchmann y col., 1999; Hillion y col., 2007; Giraldo y col., 2008; García y col., 2008).

La constante de equilibrio de la reacción planteada no es favorable. De esta manera, para desplazarlo hacia la formación de solketal se añade un exceso de alguno de los reactivos, que en este caso será la acetona. También se puede aumentar su proporción en el equilibrio eliminando el agua formada en la reacción como se indica en diversas investigaciones (Jay y col., 2001).

Hasta no hace muchos años, en este tipo de reacciones era habitual utilizar ácidos minerales como catalizadores, siendo el ácido sulfúrico y el p-toluensulfónico los más extendidos. Sin embargo, el empleo de métodos de catálisis homogénea está sujeto a los problemas típicos asociados a los mismos, como son los riesgos derivados del manejo de ácidos, la elevada corrosividad, la producción de residuos tóxicos y la dificultad para separarlos del medio que obliga a incorporar complejos sistemas de purificación e impide normalmente su reutilización.

Para evitar todo ello, se están desarrollando catalizadores heterogéneos ácidos con una notable actividad que permiten beneficiarse de todas las ventajas que un sistema catalítico heterogéneo presenta. Dentro de los materiales que se podrían emplear, el hecho de que intervengan moléculas relativamente voluminosas, hace que los catalizadores microporosos como las zeolitas resulten poco aconsejables a priori. Debido a este aspecto, se han realizado investigaciones en las que se plantea el uso de materiales mesoporosos como los más apropiados (Jay y col., 2001; Camos y col., 1998).

En lo referente al mecanismo a través del cual cursa la reacción entre la glicerina y la acetona para formar el solketal, se pueden distinguir dos etapas bien diferenciadas que se plasman en las figuras incluidas a continuación: la formación del hemiacetal (Figura 9) y su posterior transformación en el acetal final (Figura 10) (Silva y col., 2008). En primer lugar, se produce la conversión de la acetona y la glicerina en el correspondiente hemiacetal, sin que exista consumo neto de los protones aportados por el catalizador. Los hemiacetales en general son inestables, por lo que continúan reaccionando hasta convertirse en acetales.



**Figura 9. Mecanismo de la reacción (1): conversión en hemiacetal.**

Para formar el acetal, el catalizador cede un ion  $H^+$  que protona el grupo hidroxilo y se produce la deshidratación de la molécula. Así se origina un carbocatión terciario que sufre un ataque nucleófilo. Consecuentemente, se forman los cetales con estructuras de anillo pentagonal o hexagonal y se restituye el protón de nuevo al catalizador.

Cabe destacar que en esta reacción en concreto la forma pentagonal de solketal es la mayoritaria representando más del 90% del total formado, lo que difiere notablemente de lo sucedido en otras reacciones de síntesis de acetales que implican compuestos carbonílicos diferentes de la acetona. A modo de ejemplo, cuando la reacción tiene lugar con formaldehído, el compuesto dotado del anillo de seis miembros es el mayoritario (70%) (Silva y col., 2008).

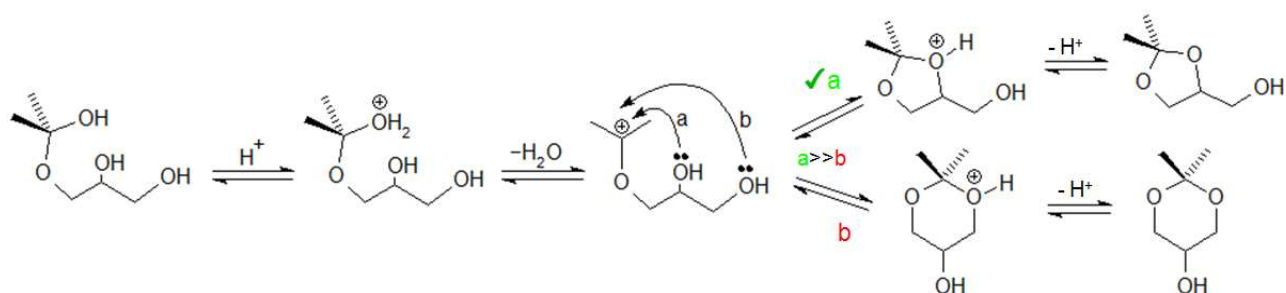


Figura 10. Mecanismo de reacción (2): conversión de hemiacetal en acetal.

### 2.3.2. Incorporación de los acetales de glicerina a la industria del biodiésel

Como se ha indicado anteriormente, el biodiésel plantea, entre otras limitaciones, unas deficientes propiedades en frío y una viscosidad elevada, especialmente problemáticas en climas fríos. Esto se traduce en una reducción de la fluidez a baja temperatura, causando así posibles problemas de obstrucción de los filtros e inyectores en los motores diésel por debajo de 0°C.

Diversas investigaciones (Delgado, 2004), consideran la posibilidad de utilizar biotecnología con el fin de producir biodiésel con condiciones mejoradas. Sin embargo, existen otras que sostienen que la posible solución a este problema podría situarse en la incorporación de aditivos como los acetales de glicerina (Delfort y col., 2003). Según estos estudios, la concentración de acetales o cetales de glicerina en el biodiésel podría oscilar entre 0,1 y 20% en peso, considerándose suficientes para el objetivo perseguido concentraciones en peso que rondan el 0,5 ó 1% (Bustamante, 2009; véase Apéndice del presente proyecto). Cabe destacar que la concentración de estas especies deberá ser mayor cuanto más saturados sean los ácidos grasos de los que proceda el biodiésel en cuestión. De este modo, si éste proviene de grasas de origen animal se requerirán concentraciones superiores que cuando derive de aceites vegetales.

Merece la pena reseñar que los acetales o cetales de glicerina, como el solketal, no sólo pueden incorporarse a los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos, sino que también son susceptibles de emplearse con diésel de origen petrolífero. Esto permite mejorar el comportamiento en frío de las mezclas de gasóleos y biocombustibles, que al menos a medio plazo será la principal forma de incorporación del biodiésel en el mercado.

Otra vía de estudio en auge en la actualidad, surge de la posibilidad de hacer reaccionar el grupo hidroxilo libre del que dispone la molécula de solketal con objeto de incrementar su estabilidad y mejorar más si cabe sus propiedades como aditivo. Así, existen líneas de investigación orientadas, por ejemplo, al análisis de la esterificación o eterificación del solketal con ácido acético e isobuteno respectivamente (García y col., 2008).

## 2.4. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales porosos despiertan un elevado interés tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos o soportes de especies activas. Según su tamaño de poro es posible clasificarlos en:

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

Los materiales microporosos abarcan estructuras muy variadas, siendo las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos) las que han experimentado un mayor desarrollo en los últimos años. No obstante, estos materiales presentan una importante limitación en aquellos procesos que implican la intervención de moléculas voluminosas, dado que el tamaño de sus canales a menudo resulta excesivamente pequeño para la correcta difusión de reactivos y productos. Es por ello que en las últimas dos décadas ha surgido un creciente interés por encontrar materiales dotados de un mayor tamaño de poro que además posean el ordenamiento estructural propio de las zeolitas. Así, una posible vía para desarrollar materiales mesoestructurados se basa en incrementar el tamaño de los agentes directores de estructura o agentes surfactantes para, de esta manera, aumentar las dimensiones de los poros generados.

De entre todas las estructuras con ordenamiento mesoscópico, la de mayor interés para el presente proyecto de investigación es la denominada SBA-15, sintetizada por primera vez en 1998 (Zhao y col., 1998). En comparación con las zeolitas, presenta una mayor estabilidad térmica debido a su considerable espesor de pared. Además, no sólo consta de la red ordenada de canales mesoporosos hexagonales sino que también dispone de microporos que conectan dichos canales entre sí de forma aleatoria (Figura 11).

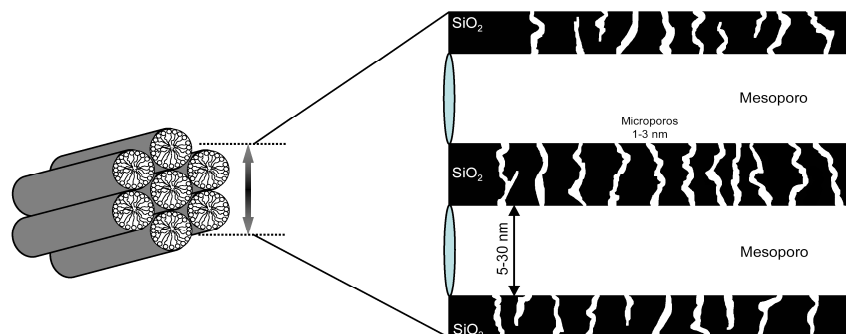


Figura 11. Microporos y mesoporos que conforman el material SBA-15.

Tras la síntesis de estos sólidos mesoporosos es preciso eliminar el surfactante que permanece ocluido dentro de los canales, usando diferentes métodos como la calcinación a elevada temperatura en aire (inviabile cuando los materiales incorporen funcionalidades orgánicas), la extracción con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas o con disolventes orgánicos (Davis y col., 1993; Zhao y col., 1998; Kawi y col., 1998).

➤ **Modificación de los materiales mesoestructurados**

Las ventajas que ofrecen los sistemas catalíticos heterogéneos frente a los homogéneos en la mayoría de las aplicaciones resultan incuestionables. Estos últimos comportan riesgos potenciales derivados del peligro en su manipulación, su alta corrosividad, la elevada producción de residuos y la dificultad de separarlos con fines de purificación de los productos y para su reutilización. Todo ello, unido a la creciente preocupación ambiental, impulsa la necesidad desarrollar catalizadores heterogéneos para su empleo en aplicaciones que, hasta no hace mucho tiempo, se encontraban reservadas en su mayoría a la catálisis homogénea.

Un aspecto importante en los materiales silíceos mesoestructurados es la posibilidad de incorporar heteroátomos y funcionalidades orgánicas. La funcionalización orgánica permite modificar sus características texturales y químicas, pudiendo así controlar las propiedades superficiales, incorporar centros activos de diferente naturaleza y conseguir materiales con cualidades específicas. De este modo, la matriz sílicea proporciona estabilidad térmica y mecánica, mientras los heteroátomos y las funciones orgánicas constituyen o son precursores de las especies activas.

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

Si bien existen diversos procedimientos para llevar a cabo la funcionalización, como el anclaje o “grafting” (enlazando los grupos a través de los hidroxilos superficiales del material previamente preparado), resulta especialmente interesante la opción de la co-condensación conjunta de las fuentes de sílice y de los compuestos organosilanos en presencia de distintos agentes surfactantes. De este modo se consiguen enlaces más estables y la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea (Figura 12) (Huo y col., 1996; Burkett y col., 1996).

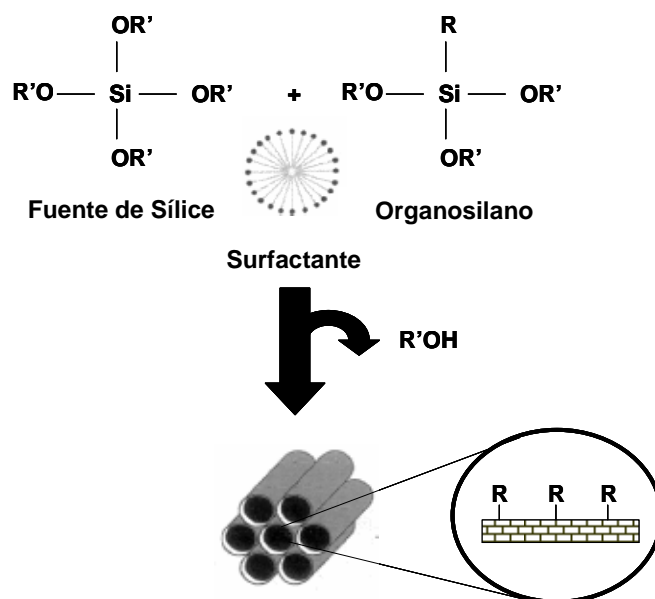


Figura 12. Incorporación de la funcionalidad orgánica mediante síntesis directa.

En la realización del presente proyecto, se sintetizaron materiales de tipo SBA-15 funcionalizados tanto con grupos aril como propilsulfónicos, en ambos casos con una condensación conjunta de la fuente de silicio y del precursor del grupo sulfónico. En la Figura 13 se esquematizan dichos materiales, dotados de canales mesoporosos de estructura hexagonal y con los grupos ácidos anclados en sus paredes.

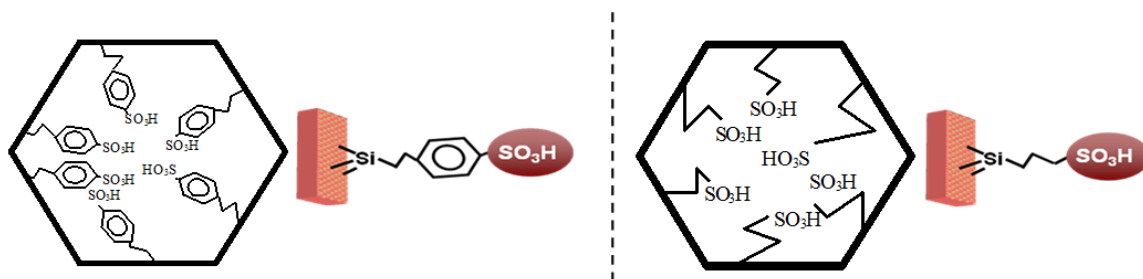


Figura 13. Estructura de la sílice SBA-15 arilsulfónica (derecha) y propilsulfónica (izquierda).

La estructura de la SBA-15 posee grupos hidroxilos en su superficie que le confieren cierto carácter hidrofílico. Por ello, con el fin de obtener una estructura hidrofobizada, es posible modificarla anclando sobre dichos grupos compuestos como el trimetilmetoxi silano que le confieran una afinidad menor por compuestos polares (Figura 14).

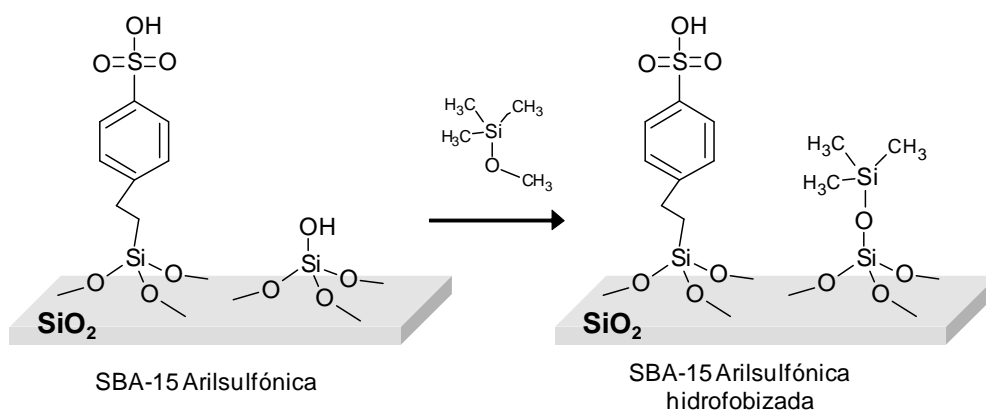


Figura 14. SBA-15 arilsulfónica hidrofobizada mediante sililación.

Otra posibilidad para conseguir una mayor hidrofobicidad consiste en modificar las paredes silíceas de los mesoporos mediante la síntesis de sílices mesoestructuradas con paredes híbridas (“Periodic Mesoporous Organosilica”, PMO), de manera que la funcionalidad hidrófoba sea inherente a la estructura de las paredes (Dubé y col., 2008), no perjudicando las características superficiales del material (Figura 15).

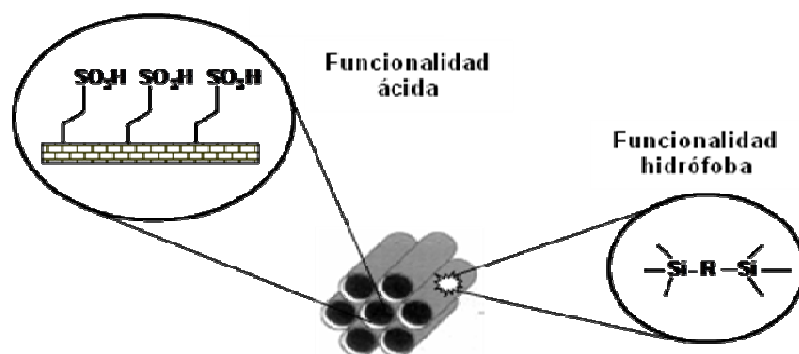


Figura 15. Estructura de un PMO funcionalizado con grupos propilsulfónicos.

En los procesos de catálisis ácida, tan importante como el número de centros ácidos es la fortaleza de éstos, que influirá de manera decisiva en su actividad. La escala de fortaleza ácida de los grupos sulfónicos habituales es la indicada en la Figura 16.

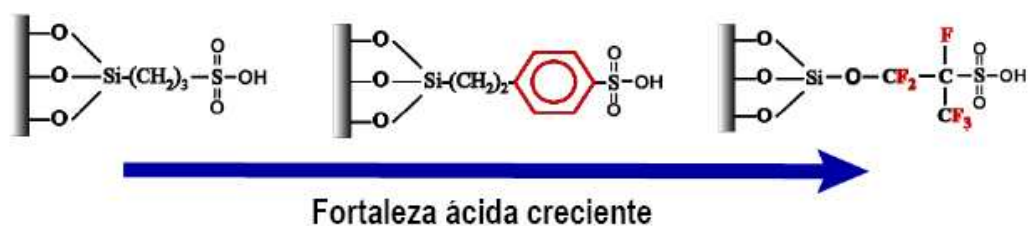


Figura 16. Escala de fortaleza ácida de grupos sulfónicos.

El incremento de la fuerza ácida de unos grupos respecto de otros se debe al efecto atractor ejercido sobre los electrones, de forma que cuanto mayor sea la estabilidad de la forma aniónica  $-\text{SO}_3^-$ , se liberará con mayor facilidad el correspondiente  $\text{H}^+$  responsable del efecto catalítico. De este modo, el anillo aromático existente en los grupos arilsulfónicos eleva la estabilidad de la forma desprotonada, efecto que se acentúa con los fluorosulfónicos por la elevada presencia de átomos de flúor (los más electronegativos del sistema periódico).

## ***CAPÍTULO III - OBJETIVOS***

---

El objetivo del presente proyecto de investigación radica en el estudio de la reacción de la glicerina con acetona. Su interés reside en la necesidad de dar salida al excedente de glicerina asociado al fuerte desarrollo que está experimentando la industria del biodiésel en la actualidad, que amenaza con saturar el mercado de este subproducto formado durante su generación. De este modo, la obtención de derivados de glicerina como aditivos para la formulación de biodiésel surge como una interesante alternativa para mejorar tanto sus propiedades (en relación principalmente con su comportamiento a baja temperatura), como la rentabilidad del sector. Asimismo, su transformación en biodiésel podría ayudar a alcanzar los objetivos fijados por la Directiva europea 2003/30/EC.

En lo referente al desarrollo de la reacción, la utilización de catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos supone una alternativa de gran interés por el conjunto de propiedades que reúnen. Por ello, antes de proceder al estudio de la reacción, se realizará la síntesis y caracterización de los catalizadores mesoestructurados empleados en el presente proyecto.

La instalación experimental utilizada para la realización de las reacciones se deriva de estudios previos llevados a cabo en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (Fernández, 2008), en los que tras evaluar cuatro posibilidades distintas, se optó por un sistema de alimentación y extracción discontinua con cargas intermitentes como aquel que conducía a las mayores conversiones.

A modo de resumen, los objetivos del presente proyecto de investigación son los siguientes:

- a) Realizar unos estudios preliminares con la instalación seleccionada, para analizar la conversión de glicerina alcanzada en ausencia de catalizador, evaluar la cinética de la reacción catalizada y determinar la influencia de realizar varias cargas sucesivas de acetona con la duración establecida en el estudio cinético.
- b) Analizar las condiciones de operación a través de la metodología del diseño de experimentos, estudiando la influencia de dos variables: el número de cargas y la relación molar entre los reactivos. Mediante su estudio estadístico se evaluará la influencia de cada variable sobre la conversión y se obtendrá la correspondiente superficie de respuesta y el modelo matemático para estimar la conversión a partir de los valores adoptados por las variables. Asimismo, se realizará una ampliación del diseño para hacer un análisis más extenso de estas variables.
- c) Evaluar el comportamiento de diferentes catalizadores, incluyendo materiales mesoestructurados, sílices comerciales y resinas ácidas de intercambio.
- d) Estudiar el efecto de la pureza de la glicerina utilizada en la reacción de acetalización, para analizar la posibilidad de sintetizar el solketal con glicerina farmacéutica, técnica o cruda procedentes de la producción de biodiésel.
- e) Examinar la posibilidad de reutilizar directamente el catalizador sin someterlo previamente a operaciones de lavado o regeneración. Para aquellos casos en los que no resulte viable, se estudiará la opción de regenerarlo.

***CAPÍTULO IV – PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL***

---

En este capítulo se describirá de manera pormenorizada el procedimiento desarrollado para la realización del presente proyecto de investigación. En primer lugar, se enumerarán los reactivos requeridos en las diferentes fases de las que constó el desarrollo experimental. Seguidamente, se expondrá el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de los catalizadores (sílices mesoporosas SBA-15 y PMO funcionalizadas con grupos aril y propilsulfónicos), así como las técnicas de caracterización aplicadas a los mismos. También se incluirán las propiedades tanto de dichos catalizadores como de los comerciales utilizados.

A continuación, se detallará la instalación experimental utilizada para efectuar las reacciones implicadas en el proyecto. Asimismo, se explicará el método de análisis seleccionado para la determinación de los resultados.

#### 4.1. MATERIALES

Los materiales empleados durante la presente investigación se dividen en materias primas utilizadas para la acetalización de la glicerina, los reactivos correspondientes a la síntesis de los catalizadores y otros reactivos.

##### 4.1.1. Materias primas

Durante el desarrollo de las reacciones se utilizaron como materias primas los dos reactivos involucrados:

- **Acetona grado HPLC.**  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Pureza 99,93% (SCHARLAU).
- **Glicerina.**  $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ , suministrada en diferentes grados por la empresa ACCIONA Biocombustibles, de su planta de producción de biodiésel en Caparroso (Navarra).

En la Tabla 1 se reflejan las composiciones asociadas a cada tipo de glicerina utilizado, que resultarán de interés para la interpretación de los resultados correspondientes.

**Tabla 1. Características de los distintos tipos de glicerina empleados.**

<i>Tipo de glicerina</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Sales (NaCl) (%)</i>	<i>Agua (%)</i>
Glicerina farmacéutica	99,9	< 0,001	0,1
Glicerina técnica	91,6	< 0,001	6,2
Glicerina cruda	85,8	5,2	8,0

%; porcentaje en peso.

#### 4.1.2. Catalizadores comerciales y reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores

A continuación, se enumeran los catalizadores comerciales y los reactivos empleados para la síntesis de los materiales mesoestructurados que se utilizaron en el presente proyecto de investigación:

- **Amberlyst™ – 15** (ROMH & HAAS, comercializado por ALDRICH).
- **Nafion® SAC-13** (DUPONT, comercializado por ALDRICH).
- **Sílice amorfa funcionalizada con grupos arilsulfónicos** (SiO<sub>2</sub>-ARIL) (SILICYCLE).
- **Sílice amorfa funcionalizada con grupos propilsulfónicos** (SiO<sub>2</sub>-PROPIL) (SILICYCLE).
- **1,2-Bis(trietoxisilil)etano** (BTSE). [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Si](CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Si(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], Pureza ≥ 96 % (ALDRICH).
- **2-(4-Clorosulfonilfenil)-etiltrimetoxisilano** (CSPTMS). (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-SO<sub>2</sub>Cl, 50 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (GELEST).
- **3-Mercaptopropil-trimetoxisilano** (MPTMS). (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH, Pureza ≥ 95 % (ALDRICH).
- **Ácido clorhídrico** (HCl). Disolución acuosa 35 % (SCHARLAU).
- **Agua desionizada** (Mili-Q).
- **Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol)**, también denominado Pluronic 123. PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>. M<sub>n</sub> = 5800 aprox. (ALDRICH).
- **Etanol** (EtOH). CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH, Pureza ≥ 96 % (SCHARLAU).
- **Tetraetilortosilicato** (TEOS). (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Si, Pureza ≥ 98 % (ALDRICH).
- **Agua oxigenada** (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 30 % (MERCK).
- **Trimetilmtoxosilano**. Pureza ≥ 99,9 % (ALDRICH).

#### 4.1.3. Otros reactivos

Aquí se incluyen el resto de reactivos, como los asociados a operaciones de análisis y caracterización de los catalizadores.

- **1,4-Butanodiol**. CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, Pureza ≥ 99 % (RIEDEL - de HAËN).
- **Solketal** (2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano). C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Pureza ≥ 98% (ALDRICH).

- **Aire sintético.** Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Helio.** Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Hidrógeno.** Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Nitrógeno.** Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98 % (PRAXAIR).
- **Etanol (EtOH).** CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH, Pureza ≥ 96 % (SCHARLAU).
- **Hidróxido sódico (NaOH).** Disolución acuosa 0,01 M (SCHARLAU).
- **Cloruro de sodio (NaCl).** Disolución acuosa 2 M (SCHARLAU).

#### 4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS

Los materiales mesoestructurados preparados para la presente investigación se han sintetizado siguiendo una estrategia de síntesis directa, con oxidación *in situ* de los grupos tiol a grupos sulfónicos, según el método desarrollado por Margolese y col. (2000). En todos los casos se realizaron con un porcentaje molar del 10 %, referido a átomos de Si unidos mediante enlace Si-C a grupos sulfónicos con respecto al número total de átomos de silicio presentes en el medio de síntesis.

De acuerdo con el procedimiento de síntesis descrito por Melero y col. (2002), se indica a continuación la técnica general de preparación de las sílices mesoestructuradas tanto de tipo SBA-15 como aquellas con paredes híbridas (PMO). En primer lugar, se disuelven 4 gramos de surfactante (Pluronic 123) en un vaso de precipitados con 125 ml de HCl 1,9 M a temperatura ambiente y con agitación. Una vez finalizada la disolución, se incrementa la temperatura hasta 40 °C y se añade de una sola vez y con fuerte agitación la fuente de sílice (TEOS), incorporando además BTSE como fuente de silicio en el caso de los PMO.

La disolución resultante se deja en agitación durante un tiempo de prehidrólisis de 45 minutos. Posteriormente, se adiciona el precursor de los grupos sulfónicos: CSPTMS para agregar los grupos arilsulfónicos y MPTMS para incorporar los propilsulfónicos (junto con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % en peso). Se mantiene la disolución a una temperatura constante de 40 °C y con

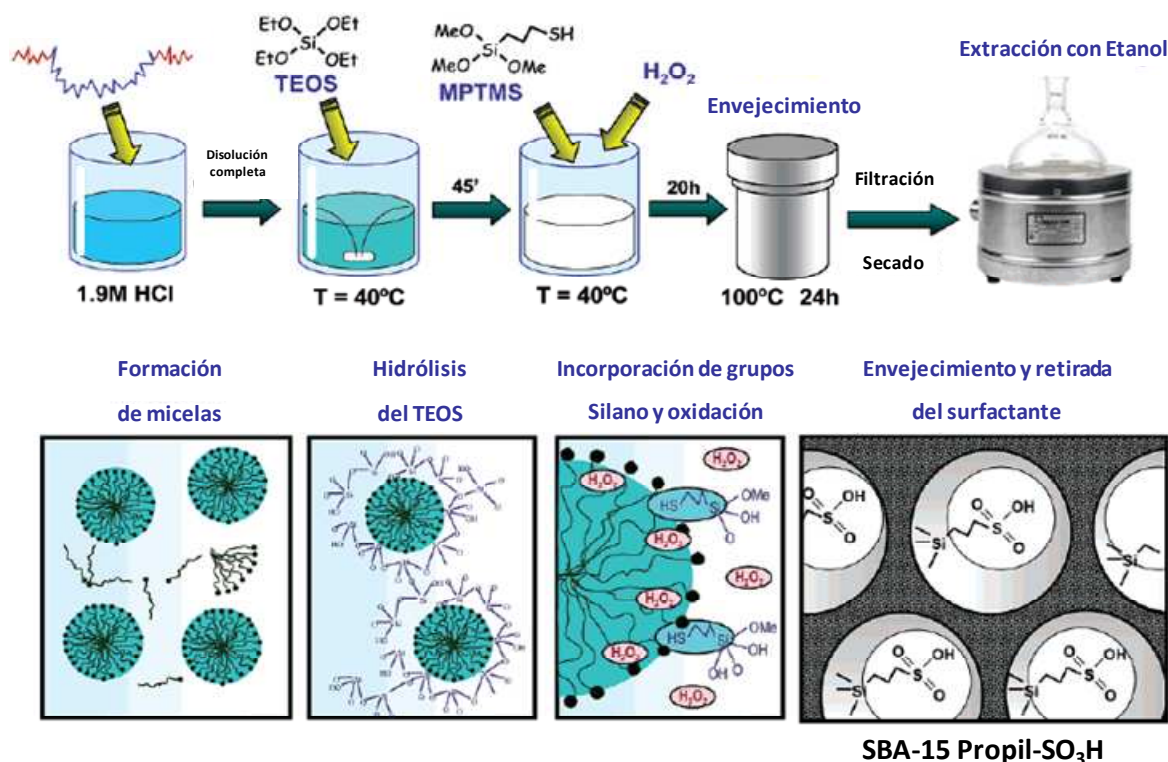
agitación vigorosa durante un tiempo de hidrólisis de 20 horas. Transcurrido dicho tiempo, la disolución se somete a un tratamiento de envejecimiento a 100 °C durante 24 horas. El producto así obtenido se filtra y se deja secar a temperatura ambiente durante toda la noche. El surfactante se elimina de los poros del material por extracción a reflujo con etanol durante 24 horas (100 ml de etanol por gramo de material).

En la Tabla 2 se indican las cantidades de cada reactivo o precursor empleadas en cada caso:

**Tabla 2. Composición molar del medio de síntesis de las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónicos.**

<i>Muestra</i>	<i>TEOS</i>	<i>BTSE</i>	<i>CSPTMS</i>	<i>MPTMS</i>	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>HCl</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
<b>SBA-15 Aril</b>	0,0369	0	0,0041	0	0	0,24	6,67
<b>PMO Aril</b>	0,0185	0,0090	0,0041	0	0	0,24	6,67
<b>SBA-15 Propil</b>	0,0369	0	0	0,0041	0,0369	0,24	6,67
<b>PMO Propil</b>	0,0185	0,0090	0	0,0041	0,0369	0,24	6,67

En la Figura 17 se refleja a modo de ejemplo el procedimiento de síntesis para el caso de la sílice SBA-15 propilsulfónica (Melero y col., 2006).



**Figura 17. Esquema de formación del catalizador SBA-15 propilsulfónico.**

También se preparó un material adicional a partir de la SBA-15 Aril sintetizada con objeto de hidrofobizar sus paredes. Para ello, se hicieron reaccionar los grupos Si-OH superficiales añadiendo 1 gramo de trimetilmtoxosilano por gramo de catalizador arilsulfónico, proceso que se desarrolló en tolueno a reflujo durante un periodo de 12 horas. Dicho catalizador será referido como SBA-15 Aril hidrofobizado, siendo especialmente novedoso entre los materiales utilizados (véase la Figura 14 de la Introducción).

Por último, se empleó también una sílice SBA-15 sin funcionalizar, cuya síntesis resulta equivalente a la de las estructuras análogas funcionalizadas, con la diferencia de que la eliminación del surfactante se realiza por calcinación en una mufla a 550 °C durante 5 horas, ya que la ausencia de grupos orgánicos permite utilizar temperaturas elevadas.

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Una vez sintetizados los materiales, es preciso llevar a cabo su caracterización para determinar las propiedades texturales y químicas del catalizador. De esta forma se puede predecir el comportamiento catalítico y evaluar parámetros relacionados con su actividad, su resistencia a la desactivación y su capacidad de regeneración. A continuación, se describen brevemente las técnicas empleadas, así como los equipos y las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo.

#### ➤ Difracción de Rayos X (DRX)

Permite conocer el ordenamiento mesoscópico del catalizador, siendo una técnica muy útil para confirmar la correcta configuración estructural del material tras su síntesis. El espectro de difracción obtenido proporciona una medida cualitativa y cuantitativa de la cristalinidad del material y del ordenamiento mesoporoso. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, que relaciona las distancias interatómicas con la longitud de onda de la radiación incidente y con el ángulo de incidencia. Los difractogramas se han obtenido con un difractómetro de polvo PHILIPS X-PERT. La simetría que presentan las sílices mesoestructuradas empleadas hace que sus difractogramas de Rayos X sean fácilmente identificables gracias al ordenamiento hexagonal bidimensional de sus canales.

#### ➤ Capacidad ácida

Este ensayo se basa en una valoración ácido-base que permite determinar la concentración de grupos ácidos presentes en los catalizadores sintetizados. Este método se lleva a cabo tomando el material previamente secado e introduciéndolo en una disolución de NaCl para favorecer el intercambio de los protones por cationes Na<sup>+</sup>, de manera que los primeros se encuentren disponibles

en el medio para su valoración. A continuación, se valora con NaOH registrando el volumen consumido y los valores de pH, con los se construye la curva de valoración, cuya derivada presenta un máximo que corresponde al punto de equivalencia, pudiendo calcular con él la concentración de grupos ácidos presentes en el material (capacidad ácida).

➤ **Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K**

Este análisis permite conocer propiedades texturales de los materiales como su superficie específica o el volumen, diámetro y distribución del tamaño de los poro a partir de la isoterma de fisisorción de un gas inerte en su superficie (N<sub>2</sub> a una temperatura constante de 77 K). El equipo empleado para la obtención de dichas isotermas ha sido un TRISTAR 3000. La superficie específica se ha estimado por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mientras que la distribución del tamaño de poro se determinó mediante el método BJH (Barret, Joyner y Halenda).

**4.3.1. Propiedades de los catalizadores**

Una vez explicados los procedimientos de preparación de los catalizadores y todas las técnicas analíticas empleadas en su caracterización, se incluyen los datos obtenidos en relación a sus propiedades (Tabla 3).

**Tabla 3. Propiedades de los materiales sulfónicos sintetizados.**

<i>Material</i>	<i>Propiedades texturales</i>					<i>Propiedades ácidas</i>
	$d_{100}$ (Å)	$e$ (Å)	$D_p$ (Å)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	<i>Capacidad ácida</i> (meq H <sup>+</sup> /g)
<b>SBA-15</b>	105	31	90	692	1,03	0
<b>SBA-15 Aril</b>	105	39	82	739	0,9	1,06
<b>SBA-15 Aril hidrofobizado</b>	114	48	83	533	0,75	1,04
<b>PMO Aril</b>	104	52	68	733	1,16	1,13
<b>SBA-15 Propil</b>	104	39	81	721	1,44	0,94
<b>PMO Propil</b>	99	44	70	742	1,41	0,96

$d_{100}$ : espaciado interplanar.

$e$ : espesor de pared, calculado asumiendo geometría hexagonal y aplicando:  $e = a_o - D_p$ , donde  $a_o = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$ .

$D_p$ : diámetro de poro (método BJH).

$S_{BET}$ : superficie BET.

$V_p$ : volumen total de poros.

**Capacidad ácida**: capacidad ácida definida como miliequivalentes de centros ácidos por gramo de catalizador.

Como se puede apreciar, las propiedades texturales de todos los materiales preparados corresponden a materiales mesoporosos con un elevado desarrollo superficial. Además, entre las propiedades incluidas cabe destacar la acidez, en tanto que constituye un parámetro determinante para el desarrollo de la reacción, al requerir ésta la presencia de centros ácidos como agentes catalíticos. Se aprecia que para todos los materiales sintetizados dotados de grupos sulfónicos, los valores se situaron muy próximos.

A continuación (Tabla 4), se incluyen también las propiedades más destacables de los catalizadores de referencia que se emplearán a lo largo del proyecto:

**Tabla 4. Propiedades de los catalizadores de referencia.**

<i>Material</i>	<i>Tipo</i>	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$D_p$ ( $\text{Å}$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	<i>Capacidad ácida</i> ( $meq H^+/g$ )
<b>Amberlyst - 15</b>	Resina poliestirensulfónica	53	300	-	4,80
<b>Nafion SAC-13</b>	Material compuesto SiO <sub>2</sub> - resina perfluorosulfónica	200	>100	-	0,12
<b>SiO<sub>2</sub> Aril</b>	SiO <sub>2</sub> amorfa no ordenada con grupos Aril-SO <sub>3</sub> H	279	20-200	0,38	0,78
<b>SiO<sub>2</sub> Propil</b>	SiO <sub>2</sub> amorfa no ordenada con grupos Propil-SO <sub>3</sub> H	301	20-200	0,44	1,04

#### 4.4. SISTEMA DE REACCIÓN

Una vez sintetizados y caracterizados los materiales se procede a su aplicación catalítica en la reacción química de interés en este proyecto de investigación. Como se ha señalado anteriormente, se estudiará la acetalización de la glicerina, esto es, su reacción con acetona para obtener solketal, aditivo cuyo interés responde a la ya comentada necesidad de encontrar una salida al excedente de glicerina que se genera en el proceso de producción de biodiésel. Además, el aditivo sintetizado constituye un biocarburante en sí mismo.

En el presente apartado se describirá la instalación experimental empleada, así como el procedimiento seguido durante el desarrollo de las reacciones. Igualmente, se explicará la forma de efectuar el cálculo de la conversión de glicerina mediante el análisis cromatográfico de los productos.

#### 4.4.1. Instalación experimental

Cabe destacar que la selección de la instalación experimental fue fruto de investigaciones previas llevadas a cabo en los laboratorios de investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos (Fernández, 2008). En dichos estudios, se analizó la posibilidad de emplear cuatro tipos de instalaciones para desarrollar la reacción. El motivo de esta selección reside en las características inherentes a la acetalización entre la glicerina y la acetona que se encuentra sumamente afectada por el equilibrio de la reacción. Por ello, es preciso aplicar mecanismos destinados a desplazar la reacción hacia la formación del solketal, surgiendo la necesidad de eliminar el agua formada y de alimentar acetona en exceso respecto a la glicerina. Los reactores examinados fueron los siguientes:

- Reactor autoclave
- Reactor Dean – Stark utilizando lecho adsorbente
- Reactor Dean – Stark utilizando alimentación y extracción continua
- Sistema con alimentación y extracción discontinua

El primero de ellos posee la ventaja de poder trabajar en condiciones de presión y temperatura más severas. Por su parte, los reactores consistentes en un matraz con un dispositivo Dean – Stark acoplado permitían eliminar el agua originada, bien con un lecho de material adsorbente, o bien mediante la extracción del líquido condensado y la alimentación continua de acetona. No obstante, dado que los mejores resultados de conversión se lograron con el último de los citados, el sistema de elección para el presente proyecto se concretó en el correspondiente al modelo con alimentación y extracción discontinua.

Más específicamente, la instalación consiste en un matraz de tres bocas donde se alojan los reactivos, dispuesto a reflujo (para la condensación de los compuestos evaporados) y sumergido en un baño de agua a temperatura constante de 70 °C. La calefacción del baño, y consecuentemente la del sistema de reacción, se realiza mediante una placa calefactora a la que se conecta, para la medida y control de la temperatura, un termopar inmerso en el propio baño. El controlador de temperatura digital SENSOTHERM-II de acción PID permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de  $\pm 1$  °C. La agitación se lleva a cabo mediante el agitador magnético de velocidad variable de la placa que impulsa un imán dispuesto a tal efecto en el interior del matraz.



#### 4.4.2. Procedimiento experimental

A la hora de llevar a cabo las reacciones del proyecto, el procedimiento a seguir es el descrito a continuación:

1. Establecer la temperatura del baño en 70 °C.
2. Pesar los reactivos correspondientes en el matraz de fondo redondo.
3. Introducir el agitador.
4. Acoplar al matraz el reflujo correspondiente.
5. Abrir el agua de refrigeración.
6. Elevar la agitación hasta 500 rpm.
7. Tras 30 minutos, se retira la columna de reflujo y se acopla la conexión a vacío durante 15 minutos.
8. Se devuelve la columna y se añade la misma cantidad de acetona grado HPLC inicial.
9. Tras completar las cargas necesarias, retirar el matraz y enfriar durante 10 minutos.
10. Analizar los productos para determinar el grado de conversión alcanzado.

En relación al procedimiento experimental, merece la pena reseñar que el tiempo de reacción se indica mediante el concepto de carga. Se denomina carga a cada uno de los ciclos en los que se realiza la incorporación de acetona, en igual cantidad a la inicial según la relación estequiométrica molar establecida respecto a la glicerina. Entre cada una de las cargas, se intercala una etapa de extracción a vacío en la que se eliminan mayoritariamente la acetona no reaccionada y parte del agua generada durante la reacción.

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

#### 4.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En este apartado se detallan las condiciones bajo las cuales se realizaron los análisis cromatográficos, así como el calibrado del propio análisis y la forma de preparar las muestras, todo ello con objeto de determinar la conversión de glicerina alcanzada en cada ensayo.

#### 4.5.1. Técnica de análisis: cromatografía de gases

Tras llevar a cabo cada reacción, se procede al análisis e identificación de los productos implicados mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo modelo VARIAN CP-3900 con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID).
- Columna capilar VARIAN CP-WAX 52 CB, longitud 30m x diámetro 0,25 mm, espesor de película (DF) 0,25  $\mu\text{m}$ .

Las condiciones seleccionadas para el análisis fueron las que figuran a continuación:

- Tiempo total de análisis : 13 minutos
- Temperatura del inyector : 230 °C
- Temperatura del detector : 250 °C
- Caudal de gas por columna : 1,5 ml/min
- Relación de split: 1:100 (entrada)
- Caudal de aire: 300 ml/min
- Caudal de H<sub>2</sub>: 30 ml/min
- Caudal de make-up (referencia para el FID): 30 ml/min
- Programa de temperatura del horno (Figura 19):
  - 1) Temperatura constante: 50 °C durante 3 minutos
  - 2) Rampa de temperatura 80 °C/min hasta 210 °C
  - 3) Temperatura constante: 210 °C durante 8 minutos

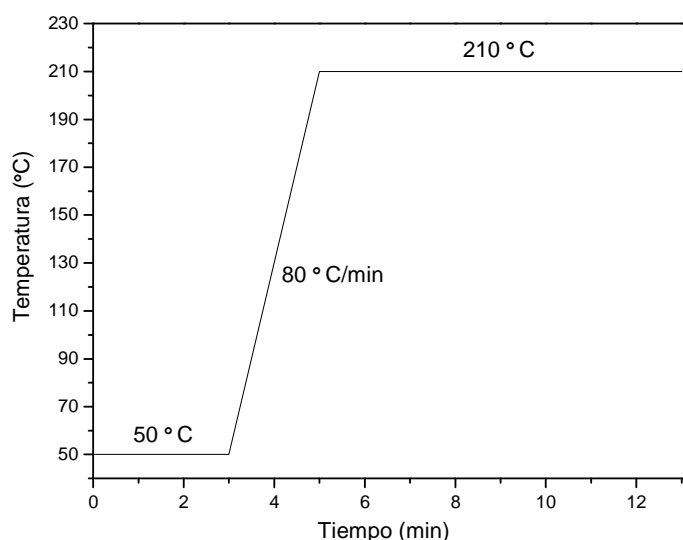


Figura 19. Programa de temperatura del horno del cromatógrafo.

#### 4.5.2. Calibrado de cromatografía

A continuación, se procede a explicar el calibrado del análisis cromatográfico. La identificación de los picos de los cromatogramas se realizó a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras comerciales inyectadas en las condiciones señaladas anteriormente.

Para cuantificar los productos de reacción se realizó previamente el correspondiente calibrado del método cromatográfico, empleando 1,4-butanodiol como patrón interno. Se ha elegido este compuesto por ser inerte en el sistema estudiado, así como por presentar un tiempo de retención diferente al de los productos y reactivos que intervienen en la reacción.

Las recta de calibrado se obtuvo representando la relación de áreas de la glicerina respecto al patrón frente a la relación de masas entre ambos. En la Tabla 5 se recogen los valores de los tiempos de retención y los datos de calibrado de los diferentes compuestos involucrados en esta reacción.

**Tabla 5. Datos de calibrado.**

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Recta de calibrado</i>	
		<i>Ecuación<sup>a</sup></i>	<i>Regresión (R<sup>2</sup>)</i>
<b>Glicerina</b>	11,39	Y = 0,5746 · X – 0,0026	0,9996
<b>1,4-butanodiol</b>	7,84	-	-

$$^a Y = (\text{ÁREA}_{\text{Glicerina}} / \text{ÁREA}_{\text{patrón}}) ; \quad X = (\text{MASA}_{\text{Glicerina}} / \text{MASA}_{\text{patrón}})$$

#### 4.5.3. Preparación de las muestras de reacción para el análisis

Las muestras de reacción para el análisis cromatográfico se prepararon a partir de las siguientes cantidades de reactivos:

- 0,3 g de muestra de reacción (cantidad real pesada con precisión de décimas de mg).
- 2,5 g de etanol para su disolución.
- 0,01 g de 1,4-butanodiol como patrón interno (cantidad real pesada con precisión de décimas de mg).

Así, a partir de la recta de calibrado y conocidas las cantidades exactas de la muestra preparada, se pueden obtener los datos necesarios para calcular su composición, teniendo en cuenta el área de los picos correspondientes a cada compuesto en el cromatograma obtenido.

Seguidamente, sabiendo la masa del medio final de reacción, se pueden hallar las masas totales de cada compuesto al finalizar la reacción. A partir de tales datos, se calculó la conversión de glicerina referida a la cantidad reaccionada. La ecuación empleada de recoge a continuación:

$$\chi_{\text{glicerina}} (\%) = \frac{\text{moles iniciales de glicerina} - \text{moles finales de glicerina}}{\text{moles iniciales de glicerina}} \cdot 100$$

En la Figura 20 se muestra uno de los cromatogramas obtenidos a modo de ejemplo, con una ampliación de la zona en la que se sitúan los compuestos de interés para efectuar el cálculo de la conversión.

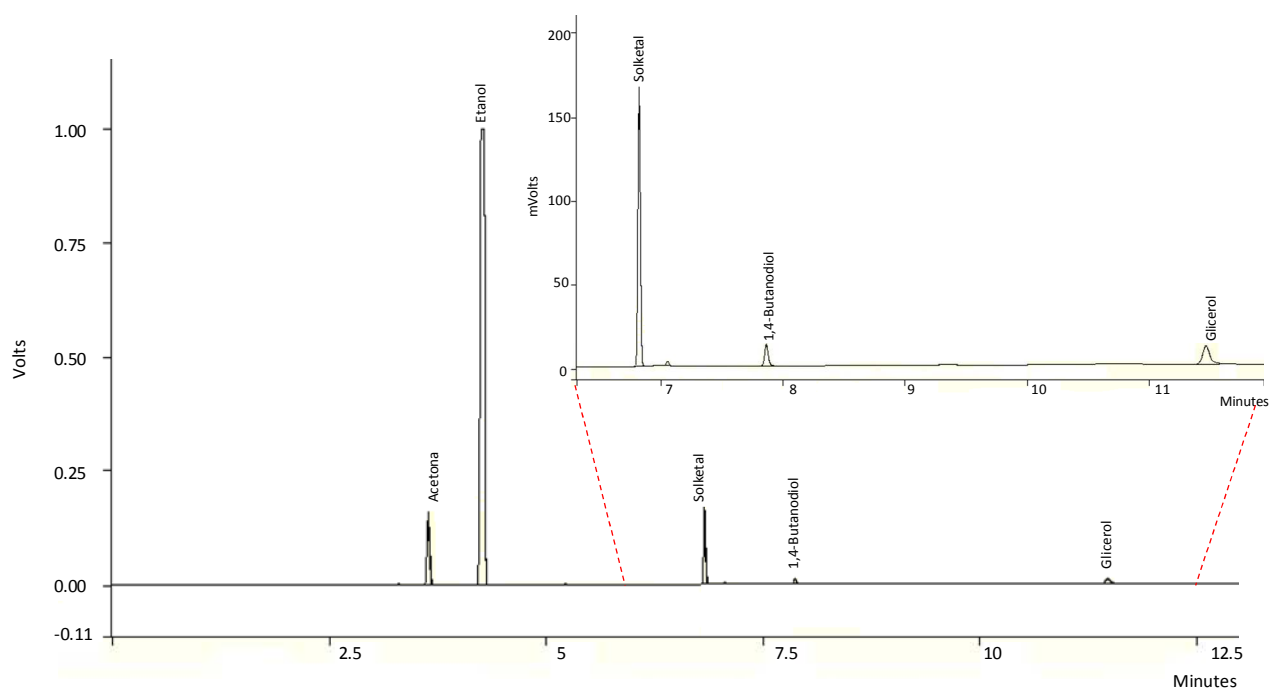


Figura 20. Ejemplo de cromatograma obtenido (zona de los compuestos del calibrado ampliada).

## ***CAPÍTULO V – RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

---

En este apartado se describen los estudios de los que consta el presente proyecto de investigación y se desarrollan los resultados de los experimentos junto con una discusión de los mismos. A modo de resumen, los contenidos de este apartado son los siguientes:

En primer lugar se presentan una serie de estudios preliminares llevados a cabo para evaluar la posibilidad de realizar la reacción en ausencia de catalizador. Posteriormente, se muestra una cinética de la reacción catalizada con el material mesoestructurado SBA-15 Aril con objeto de establecer el tiempo necesario para alcanzar una conversión aproximadamente constante. De esta manera, se estimó el tiempo óptimo de duración de cada una de las cargas de las que constaron las reacciones. Acto seguido, se estudió la influencia sobre la conversión de glicerina del hecho de efectuar sucesivas cargas de acetona con la duración determinada anteriormente en el estudio cinético.

A continuación, se incluye un estudio de la influencia de las condiciones de operación, mediante la metodología propia de un diseño de experimentos, estudiando el efecto de dos variables: el número de cargas y la relación molar entre los reactivos. Mediante el análisis estadístico de los datos, se determina la influencia de cada variable sobre la conversión de glicerina, obteniendo una ecuación predictiva que permite representar la correspondiente superficie de respuesta. Asimismo, se realiza una ampliación del diseño para hacer un análisis más extenso de las variables estudiadas. Con todo ello se pueden determinar unas condiciones satisfactorias para el desarrollo de las reacciones.

Seguidamente, se comparan los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores, incluyendo resinas de intercambio ácidas, sílices funcionalizadas comerciales y catalizadores mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

Por otra parte, con las condiciones óptimas del diseño experimentos se ensayó la reactividad de gliceras de distintas purezas (farmacéutica, técnica y cruda) en la reacción, analizándola tanto en ausencia de catalizador como con la resina ácida Amberlyst-15 y el catalizador SBA-15 arilsulfónico. De este modo, se ha podido examinar el efecto ejercido por la presencia de agua y sales en la glicerina sobre la conversión alcanzada.

Para finalizar, se incluye también un estudio de reutilización del catalizador de forma directa, sin someterlo a operaciones de lavado o regeneración. En aquellos casos en los que la reutilización directa no dio resultado, se procedió a un estudio de regeneración del catalizador.

## 5.1. ESTUDIOS PRELIMINARES

Los estudios preliminares están enfocados a dar respuesta a la necesidad de emplear catalizadores que promuevan la reacción tras probar el blanco de ésta, determinar su duración mediante el análisis de su cinética y ver el efecto de realizar sucesivas cargas sobre la conversión conseguida.

### 5.1.1. Blanco de reacción

Antes de proceder a desarrollar las reacciones del proyecto en presencia de materiales con actividad ácida, es preciso considerar la posibilidad de llevar a cabo la reacción en ausencia de catalizador. Con este propósito, se realizaron tres reacciones encaminadas a comprobar la conversión obtenida en el blanco de reacción y en presencia de un material mesoestructurado sin funcionalidad ácida. Todas ellas se efectuaron empleando glicerina farmacéutica, la de mayor pureza, y con una cantidad de acetona seis veces superior a la estequiométrica molar.

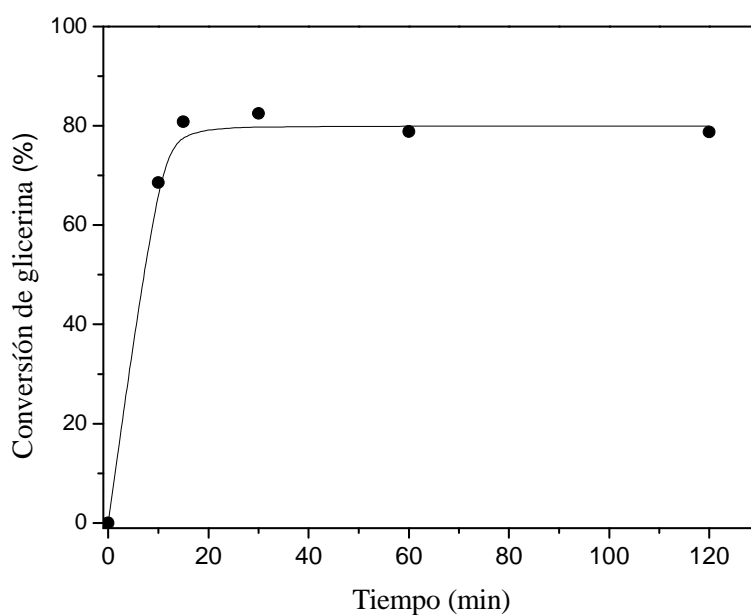
Al estudiar la conversión tanto en un blanco (sin introducir catalizador alguno) como incorporando sílice SBA-15 sin funcionalizar, manteniendo la reacción durante 30 minutos, se concluyó que en todos los casos se alcanzan conversiones menores del 10 %. Ello evidencia la lentitud con la que cursa la reacción, descartando además el efecto catalítico que la mera presencia de una superficie de naturaleza silíceo pudiera tener. Otro elemento que confirma el escaso progreso de la reacción es la existencia de dos fases en el sistema al finalizar el ensayo (la acetona y la glicerina no son miscibles a temperatura ambiente). En virtud de este último hecho, se realizó un experimento manteniendo la reacción a reflujo hasta que las dos fases iniciales se hicieron completamente miscibles, lo que tuvo lugar transcurridas 8 horas. Tras este tiempo se determinó la conversión lograda, que se situó en un 41,5 %.

En vista de la baja conversión obtenida tras periodos de tiempo extensos, se deduce que la reacción de acetalización de la glicerina con acetona en ausencia de catalizador progresa lentamente, incluso adicionando un exceso considerable del segundo de los reactivos (relación molar 6:1). Por tanto, dado que la presencia de catalizadores permite alcanzar en poco tiempo conversiones notablemente superiores a las obtenidas para tiempos prolongados sin ellos, se requerirá su utilización para el desarrollo de la reacción.

### 5.1.2. Cinética de la reacción

El objetivo de este apartado consiste en evaluar la evolución de la conversión con el tiempo, esto es, la cinética de la reacción. Para ello, se introdujo en todos los casos la misma cantidad de reactivos y SBA-15 Aril como catalizador, y se midió la conversión alcanzada tras permanecer a reflujo durante diferentes intervalos crecientes de tiempo (10, 15, 30, 60 y 120 minutos).

En la Figura 21 se representa la tendencia encontrada.



**Figura 21. Evolución de la conversión con el tiempo.**

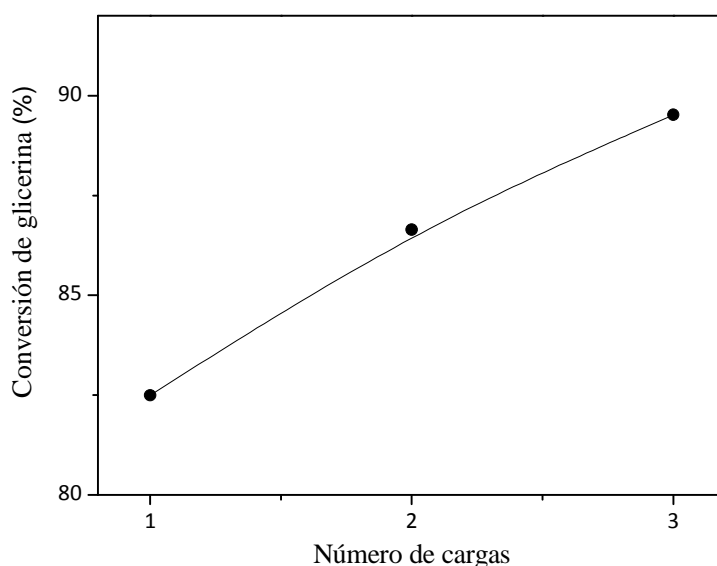
*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm, catalizador: SBA-15 Aril, carga catalizador: 5% (0,25 g), relación molar acetona:glicerina: 6:1, glicerina farmacéutica*

A la vista de la evolución experimentada por la conversión, se aprecia que a partir de 15 minutos se alcanza un valor aproximadamente constante para dicha variable, indicativo de que se habría conseguido una conversión estable correspondiente a un valor cercano al de equilibrio para dichas condiciones. En consecuencia, se deduce que no resultaría interesante prolongar las reacciones durante periodos mucho más extensos a ese tiempo, al no apreciarse mejoría en los resultados.

### 5.1.3. Influencia del número de cargas de acetona

De acuerdo con lo observado anteriormente, parece interesante estudiar el efecto que tendría realizar sucesivas cargas de acetona en las reacciones con intención de incrementar la conversión conseguida (conforme al procedimiento experimental descrito), al tratar de desplazar el equilibrio mediante la retirada del agua formada por aplicación de vacío y la reposición de acetona fresca al medio de reacción en igual cantidad a la inicial, para maximizar la formación de solketal.

Esto implica que la duración de las reacciones se evalúe en función del número de cargas. Se llevaron a cabo reacciones con 1, 2 y 3 cargas (Figura 22), de manera que se observase la tendencia de la conversión. Así, ante la necesidad de seleccionar una duración óptima para las cargas realizadas en el resto de reacciones de las que consta el proyecto y a pesar de que en principio con 15 minutos se alcanzaría un valor asintótico estable, se decidió sobreestimar la duración de las cargas hasta adoptar un periodo de 30 minutos con el fin de lograr la máxima conversión posible por carga. Con ello es posible asegurar y afianzar la extensión de reacción conseguida en cada carga efectuada.



**Figura 22. Evolución de la conversión con el número de cargas.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm, catalizador: SBA-15 Aril, carga catalizador: 5% (0,25 g), relación molar acetona:glicerina: 6:1, glicerina farmacéutica*

Como se puede observar de acuerdo con la evolución registrada, la conversión experimenta un aumento conforme se incrementa el número de cargas efectuadas en el sistema. Igualmente interesante resulta el hecho de que no se aprecie una tendencia asintótica, lo que hace pensar en la posibilidad de continuar acrecentando la conversión mediante este método aplicando un número de cargas superior.

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

El objetivo del presente apartado reside en evaluar el efecto de las condiciones de operación sobre la conversión de glicerina. La metodología seguida para ello corresponde a la propia de un diseño factorial de experimentos, que consiste en el estudio de la influencia que tienen los valores que adoptan una serie de variables (denominadas factores) en los resultados obtenidos. Además, la finalidad última del diseño de experimentos, más allá de estudiar el efecto de las variables, radica en seleccionar unas condiciones óptimas de estos parámetros con las que llevar a cabo las reacciones.

En este caso, se pretende conocer el efecto que poseen el número de cargas y la relación molar entre los reactivos, acetona:glicerina, sobre la conversión. De este modo se definen como factores el número de cargas consecutivas y la relación molar, siendo la conversión de glicerina la respuesta. Los factores siempre son variables independientes y controlables, mientras que las respuestas son variables dependientes de los anteriores.

En lo que al número de cargas se refiere, la alimentación discontinua de acetona intercalada con etapas de extracción por destilación a vacío, tiene como fin eliminar toda el agua formada en la reacción de acetalización. No obstante, resulta inevitable que junto con el agua se extraiga también la acetona en exceso no reaccionada al tener un punto de ebullición inferior. Éste es el motivo por el cual se incorpora acetona de forma discontinua, de manera que se contrarreste la cantidad de acetona evacuada. En cuanto a la relación molar entre los reactivos, afecta directamente al exceso de acetona añadido. Por tanto, ambas variables surgen de la necesidad de desplazar el equilibrio hacia la formación de solketal, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, adicionando reactivo en exceso y eliminando alguno de los productos originados, lo que permite obtener conversiones mayores.

Los intervalos de operación para cada factor seleccionado se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6. Intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos 3<sup>2</sup>.**

<i>Factor</i>	<i>Nivel inferior (-1)</i>	<i>Nivel central (0)</i>	<i>Nivel superior (+1)</i>
<i>Número de cargas consecutivas</i>	1	2	3
<i>Relación molar Acetona:Glicerina</i>	2:1	4:1	6:1

De acuerdo con el diseño a tres niveles y con dos factores reflejado en la tabla anterior, se llevaron a cabo los 9 experimentos correspondientes al diseño  $3^2$ , junto con 2 experimentos adicionales asociados a la replicación del punto central (con 2 cargas y relación molar 4:1) para determinar el error experimental. En la Figura 23 se plasma la representación gráfica del diseño mencionado.

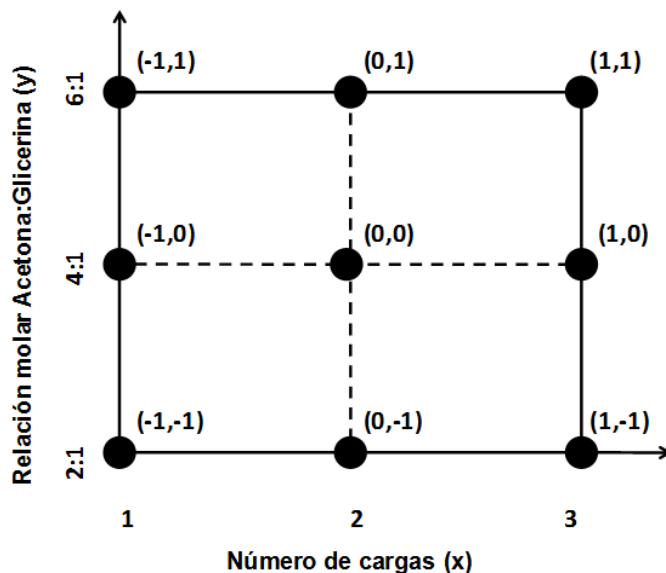


Figura 23. Representación geométrica del diseño factorial de experimentos  $3^2$ .

Una vez obtenidos los valores experimentales de conversión para cada uno de los experimentos implicados, se lleva a cabo su tratamiento estadístico para lograr la ecuación de la superficie de respuesta en la que la variable  $x$  representa el número de cargas consecutivas efectuadas, mientras la variable  $y$  corresponde a la relación molar entre la acetona y la glicerina. Los distintos coeficientes representan el peso de cada variable, el efecto del cuadrado de cada variable y la interacción de primer orden de las dos variables.

Con ello, se consigue el modelo matemático que sirve como ecuación predictiva para estimar la conversión de glicerina a partir de los valores adoptados por las variables. La expresión, a la que se recurrirá para representar la correspondiente superficie de respuesta, es la siguiente:

$$X_{\text{glicerina}} = 16,9 + 3,84x + 19,76y + 0,198x^2 - 1,588y^2 - 0,0575xy$$

El ajuste se consiguió con una coeficiente de correlación:  $R^2 = 0,98299$ .

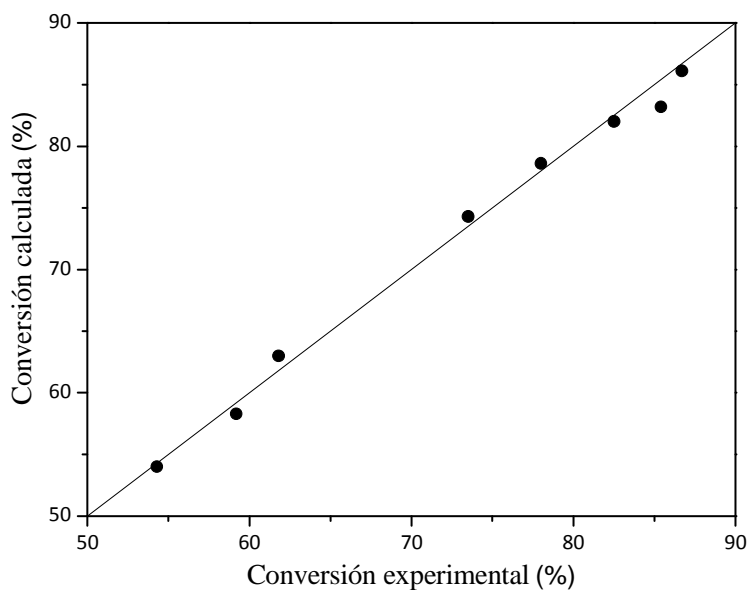
De la ecuación polinómica obtenida se puede concluir que la variable más influyente en la conversión de glicerina es la relación molar entre los reactivos (coeficiente de 19,76), pues si bien ambas poseen un efecto favorable sobre la respuesta al presentar coeficientes positivos, el peso ejercido por el número de cargas resulta más limitado (coeficiente de 3,84). El efecto positivo de ambos factores resulta lógico, ya que como cabía esperar, inciden en el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de solketal.

A continuación, se presentan los valores experimentales y calculados de conversión de glicerina, obtenidos mediante sustitución de los niveles adecuados en la ecuación polinómica predictiva (Tabla 7).

**Tabla 7. Valores experimentales y calculados de conversión para el diseño 3<sup>2</sup>.**

<i>Reacción</i>	<i>Número de cargas</i>	<i>Relación molar acetona:glicerina</i>	<i>Punto del diseño</i>	<i>Conversión Glicerina (%)</i>	
				<i>Experimental</i>	<i>Calculada</i>
1	1	2:1	(-1, -1)	54,3	54,0
2	1	4:1	(-1, 0)	73,5	74,3
3	1	6:1	(-1, +1)	82,5	82,0
4	2	2:1	(0, -1)	59,2	58,3
5	2	4:1	(0, 0)	80,7	78,6
6	2	6:1	(0, +1)	86,7	86,1
7	3	2:1	(+1, -1)	61,8	63,0
8	3	4:1	(+1, 0)	85,4	83,2
9	3	6:1	(+1, +1)	89,5	90,6
10	2	4:1	(0, 0)	78,0	78,6
11	2	4:1	(0, 0)	75,5	78,6

Con los valores incluidos en la tabla anterior, se procede a realizar un análisis de residuos para corroborar el ajuste satisfactorio de los datos; para ello se representan las conversiones calculadas frente a las experimentales (Figura 24).



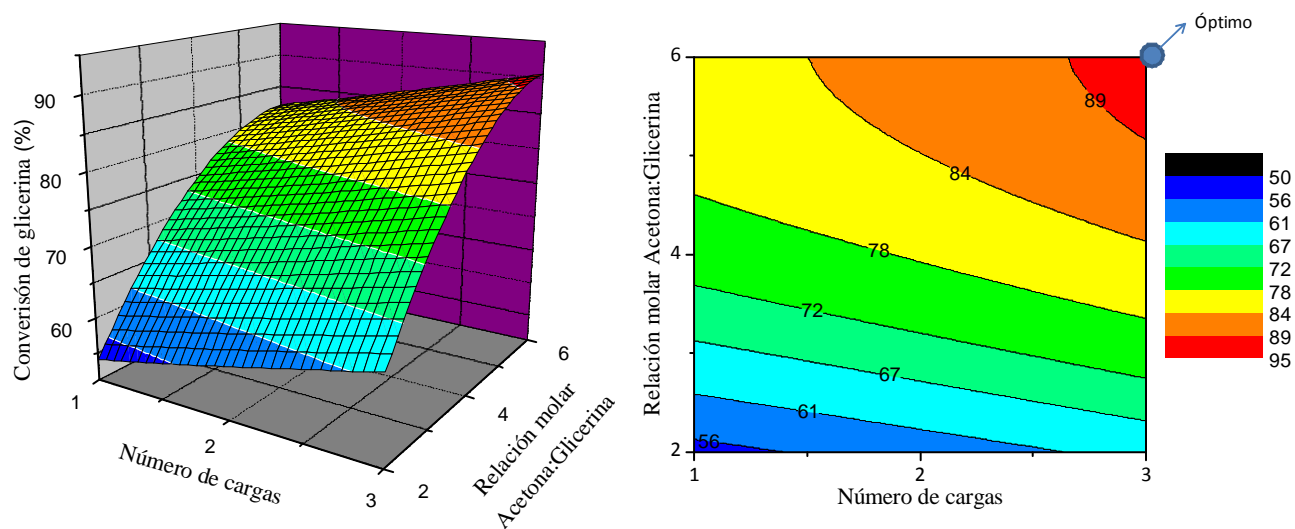
**Figura 24. Análisis de residuos.**

El coeficiente de correlación obtenido, los datos registrados y el correspondiente análisis de residuos, permiten concluir que se ha obtenido un excelente ajuste de los datos experimentales. Concretamente, el hecho de que en el análisis de residuos los valores se ajusten a la diagonal sin mostrar una tendencia concreta permite afirmar la inexistencia de fuentes sistemáticas de error experimental.

Asimismo, gracias a la repetición del punto central (con tres valores experimentales) se puede estimar el error asociado a las medidas de todos los experimentos del presente proyecto, tomado como la desviación estándar respecto a la muestra de los tres datos, obteniendo el siguiente valor:

Error absoluto experimental de la conversión de glicerina =  $\pm 2,6 \%$

Ahora, con la ecuación predictiva de la curva de ajuste y sirviéndose del programa informático Origin 7.5 se puede obtener una matriz de datos a partir de los valores incluidos en el intervalo de estudio de los dos factores, cuya representación gráfica aporta la superficie de respuesta del presente diseño de experimentos (Figura 25). En el eje de abscisas se representa el número de cargas, mientras en el de ordenadas se refleja la relación molar acetona:glicerina, ambas variables en sus niveles mínimo, medio y máximo (-1, 0, 1).



**Figura 25. Superficie de respuesta de la conversión de glicerina.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm,  
 catalizador: SBA-15 Aril, carga catalizador: 5% (0,25 g), glicerina farmacéutica*

A la vista de la curva de respuesta, se ratifica el efecto positivo de ambas variables sobre la reacción, ya que se observa cómo a medida que aumenta la relación molar o el número de cargas se produce un incremento de la conversión alcanzada. Igualmente relevante resulta la mayor inclinación de la superficie en el sentido de la relación molar que en el asociado al número de cargas, lo que viene a confirmar la mayor influencia del exceso de acetona, como se había concluido con la expresión matemática obtenida.

Por tanto, bajo el punto de vista de la conversión de glicerina y limitándose a los intervalos estudiados dentro del diseño de experimentos, las condiciones de reacción óptimas serían las correspondientes al punto (1,1):

- Efectuando 3 cargas consecutivas con extracción a vacío entre ellas.
- Adicionando un exceso de acetona respecto al estequiométrico molar de 6:1.

A continuación, se realiza una ampliación del diseño para las dos variables consideradas, de forma que se pueda tener una visión más amplia de su influencia sobre la conversión. El hecho de no alcanzar con los intervalos anteriores una tendencia asintótica con ninguno de los factores da una idea de que potencialmente todavía se podrían mejorar los resultados al incrementar su valor, por lo que se incorporaron reacciones con relaciones molares de 8:1 y 10:1, así como con 4 y 5 cargas (Figura 26).

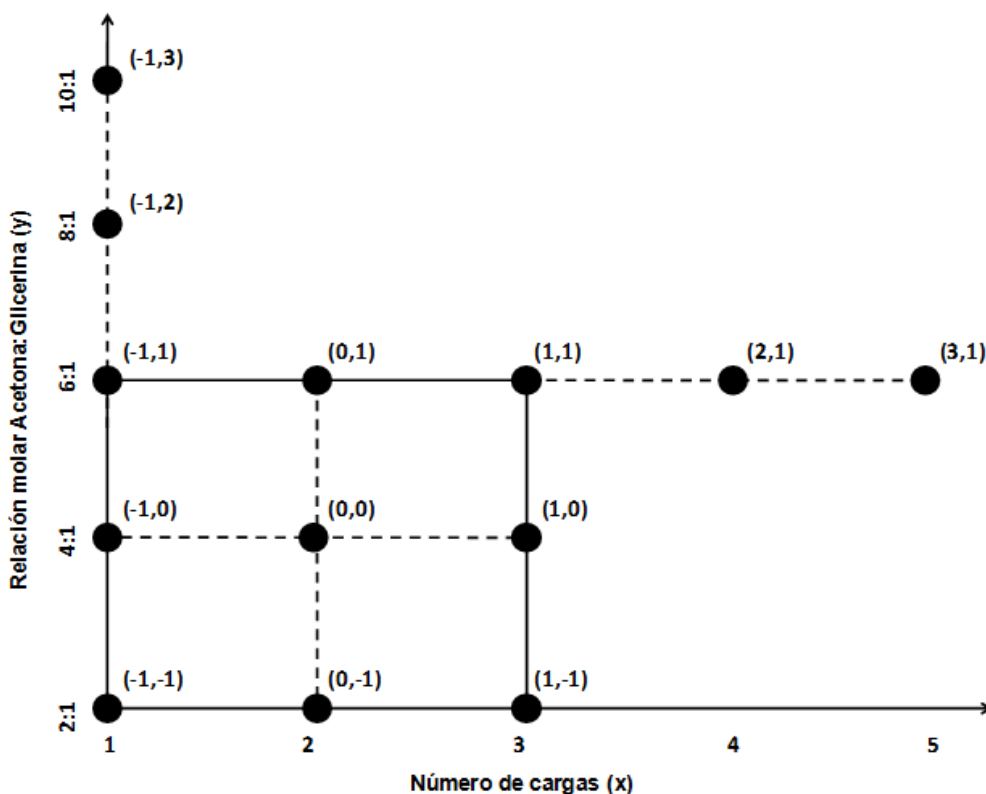
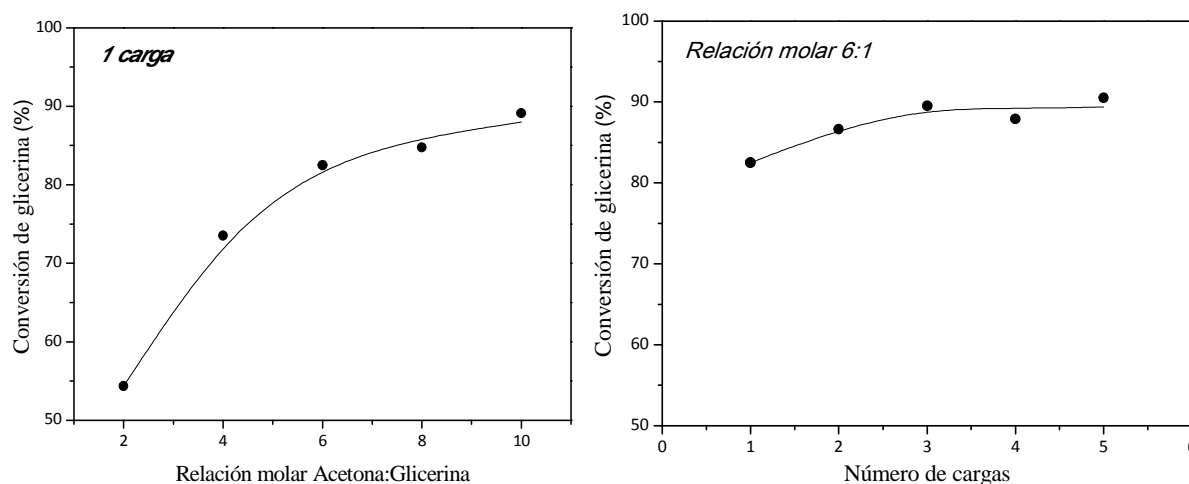


Figura 26. Ampliación del diseño de experimentos.

De esta forma se hará una evaluación más rigurosa de la influencia de las variables objeto de estudio:

- Para realizar la ampliación en el sentido de la relación molar entre los reactivos, se analiza la evolución manteniendo una carga constante y variando la relación molar entre un valor mínimo de 2:1 hasta un máximo de 10:1, tomando cinco puntos intermedios. De este modo, la conversión de glicerina adopta la tendencia plasmada en la Figura 27 (a).
- En el estudio análogo con el número de cargas, el factor que permanecerá invariable será la relación molar, con un valor de 6:1, modificando las cargas de 1 a 5. Con ello se alcanza la Figura 27 (b), en la que se aprecia la evolución gráficamente (nótese que se mantiene la misma escala en el eje de ordenadas para observar con mayor nitidez el peso de ambas variables de forma comparativa).



**Figura 27. Ampliaciones del diseño de experimentos.**

**(a) Izquierda: relación molar. (b) Derecha: Número de cargas.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm,  
 catalizador: SBA-15 Aril, carga catalizador: 5% (0,25 g), glicerina farmacéutica*

De acuerdo con las tendencias obtenidas, se aprecia una influencia más acusada de la relación molar entre la acetona y la glicerina que del número de cargas, lo que concuerda con lo anteriormente expuesto en relación a la ecuación de ajuste y la superficie de respuesta del diseño de experimentos. Así, mientras incrementar el exceso de acetona se traduce en un aumento notable de la conversión, realizar un mayor número de cargas no conlleva un efecto especialmente significativo en los resultados, si bien su contribución es beneficiosa.

Para explicar este efecto, se debe tener en cuenta el principio de Le Châtelier, según el cual al alimentar un reactivo (en este caso acetona) en exceso, el equilibrio tiende a contrarrestar esta variación desplazándose hacia el lado de los productos. Por consiguiente, como se desprende a la vista de los resultados, una mayor relación molar entre ambos reactivos se traduce en un importante aumento de la conversión en la acetalización y, por tanto, una mayor producción de solketal. Además destaca el hecho de que a valores superiores a 6:1 para este factor, la mejoría va siendo menos destacada, lo que se puede atribuir a la proximidad de la conversión de equilibrio para las condiciones de trabajo. En este sentido, no parece útil usar excesos de acetona superiores a los correspondientes a esa relación molar, ya que supondría un gasto excesivo de reactivo en comparación con la mejoría experimentada por los resultados.

Por otro lado, la finalidad de interponer etapas de extracción a vacío entre las cargas mantenidas a refluo es la de forzar la eliminación del agua formada en la reacción. Aplicando nuevamente el principio de Le Châtelier, se puede deducir que al evacuar el agua, el sistema se comporta de manera que se contrarreste dicha disminución de uno de los productos, esto es, desplazando el equilibrio hacia la derecha. También se aprecia que la mayor contribución se produce hasta un valor de 3 cargas, no pareciendo conveniente prolongar las reacciones más allá de dicho periodo.

En definitiva, tanto la relación molar entre los reactivos como el número de cargas ejercen un efecto positivo a la hora de facilitar el desplazamiento de la reacción hacia la formación de solketal. No obstante, la influencia de la primera de las variables es mucho más marcada, no teniendo el número de cargas apenas relevancia. Este hecho puede deberse a la dificultad de alcanzar el grado de eliminación de agua necesario para afectar en mayor medida al equilibrio. Probablemente un tratamiento más intensivo (mayor vacío, mayor temperatura y/o más tiempo de extracción) podría resultar en una mejora más notable de la conversión de glicerina, si bien se estarían introduciendo al mismo tiempo mayores costes de operación. Asimismo, la atenuación de esos efectos a partir valores elevados, por acercarse a la conversión de equilibrio, permiten confirmar como condiciones óptimas las correspondientes al punto (1,1) del diseño, con 3 cargas en las reacciones y adicionando un exceso de acetona respecto al estequiométrico molar de 6:1.

### 5.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES

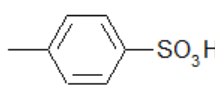
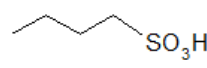
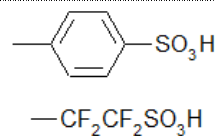
Ya se ha comprobado anteriormente la necesidad de llevar a cabo la reacción en presencia de catalizadores, dada la baja conversión alcanzada para periodos de tiempo prolongados cuando no se hace uso ellos. Por tanto, dado que la presencia de catalizadores permite alcanzar en poco tiempo conversiones notablemente superiores, se requerirá su utilización para el desarrollo de la reacción de acetalización.

En virtud de la necesidad de emplear agentes catalíticos que promuevan la reacción, se realiza un estudio comparativo de la actividad de distintos catalizadores. Con ello se podrá establecer la influencia de variables como el tipo y fortaleza de centro ácido del catalizador, la concentración de centros ácidos, su estabilidad, el área superficial del material o su hidrofobicidad.

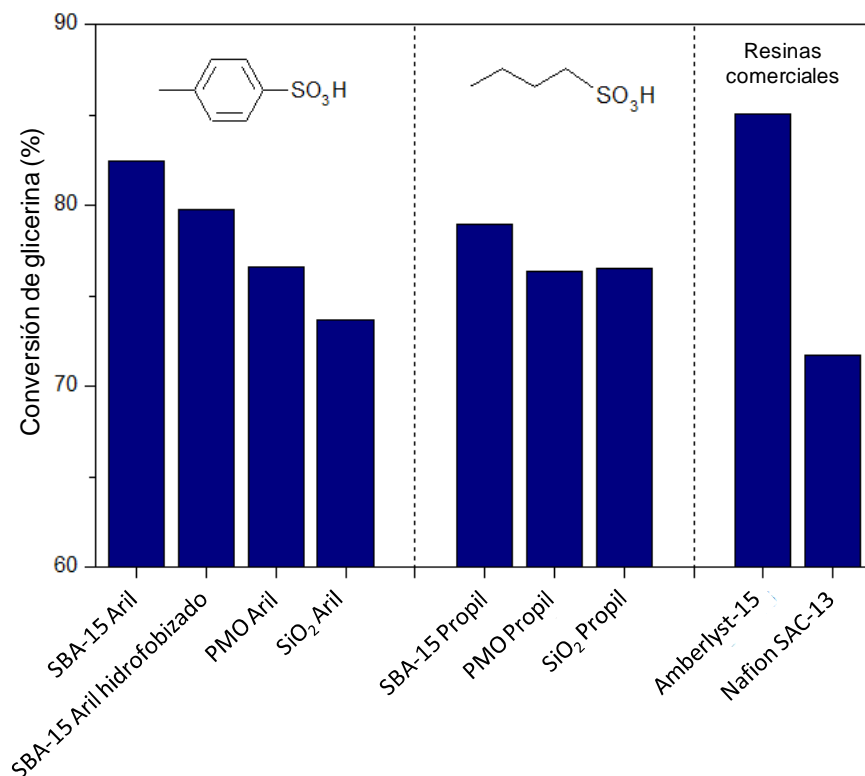
En principio y de manera general, la reacción se verá favorecida cuanto mayor sea la presencia de centros ácidos y más estables sean éstos. Asimismo, los materiales mesoestructurados permitirán una mejor accesibilidad de los reactivos y una difusión más rápida de los productos. En relación a al carácter hidrófobo de los materiales, se debe tener en cuenta que el agua constituye un factor limitante para la conversión, ya que como producto de la acetalización obstaculiza el desplazamiento de la reacción hacia la formación de solketal. No obstante, es preciso señalar que también presentan polaridad los reactivos (la acetona y la glicerina), por lo que incrementar la hidrofobicidad del material no garantizará de antemano una mayor conversión de glicerina.

A continuación, se incluyen las propiedades más características de los materiales utilizados para facilitar la posterior discusión de los resultados (Tabla 8).

**Tabla 8. Características principales de los catalizadores.**

<i>Tipo de centro activo</i>	<i>Soporte</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Capacidad ácida (meq H<sup>+</sup>/g)</i>	<i>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>
	Sílice mesoestructurada	SBA-15 Aril	1,06	739
	Sílice mesoestructurada hidrofobizada	SBA-15 Aril hidrofobizado	1,04	533
	Organosílice mesoestructurada	PMO Aril	1,13	733
	Sílice no ordenada	SiO <sub>2</sub> Aril	0,78	279
	Sílice mesoestructurada	SBA-15 Propil	0,94	721
	Organosílice mesoestructurada	PMO Propil	0,96	742
	Sílice no ordenada	SiO <sub>2</sub> Propil	1,04	301
	Resina de poliestireno	Amberlyst – 15	4,80	53
	Sílice no ordenada – resina perfluorada	Nafion SAC – 13	0,12	200

Para evaluar el comportamiento de los distintos catalizadores heterogéneos, clasificados en función del grupo sulfónico que contienen y agrupando las resinas comerciales por separado, se realizaron reacciones de una única carga, cuyos resultados de conversión de glicerina se resumen en la Figura 28.



**Figura 28. Estudio comparativo de catalizadores.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm, carga catalizador: 5% (0,25 g), tiempo: 1 carga (30 minutos), relación molar acetona:glicerina: 6:1, glicerina farmacéutica*

En términos absolutos, las conversiones logradas permiten constatar que la resina Amberlyst –15 aporta los mejores resultados debido a su elevada acidez (que permite acentuar su efecto catalítico por la elevada presencia de centros activos) y a pesar de su escaso desarrollo superficial. No obstante, resulta más destacable si cabe el excelente resultado obtenido con la sílice SBA-15 arilsulfónica, que aún poseyendo una acidez notoriamente inferior a la que ostenta la resina ácida, consigue actividades muy próximas en las mismas condiciones de reacción.

Comparando las conversiones de glicerina obtenidas con los materiales dotados de grupos arilsulfónicos (excluyendo la Amberlyst –15) destaca el buen resultado del material SBA-15 Aril, que permite alcanzar unos resultados muy satisfactorios gracias a su elevado desarrollo superficial y su considerable acidez. En el caso del material SBA-15 Aril hidrofobizado, cuyo objetivo era comprobar la posibilidad de mejorar la eliminación del agua en el interior del material para desplazar el

equilibrio, la conversión también es elevada aunque algo inferior. Esto puede indicar que el posible efecto beneficioso que podría asociarse a la mayor hidrofobicidad conseguida por la sililación de las paredes del material, se ve enmascarado por la reducción experimentada por su superficie, que empeora la difusión de las moléculas. Sin embargo, la conversión del PMO Aril, que también tenía como objetivo analizar el efecto ejercido por la hidrofobicidad del material, fue aún menor. En este caso, la funcionalidad hidrófoba se incorpora a las propias paredes, sin afectar a la región de los poros como en la sílice SBA-15 Aril hidrofobizada. En vista de la disminución experimentada por la conversión de glicerina, se deduce que el menor carácter hidrofílico buscado para repeler el agua y desplazar el equilibrio hacia la formación de solketal no mejora los resultados. El motivo puede residir en el hecho de que no sólo el agua sea polar (constante dieléctrica a 25°C,  $\epsilon_0 = 80,0$ ), sino que también lo son los reactivos (la acetona,  $\epsilon_0 = 20,7$  ; y la glicerina,  $\epsilon_0 = 42,5$ ), lo que implica que al incrementar la hidrofobicidad se inhibe la presencia de todos ellos. A esto hay que añadir que en los PMO, a pesar de presentar un peor ordenamiento mesoscópico con unos canales hexagonales menos definidos que en las estructuras de tipo SBA-15, la elevada área superficial no debería producir una disminución de la conversión respecto al SBA-15 Aril. En conclusión, el efecto de las modificaciones introducidas para aumentar la hidrofobicidad ha resultado negativo desde el punto de vista de la conversión de glicerina, tanto en el caso del material SBA-15 Aril hidrofobizado como en el del PMO Aril.

En lo referente a la sílice funcionalizada comercial ( $\text{SiO}_2$  Aril), la conversión es aún menor debido a la baja área superficial que conlleva el carácter no ordenado de su estructura. Por tanto, ello permite justificar el uso de materiales mesoestructurados de manera preferente a los no estructurados, dado el efecto beneficioso que el ordenamiento del material ejerce sobre el área superficial del catalizador y por tanto sobre la velocidad de reacción.

En el caso de los materiales que incorporan grupos propilsulfónicos el comportamiento es similar, con la sílice SBA-15 Propil como la que aporta los mejores resultados. El PMO y la sílice comercial tienen un comportamiento análogo entre sí, dando lugar a conversiones de glicerina ligeramente más bajas. Nuevamente, un excesivo carácter hidrófobo y/o la falta de una estructura mesoporosa ordenada tienen un efecto negativo sobre el comportamiento catalítico, si bien dicho efecto es menos acusado que en el caso de los centros activos arilsulfónicos.

Entre los materiales silíceos, mesoporosos o no, que contienen grupos aril y propilsulfónicos, cabe destacar que las provistas de centros arilsulfónicos proporcionan mejores resultados. Esto se puede atribuir a la mayor fortaleza ácida que presentan como consecuencia de la existencia de un anillo aromático en su estructura que confiere una mayor estabilidad a la forma desprotonada del grupo sulfónico y, por tanto, hace que sean más propensos a liberar los protones responsables del

efecto catalítico. No obstante, se aprecia una excepción en relación a las sílices no mesoporosas comerciales en las que se logra una conversión superior con el SiO<sub>2</sub> Propil, lo que puede deberse a su mayor capacidad ácida (1,04 meq H<sup>+</sup>/g) en comparación con la sílice con grupos arilsulfónicos (0,78 meq H<sup>+</sup>/g).

También es de destacar que la menor conversión de glicerina obtenida con los materiales evaluados corresponde a la resina comercial Nafion SAC-13. El motivo puede radicar en los grupos ácidos de la resina que lo conforma, de tipo fluorosulfónico. Aunque estos grupos funcionales se caracterizan por su gran fortaleza ácida, asociada a la alta estabilidad que la gran presencia de átomos de flúor dan a la forma desprotonada (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), también se relacionan con un fuerte carácter hidrófilo (lo que empeora el desplazamiento de la reacción por la afinidad que tienen hacia el agua). Además, si bien los centros ácidos son muy fuertes, la capacidad ácida del material es baja debido a la escasa concentración de tales grupos.

Todo ello permite afirmar, en definitiva, que los materiales silíceos funcionalizados con grupos sulfónicos constituyen excelentes materiales para el desarrollo de la acetalización de la glicerina con acetona por los buenos resultados que proporcionan. Además, entre todos ellos cabe destacar los resultados obtenidos con el material SBA-15 Aril, con conversiones de glicerina muy similares a la resina Amberlyst – 15 a pesar de tener prácticamente la quinta parte de centros activos.

#### 5.4. EFECTO DE LA PUREZA DE LA GLICERINA

En este apartado se valora el efecto de la utilización de glicerinas de distintos grados de pureza, en función de los procesos de refinado a los que haya sido sometida tras su obtención durante la producción de biodiésel. Así, de mayor a menor pureza, se probarán las glicerinas de grado farmacéutico, técnico y crudo. Para ello, se han desarrollado experimentos tanto en ausencia de catalizador como en presencia de la resina ácida comercial Amberlyst-15 y del material mesoporoso SBA-15 Aril, por ser los que conducían a mayores conversiones (de acuerdo con la comparativa de catalizadores presentada en el apartado 5.3). En cuanto a las condiciones experimentales bajo las cuales se acometieron los ensayos, fueron las correspondientes al óptimo determinado en el diseño de experimentos, es decir, con 3 cargas y relación molar 6:1.

En este punto, cabe recordar las características inherentes a cada tipo de glicerina con objeto de aclarar el interés del presente estudio y facilitar el posterior análisis de los resultados (Tabla 9).

**Tabla 9. Características de los distintos tipos de glicerina empleados.**

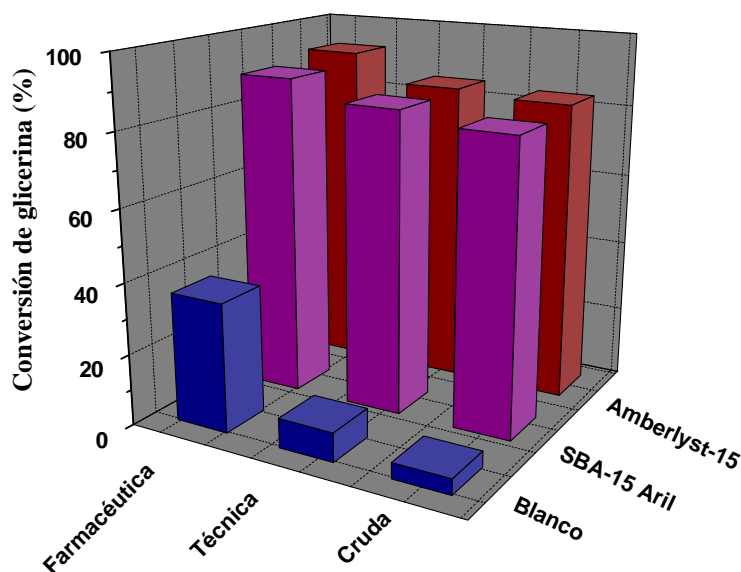
<i>Tipo de glicerina</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Sales (NaCl) (%)</i>	<i>Agua (%)</i>
Glicerina farmacéutica	99,9	< 0,001	0,1
Glicerina técnica	91,6	< 0,001	6,2
Glicerina cruda	85,8	5,2	8,0

%: porcentaje en peso.

Resulta destacable el hecho de que la presencia de agua constituye un factor limitante para la reacción estudiada al ser uno de los productos formados y perjudicar, por tanto, el desplazamiento del equilibrio en el sentido de interés. Se aprecia que la glicerina farmacéutica carece prácticamente de agua y sales, por lo que será la que muestre un mejor comportamiento en la reacción. Por otro lado, las concentraciones de agua y sales en la glicerina cruda son las mayores de entre los tipos examinados, mientras que en la de tipo técnico se tienen valores altos de agua pero muy bajos, o incluso nulos, de sales.

Los contenidos expuestos son fruto del proceso de refinado aplicado, en función del grado de pureza requerido de acuerdo con la aplicación a la que vaya dirigida. En el caso de perseguir la obtención de aditivos para el biodiésel, cuanto menor sea la purificación necesaria y, por tanto, menores los costes asociados a dichas operaciones, más rentable resultará el proceso global. De ahí el interés del presente estudio, cuyo objetivo radica en analizar la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de solketal con glicerinas de baja pureza.

En la Figura 29 se ilustran las conversiones alcanzadas para las diferentes glicerinas con ambos catalizadores y para el blanco (reacción llevada a cabo en ausencia de catalizador).



**Figura 29. Influencia del tipo de glicerina empleado.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm,  
 carga catalizador: 5% (0,25 g), tiempo: 3 cargas, relación molar acetona:glicerina: 6:1*

Quando la reacción cursa sin ayuda de catalizador, se aprecian conversiones sustancialmente reducidas en comparación con aquellas catalizadas. Además, el resultado alcanzado con la glicerina farmacéutica difiere notablemente de los conseguidos con las de tipo técnico y cruda, lo que evidencia la fuerte influencia negativa que ejerce la presencia de agua y sales al realizar el blanco de la reacción. El agua dificulta el progreso de la reacción hacia la formación de los productos. Y las sales, lejos de poder poseer efecto catalítico alguno de forma intrínseca, podrían actuar inhibiendo el mecanismo de reacción y conduciendo a conversiones prácticamente nulas.

No ocurre lo mismo cuando se incorporan al medio catalizadores ácidos, como queda patente a la vista de los resultados logrados. La tendencia obtenida resulta análoga para los dos catalizadores examinados, advirtiéndose una reducción de la conversión al emplear glicerina técnica o cruda respecto a la farmacéutica, aunque la disminución fue menos acusada de lo que en principio hubiese sido de esperar. Este comportamiento puede responder a la eficacia de la eliminación del agua durante las extracciones a vacío, que permitirían mitigar el efecto del agua inherente a las dos glicerinas de baja pureza, aproximando su comportamiento al seguido cuando se usa la farmacéutica.

Igualmente, ciñéndose estrictamente a las glicerinas cruda y técnica, la conversión con la primera de ellas no se aleja significativamente de la conseguida con la técnica, a pesar de su elevado contenido en sales. En este caso, el motivo se puede atribuir a que tenga lugar un intercambio iónico entre los protones responsables del efecto catalítico y los iones  $\text{Na}^+$  presentes en las sales contenidas mayoritariamente en la glicerina cruda. De esta manera, el catalizador incorpora en su estructura los iones  $\text{Na}^+$  intercambiados y libera al medio los iones  $\text{H}^+$  que se encontrarían más accesibles, atenuando los efectos adversos asociados a la presencia de las sales. Sin embargo, la retención de los iones  $\text{Na}^+$  por parte del catalizador podría provocar la desactivación del mismo, efecto que se estudiará en el siguiente apartado referente a la reutilización y regeneración del catalizador.

En lo que a la comparación entre ambos catalizadores se refiere, se obtienen conversiones de glicerina similares. Aunque de nuevo resultan ligeramente superiores para la resina Amberlyst-15, se corrobora el buen comportamiento registrado por la sílice SBA-15 arilsulfónica que a pesar de contar con una acidez casi cinco veces inferior, proporciona resultados muy satisfactorios. También se concluye que la reducción de actividad debida a la presencia de agua y sales es equiparable en ambos casos.

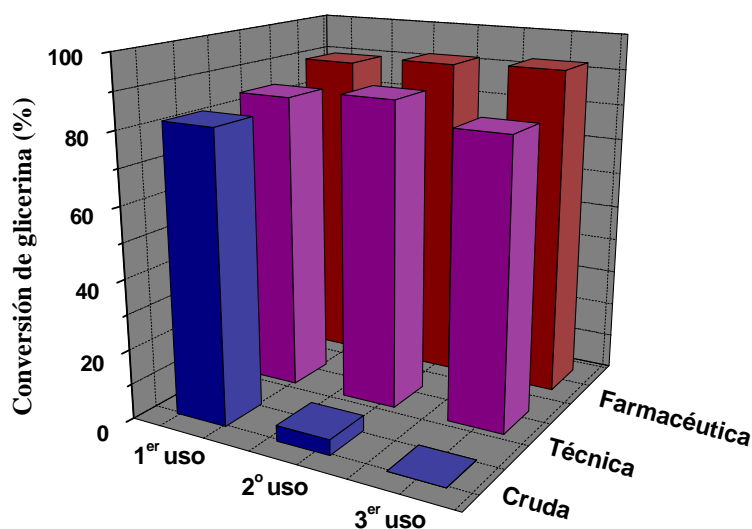
Por tanto, el catalizador SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos se perfila una vez más como un material interesante para el desarrollo de la acetalización de la glicerina. Podría resultar adecuado para su utilización a escala industrial al poseer una buena actividad catalítica y presentar una elevada flexibilidad en relación a la pureza de la glicerina empleada.

## 5.5. REUTILIZACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

El último de los análisis realizados constituye un estudio innovador al ir encaminado hacia la reutilización del catalizador sin aplicar ningún tipo de operación previa de lavado ni regeneración. Además, este análisis se lleva a cabo con los tres tipos de glicerina expuestos y evaluados en el apartado precedente. Los experimentos acometidos al respecto se desarrollaron con el material SBA-15 arilsulfónico como catalizador.

En lo referente al procedimiento seguido, en primer lugar se realizó una reacción con catalizador fresco y con las condiciones experimentales asociadas al punto óptimo del diseño de experimentos. Posteriormente, tras el análisis del medio de reacción, éste fue sometido a un proceso de centrifugación (durante 30 minutos a 11000 rpm) con el propósito de separar el sólido catalítico del líquido, que se retiró al finalizar el proceso. Una vez recuperado el catalizador, y dado que se encontraba notablemente húmedo al haber estado inmerso en el medio líquido de la reacción anterior, se secó a 90°C durante toda la noche.

Teniendo el catalizador usado nuevamente disponible, se reutilizó en una reacción en idénticas condiciones a aquella de la que provenía inicialmente. Dicho proceso se repitió hasta completar tres usos consecutivos del catalizador con cada tipo de glicerina. De este modo, se puede evaluar la posibilidad de emplear un mismo catalizador en sucesivos ciclos de reacción sin apreciar pérdidas notables de rendimiento, así como examinar los posibles fenómenos de disminución de actividad o incluso desactivación del mismo. A continuación, se muestra gráficamente la tendencia encontrada (Figura 30).



**Figura 30. Reutilización directa del catalizador SBA-15 Aril.**

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm, carga catalizador: 5% (0,25 g), tiempo: 3 cargas, relación molar acetona:glicerina: 6:1*

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que en el caso de utilizar glicerina farmacéutica o técnica el catalizador no experimenta pérdida de actividad tras ser sometido a tres usos sucesivos. Además, esto significa que las propiedades catalíticas del material se conservan de manera óptima.

Sin embargo, no sucede así cuando la glicerina utilizada es cruda, con la que se observa una reducción drástica de la conversión. Ello se asocia a una pérdida de la actividad catalítica del material, lo que se puede atribuir a la merma de su acidez ocasionada por un proceso de intercambio iónico entre los protones del material arilsulfónico y los iones  $\text{Na}^+$  de las sales de la glicerina, que quedarían incorporados en su estructura durante el primer uso del catalizador.

Por ello, con el propósito de corroborar esta hipótesis, se aplicó un proceso de regeneración del catalizador basado en el procedimiento descrito por Li y col. (2009), que se fundamenta en un intercambio iónico que regenera la forma ácida de los centros activos. A continuación se recoge el método empleado, tras la realización de la primera reacción con glicerina cruda, para recuperar el catalizador:

- 1) Centrifugar el medio de reacción (30 minutos a 11000 rpm) y eliminar el líquido sobrenadante.
- 2) Lavar el material con etanol a reflujo durante 2 horas (al menos 100 ml de etanol por gramo de catalizador) y filtrar. El objetivo de esta etapa es eliminar la glicerina y el solketal que puedan haber quedado adsorbidos en los poros del catalizador.
- 3) Introducir el catalizador en 100 ml de una disolución de HCl 1,9 M y mantener durante 30 minutos con agitación moderada para favorecer el intercambio iónico.
- 4) Filtrar y lavar con agua desionizada hasta que las aguas de lavado alcancen pH neutro, indicativo de haber eliminado el HCl ocluido en el material, que podría dar lugar a una falsa actividad catalítica.
- 5) Secar el catalizador a 90°C durante toda la noche.

Una vez concluido el proceso de regeneración, tras el cual el catalizador habría recuperado presuntamente su actividad, éste se utilizó en una reacción en idénticas condiciones a la reacción inicial de la que procedía, logrando los resultados que figuran en la Tabla 10.

**Tabla 10. Resultados de la regeneración del catalizador SBA-15 Aril.**

<i>Uso del catalizador</i>	<i>Estado del catalizador</i>	<i>Conversión de glicerina (%)</i>
1 <sup>er</sup> uso	Fresco	81,2
2 <sup>o</sup> uso	Regenerado	77,1

*Presión atmosférica, temperatura: 70 °C (reflujo), agitación: 500 rpm,  
tiempo: 3 cargas, relación molar acetona:glicerina: 6:1, glicerina cruda*

La conversión obtenida tras la regeneración del material se sitúa muy próxima a la alcanzada inicialmente, en especial si se tiene en cuenta el error experimental determinado en el análisis estadístico del diseño de experimentos, lo que por un lado confirma la teoría indicada para justificar la pérdida de actividad, y por otro manifiesta el éxito del proceso de recuperación. Por tanto, el procedimiento seguido constituye una forma óptima de recobrar las propiedades catalíticas del material.

De forma global, cabe destacar el buen comportamiento que presenta la sílice mesoestructurada SBA-15 Aril para la acetalización de la glicerina. A esto hay que unir los excelentes resultados obtenidos con todos los tipos de glicerina, lo que permitiría desarrollar la síntesis de solketal con glicerina de baja pureza, reduciendo así los costes asociados a los procesos de purificación y mejorando consecuentemente la rentabilidad de la industria del biodiésel. Asimismo, el hecho de poder reutilizar directamente el catalizador al emplear glicerina técnica y la viabilidad de su regeneración cuando se usa la cruda, constituyen elementos de gran interés para su estudio a escala industrial.

La elección más indicada dependerá del análisis económico pertinente y de su posibilidad de implantación industrial, que indiquen cuál de las siguientes opciones resultaría más ventajosa:

- Prescindir de etapas de purificación de la glicerina (cruda) regenerando o sustituyendo continuamente el catalizador.
- Someterla a una purificación hasta lograr glicerina de grado técnico, de modo que se pueda reutilizar el catalizador directamente sin tratamientos adicionales (lo que además facilitaría la aplicación de sistemas que trabajasen en continuo).

En cualquier caso, la perspectiva de poder usar glicerina de baja pureza para la obtención de solketal y las excelentes propiedades que presenta el material mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos, suponen un aliciente para seguir profundizando en las aplicaciones potenciales de los procesos enfocados a la conversión de este subproducto en aditivos para el biodiésel.

## *CAPÍTULO VI - CONCLUSIONES*

---

Las conclusiones extraídas del presente trabajo de investigación se resumen a continuación:

1. La reacción de acetalización de la glicerina con acetona transcurre a muy baja velocidad en ausencia de catalizador, lo que hace necesaria la utilización de materiales con propiedades ácidas.
2. En la cinética de la reacción se alcanza una tendencia asintótica, con un tiempo a partir del cual no mejora la conversión. Ello hace interesante la aplicación de cargas sucesivas de acetona intercaladas con extracciones a vacío como método para desplazar el equilibrio hacia los productos.
3. Al estudiar el efecto de la relación molar acetona:glicerina y del número de cargas aplicadas, se aprecia una influencia positiva de ambas variables sobre la conversión, siendo más significativa la acción de la primera de ellas. Además, a valores elevados comienza a perder relevancia el hecho de incrementar más el exceso de acetona o las cargas realizadas, adoptando como condiciones óptimas: una relación molar 6:1 y tres cargas consecutivas con extracciones intermedias.
4. En lo referente a los catalizadores evaluados, de forma general se observa que una mayor acidez conduce a conversiones superiores. Así, el material que logra los mejores resultados es la Amberlyst-15 seguida por la sílice SBA-15 arilsulfónica, que aporta conversiones muy próximas aún teniendo una acidez casi cinco veces inferior a la resina comercial. Además, no se aprecia mejora en los resultados al emplear materiales con mayor carácter hidrófobo. En cambio, sí se puede relacionar el ordenamiento mesoscópico del material con una mayor conversión frente a los materiales no ordenados. Asimismo, se concluye que los materiales dotados de grupos arilsulfónicos presentan conversiones superiores a los provistos de grupos propilsulfónicos, gracias a su mayor estabilidad.
5. Cuando se lleva a cabo la reacción catalizada, el empleo de glicerinas de baja pureza (técnica o cruda) permite conseguir conversiones de glicerina que no difieren excesivamente de las alcanzadas con la glicerina farmacéutica, si bien su contenido en agua y sales inhibe la reacción. Además, el material SBA-15 Aril posee una elevada actividad catalítica con un comportamiento muy próximo al encontrado para la Amberlyst-15.
6. Al reutilizar el catalizador directamente sin someterlo a operaciones de lavado o regeneración, se mantiene su actividad tras emplearse en reacciones sucesivas. Únicamente en el caso de emplear glicerina cruda se produce un intercambio iónico que anula esta posibilidad, al quedar retenidos los iones  $\text{Na}^+$  en su estructura tras el primer uso. Sin embargo, se puede regenerar el material al someterlo a un tratamiento en medio ácido que recupere la forma ácida del catalizador.
7. El material de tipo SBA-15 arilsulfónico se perfila como un excelente agente catalítico en la reacción de acetalización de la glicerina. Además, su buen comportamiento con glicerinas de baja pureza y la posibilidad de reutilizar directamente el catalizador o su buen comportamiento en el proceso de regeneración, constituyen ventajas de gran interés para su aplicación a escala industrial.

## ***CAPÍTULO VII - RECOMENDACIONES***

---

---

En referencia a las recomendaciones relacionadas con trabajos futuros, están orientadas a satisfacer la comentada necesidad de dar salida al excedente de glicerina asociado al desarrollo de la industria del biodiésel. En este sentido, se incluyen a continuación algunas vías de investigación que resultarían de interés:

1. Ampliar los estudios relacionados con el empleo de glicerinas de baja pureza y la reutilización y regeneración del catalizador, así como evaluar el uso de sistemas que operen en continuo.
2. Evaluar la opción de utilizar otros compuestos carbonílicos en la reacción en lugar de la acetona, esto es, incorporar otras cetonas o aldehídos como reactivos. Sería particularmente interesante la posibilidad de emplear un compuesto con una temperatura de ebullición superior a 100 °C y probar la reacción a una temperatura algo superior a ese valor, de modo que en las etapas de extracción se eliminase el agua de forma preferente sobre el reactivo, al contrario de lo que sucede cuando se usa acetona.
3. Aplicación de los materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos en otras reacciones que permitan el aprovechamiento de la glicerina, fundamentalmente basadas en la síntesis de aditivos para el biodiésel y el gasóleo.
4. Estudiar la purificación del solketal sintetizado y llevar a cabo su caracterización.

## ***CAPÍTULO VIII - BIBLIOGRAFÍA***

---

- Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J. and Lindner F., “Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol”, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 13-30
- Bozbas K., “Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2008**, *12*, 542-552.
- Bruchmann B., Häberle K., Gruner H., Hirn M., “Preparation of cyclic acetals or ketals”, US 5.917.059, **1999**.
- Burkett S. I., Sims S. D., Mann S., “Synthesis of hydrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors”, *Chem. Commun.*, **1996**, 1367-1368.
- Bustamante J., “Evaluación de derivados de glicerina como aditivos de biodiésel”, *Trabajo de Fin de Carrera*, dirigido por Juan Antonio Melero y Gabriel Morales con la colaboración de Marta Paniagua, Universidad Rey Juan Carlos, **2009**.
- Camos A., Climent M. J., Iborra S., Navarro M. C., Primo J. “Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de acetales”, ES 2.110.366, **1998**.
- “Capacidad, producción y consumo de biocarburantes en España: Situación y perspectivas”, *APPA Biocarburantes*, **2008**. Disponible para consulta a fecha de realización del proyecto en: [http://www.appa.es/descargas/Informe\\_Capacidad\\_produccion\\_consumo\\_biocarburantes.pdf](http://www.appa.es/descargas/Informe_Capacidad_produccion_consumo_biocarburantes.pdf).
- Chun-Hui Z., Beltramini J.N., Fan Y. and Lu G.Q., “Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 527-549.
- Davis M. E., Chen C. Y., Li H. X., “Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1993**, *2*, 17.
- Delfort B., Durand I., Jaecker A., Lacombe T., Montagne X., Paille F., “Diesel fuel compounds containing glycerol acetals”, US 0.163.949, **2003**.
- Delgado J., “Procedimiento para producir combustibles biodiésel con propiedades mejoradas a baja temperatura”, ES 2.201.894, **2004**.
- Deutsch J., Martin A., Lieske H., “Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals” , *J. Catal.*, **2007**, *245*, 428-435

- Dewattines C, Hinnekens H., “Preparation of glycerol ethers”, EP 0.649.829, **1995**.
- Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, **2009**.
- Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. *Official Journal of the European Union*. 17 May **2003**.
- Dubé D., Rat M., Béland F., Kaliaguine S., “Sulfonic acid functionalized periodic mesostructured organosilicas heterogeneous catalyst”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, *111*, 596–603.
- Fernández A.M., “Síntesis de acetales de glicerina como aditivos de biodiésel sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos”, *Trabajo de Fin de Carrera*, dirigido por Gemma Vicente y Marta Paniagua, Universidad Rey Juan Carlos, **2008**.
- Galan M., Bonet J., Sire R., Reneaume J., Plesu A. E., “From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis”, *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 3775-3778.
- García E., Laca M., Pérez E., Garrido A., Peinado J., “New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component”, *Energy Fuels*, **2008**, *22*, 4274-4280.
- García J. M., García J.A., “Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol”, *Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME)*, **2006**. Disponible para consulta a fecha de realización del proyecto en: [http://www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4\\_Biocarburantes\\_liquidos\\_biodiesel\\_y\\_bioetanol.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf).
- Giraldo S., Franco A., Ríos L., “Síntesis de cetales de glicerina y su uso como aditivos para biodiésel”, *Revista Tecnológica ESPOL*, **2008**, *21*, 71-77.
- Gupta V. P., “Preparation of glycerol di-tertiary-butyl ether from isobutylene and glycerol”, US 5.476.971, **1995**.
- Hillion G., Delfort B., Durand I., “Method for producing biofuels, transforming triglycerides into at least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals”, US 2007/0283619 A1, **2007**.

- Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D., “Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials”, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- Jay S. Clarkson, Andrew J. Walker, and Michael A. Wood, “Continuous Reactor Technology for Ketal Formation: An Improved Synthesis of Solketal”, *Org. Process Res. Dev.*, **2001**, 5, 630-635.
- Johnston M., Holloway T., “A Global Comparison of National Biodiesel Production Potentials”, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41 (23), 7967-7973.
- Kawi S., Lai M. W., “Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41”, *Chem. Commun.*, **1998**, 1407-1408.
- Kesling H. S. Jr., Karas L. J., Liotta F. J. Jr., “Diesel fuel containing glycerol ether additive”, US 5.308.365, **1994**.
- Klepacova K., Mravec D., Bajus M., “Tert-Butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resins”, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, 294, 141-147.
- Li C., Yang J., Wang P., Liu J., Yang Q., “An efficient solid acid catalyst: Poly-p-styrenesulfonic acid supported on SBA-15 via surface-initiated ATRP”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 228-233.
- Ma F., Hanna M. A., “Biodiesel production: a review”, *Bioresour. Technol.*, **1999**, 70, 1-15.
- Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., “Direct Synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups”, *Chem. Mat.*, **2000**, 12, 2448.
- Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Iglesias J., Briones D. “Biodiesel Production with Heterogeneous Sulfonic Acid-Functionalized Mesostructured Catalysts”, *Energy Fuels*, **2009**, 23, 539-547
- Melero J. A., Stucky G. D., van Grieken R., Morales G., “Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups”, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1664-1670.
- Melero J. A., van Grieken R., Morales G., “Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials”, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 3790-3812.

- Melero J. A., van Grieken R., Morales G., Paniagua M., “Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel”, *Energy Fuels*, **2007**, *21*, 1782.
- Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Moreno J.M., Roldán R., Ezquerro A., Pérez C., “Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas”, *Appl. Catal A: Gen.*, **2008**, *346*, 44-51.
- Rico J., “Biocarburantes en el transporte”, *Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE)*, **2006**. Disponible para consulta a fecha de realización del proyecto en: [http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos\\_10374\\_Biocarburantes\\_en\\_el\\_transporte\\_07\\_d8f4bfb7.pdf](http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_10374_Biocarburantes_en_el_transporte_07_d8f4bfb7.pdf).
- Sandun Fernando, Sushil Adhikari, Chauda Chandrapal, Naveen Murali, “Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction”, *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 1727-1737.
- Sandun Fernando, Sushil Adhikari, Kiran Kota, Ranjitha Bandi, “Glycerol based automotive fuels from future biorefineries”, *Fuel*, **2007**, *86*, 2806-2809.
- Silva C. X., Gonçalves V. L., Mota C. J., “Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol”, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 38-41.
- Tiia S. Viinikainen, Reetta S. Karinen, A. Outi I. Krause, “Catalysis for Renewable: From Feedstock to Energy Production”, *Ed. Wiley – VCH*, **2007**.
- Vicente G., Martínez M., Aracil J., “A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain”, *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 394-398.
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrikson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”, *Science*, **1998**, *279*, 548-552.
- Zheng Y., Xiaolong C., Shen Y., “Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock”, *Chem. Rev.*, **2008**, *198*, 5253-5277.

## ***CAPÍTULO IX - APÉNDICE***

---

## EVALUACIÓN DEL SOLKETAL COMO ADITIVO DE BIODIÉSEL

A pesar de no haber constituido parte del presente proyecto de investigación, merece la pena incluir un apartado en el que se recoja la caracterización del solketal como aditivo de biodiésel. Por tanto, el objetivo de este apéndice radica en evaluar cómo afecta la incorporación del aditivo sintetizado al biodiésel, pues si bien se menciona de manera cualitativa en la introducción de esta investigación, conviene especificar de forma cuantitativa su influencia.

En este sentido, los datos recogidos en esta sección se basan en investigaciones recientes llevadas a cabo por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos (Bustamante, 2009). El estudio consistió en analizar el comportamiento de determinados derivados de glicerina como aditivos de biodiésel, entre los cuales se incluyó el solketal. A partir de dichos aditivos se prepararon dos tipos de mezclas, del 10% en peso y el equivalente de la transformación de 10 g de glicerina en solketal, en ambos casos incorporados a 100 g de biodiésel. Ello supone que en la práctica la cantidad de solketal añadida a los 100 g de biodiésel fue de 10 g y 14,4 g respectivamente, representando esta última mezcla la máxima cantidad de glicerina que se podría aprovechar (10% en peso de la cantidad de biodiésel generada) para su transformación en solketal.

Se compararon las propiedades de dichas mezclas con las del biodiésel puro y se comprobó si cumplían las especificaciones europeas sobre biodiésel para su uso como carburante en motores de combustión interna, que se encuentran recogidas en la norma EN 14214 (Tabla 11), en la que a su vez se detallan las normas en las que se indican los métodos para determinar cada parámetro.

**Tabla 11. Especificaciones del biodiésel en Europa según la norma EN 14214.**

<i>Propiedad</i>	<i>Unidades</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Método</i>
Densidad a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0,85 – 0,90	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	Mín. 120	ISO 3679
Punto de obstrucción de filtro en frío (POFF)	°C (verano)	Máx. 0	DIN EN 116
	°C (invierno)	Máx. < -15	
Azufre	mg/kg	10	EN ISO 20846 / EN ISO 20884
Resíduo de carbón (en 10% de residuo destilado)	% (m/m)	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano	-	Mín. 51,0	EN ISO 5165
Cenizas Sulfatadas	% (m/m)	Máx. 0,02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	Máx. 500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	Máx.24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	Clasificación	Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	Mín. 6	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g	Máx. 0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g	Máx. 140	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)	Máx. 12	EN 14103
Contenido en metanol	% (m/m)	Máx. 0,20	EN 14110
Contenido en monoglicerol	% (m/m)	Máx. 0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	Máx. 0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	Máx. 0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	Máx. 0,02	EN 14105 / EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	Máx. 0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	Máx. 5	EN 14108 / EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	Máx. 5	EN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg	Máx. 10	EN 14107

A continuación, se muestran los valores obtenidos para las distintas propiedades (Tabla 12), tanto para el biodiésel puro (procedente de aceite de soja) como para las mezclas con solketal, así como los rangos aceptados de acuerdo a las especificaciones correspondientes.

**Tabla 12. Influencia del solketal en las propiedades del biodiésel.**

<i>Propiedad</i>	<i>Especificación</i>	<i>Muestra</i>		
		<i>B100</i>	<i>10 g S + 100 g B100</i>	<i>14,4 g S + 100 g B100</i>
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	860 – 900 (EN ISO 3675/EN ISO 12185)	881	895	899
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)	3,5 – 5,0 (EN ISO 3104)	4,12	4,07	4,05
Punto de niebla (°C)	-	0	0	0
Punto de vertido (°C)	-	- 4	- 5	- 5
POFF (°C)	< 0 (DIN EN 116)	1	0	0
Estabilidad a la oxidación (h)	> 6 (EN 14112)	4,97	2,79	3,29
Poder calorífico (cal/g)	-	9518	9187	9062
Índice de yodo (g <sub>yodo</sub> / 100 g)	< 140 (EN 14111)	127,95	118,45	115,60
Punto de inflamación (°C)	> 120 (ISO 3679)	167	109	107

**S:** solketal comercial puro.

**B100:** biodiésel de aceite de soja.

**POFF:** punto de obstrucción del filtro en frío.

- Se puede observar una tendencia ascendente de la densidad al aumentar la cantidad de solketal, ya que éste en estado puro tiene una densidad superior a la del biodiésel (propiedad aditiva). Por razones prácticas, interesa utilizar combustibles con cierta densidad para maximizar el contenido energético por unidad de volumen, pero sin llegar a valores demasiado elevados para evitar productos con una temperatura final de destilación alta.
- En cuanto a la viscosidad en las mezclas con solketal, es descendente a medida que aumenta el contenido en aditivo. Al ser también una propiedad aditiva y tener el solketal una viscosidad inferior a la del biodiésel, se produce una mejora de la fluidodinámica.
- No se aprecia influencia en el punto de niebla (temperatura a la que se observa la cristalización de parafina en el seno del fluido, con la consiguiente aparición de turbidez).

- El punto de vertido es la temperatura más baja a la cual el combustible deja de fluir. Se aprecia una tendencia descendente con el contenido en solketal, mejorando las propiedades en frío del biocombustible para su uso en motores.
- En relación al punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), se observa que hay un descenso en las mezclas, mejorando así el comportamiento en frío del biocombustible.
- La estabilidad a la oxidación mide la tendencia del biodiésel a la formación de gomas y sedimentos derivados de la oxidación en presencia de aire. Este parámetro sufre una reducción debido al contenido en oxígeno y al grupo hidroxilo libre del solketal.
- El índice de yodo mide el grado de insaturaciones del biodiésel, a su vez, relacionado con su tendencia a oxidarse. Su valor disminuye al aumentar la cantidad de aditivo como consecuencia del efecto de dilución en el biodiésel del solketal, que no posee dobles enlaces.
- En lo referente al poder calorífico (cantidad de energía que puede desprender una unidad de masa de combustible al producirse una reacción química de oxidación), se observa una disminución debido al incremento del contenido de oxígeno en las muestras.
- El punto de inflamación depende de la volatilidad de las sustancias. En las mezclas con solketal la tendencia es descendente, con una influencia negativa debida al menor punto de inflamación del aditivo en sí.

De manera general, la incorporación del solketal al biodiésel presenta ventajas interesantes como el descenso de la viscosidad, sin perjudicar significativamente ninguna de las propiedades. Además, en cualquier caso constituye una vía para dar salida al excedente de glicerina generado y transformarlo en un biocombustible en sí mismo. No obstante, cabe destacar que sería deseable eliminar el grupo hidroxilo libre de su molécula para mejorar su estabilidad a la oxidación.