



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y  
Mineralogía

*“Valorización de biomasa mediante catálisis heterogénea:  
producción de biodiésel y furfural”*

**TESIS DOCTORAL**

Juan Miguel Rubio Caballero

MÁLAGA, 2014



**Publicaciones y  
Divulgación Científica**

AUTOR: Juan Miguel Rubio Caballero

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)

**VALORIZACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE CATÁLISIS  
HETEROGÉNEA: PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL Y FURFURAL**

MEMORIA presentada por el Ingeniero Químico D. Juan Miguel Rubio Caballero para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, con la mención de “**Doctorado Internacional**”

Fdo.: Juan Miguel Rubio Caballero

Los Directores,

Fdo.:

Dr. D. Pedro J. Maireles Torres  
Catedrático de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D. José Santamaría González  
Prof. Titular de Química Inorgánica



D. PEDRO J. MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica, y D. JOSÉ SANTAMARÍA GONZÁLEZ, Profesor Titular de Química Inorgánica, adscritos al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, informan:

Que la presente Memoria realizada por D. Juan Miguel Rubio Caballero, titulada: “Valorización de biomasa mediante catálisis heterogénea; producción de biodiésel y furfural”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Málaga a 10 de Junio de 2014

Fdo.:

Dr. D. Pedro J. Maireles Torres  
Catedrático de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D. José Santamaría González  
Prof. Titular de Química Inorgánica



D. PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Informa:

Que la presente Memoria realizada por D. Juan Miguel Rubio Caballero, titulada: "Valorización de biomasa mediante catálisis heterogénea: producción de biodiésel y furfural", ha sido realizada bajo mi dirección y la del Profesor Titular D. José Santamaría González, en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral del interesado, cuya presentación autorizo en Málaga a 10 de Junio de 2014.

Fdo.: D. Pedro Jesús Maireles Torres.





## ***AGRADECIMIENTOS***

---

Me gustaría que estas líneas sirvieran para reflejar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han hecho realidad un sueño lejano que comenzó hace cuatro años, y hasta el día de hoy no he tenido constancia que iba a estar tan cerca.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, el Catedrático Pedro J. Maireles Torres y el Profesor José Santamaría González, por la orientación, seguimiento y supervisión de este trabajo de investigación, pero sobre todo por su incesante motivación y apoyo en cada día de la realización de esta tesis Doctoral. A Pedro J. Maireles Torres, no tengo palabras para agradecer todo el apoyo y ayuda que me has mostrado, dedicándome incluso tu propio tiempo libre. Como profesor y científico, tengo el placer de poder decir que te apasiona tu trabajo y lo haces partícipe en cada clase y reunión que hemos compartido, estando siempre al corriente del desarrollo de esta tesis doctoral. Como persona, has influido mucho en mi, ofreciéndome tu amistad y enseñándome tus valores personales, pensado siempre en lo mejor para cada uno sin importar tu tiempo, además de ofrecer siempre tu ayuda. A José Santamaría González, quien me ha enseñado lo importante que es la persistencia en la vida y uno de los culpables de esta tesis, transmitiéndome la curiosidad por la ciencia. Profesionalmente, eres un excelente comunicador en tus clases, capaz de inquietar la mente de cualquier alumno por la ciencia, además en el laboratorio eres ingenioso, creativo, elocuente y siempre tienes solución para cualquier problema. Personalmente, me une a ti una grata amistad, además de compartir aficiones, habiendo estado juntos entrenando para los 101 Km de Ronda, tanto en bicicleta como corriendo. Tu me has enseñado a creer que lo imposible es posible (The meaning of Impossible is: I'm possible) y con esfuerzo y trabajo todo se puede. Sinceramente, os tengo en muy alta estima, os respeto y os admiro.

Me gustaría agradecer al Dr. Ramón Moreno Tost todo el apoyo que me ha brindado durante todo este tiempo. De hecho, para mí siempre has sido y eres otro director más de esta tesis. Como profesor no he tenido el gusto de ser alumno tuyo, pero como persona si he tenido el placer de conocerte y siempre has sido muy atento conmigo, ayudándome cada vez que lo he necesitado.

Quisiera agradecer al Ministerio de Ciencias e Innovación de España (proyecto ENE2009-12743-C04-03 y al Programa Ramón y Cajal RYC-2008-03387), así como al Ministerio de Economía y Competitividad de España (proyecto CTQ 2012-38204-C03-02) y a los fondos FEDER por su financiación, sin la cual, esta tesis doctoral no podría haberse llevado a cabo.

Deseo expresar mi gratitud a todos los profesores que forman el departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias, por su colaboración, enseñanza y amabilidad en el día a día durante estos cuatro años. A Enrique Ramírez Losilla, por enseñarme lo importante que es la seguridad en el laboratorio y por la paciencia mostrada conmigo y con el profesor Santamaría durante nuestras reuniones, así como por introducirme en el mundo de la montaña. A Enrique Rodríguez Castellón por interesarse cada día en el transcurso de la tesis y aportar charlas científicas de gran interés. A Aurelio Cabezas Díaz, por ayudarme en el desarrollo de estructuras, teniendo siempre una sonrisa y su puerta abierta a cualquier pregunta.

Quisiera dar constancia de mi enorme agradecimiento al Profesor Anders Riisager y al Dr. Shunmugavel Saravanamurugan , por darme la oportunidad, así como hacerme sentir un integrante más en su grupo de investigación durante mi estancia científica en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU). A mis compañeros Phillip Malcho, Eduardo García,

Christian Engelbrekt, Marta Paniagua, Dario Paolicchi y Raj Reddy por haber hecho de mi estancia una experiencia inolvidable, además de bríndame con su amistad. A Irantzu Sádaba quién me aconsejó, ayudó y recibió con los brazos abiertos desde primera hora en mi adaptación a la vida danesa.

A D. Antonio Jiménez Morales, quien además de ayudarme con todos los problemas técnicos en el desarrollo de la tesis, siempre tuvo un momento de su día para escucharme. Espero que te recuperes pronto y te reincorpores al departamento, donde tanto se te echa de menos. Siento si alguna vez te ha molestado alguna pequeña broma de la que has sido víctima, la cual, has sido capaz de reírte también. A D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Cresencia Mota Ariza por recibirme cada mañana con una sonrisa y unos buenos días, además de prestarme su ayuda siempre que ha sido necesaria. A D<sup>a</sup>. Beatriz Jerez quien he tenido el gusto de conocer a lo largo de estos cuatro años de tesis y siempre ha conseguido hacerme reír, además de así tener palabras de ánimo hacia mi persona.

Agradezco la colaboración a todos los técnicos del SCAI por su amabilidad y eficacia en la realización de medidas. Tampoco puedo olvidarme del servicio de limpieza y mantenimiento, quienes han colaborado con su alegría en cada mañana de estos años.

A mis compañeros de investigación, o mejor dicho de alegrías y variadas fatigas (Cristina García, Juan A. Cecilia, Enrique Vilarrasa, Ana Arango, Álvaro Romero), por brindarme con vuestra amistad, haber tenido siempre un hueco para ayudarme y palabras de ánimo cada día. En especial quisiera agradecer a Cristina García Sancho, por ser mi amiga, mi confidente, mi apoyo y sobre todo la persona que más me ha animado cuando lo necesitaba ("*Simply the best*", *jaja*). Nos conocemos desde hace muchos años y no hay ni un solo día que me alegre al decir tu nombre o mencionarte, porque siempre viene acompañado después de "*mi mejor amiga*". A Juan A. Cecilia o

para mi *Juanito*, quien sus inquietudes científicas y personalidad hace que tenga diferentes frentes científicos abiertos y nunca halla escuchado un NO por respuesta, más bien: *“un segundo y te ayudo”*. A Enrique Vilarrasa quien nadie puede borrarle una sonrisa de su boca y siempre tiene palabras de apoyo. A Álvaro Romero, o más conocido como *“er guate”*, por haber sacado de tu tiempo un momento y ayudarme en el día a día del laboratorio, te extrañamos mucho. A Ana Arango por hacerme reír con tus suspicacias y pasarte siempre un ratito por catálisis para recargar pilas. No quisiera olvidarme en este apartado a todas las personas que durante un corto periodo de tiempo han sido partícipes de esta tesis, bien como estudiantes de proyectos o bien por estar realizando alguna estancia, como son: Victor, Nuria, Sandra, Rosana, Diana, María, Patricia, María José, Mercedes, etc

Al resto de compañeros del departamento por los buenos ratos, cumpleaños, bizcochos y por prestarme su ayuda en todo lo necesario: Ana, Marta, Rosario, Montse, Lucía, José Compañía, Nacho... A Gema, una supermami que se ha sacado un hueco cada día para animarme en esta tesis, gracias.

A mis compañero de la carrera Mari Carmen, Plasti y Elo, con quienes me une una estrecha amistad más allá de nuestros inicios como compañeros de universidad y de los cuales me siento muy orgullosos que formen parte de mi vida. Aunque la vida nos depare un camino a cada uno, sabemos que siempre nos acordaremos los unos de los otros. Gracias por vuestra amistad incondicional.

A mis amigos José, Juan, Antonio, Ignacio, Juanen y Tomás, por ayudarme a levantarme cuando más lo necesitaba, por mostrarme vuestro apoyo, amistad, valores y por estar presente en cada paso de la vida. Ya son

muchos años y no puedo decir que todo sigue igual, más bien, todo va a mejor. Gracias amigos.

A mis amigos: Iñaki, Cristina, Amaya, Borja, Dani, Emilia, Ro, Marta, Patri y Ramiro. La verdad que me aportáis más de lo que os podéis imaginar, no simplemente físicamente, con una columna engrasada y perfecta para realizar todas mis “locuras” deportivas, como algunos las llaman.

Quisiera agradecer personalmente a Aaron Morris, por compartir su filosofía de vida y animarme en cada día durante el largo periodo de escritura (“*Make it simply, but significant*”). Nunca pensaría que en tan poco tiempo llegase a tener una amistad tan pura como la que tenemos, muchas gracias *Golden Boy*.

También quiero agradecer personalmente a David Cara, mi amigo del alma, quien además de ofrecerme su incondicional amistad y apoyo durante ya más de 25 años, me hizo partícipe de su familia, convirtiéndome en el padrino de una preciosa niña llamada Elsa. No quisiera olvidarme de su familia, Encani y Lucia, quienes consiguen que un día de intenso de estrés se convierta en risas y carcajadas. Siempre nos tendremos el uno al otro, David.

A mi primo Israel y mi tía Julia, quienes además de forman parte de mi familia, me han apoyado siempre.

A mis abuelas, con quienes tanto he disfrutado de su compañía, historias y cariño. Os echo de menos.

A mi hermano Jaime Rubio, quien tengo el orgullo de decir a boca abierta que es mi hermano, quien se preocupa por mi cada día de mi vida, incluso estando a más de 1000 Kms de distancia. Él, más que nadie conoce como soy, y por ayudarme, escucharme, entenderme, animarme y sobre todo,

quererme, quiero que sepas que esta tesis también es parte suya. Te quiero mucho.

Y sobre todo a mis padres, quienes han hecho de mi lo que soy. Ellos han sido los que más han creído en mis posibilidades y más han intervenido en mi educación, enseñándome unos principios y valores. Además, nunca han puesto un impedimento en mi formación, sino todo lo contrario, priorizando lo educacional antes que lo material. Si de algo me siento orgulloso, es de los padres que tengo. Os quiero.

## ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

---

### *Lista de acrónimos*

- AFEX: Ammonia Fiber Explosion; Explosión de fibras con amoniaco
- ASTM: American Society for Testing and Materials; Sociedad Americana de normalización
- DTA-TG: Differential Thermal Analysis-Thermal Gravimetry ; Análisis térmico diferencial - Termogravimétrico
- BEA: Beta zeolite, zeolita tipo Beta
- BET: Brunauer-Emmett-Teller
- CE: Comisión Europea
- CFC: CloroFluorCarburos
- CTMA: Cetyl Trimethyl ammonium, cetil trimetil amonio
- DVB: Divinilbenzene; Benceno de divinilo
- DG: Diglicéridos
- DGS: Distillers Grains & Solubles, Granos y solubles de destilería
- TPD: Temperature Programmed Desorption; Desorción Térmica programada
- EN: Norma Europea
- EEUU: Estados Unidos de América
- EGA: Evolved Gas Analysis, Análisis de gases desprendidos
- EGA-MS: Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry,  
Análisis de gases desprendidos por espectrometría de masas
- FFA: Free Fatty Acids; Ácidos grasos libres
- FDA: Food and Drug Administration; Administración de alimentos y medicamentos
- FAES: Fat Acids Ethyl Esthers; Ésteres etílicos de ácidos grasos
- FAME: Fat Acids Methyl Esthers; Ésteres metílicos de ácidos grasos
- FAU: Faujasite zeolite; zeolita tipo Faugasita

FEMA-GRAS: Flavor and Extract Manufacturers Association – General  
Recognition of Safety; Asociación de Fabricantes de Extractos de  
Sabores

FF: Furfural

FID: Flame Ionization Detector, Detector de ionización de llama

FWHM: Full Width at Half Maximum; Anchura a altura media

HMF: 5-Hydroxymethylfurfural; 5-Hidroximetil furfural

HPAs: Heteropoliácidos

HPLC: High Performance Liquid Chromatography, Cromatografía líquida de  
alta resolución

ICP-AES: Inductively Coupled Plasmas Atomic Emission Spectroscopy,  
Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma  
inducido

IFP: Institut Français du Pétrole; Instituto francés del petróleo

MF: Methyl furane; Metil furano

MFI: Mordenite Framework Inverted; Estructura mordenita invertida

MG: Monoglicéridos

MIBK: Methyl isobutyl ketone; Metil isobutil cetona

MIR: Mid Infrared Region, Región del infrarojo media

MOR: Mordenite zeolite; zeolita tipo Mordenita

MTBE: Methyl Tert Butyl Ether; Metil tert-butil éter

MTHF: Methyl tetrahydrofurane: metil tetrahidro furano

MR: Membered Rings, Eslabones

NIF: Near Infrared, Región del infrarojo cercano

OECD: Organization for Economic Cooperation and Development;  
Organización para la colaboración económica y desarrollo

POM: Polioxometileno

PRODUCTIVELY: de forma productiva o prolífica

RID: Refractive Index Detector, Detector de índice de refracción



SBP: 2-Sec-butylphenol; 2-sec-butilfenol  
TCD: Thermal Conductivity Detector, Detector de conductividad térmica  
TEM: Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de transmisión  
SEM: Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido  
TG: Triglicéridos  
THF: Tetra-Hydro-Furane; Tetrahidrofurano  
TOF: Time Of Fly; Tiempo de vuelo  
UE: Unión Europea  
USY: Ultra-Stable Y zeolite; Zeolita Y ultraestable  
UV: Ultraviolet, Ultravioleta  
XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X  
XRD: X-Ray Diffraction; Difracción de rayos X

### *Lista de símbolos*

BE: Binding Energy; Energía de ligadura

D: Distancia entre planos de la red cristalina

eV: Electronvoltio ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  J)

K $\alpha$ : Línea K de emisión resultante de transmisión de 1 electrón del nivel K al L

P: Presión

P<sub>0</sub>: Presión de saturación

S<sub>BET</sub>: Specific surface calculated by BET method, Área específica calculada mediante el método BET

wt. %: Porcentaje en peso

v/v: Relación en volumen

$\Delta T$ : Diferencia de temperatura

$\lambda$ : Longitud de onda

$\theta$ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

$\nu$ : Frecuencia

## **INDICES**

---

### **INDICE DE TABLAS**

#### **Capítulo I**

Tabla 1.1.- Catalizadores empleados en la reacción de etanolisis.....	80
Tabla 1.2.- Propiedades físico-químicas de FAME y FAEE de diferentes tipos de aceites.....	83
Tabla 1.3.- Ventajas e inconvenientes de las diferentes generaciones de biodiesel .....	88
Tabla 1.4.- Catalizadores heterogéneos en la reacción de deshidratación de la D-xilosa .....	103

#### **Capítulo III**

Tabla 3.1.- Características estructurales y operativas de la Amberlyst-15.....	140
--	-----

#### **Capítulo IV**

Tabla 4.1.- Energías de ligadura (eV) del Zn, O, Ca y C, deducidas por XPS..	177
Tabla 4.2.- Influencia de la temperatura en la producción de ésteres alquílicos empleándose diferentes tipos de alcohol .....	212
Tabla 4.3.- Acidez de aceites vegetales, antes y después de la reacción de esterificación.....	215

#### **Capítulo V**

Tabla 5.1.- Análisis CHN de los fosfatos metálicos después de la eliminación del tensoactivo .....	230
--	-----

Tabla 5.2.- Propiedades texturales y ácidas de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	232
Tabla 5.3.- Datos XPS de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	235
Tabla 5.4.- Influencia de la relación másica xilosa/catalizador.....	247

## **Capítulo VI**

Tabla 6.1.- Área superficial y acidez de las zeolitas estudiadas .....	259
Tabla 6.2.- Acetalización de FF a FDA empleando diferentes tipos de zeolitas.....	263
Tabla 6.3.- Reacción de acetalización de etanol con diferentes aldehidos derivados de la biomasa, en presencia de la zeolita H-Y (Si/Al= 6) .....	272

## INDICE DE ESQUEMAS

### Capítulo I

Esquema 1.1.- Reacción global de transesterificación de triglicéridos.....	43
Esquema 1.2.- Esquema de las reacciones de formación de jabones.....	46
Esquema 1.3.- Mecanismo general de la reacción de transesterificación de TG empleando un catalizador básico.....	54
Esquema 1.4.- Mecanismo general de la reacción de transesterificación de TG empleando un catalizador ácido.....	57
Esquema 1.5.- Reacción de transesterificación de TG con etanol.....	79
Esquema 1.6.- Reacción de esterificación de los FFAs.....	84
Esquema 1.7.- Esquema general de una planta de producción de biodiesel de segunda generación.....	86
Esquema 1.8.- Productos de una biorrefinería basada en lignocelulosa.....	92
Esquema 1.9.- Mecanismo de deshidratación de D-xilosa propuesto por <i>Antal y col.</i> ....	94
Esquema 1.10.- Mecanismo de deshidratación de D-xilosa propuesto por <i>Zeitsch</i> .....	95
Esquema 1.11.- Productos derivados del furfural.....	100
Esquema 1.12.- Reacción general de acetalización.....	106
Esquema 1.13.-Mecanismo de reacción de obtención del acetal.....	107

#### **Capítulo IV**

Esquema 4.1.- Asignación de modos vibracionales de tensión del grupo hidroxilo.....	184
---	-----

#### **Capítulo V**

Esquema 5.1.- Mecanismo simplificado de la deshidratación de D-xilosa a furfural.....	225
---	-----

#### **Capítulo VI**

Esquema 6.1.- Reacción de acetalización del furfural para producir furfural dietil acetal .....	257
---	-----

Esquema 6.2.- Mecanismo de reacción de la formación de furfural dietil acetal .....	265
---	-----

## **INDICE DE FIGURAS**

### **Capítulo I**

Figura 1.1.- Estimación de la demanda de Energía Primaria .....	28
Figura 1.2.- Pilares de una economía basada en la Biorrefinería .....	30
Figura 1.3.- Principios básicos de una biorrefinería de tercera generación.....	35
Figura 1.4.- Clasificación de los catalizadores empleados en la producción de biodiésel.....	50
Figura 1.5.- Esquema del proceso industrial Esterfip-H .....	60
Figura 1.6.- Estructura del gliceróxido de calcio .....	65
Figura 1.7.- Estructura de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina ....	90

### **Capítulo III**

Figura 3.1.- Estructura de la zeolita ZSM-5.....	144
Figura 3.2.- Estructura de la zeolita Mordenita.....	145
Figura 3.3.- Estructura de la zeolita BETA .....	146
Figura 3.4.- Estructura de la zeolita USY.....	147
Figura 3.5.- Esquema representativo del sistema de reacción para la transesterificación de triglicéridos .....	148

### **Capítulo IV**

Figura 4.1.- Difractograma del cincato cálcico dihidrato sintetizado .....	172
Figura 4.2.- Estructura cristalina del cincato cálcico dihidrato .....	173

Figura 4.3.- Termodifracción de rayos X del cincato cálcico dihidrato .....	174
Figura 4.4.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG) del cincato cálcico .....	175
Figura 4.5.- Espectro fotoelectrónico del O 1s del cincato cálcico dihidrato .....	178
Figura 4.6.- Espectro fotoelectrónico del O 1s, después de calcinación 400°C .....	179
Figura 4.7.- Espectro fotoelectrónico del Ca 2p, después de calcinación 400°C .....	179
Figura 4.8.- Estudio EGA-MS del cincato cálcico dihidrato .....	180
Figura 4.9.- Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196°C y distribución de tamaños de poro, después de calcinación 400°C .....	182
Figura 4.10.- Micrografía electrónica de barrido del cincato cálcico dihidrato .....	182
Figura 4.11.- Micrografía electrónica de barrido del cincato cálcico calcinado a 400°C .....	183
Figura 4.12.- Espectros FTIR del cincato cálcico dihidrato sintetizado, y después de 14 días al aire .....	184
Figura 4.13.- Espectros FTIR del cincato cálcico calcinado a diferentes temperaturas .....	185
Figura 4.14.- Influencia de la temperatura de calcinación del cincato cálcico sobre el rendimiento en FAME .....	188



Figura 4.15.- Evolución del rendimiento en FAME en función del tiempo de activación del cincato cálcico .....	189
Figura 4.16.- Influencia de la concentración de cincato cálcico en el rendimiento en FAME .....	191
Figura 4.17.- Cinética comparativa entre el cincato cálcico activado y el proceso catalítico homogéneo (KOH) .....	192
Figura 4.18.- Influencia en el rendimiento en FAME de la concentración de FFAs y H <sub>2</sub> O en el aceite de girasol .....	193
Figura 4.19.- Cromatograma de HPLC de un aceite de girasol refinado .....	195
Figura 4.20.- Cromatograma de HPLC de un aceite de soje refinado .....	195
Figura 4.21.- Cromatograma de HPLC de aceite de girasol transesterificado con metanol .....	196
Figura 4.22.- Cromatograma de HPLC de aceite de soja transesterificado con metanol .....	197
Figura 4.23.- Ciclos de reutilización del catalizador y estabilidad después de 14 días al aire .....	199
Figura 4.24.- Influencia de la concentración del catalizador (expresada en porcentaje de precursor respecto al aceite) .....	201
Figura 4.25.- Cromatograma de HPLC de aceite de girasol transesterificado con etanol .....	201
Figura 4.26.- Efecto de la relación molar etanol:aceite a diferentes tiempos de reacción sobre el rendimiento en FAEE.....	203
Figura 4.27.- Comparativa en la obtención de FAEE entre el cincato cálcico (proceso heterogéneo, 5% en peso de precursor) y KOH disuelto en etanol (proceso homogéneo, 4% en peso) .....	204

Figura 4.28.- Influencia de la concentración de FFAs y H <sub>2</sub> O en el aceite sobre la actividad catalítica .....	205
Figura 4.29.- Ensayos de reutilización en la reacción de etanólisis .....	207
Figura 4.30.- Sólidos ácidos utilizados en la reacción de esterificación del ácido oleico.....	209
Figura 4.31.- Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico de la Amberlyst-15 .....	210
Figura 4.32.- Estudio del tiempo de reacción en la estrificación del ácido oleico.....	213
Figura 4.33.- Ciclos de reutilización de la resina Amberlyst-15 .....	214

## **Capítulo V**

Figura 5.1.- Difractograma de rayos X a bajo y alto ángulo del NbP .....	227
Figura 5.2.- Difractograma de rayos X a bajo y alto ángulo del ZrP .....	228
Figura 5.3.- Difractograma de rayos X a bajo y alto ángulo del TiP .....	229
Figura 5.4.- Isoterma de adsorción-desorción del fosfato de niobio calcinado .....	231
Figura 5.5.- Isoterma de adsorción-desorción del fosfato de circonio calcinado .....	231
Figura 5.6.- Isoterma de adsorción-desorción del fosfato de titanio calcinado .....	232
Figura 5.7.- Espectros DRIFTS de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	234

Figura 5.8.- Espectros XPS en la región del O 1s de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	236
Figura 5.9.- Espectros XPS en la región del P 2p de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	237
Figura 5.10.- Espectros XPS en las regiones del Nb, Zr, Ti 3d(2p) de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	238
Figura 5.11.- Curva de desorción de NH <sub>3</sub> de los fosfatos metálicos .....	239
Figura 5.12.- Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a 150°C ....	241
Figura 5.13.- Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a 170°C ....	242
Figura 5.14.- Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a la temperatura de 190°C y contribución térmica .....	243
Figura 5.15.- Comparación del rendimiento en furfural a diferentes temperaturas de reacción .....	244
Figura 5.16.- Influencia del tiempo de reacción de los fosfatos metálicos mesoporosos en la deshidratación de D-xilosa .....	246
Figura 5.17.- Rendimiento a furfural en función de los ciclos de reutilización de los fosfatos metálicos mesoporosos en la deshidratación de D-xilosa .....	249

## **Capítulo VI**

Figura 6.1.- Influencia del tipo de alcohol en la reacción de acetalización de furfural .....	266
Figura 6.2.- Influencia de la concentración inicial de furfural en la reacción de acetalización .....	267
Figura 6.3.- Influencia de la carga de catalizador (H-USY(6)) en la reacción de acetalización .....	268

Figura 6.4.- Formación de FDA empleando H-USY(6) en función del tiempo 269

Figura 6.5.- Reutilización de la zeolita H-USY(6) en la producción de FDA... 270

## CONTENIDO

---

Summary .....	7
1.- Capítulo I. Introducción .....	25
1.1.- Antecedentes .....	27
1.2.- Biorrefinería.....	29
1.2.1.- Situación actual en Europa.....	33
1.2.2.- Perspectivas futuras de las Biorrefinerías.....	34
1.3.- Concepto de Química Verde.....	36
1.4.- Plataforma Oleoquímica: Producción de Biodiésel.....	40
1.4.1.- Reacción de transesterificación de triglicéridos.....	42
1.4.1.A.- Factores que influyen en la reacción de transesterificación de triglicéridos .....	44
1.4.1.B.- Catalizadores para la reacción de transesterificación de TG .....	49
1.4.1.B.1.- Biocatalizadores .....	51
1.4.1.B.2.- Catalizadores homogéneos.....	51
1.4.1.B.2.1.- Catalizadores homogéneos básicos .....	53
1.4.1.B.2.2.- Catalizadores homogéneos ácidos .....	55
1.4.1.B.3.- Catalizadores heterogéneos.....	57
1.4.1.B.3.1.- Catalizadores heterogéneos básicos .....	60
1.4.1.B.3.2.- Catalizadores heterogéneos ácidos .....	71

1.4.1.C.- Producción de biodiesel 100% renovable.	
Reacción de etanolisis .....	78
1.4.2.- Reacción de esterificación de ácidos grasos libres.....	83
1.4.3.- Situación actual de la producción de Biodiésel.....	87
1.5.- Plataforma de Azúcares .....	89
1.5.1.- Tratamiento de la biomasa lignocelulósica .....	91
1.5.2.- Reacción de deshidratación de D-xilosa a Furfural.....	93
1.5.2.A.- Mecanismo de deshidratación de la D-xilosa a furfural .....	94
1.5.2.B.- Factores limitantes de la reacción de deshidratación.....	96
1.5.2.C.- Medio de reacción: sistemas bifásicos .....	97
1.5.2.D.- Plataforma del furfural.....	98
1.5.2.E.- Catalizadores utilizados en la reacción de deshidratación de D-xilosa.....	101
1.5.3.- Reacción de acetalización del furfural a furfural dietil acetal.....	105
1.6.- Bibliografía .....	114
2.- Capítulo II. Objetivos.....	133
3.- Capítulo III. Metodología experimental .....	137
3.1.- Síntesis y descripción de los catalizadores .....	139
3.1.1.- Síntesis de cincato cálcico dihidrato .....	139
3.1.2.- Amberlyst® -15 dry hydrogen .....	140

3.1.3.- Fosfatos metálicos .....	141
3.1.3.A.- Fosfato de circonio mesoporoso .....	141
3.1.3.B.- Fosfato de titanio mesoporoso .....	142
3.1.3.C.- Fosfato de niobio mesoporoso .....	143
3.1.4.- Zeolitas .....	144
3.2.- Medidas de la actividad catalítica.....	147
3.2.1.- Reacción catalítica de transesterificación de triglicéridos y esterificación del ácido oleico .....	147
3.2.2.- Reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural.....	150
3.2.3.- Reacción de acetalización de furfural a dietil acetal furfural .....	152
3.3.- Técnicas de caracterización físico-química.....	153
3.3.1.- Análisis elemental .....	153
3.3.2.- Espectroscopía de adsorción (AAS) y emisión atómica (AES) .....	154
3.3.2.A.- Espectroscopía de adsorción (FAAS) y emisión atómica de llama (FAES).....	154
3.3.2.B.- Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-AES) .....	155
3.3.3.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (TDA-TG) .....	155
3.3.4.- Análisis y detección de los gases desprendidos en los análisis térmicos (EGA).....	156
3.3.4.A.- Análisis de gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS).....	156

3.3.4.B.- Desorción térmica programada (TPD) de molécula sonda.....	157
3.3.5.- Difracción de rayos X (XRD).....	158
3.3.6.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	159
3.3.7.- Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (-196°C) .....	160
3.3.8.- Microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) .....	161
3.3.9.- Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) .....	162
3.4.- Bibliografía .....	164

## BLOQUE DE RESULTADOS I: PLATAFORMA OLEOQUÍMICA

4.- Capítulo IV. Producción de biodiésel.....	169
4.1.- Caracterización del cincato cálcico dihidrato.....	171
4.2.- Estudio catalítico en la transesterificación de aceites vegetales.....	186
4.2.1.- Estudio de la temperatura y tiempo de calcinación del cincato cálcico dihidrato .....	187
4.2.2.- Proceso catalítico de metanólisis para producción de biodiésel .....	190
4.2.3.- Producción de biodiésel mediante etanólisis de triglicéridos.....	200
4.2.4.- Reacción de esterificación de ácidos grasos libres empleando catalizadores sólidos ácidos .....	208



4.3.- Conclusiones .....	216
4.4.- Bibliografía .....	218

**BLOQUE DE RESULTADOS II: PLATAFORMA DE AZÚCARES**

5.- Capítulo V. Deshidratación de D-xilosa a furfural.....	223
5.1.- Caracterización de los fosfatos metálicos mesoporosos .....	226
5.2.- Actividad catalítica en la reacción de deshidratación de D-xilosa.....	240
5.2.1.-Influencia de la temperatura de reacción.....	241
5.2.2.-Influencia del tiempo de reacción.....	245
5.2.3.- Influencia de la relación másica D-xilosa:catalizador ...	247
5.2.4.- Estudio de la estabilidad de los fosfatos metálicos .....	248
5.3.- Conclusiones .....	250
5.4.- Bibliografía .....	251
6.- Capítulo VI. Acetalización del furfural.....	255
6.1.- Caracterización de las zeolitas.....	258
6.2.- Actividad catalítica de las zeolitas .....	261
6.2.1.- Mecanismo de reacción en la producción de furfural dietil acetal .....	264

6.2.2.- Influencia del empleo de diferentes tipos de alcoholes en la actividad catalítica de la zeolita H-USY (6) .....	265
6.2.3.- Influencia de la relación furfural:catalizador .....	267
6.2.4.- Estudio de la reutilización de la zeolita H-USY (6) .....	269
6.2.5.- Efecto del agua en la reacción de acetalización de furfural .....	271
6.3.- Conclusiones .....	273
6.4.- Bibliografía .....	273
7.- Capítulo VII. Conclusions .....	277
8.- Capítulo VIII. Anexos .....	283
9.- Capítulo IX. Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.....	293

There is a worldwide concern for the high consumption of energy from fossil fuels, their limited resources, and the climate change associated to the global warming with long-term consequences. The population growth will involve increasing primary energy consumption in all sectors: transportation, industry, service, household, etc. In this context, the European Union (EU) seeks to reach a balance between sustainable development, competitiveness and secure energy supply. The current EU energy policy is based on three interrelated pillars or basic goals: the promotion of energy efficiency, the application of greenhouse gas mitigation policies and the increase of share of energy from renewable energy sources.

EU has adopted different strategies, such as: tax exemption, rebates on taxes, tax refunds, soft loans, feed-in-tariffs by applying low tax rates on activities promoted or penalisation of non-renewable sources, and they have been effective up to now in promoting their use and application because they make it possible to compensate their high cost, promoting their penetration in the power market and benefiting the environment.

Although there are a variety of renewable sources for energy production, such as solar, wind, hydrothermal, geothermal, biomass, among others, the latter is the only sustainable source of carbon in nature, which can replace oil for the production of chemicals and fuels. It also shows a positive feedback cycle of the order of years rather than millions of years, as in the case of fossil fuels.

In order to take advantage from biomass, either as a source of energy or for chemicals production, the biorefinery concept was introduced: “an integrated platform of biological, chemical and thermal processes to transform biomass into fuels, power and value-added chemicals, which in turn leverages

the synergy of new technologies and different know-how, being this concept analogous to the oil-based refinery.

The biorefinery term itself has led to the creation of another new concept for the development of new catalytic processes and catalysts: “green chemistry”. The essence of this new terminology can be reduced to a working definition in a single sentence:

*“Green chemistry efficiently utilises (preferably renewable) raw materials, eliminates waste and avoid the use of toxic and/or hazardous reagents and solvents in the manufacture and application of chemical products”*

This biorefinery concept is practically in its initial stage and there is no uniform classification criterion of the different types of biorefineries. Among criteria reported in literature, it has been opted for a classification based on different platforms which can form part of a biorefinery, that is: biogas, syngas, hydrogen, C6 & C5 sugars, lignin, oil, pyrolysis, organic juice and electricity and heat. Some catalytic processes appearing in the oleochemical and sugar platforms will be studied in the present PhD research work.

Oleochemical platform is one of the most important to obtain biofuels and bio-products. It is mainly based on the conversion of the triglycerides present in the composition of oils and animal fats into biodiesel. Physicochemical properties of biodiesel are similar to petroleum-derived diesel, being feasible to blend it with fossil-based diesel and employ it in conventional diesel engines. Transesterification of triglycerides with low molecular weight alcohol is the most widely method employed in the production of biodiesel. In this process, glycerol is obtained as a by-product, which can be further transformed into products with high value-added for the manufacturing of lubricants, polymers, detergents, personal care products,

adhesives and food industries. Currently, industrial production of biodiesel employs basic homogeneous catalysts. However, this homogeneous process has several drawbacks when low quality oils are used, as well as additional costs related to the separation and purification steps and the treatment of the high amount of waste produced. For this reason, much attention is being paid to the development of new heterogeneous solid catalysts to overcome all these problems.

On the other hand, lignocellulose is one of the most abundant materials in nature. It is constituted mainly by carbohydrates (present in hemicellulose and cellulose), which are a potential source of carbon for the production of fuels, energy and chemicals. In this sense, sugar platform is revealed as a means to access to a great variety of important chemicals. Thus, it is noteworthy that furfural is becoming an important intermediate for the synthesis of a large spectrum of chemicals, so it is classified among the so-called building block molecules. Furfural is obtained exclusively from dehydration of D-xylose or arabinose present in hemicellulose. To date, the conventional furfural production processes are based on homogeneous acid catalysis, by using sulphuric acid as a catalyst. These liquid acids are highly toxic, corrosive and pose environmental risks, and require a neutralization step. In this context, the use of solid acid catalysts is an interesting alternative to overcome all those drawbacks in the dehydration of D-xylose, both economically and environmentally. In the literature, a large variety of heterogeneous acid catalysts have been reported to carry out this dehydration process, which generally operate discontinuously and at reaction temperature ranging from 60 to 200°C.

Since furfural can play a key role in the chemical industry, it has been included in the revised list of “Top 10+4” promising products obtained from carbohydrates. Regarding its stability and reactivity, different strategies are

being developed to protect the aldehyde group, and acetalization reaction is probably one of the most useful tools as a protective mechanism, being currently employed in the complex synthesis of multifunctional organic molecules. Among processes for producing acetals, nucleophilic addition of an alcohol to a ketone or aldehyde is the most widely employed method. The acetalization reaction is a reversible reaction, which generally requires an excess of alcohol, under acid conditions, thereby displacing the equilibrium towards acetal formation. Fortunately, aldehyde acetalization does not need strong acid catalysts. Traditionally, trimethyl ortho-formate has been employed in the presence of homogeneous acid catalysts, such as  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  or *p*-toluenesulfonic acid. However, these catalysts require tedious reaction operations, expensive reagents, as well as a neutralization step as any homogeneous process using liquid acids. Therefore, these catalysts are not reusable and unwanted hazardous wastes are generated.

At present, the choice of catalyst plays an important role as part of Green Chemistry, where the use of environmentally-friendly and reusable catalysts is required instead of highly corrosive liquid catalysts, which can be dangerous and polluting for the environment. Furthermore, solid catalysts can help to eliminate competing side reactions, and provide products of high purity.

### *Objectives*

In consequence, the main goals of this PhD research work are addressed towards the development of heterogeneous solid catalysts for sustainable processes involved in the oleochemical and sugar platforms. Within each platform, the objectives have been the followings:

### *·Oleochemical platform*

Synthesis and characterization of heterogeneous catalysts based on CaO, in particular, a mixture of CaO-ZnO obtained by thermal treatment of a calcium zincate dihydrate, and the evaluation of its catalytic behaviour in the transesterification of sunflower oil with methanol and ethanol for biodiesel production. In this catalytic process, different experimental parameters have been optimized in order to achieve the highest fatty acid alkyl ester yield.

Catalytic performance of solid acid catalysts in the esterification reaction of fatty acids, as a previous step to reduce the free fatty acid content of low-grade oils, before transesterification in the presence of a base solid catalyst.

### *·Sugar platform*

Synthesis and characterization of mesoporous metal (Ti, Zr and Nb) phosphates and evaluation of their catalytic activity in the dehydration of D-xylose to furfural, by using a biphasic toluene-water system.

Catalytic behaviour of different commercial zeolites in the acetalization reaction of furfural with ethanol, to produce furfural diethyl acetal, as a method of protecting aldehyde group for the synthesis of new chemicals.

### *Results and Discussion*

Physicochemical characterization of catalysts has allowed establishing structure-activity-stability relationships, which will help to optimize, not only the characteristics of catalysts, but also the experimental conditions to attain the maximum yield of the desired products. Thus, catalysts were characterized

## Summary

by X-ray diffraction (XRD), elemental analysis (AE), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), N<sub>2</sub> sorption at -196°C, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), flame atomic absorption and emission spectroscopy (FAAS-FAES) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), temperature-programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>-TPD), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA-TG) and evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS).

### *Biodiesel production*

This research focuses on the synthesis and characterization of a solid base catalyst, based on a mixture of calcium and zinc oxides obtained by thermal treatment of a calcium zincate dihydrate, as well as the discussion of the catalytic results in the transesterification of triglycerides with methanol and ethanol.

Furthermore, considering the drawbacks exhibited by basic catalysts when used fried oils are employed as feedstock, due to the presence of free fatty acids (FFAs) and water, the reduction of the acid value by esterification reaction, prior to the transesterification process, has been studied. For this purpose, different solid acid catalysts were employed.

### Calcium zincate dihydrate as precursor of calcium and zinc oxides

The thermal transformation of calcium zincate dihydrate has been studied by thermodiffraction and TG-DTA analysis. Thermogravimetric analysis (TG-DTA) shows that hydration water is lost at temperatures between 120 and 300 °C, as inferred from the important weight loss observed in the TG curve and the associated endothermic effects in the DTA curve, at temperatures of 129 and 167 °C. The X-ray diffraction pattern, after thermal



treatment at 200 °C, only exhibits peaks associated to crystalline ZnO, and no diffraction peaks due to calcium species were detected. Between 300 and 600°C, the dehydroxylation of Ca(OH)<sub>2</sub> took place, associated to an endothermic effect in DTA at 372 °C, thus giving rise to the formation of CaO, whose diffraction peaks are clearly observed from 500 °C. Therefore, calcium zincate dihydrate is thermally transformed in a mixture of ZnO and CaO from 400 °C, but the formation of well-crystallised phases would require at least temperatures higher than 500 °C. The surface characterization of both precursor and activated materials has been carried out by XPS, where the presence of potassium, employed during the synthesis of the calcium zincate, was not detected. After activation at 400 °C, the binding energies of Zn and Ca obtained by XPS point to the presence of ZnO, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> species. However, the surface carbonation and hydroxylation seem to be justified by the contact of the activated catalyst with air during the transfer from the activation oven to the XPS chamber.

The textural properties deduced from the adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub> at -196 °C, after activation at 400 °C, are very different from those of pure metal oxides, exhibiting high BET surface area (76.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) and a pore size distribution centred in the mesopores range (4.3 nm).

#### Transesterification of sunflower oil with methanol to produce biodiesel

The methanolysis of edible sunflower oil was performed in a glass batch reactor with a water-cooled condenser, controlled temperature (60°C) and inert atmosphere (N<sub>2</sub>). In a typical reaction, 15 g of sunflower oil was incorporated to the reactor together with methanol (methanol:oil molar ratio was 12) and the catalyst, after thermal activation under inert atmosphere (He). A stirring rate of 1000 rpm was employed in all experiments, since it is enough to reach a suitable contact between oil, methanol and catalyst, and diffusional

limitations can be avoided. The products were analysed by high performance liquid chromatography (HPLC). The data obtained from DTA-TG and thermogravimetry analyses were used in the study of the influence of the activation temperature of the precursor on the catalytic performance. In the case of activation temperatures below 400°C, a longer reaction time is required to achieve FAME yields higher than 90%, since Ca(OH)<sub>2</sub> is still present on the catalyst surface and strong basic sites are mainly associated to oxide species, not yet formed. By increasing the activation temperature until 400°C, the dehydroxylation process is completed and full conversion of triglycerides is observed after 3 h of reaction time. Therefore, it could be supposed that active sites for transesterification are mainly located on the oxidic surface of CaO, although a promoter effect of ZnO cannot be ruled out. When 4 wt.% of calcium zincate activated at 400°C is employed, 94% of FAME yield is reached after 1 h. Thus, higher precursor loading led to an increase in the number of basic sites and therefore, reaction time decreases. It must be taken into account that a 4 wt.% of precursor corresponds to a 3 wt.% of active catalyst.

On the other hand, the catalyst obtained after thermal treatment at 400°C is able to attain FAME yields higher than 90% after only 45 minutes of reaction time, and the kinetic of the heterogeneous process (4 wt.% zincate calcium) is very close to that observed under homogeneous conditions (0.2 wt.% KOH dissolved in methanol), although by using a high amount of solid catalyst. Under these experimental conditions, the catalyst can be reutilized for three catalytic runs of 1 h, reaching in each run yields higher than 85%. Moreover, by increasing the acidity of the oil until 1.1°, a value which can be found in used frying oils, the catalytic performance is maintained. However, the presence of water has a negative influence on the catalytic activity, since the addition of only 0.2 wt.% of water into the sunflower oil decreases the FAME yield until 80% after 3 h of reaction, which falls until values close to 60% after adding a 1 wt.% of water.

Therefore, calcium zincate dihydrate, in comparison with other calcium oxide precursors, takes advantage of its high stability against hydration and carbonation in air, which decreases its activation temperature until 400°C.

On the other hand, this solid base catalyst is also active in the transesterification of soybean oil with methanol under the same experimental conditions used for the methanolysis of sunflower oil.

*Transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel*

Currently, there is a special interest in using ethanol in transesterification of triglycerides, since it can be obtained from biomass by fermentation, making the whole process fully renewable.

The ethanolysis of edible sunflower oil has been performed by using the same reaction system previously described for the methanolysis, although reaction conditions are slightly different. The initial experimental conditions were: ethanol:oil molar ratio 20:1, stirring rate of 1000 rpm and a reaction temperature of 78°C, because at 65°C no significant biodiesel production was detected.

The evolution of the fatty acid ethyl esters (FAEE) yield as a function of the reaction time for different precursor loadings reveals, as expected, that FAEE yield increases with reaction time, achieving a maximum of 99.6 wt.%, after 3 h, with a 4 wt.% of precursor activated at 400°C. However, with only 2 wt.% of zincate calcium the FAEE yield is very low (15%, after 3 h). In order to ameliorate the catalytic performance due to the low reactivity of ethanol, ethanol:oil molar ratio was varied between 15:1 and 50:1 using 4.5 wt.% of precursor respect to the oil, at 78°C. A molar ratio of 20:1 allows reaching a yield close to 100% after 3 h, but the yield decreased as the molar ratio is increased, which could be explained by dilution effect in the presence of higher

## Summary

amount of ethanol. Therefore, a high FAEE yield can be obtained by using a heterogeneous catalyst, although more severe experimental conditions than the homogeneous process are required. Thus, the homogeneous process (4 wt.% KOH) only needs 30 min to achieve a conversion of 90% FAEE, while the activated calcium zincate, after 150 min, only allows reaching a value of 80%.

On the other hand, the reduction of biodiesel cost can be achieved by using low-cost feedstocks, such as used frying oils and animal fats, usually with a high content of water and free fatty acids. In order to overcome their negative effects, the amount of catalyst is increased. However, by using a 6 wt.% of calcium zincate, a decline in FAEE yield is observed with only 1 wt.% of water in the sunflower oil. The hydroxylation of CaO to Ca(OH)<sub>2</sub> could be a possible cause of this lower catalytic activity. Similarly, FAEE yield drastically fell in the presence of an acidity degree of 1.1°. This could be explained by the solubilisation of the active phase (CaO) in the presence of oleic acid by formation of calcium oleate. Moreover, this catalyst has demonstrated to be less resistant in the reutilization study, since after the third catalytic cycle the FAEE yield is lower than 40%. The progressive lixiviation of the active phase was corroborated by ICP-AAS analyses, with a high Ca concentration (1350 ppm) in liquid phase after the first reutilization. Nevertheless, the addition of sodium carbonate to the solid catalyst, before the catalytic process, allows obtaining, after washing with water, a biodiesel with Ca and Na concentrations lower than 5 ppm, thus fulfilling the specification for these two chemical elements. This can be explained by the formation of insoluble calcium carbonate and the easy removing of sodium ions from biodiesel after washing with water.

Esterification of oleic acid using solid acid catalysts

Considering the negative effect on the transesterification process of the presence of water and FFA in the vegetable oil, when activated calcium zincate is used as solid base catalyst, it is evident that a pre-treatment step is needed to remove water and neutralize FFAs before transesterification. This can be done by using solid acid catalysts, which can exhibit dehydration and esterification activities. Thus, different solid acid catalysts, such as MCM-12%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (high and medium surface area), SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, commercial ZSM-5 (Si/Al=20) and Amberlyst-15 resin have been assayed in the esterification of oleic acid with methanol.

This catalytic process was carried out under experimental conditions similar to those employed in the methanolysis of sunflower oil, but using high methanol: oleic acid molar ratio and catalyst loading, as well as long reaction time, since it is well known that the kinetics of both acid-catalysed esterification and transesterification processes exhibit a low rate.

Among solid acid catalysts used in the esterification of oleic acid, the Amberlyst-15 resin exhibited the best catalytic performance, achieving a complete conversion in the aforementioned reaction conditions. Therefore, Amberlyst-15 was chosen for optimizing the experimental parameters associated to this catalytic process.

This optimization study has led to the following experimental conditions: reaction time of 24 h, methanol:oleic acid molar ratio of 35:1, 10 wt% of catalyst and 65°C. Heterogeneous catalysts take advantage of its reusability, and Amberlyst-15 was able to perform a total of 6 runs under these experimental conditions, with no decrease in conversion, maintaining values close to 100%. Therefore, it can be concluded that Amberlyst-15 has shown long life, making the process suitable for industrial scale.

## Summary

In order to verify the effectiveness of Amberlyts-15 employing a low-grade oil, sunflower oil with an acidity degree of 5.41° was used to carry out the esterification process. Acidity values were analysed by titration and results showed a decrease in the acidity degree until values typical of refined oil (0.23°). However, under the reaction conditions used for calcium zincate in the methanolysis, Amberlyst-15 did not exhibit any activity in the transesterification reaction.

## *Sugar platform*

### *Dehydration of D-xylose to furfural using mesoporous metal phosphates*

This research dealt with the preparation of different mesoporous metal phosphates, their characterization and evaluation of the catalytic activity in dehydration of D-xylose to furfural, using a biphasic water/toluene system.

In general, the synthesis of mesostructured metal phosphates is carried out in the presence of surfactants, which act as structure directing agents of hybrid organo-inorganic mesostructures. The removal of the surfactant by thermal treatment, or Soxhlet extraction with acidified ethanol, gives rise to porous solids, whose pore diameters can vary according to the nature of the surfactant and inorganic precursors, and the experimental conditions. In this research work, mesoporous titanium (TiP), zirconium (ZrP) and niobium (NbP) phosphates have been synthesized.

The mesoporous nature of these metal phosphates, after surfactant removal, has been confirmed from the corresponding adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub> at -196°C, and the XRD patterns in the low angle region. In the latter case, a broad diffraction peak, with a maximum centred around  $2\theta = 1.5 - 2^\circ$ , is observed, which could be indexed as the  $d_{100}$  reflection in a hexagonal arrangement, pointing out that the long-range order is reduced during the

surfactant extraction process. In the high-angle region, two broad peaks at around 25 and 50° confirm the amorphous nature of the inorganic walls, where the medium and short range order is absent. Furthermore, no other diffraction signals in this region were detected, thus confirming the absence of crystalline ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TiO<sub>2</sub> phases. The effective organic removing, after extraction and calcination, was confirmed by CNH analysis, with very low percentages of C and N.

All metal phosphates exhibited type IV isotherms according to the IUPAC classification. It is noteworthy the high specific surface area of TiP (410 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), much higher than those of ZrP (210 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) and NbP (276 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). In contrast, TiP exhibited the lowest average pore size (3.6 nm), probably due to the use of a neutral surfactant such as n-octadecylamine. Niobium and zirconium phosphates showed similar textural properties, although NbP possesses the highest average pore diameter (5.4 nm). On the other hand, dehydration of D-xylose requires the involvement of acid sites. Thus, the concentration and density of acid sites, as measured by means of NH<sub>3</sub>-TPD, has resulted to be the highest for ZrP.

The dehydration of D-xylose into furfural was performed under batch conditions, in a glass pressure tube with magnetic stirring, introduced in a thermostatically controlled oil bath. In a typical experiment, 150 mg of D-xylose, 50 mg of catalyst, 1.5 mL of deionized water and 3.5 mL of toluene were placed into the reactor. The analysis of products was performed in both phases by high performance liquid chromatography (HPLC). Firstly, the influence of the temperature in the furfural yield was studied by using values ranging from 150 to 190°C, for 90 minutes. The results showed a clear positive effect in the conversion of D-xylose to furfural (FF) as temperature increased. This reaction is slightly endothermic, therefore an increase in the temperature promotes the reaction towards furfural production. Thus, D-xylose conversion

## Summary

for the three mesoporous catalysts, at 190°C, was close to 90%, but selectivity to furfural did not follow the same trend, being a clear evidence of the existence of secondary reactions leading to degradation of FF by formation of humins and soluble polymers. At temperatures lower than 170°C in the absence of catalyst, no FF production was detected, but, at 190°C, a conversion of 60% with a FF yield of 10% was obtained. This thermal activated process can be explained by the formation of organic acids generated during thermal decomposition of D-xylose. Considering the thermal contribution in xylose conversion at 190°C, the temperature of 170°C was recognised as the most appropriated for the optimization of other experimental parameters. Among these metal phosphates, NbP showed the highest FF yield (60%), resulting from a FF selectivity of 83% for a D-xylose conversion of 70%.

Taking into account that catalytic performance in the dehydration of D-xylose is strongly related to textural properties and acidity of solid catalysts, it is not surprising that ZrP, with the highest concentration of acid sites, reached a conversion of xylose close to 90% after 120 minutes. However, selectivity to FF barely varied (55%) in the interval studied (30-120 minutes). Moreover, NbP with a lower acid sites concentration and the largest pore diameter (5.4 nm), exhibited a FF selectivity of 80%, as well as D-xylose conversion of 70%, after 90 minutes of reaction. These catalytic results suggest that the activity in the dehydration of D-xylose does not require a high concentration of acid sites, but a suitable combination of textural properties and acidity to reach high furfural yields.

The influence of the D-xylose:catalyst mass ratio was studied keeping constant the amount of D-xylose (150 mg) and varying the catalyst mass to obtain mass ratios of 3:1; 2:1 and 1:1, under standard reaction conditions. In general, the D-xylose conversion was not affected by the variation of the amount of acid sites (catalyst mass) respect to the D-xylose concentration. In



contrast, FF selectivity decreased when D-xylose:catalyst mass ratio was reduced, due to the fact that secondary reactions can be favoured in the presence of an excess of acid sites. Otherwise, the best catalytic performance, in terms of FF yield (60.8%), was obtained by using NbP, with a D-xylose:catalyst mass ratio of 2:1, after 90 minutes of reaction at 170°C.

The analysis of stability of mesoporous metal phosphates was carried out by reusing the catalyst for several catalytic runs of 90 minutes, at 170°C, and a D-xylose:catalyst mass ratio of 1:1 (to make easy the catalyst recovery between cycles). Moreover, after each cycle, catalyst was not subjected to any regeneration process. While Ti and Nb phosphates showed a progressive deactivation, as inferred from the decrease in FF yield (45 to 27% and 46 to 32%, respectively), the reuse of ZrP was not possible since its recovery was very complicated due to the presence of humins. The deactivation of NbP and TiP can be related to the adsorption of carbonaceous deposits on the surface of the catalysts, causing deactivation or blocking of the active sites.

#### Acetalization of furfural with zeolites

The acetalization reaction of furfural with ethanol has been evaluated by using different commercial zeolites (H-USY, H-beta, mordenite and ZSM-5), as solid acid catalysts. Except Na-mordenite, which was in sodium form, all zeolites were transformed into the protonic form by thermal treatment of the corresponding ammonium exchanged zeolites.

Catalytic acetalization was carried out at room temperature (25°C) in 15 ml Ace vials, equipped with magnetic stirring. In a typical experiment, 80 mg (0.8 mmol) of FF (2 wt.% with respect to ethanol), 75 mg of zeolite, 25 mg (0.2 mmol) of naphthalene (internal standard) and 4 g (87 mmol) of anhydrous ethanol were charged into the reactor and treated under vigorous stirring for 1 hour. The products analysis was performed by gas chromatography (GC).

## Summary

Commercial zeolites exhibit different textural properties (BET surface area and pore sizes) and their acidity values can be tuned by varying the Si/Al molar ratio, which allows to evaluate the influence of their textural and acid properties on the catalytic performance. Zeolites with large pore size exhibited surface areas higher than  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , being the highest value found for H-USY. However, the difference in surface area between H-beta and H-USY zeolites is not very important, because both have large pore sizes. By contrast, orthorhombic mordenite presented a specific surface area lower than the rest of large pore size zeolites, but  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  higher than that exhibited by the medium pore size ZSM-5, with bidimensional channels. On the other hand, concentration of acid sites decreases, as expected, for higher Si/Al molar ratio, although both Brønsted and Lewis acid sites are presented.

In the absence of catalyst or in the presence of Na-mordenite, no conversion of furfural to furfural diethyl acetal (FDA) was detected at room temperature. This fact points out that acid sites are required to catalyse the acetalization process. Although the corresponding hemiacetal can be formed by reaction between furfural and ethanol with a stoichiometry 1:1, it was not detected in any case, being FDA the only reaction product.

Large pore Beta and USY zeolites achieved an acetal yield comprised between 71 and 79%, exhibiting USY zeolite with a Si/Al= 6 the highest value (79%) among all studied zeolites. Curiously, Beta zeolite (150), having the lowest amount of acid sites exhibited a high catalytic activity (79% conversion), and a yield of 75% FDA. By contrast, ZSM-5 zeolites with narrow pores and acidity values exceeding that of zeolite Beta (150), showed a FDA yield lower than 40%. Therefore, the acetalization reaction occurs on the outer surface or at the entrance of the pores of the ZSM-5 zeolite, resulting in a lower yield. In conclusion, FDA formation did not depend on the number of acid sites present

in zeolites, but structure and pore size of the zeolite played a key role in determining FDA yield.

Moreover, in order to analyse the effect that would exert the increase of the concentration of acid sites, the H-USY (6) loading was varied from 2 to 75 mg, but maintaining initial FF concentration constant. Overall, the increase in catalyst loading would imply an increase in the conversion, if the reaction was kinetically controlled. However, the data show that FDA yield and FF conversion only increased when the amount of catalyst was incremented from 2 to 5 mg. Higher catalyst loadings (12.5 - 75 mg) did not affect the yield; in fact, this was maintained constant. This is a clear indication of the existence of excess acidity in the reaction, which did not affect the catalytic performance.

On the other hand, the reusability of H-USY catalyst (6) was also evaluated in the acetalization reaction, where it was found that it was possible to reuse it for 5 consecutive cycles, preserving a high catalytic activity after each run, with FDA yield values between 76 and 84%. Furthermore, these results confirm that H-USY zeolite (6) can be regenerated by calcination at 550°C after reaction, with no damage occurs structural.

In order to evaluate the potential of this H-USY zeolite in other acetalization processes, the influence of the nature of the alcohol and aldehyde has been studied. Methanol is the most used alcohol in the acetalization of aldehydes and ketones because of its high reactivity. However, according to Green Chemistry concept, it was chosen ethanol instead of methanol in the study of acetalization of FF, since it can be produced by fermentation of biomass. The use of high molecular weight alcohols, such as 1-propanol and 1-butanol, in the presence of H-USY zeolite (6) and under similar reaction conditions, leads to a decrease in the catalytic activity, with FF conversion of 80% and 25%, respectively. Probably, this decrease can be attributed to

## Summary

diffusional limitations of the more voluminous resulting acetals in the microporous structure of zeolites, associated to the use of a bulky alcohol.

Taking into account the biorefinery concept, several aldehydes coming from lignocellulosic biomass were tested in order to valorize them as potential value-added chemicals. Thus, 5-hydromethylfurfural from hemicellulose, as well as phenolic compounds derived from lignin such as silyraldehyde, vanillin and 4-hydroxybenzylaldehyde were employed as substrates in the acetalization, using the H-Y (6) zeolite. In all cases, only the corresponding acetal was detected by GC-MS in the reaction mixture, after 1 h. When using aldehydes with molecular size similar to furfural, as it is the case of HMF, a high FF conversion to acetal, in comparison with phenolic aldehydes (molecular size ca. 7 Å), was reached. This corroborates the steric effect aforementioned. However, it is worth mentioning that the conversion in the acetalization of aromatic aldehydes decreased in general, which could be associated to a resonance effect due to the aromatic ring.

The acetalization is a reversible process, and the reverse reaction also offers an inexpensive, easy and green pathway for de-protection of the acetal group to generate again the carbonyl group of FUR. This process can be also performed in the presence of the same zeolites. Several experiments were carried out employing H<sub>2</sub>O-EtOH weight ratios of 1:2, 1:4 and 1:8, in order to study the de-protection of the acetal group. In all cases, a complete hydrolysis of FDA toward FUR was observed after 1 h of reaction time. Therefore, it can be thought that acetalization of FUR and hydrolysis of FDA occur via similar mechanisms, with the only difference that, in the acetalization process, water is not used as solvent.

# 1.- CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN



## 1.1.- Antecedentes

El aprovechamiento de la biomasa con fines industriales no es una idea innovadora. Antes de la revolución industrial del siglo XIX, la biomasa era la principal fuente de obtención de energía y materiales. Sin embargo, debido a la alta disponibilidad y bajo coste de los recursos de origen fósil, el uso de la biomasa para fines industriales se vio desplazado en gran parte durante la segunda mitad del siglo XX, a excepción de las industrias orientadas a la producción de resinas, madera y fibras, así como aquellas dedicadas a la extracción de sabores y fragancias procedentes de plantas [1].

En la sociedad actual, la energía se ha convertido en el principal factor de desarrollo y crecimiento de un país, donde un aumento de la calidad de vida viene asociado con un incremento en el consumo de energía primaria en todos sus sectores: industrial, doméstico, transporte, servicios, etc. [2].

Hoy en día, las principales fuentes energéticas son de origen fósil: petróleo, gas natural y carbón. Desafortunadamente, poseen una limitada localización geográfica, además de no ser renovables y, por lo tanto, son susceptibles de agotamiento. Además, desde el punto de vista medioambiental, su combustión produce gases causantes, tanto del calentamiento global (efecto invernadero) como de la contaminación del aire y acuíferos, principalmente emisiones de SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CFCs, CH<sub>4</sub>, además de material particulado, entre otros [3]. Todos estos inconvenientes, unido a un crecimiento exponencial en el consumo de energía primaria en los últimos años asociado a la demanda de los países emergentes, como India y China (**Figura 1.1**), han fomentado el interés de la sociedad por la búsqueda de fuentes energéticas alternativas. En este contexto, los países pertenecientes a la Unión Europea (UE), debido a su elevada dependencia energética, requieren

## Capítulo I

de un equilibrio entre desarrollo sostenible, competitividad y seguridad de abastecimiento, por lo que han adoptado diversas políticas energéticas.

Estas medidas persiguen la eficiencia energética, la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero y el aumento de la cuota de energía procedente de fuentes renovables. Con este fin, la Comisión Europea (CE) ha aprobado diferentes directrices, entre las que cabe destacar el denominado “paquete 20/20/20” [2,4], que compromete para el 2020 a los países pertenecientes a la UE con la directiva 2009/28/EC a:

- Ahorrar un 20% del consumo energético global mediante un incremento de la eficiencia energética.
- Reducir la emisión de gases de efecto invernadero en un 20% con respecto a 1990.
- Promover el uso de las energías renovables hasta una cuota de participación del 20%.
- 10% en el uso de biocarburantes en el sector del transporte.

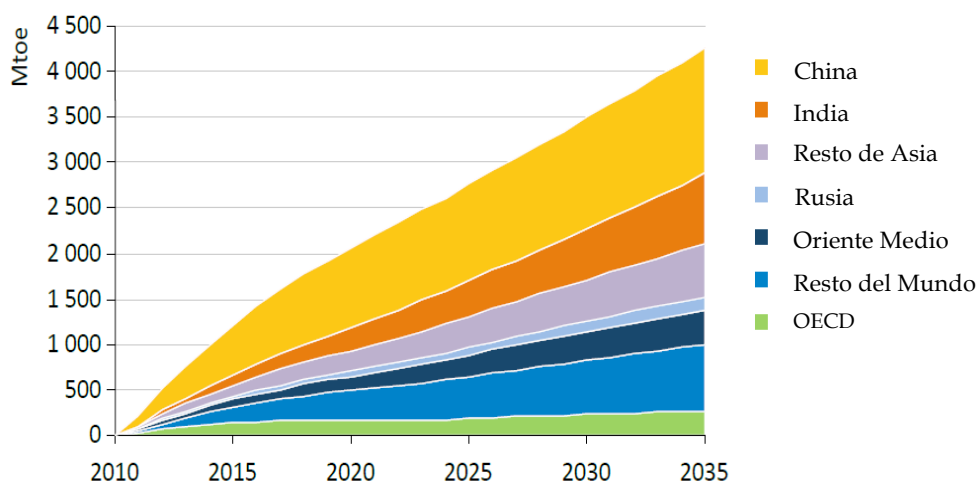


Figura 1.1.- Estimación de la demanda de Energía Primaria [5]



Todas estas medidas y/o directrices promulgadas desde la UE requieren del impulso y desarrollo de nuevas tecnologías, aún no existentes o en vías de desarrollo, basadas en el máximo aprovechamiento de las fuentes renovables, las cuales no son competitivas a día de hoy. Sin embargo, en un futuro no muy lejano, la disminución de las reservas de petróleo traerá consigo un aumento en los costes de extracción y tratamiento, y esto no solamente se reflejará en el alza del precio de los carburantes, sino también en el precio de todos los productos químicos derivados del petróleo (lubricantes, ceras, detergentes, polímeros, barnices, pinturas, fertilizantes, insecticidas, etc.) [3,6].

Aunque existe una gran variedad de fuentes renovables para la obtención de energía, como son la energía solar, eólica, hidroeléctrica, mareomotriz, geotérmica, biomásica, entre otras, es esta última la única fuente de carbono sostenible en la naturaleza capaz de sustituir al petróleo para la obtención de productos químicos, así como en la fabricación de combustibles. Además, muestra un ciclo favorable de regeneración del orden de años y no de millones de años, como en el caso de las fuentes fósiles [6-8].

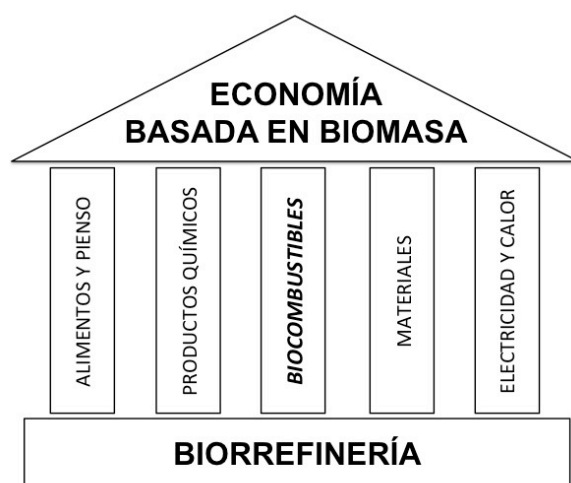
En este sentido, se define "*Biomasa*" como cualquier materia orgánica disponible de origen renovable, en la que se incluyen por ejemplo cultivos energéticos y forestales, alimentos de procedencia agrícola, así como los residuos generados, plantas acuáticas, madera y residuos de la madera, desechos de animales y otros materiales de desecho [6,9].

## 1.2.- Biorrefinería

En el proceso del aprovechamiento de la biomasa, ya sea como fuente de energía o de productos químicos, se estableció el concepto de '*Biorrefinería*'. Una *Biorrefinería* es una plataforma integrada por procesos biológicos,

## Capítulo I

químicos y térmicos dirigidos a la conversión de la biomasa, que a su vez aprovecha la sinergia entre las distintas tecnologías para producir combustibles, energía y productos químicos de valor añadido, siendo este concepto análogo al de la refinería basada en el petróleo. Sin embargo, *Ed de Jong* proporciona una visión más amplia del concepto de biorrefinería, incluyendo la obtención de materiales, así como de productos alimentarios orientados tanto para consumo humano como animal. Este nuevo concepto de biorrefinería no solamente se centraría en el aspecto de autosuficiencia energética, mediante la producción de combustibles y energía (electricidad, calor), sino que constituiría los cimientos de una economía basada en la biomasa como se muestra en la **Figura 1.2**, creando nuevos mercados [7,10].



**Figura 1.2.-** Pilares de una economía basada en la Biorrefinería [6]

El término biorrefinería no apareció hasta 1990, por lo que se encuentra prácticamente en su etapa de crecimiento y no existe un criterio de clasificación homogéneo de los diferentes tipos de biorrefinerías, pudiéndose encontrar diversas clasificaciones referidas a plataformas, productos de reacción, materias primas o procesos. Existen diversos criterios para clasificar

las biorrefinerías en la bibliografía, la mayoría de ellos basados en plataformas. En este contexto, se define el término plataforma agrupa el conjunto de procesos intermedios para transformar la materia prima en productos. Siguiendo este criterio, las plataformas más relevantes que se pueden encontrar en una biorrefinería son [11,12]:

- *Plataforma de biogás*: mezcla de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> procedente de una digestión anaeróbica.

- *Plataforma syngas*: mezcla de H<sub>2</sub> y CO procedente de una gasificación.

- *Plataforma de hidrógeno (H<sub>2</sub>)*: procedente de la reacción *Water-Gas-Shift*, reformado con vapor y fermentación.

- *Plataforma de azúcares (C<sub>6</sub> y C<sub>5</sub>)*: amplia variedad de productos obtenidos mediante reacciones de deshidratación, hidrogenación, fermentación y oxidación de los azúcares (C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>) constituyentes de la hemicelulosa y celulosa obtenidos previamente mediante hidrólisis.

- *Plataforma de lignina*: mezcla de compuestos aromáticos procedentes del procesado de la lignina.

- *Plataforma oleoquímica*: producción de bio-productos y biocombustibles procedentes de las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos.

- *Plataforma de solución orgánica*: mezcla de fibras rica en lignocelulosa y solución orgánica, obteniéndose carbohidratos, proteínas, amino-ácidos, enzimas, ácidos orgánicos, minerales y hormonas; para la obtención de bio-productos y combustibles.

## Capítulo I

- *Plataforma pirolítica*: termodepolimerización de la biomasa a temperaturas medias en ausencia de oxígeno.

- *Plataforma de cogeneración eléctrica y calorífica*: combustión de residuos de la biorrefinería utilizada para cubrir las necesidades internas de la biorrefinerías y venta de los excedentes a la red eléctrica.

Las primeras biorrefinerías, comúnmente conocidas como *biorrefinerías de primera generación*, se orientaban a la producción exclusiva de biocombustibles, utilizando una única fracción de la propia biomasa. Es más, dicha materia prima se usaba también en el sector alimentario, llegando a competir la producción de biocombustibles y alimentos. Estos inconvenientes dieron origen a la creación de unos principios en la selección de las materias primas, encaminados hacia sistemas más sostenibles que eviten cualquier impacto sobre los suministros alimentarios, y el medio ambiente. En este sentido, se dio paso a las *biorrefinerías de segunda generación* que tratan de emplear la biomasa en su totalidad, minimizando su repercusión en el sector alimentario.

Las biorrefinerías de segunda generación, además de satisfacer las necesidades energéticas y de producción de biocombustibles, suministran materiales a la industria, así como intermedios y productos químicos de mayor valor añadido. Sin embargo, la mayoría de estas biorrefinerías a día de hoy trabajan como sistemas individuales o descentralizados. La integración de diferentes plataformas dentro de una misma biorrefinería le aportaría una mayor eficiencia y rentabilidad [13]. De esta manera, se consigue la optimización del flujo de materias primas, subproductos y energía entre las diferentes unidades de producción industrial, minimizando la generación de residuos y maximizando la obtención de productos. De este concepto integrador han surgido las *biorrefinerías de tercera generación* [4,14].

### 1.2.1.- Situación actual en Europa

En la UE existe un reparto casi equitativo de los recursos biomásicos entre los sectores forestal (42% del total de las tierras europeas) y agrícola (170 millones de hectáreas, que representan un 40%). Sin embargo, en los países nórdicos predomina el sector forestal, que supone un 70% de su territorio. Por lo tanto, existe una amplia variedad de materia prima biomásica en la UE que se puede emplear en las biorrefinerías [15].

En la actualidad, no existe ninguna instalación en la que se valore la biomasa de una manera integral. La mayoría de las plantas de tratamiento existentes son de tipo piloto, de demostración o están en proyecto, por lo que la producción es a pequeña escala, tratando de optimizar los procesos y adecuar las tecnologías a la heterogeneidad de la biomasa [16]. Además, estas plantas operativas son biorrefinerías de primera generación, constituidas por plataformas de azúcares, oleoquímica o syngás, produciéndose principalmente bioetanol y biodiesel [17].

En Europa, destacan la plataforma oleoquímica Sofiproteol en Francia y la plataforma de azúcares Borregaard en Noruega (*Anexo 1*). Sofiproteol produce anualmente unos 2.5 millones de toneladas de biodiesel, 250 mil toneladas de glicerina y 2.3 millones de toneladas de pienso, además de biolubricantes, bio-polímeros y productos químicos intermedios, en menor cuantía. Por su parte, Borregaard genera unos 72 millones de litros anuales de bio-etanol, empleando como materia prima madera de abeto, y además se obtienen lignina y vainillina como productos minoritarios. Este último se emplea como agente saborizante en alimentos, bebidas y productos farmacéuticos [18,19].

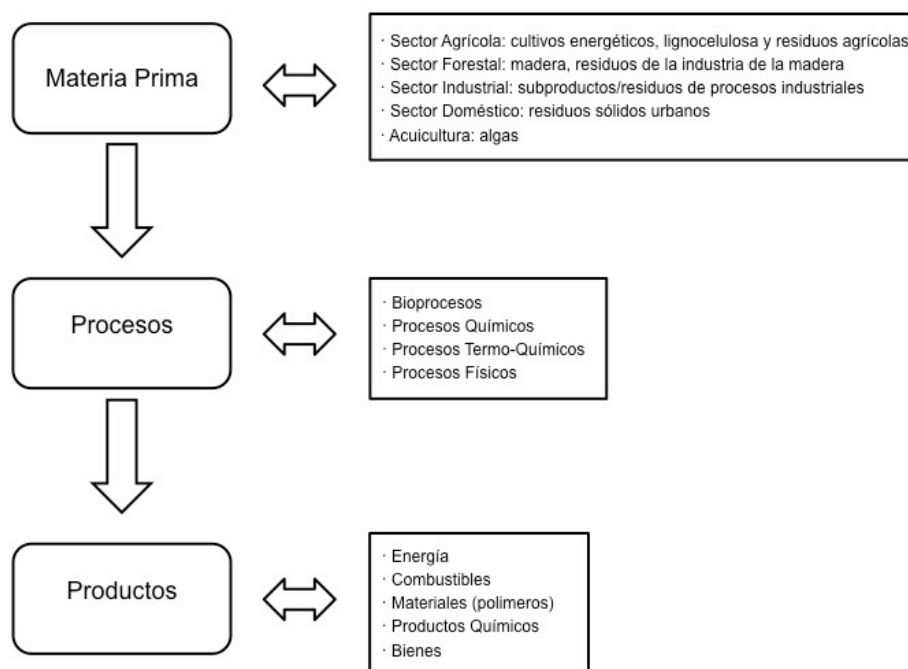
Dentro del marco nacional, Abengoa es una compañía referente en el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de biocombustibles y

## Capítulo I

bioproductos sostenibles con el medio ambiente. El principal producto, bioetanol, obtenido a partir de grano de cereal y caña de azúcar, se produce en sus plantas de Europa, Estados Unidos y Brasil, presentando una capacidad de producción en Europa de 1270 ML. Además, como coproductos de la fabricación de bioetanol se obtiene el bagazo y el denominado DGS, utilizados como combustibles en plantas de cogeneración de electricidad y en la fabricación de pienso para animales, respectivamente.

### *1.2.2.- Perspectivas futuras de las biorrefinerías*

Las futuras biorrefinerías de tercera generación estarán constituidas por mejores sistemas integrados, serán más flexibles y operarán a gran escala con menores costes de producción, ofreciendo una producción segura, rentable y sostenible de energía, biocombustibles, materiales y productos químicos (**Figura 1.3**). Para alcanzar este objetivo, es imprescindible una inversión inicial en investigación y desarrollo por parte de la industria, impulsada y respaldada por los gobiernos mediante la promulgación de políticas energéticas. Las principales áreas a desarrollar son la obtención y producción de suministros, optimización de los procesos y su integración, así como alcanzar una completa sostenibilidad de la propia biorrefinería [4,13].



**Figura 1.3.-** Principios básicos de una biorrefinería de tercera generación [20]

En referencia a los costes de producción, la materia prima representa en algunos casos un alto porcentaje, pudiendo alcanzar hasta un 75%. Con el objetivo de disminuir estos costes, las biorrefinerías operarán con una mayor flexibilidad de materias primas, empleando residuos y desechos industriales, entre otros, evitando de esta manera su dependencia de los costes asociados a la adquisición de materias primas en los correspondientes mercados [8]. El principal inconveniente es la variabilidad en la composición de la biomasa, siendo de gran interés su transformación en intermedios fáciles de almacenar y transportar, garantizando un continuo suministro de materias primas [7,17,21]. Esta biomasa debería presentar un alto contenido energético, transformarse fácilmente y poderse obtener con elevados rendimientos por hectárea cultivada [13].

## Capítulo I

Para la optimización de estos procesos es necesario aprovechar la tecnología existente en la industria petroquímica para la síntesis de un amplio espectro de productos químicos, además de crear nuevas tecnologías que permitan desarrollar rutas sintéticas alternativas para la producción de productos ya conocidos o nuevos que presenten características similares a los existentes, o incluso completamente nuevas, creando de esta manera mercados desconocidos hasta ahora [4]. La sostenibilidad de la biorrefinería debería basarse en la obtención de un producto a gran escala, como es el caso de los biocombustibles, cubriendo de esta forma los costes de producción de la planta. Al mismo tiempo se obtendrían productos de mayor valor añadido, pero a menor escala que proporcionarían beneficios económicos, además de producir electricidad y calor para autoconsumo en la propia planta, o incluso para poder venderse [14,17].

### 1.3.- Concepto de Química Verde

La Química está presente en todo lo que nos rodea y nos facilita la vida, y muchos de los compuestos y materiales que participan en nuestra vida cotidiana se obtienen mediante procesos químicos industriales, aunque durante mucho tiempo se sintetizaron sin tener en cuenta su repercusión en el medio ambiente. El concepto de *Química Verde* nació en 1990, definiéndose como el diseño de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas, es decir, aquellas cuyo uso tiene consecuencias adversas, tanto en humanos como en el medio ambiente. Desde entonces, este concepto ha tenido una importante repercusión internacional, reflejándose en cientos de iniciativas y programas gubernamentales, convocatorias de premios y galardones a los mejores descubrimientos en



*Química Verde* desde 1995, así como la creación del Instituto de Química Verde en 1997, en EEUU.

La esencia de la *Química Verde* se puede definir de forma simple como el uso eficiente de materias primas, preferentemente renovables, eliminando la generación de residuos y evitando el uso de reactivos tóxicos y/o peligrosos, así como de disolventes, para la producción y aplicación de productos químicos [22].

Su objetivo es reducir el número de materiales, residuos y consumo de energía, así como disminuir los riesgos y peligros en los procesos de producción, sin olvidar la rentabilidad. Uno de los aspectos, quizás el más importante, de la *Química Verde* es el concepto del 'diseño'. De hecho, los doce principios de la *Química Verde* son una guía de 'reglas diseñadas', encaminadas a ayudar a alcanzar la sostenibilidad. Estos principios fueron enunciados por Paul Anastas y John Warner en 1998 para lograr que los procesos fueran más eficientes y seguros, utilizándose para ello reactivos y productos más biodegradables [23]. Los doce principios se pueden agrupar mediante el acrónimo en inglés de *PRODUCTIVELY*, como se muestra a continuación [24].

- P - Prevention
- R - Renewables materials
- O - Omit derivation steps
- D - Degradable chemical products
- U - Use safe synthetic methods
- C - Catalytic reagents
- T - Temperature, Pressure ambient
- I - In-Process Monitoring
- V - Very few auxiliary substances
- E - E-factor, maximize feed in product
- L - Low toxicity of chemical products
- Y - Yes, it's safe

## Capítulo I

A continuación describiremos de forma breve estos doce principios de la *Química Verde* [23].

1.- *Prevención*. Es preferible prevenir la producción de desechos, que tener que tratarlos o depurarlos una vez formados.

2.- *Economía Atómica*. Los métodos sintéticos deberían maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el proceso, dentro del producto final.

3.- *Síntesis químicas menos peligrosas*. Cualquiera que fuera la etapa del proceso, se deben usar o generar sustancias que presenten poca o nula toxicidad para la salud humana o el medio ambiente.

4.- *Diseño de productos químicos seguros*. Los productos químicos deben diseñarse para preservar la eficacia del proceso a la vez que se reduce su toxicidad.

5.- *Uso de disolventes y auxiliares no peligrosos*. El uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) no debería ser necesario, y en el caso que lo fueran, éstos deben ser inocuos.

6.- *Diseños energéticamente eficientes*. Los requerimientos energéticos de los procesos químicos deben integrarse en un estudio de impacto económico y ambiental, además de reducirse al máximo. Si es posible, los procesos químicos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.

7.- *Uso de materias primas renovables*. Las materias primas deben ser renovables, en lugar de utilizar recursos agotables, además de ser técnicamente y económicamente más factibles.

8.- *Reducción de derivados*. Los derivados innecesarios (bloqueadores de grupos funcionales, modificadores temporales físicos/químicos, etc.) deben minimizarse o eliminarse si es posible, ya que esas etapas de protección requieren reactivos adicionales que pueden generar residuos.

9.- *Empleo de la catálisis*. Los catalizadores mejoran la eficacia y rentabilidad del proceso.

10.- *Diseñados para ser degradados.* Los productos químicos deben diseñarse para que cuando termine su ciclo de vida, puedan degradarse en sustancias inocuas y que no persistan en el medio ambiente.

11.- *Prevención de la contaminación mediante análisis en tiempo real.* Este aspecto se encuentra en desarrollo, para obtener información a tiempo real y controlar la posible emisión de sustancias peligrosas.

12.- *Productos químicos intrínsecamente seguros para prevenir accidentes.* Las sustancias empleadas, así como las formadas durante el proceso, deben elegirse de forma que representen el menor riesgo en caso de accidente químico, como escapes, explosiones o incendios.

Una de las acciones destacadas llevadas a cabo por la UE es la implantación de una nueva legislación europea de productos químicos, conocida como *REACH* (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*), siendo probablemente la más extensa legislación sobre productos químicos que se haya elaborado. Su objetivo es mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente contra los riesgos que pueden presentar los productos químicos, a la vez que se fomenta la competitividad de la industria química en la UE [25]. En principio, el ámbito de aplicación de *REACH* se extiende a todas las sustancias químicas, no sólo a las utilizadas en procesos industriales, sino también en nuestra vida diaria, como productos de limpieza, pinturas, artículos de ropa, muebles, dispositivos electrónicos, etc., por lo que la normativa afecta a la mayoría de las empresas de la UE.

La mayoría de los residuos producidos en los procesos químicos se deben al uso de sales o ácidos inorgánicos como catalizadores. Las etapas de separación y purificación asociadas al uso de catalizadores homogéneos generan elevados volúmenes de residuos, en algunos casos, difíciles de tratar y eliminar. Aunque la solución en teoría se presente sencilla, con la simple sustitución del método clásico por una alternativa más limpia y eficaz,

## Capítulo I

denominada '*Catálisis verde*', en la práctica no es tan obvia. Un diseño adecuado de las reacciones catalíticas tiene un papel clave en la prevención de la contaminación. En este sentido, los catalizadores sólidos ácidos y básicos se postulan como una herramienta fundamental para alcanzar el objetivo de la *Química Verde*, reduciendo ya no sólo los residuos, sino el consumo de materiales y energía [26].

Además, la gran repercusión de la *Química Verde* en la síntesis de compuestos químicos ha promovido la sustitución de procesos con múltiples reacciones, por procesos simples realizados en un único reactor, donde se lleven a cabo todas las etapas del proceso. Esta estrategia sintética, conocida como '*one-pot synthesis*', tiene como ventaja la reducción del número de etapas, sobre todo las tediosas etapas intermedias de purificación y separación, aumentando el rendimiento y selectividad hacia los productos de reacción. Para ello, en algunos casos, se emplean catalizadores sólidos con una superficie multifuncional, que combina centros ácidos y básicos, diseñados en base al concepto de aislamiento.

### 1.4.- Plataforma Oleoquímica: Producción de Biodiésel

La plataforma oleoquímica se basa principalmente en la transformación de los triglicéridos, presentes en aceites vegetales y en grasas de origen animal, en *biodiésel*. Durante dicho proceso, se obtiene glicerina como subproducto, que puede transformarse en productos de mayor valor añadido para la industria de lubricantes, polímeros, detergentes, productos de cuidado personal, adhesivos y alimentos [4,12].

El desarrollo industrial de los biocarburantes se puede fijar a finales de la década de los 80 del siglo pasado, a pesar de que el planteamiento de

utilización de los mismos está muy ligado al desarrollo mismo de los motores de combustión. No en vano, la primera demostración de funcionamiento de un motor diesel, en la Feria de Exhibición de París de 1898, utilizaba aceite de cacahuete como combustible. Su inventor, *Rudolph Diesel*, pensaba que el futuro de dicho motor pasaba por la utilización de combustibles procedentes de la biomasa [27], y así fue, de hecho, hasta los años 20, a partir del cual el desarrollo de la industria petrolera relegó los mismos a un plano muy inferior, ya que cuando el petróleo irrumpió en el mercado era barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible.

Además, el empleo directo de aceite vegetal como combustible provoca una baja atomización del combustible, obstruyendo los inyectores, y genera depósitos carbonosos en la cámara de combustión y pistones, así como una inadecuada mezcla comburente-combustible aumentando las emisiones de hidrocarburos y material particulado.

Para solventar estos problemas asociados al uso de aceite vegetal puro, se propuso la modificación de los motores, empleo de mezcla directa aceite-diesel, uso de micro-emulsiones, tratamiento del aceite mediante craqueo térmico (pirolisis) o por transesterificación para producir ésteres alquílicos (biodiésel). Este último proceso es el que mejores resultados ha proporcionado, ya que las propiedades físico-químicas del biodiésel obtenido son muy similares al combustible diésel utilizado actualmente, además de la simplicidad tecnológica y bajos costes de producción asociados a este proceso de transesterificación [28-30].

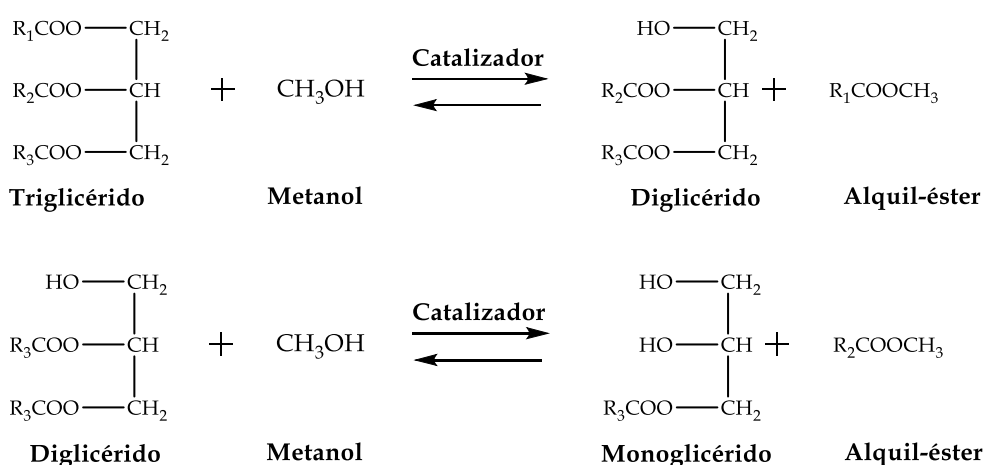
Según la American Standards for Testing and Materials (ASTM), se define el *biodiesel* como el conjunto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales,

## Capítulo I

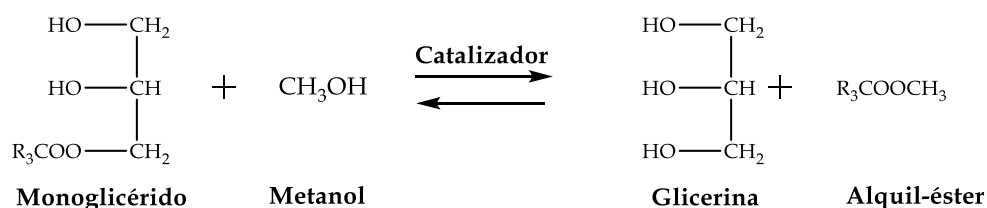
empleados en motores de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción [31].

### 1.4.1.- Reacción de transesterificación de triglicéridos

El método más utilizado para la producción de biodiésel, tanto a nivel industrial como a escala de laboratorio, es mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular. Este proceso (**Esquema 1.1**) implica una secuencia de tres reacciones reversibles, donde una molécula de triglicéridos reacciona con tres moléculas de alcohol, generalmente de cadena corta y en presencia de un catalizador, para producir tres moléculas de ésteres alquílicos y una de glicerol. Durante el proceso se forman mono- y di-glicéridos como especies intermedias de reacción [29].



**Esquema 1.1.-** Reacción global de transesterificación de triglicéridos [29]



**Esquema 1.1.-** Reacción global de transesterificación de triglicéridos (continuación) [29]

Hasta la fecha, los aceites vegetales han sido la materia prima preferida para la obtención de biodiésel, debido especialmente a su alto contenido energético y fácil procesado para la producción a gran escala. Otros aspectos positivos a tener en cuenta son su disponibilidad en fase líquida, carácter renovable, biodegradables, así como su bajo contenido en azufre y aromáticos [30,32].

Los aceites vegetales se componen esencialmente de triglicéridos, que resultan de la esterificación de una molécula de glicerol con ácidos grasos con longitudes de cadena alquílica comprendidas entre 8 y 24 átomos de carbono, siendo las cadenas de 16 y 18 miembros las más frecuentes [4]. Además de triglicéridos, los aceites vegetales contienen en menor proporción ácidos grasos libres (FFA), fosfolípidos, agua y otras impurezas que determinan la calidad del biodiésel producido. La estructura de los ácidos grasos y la composición de los aceites vegetales más comunes se recogen en los *Anexos 2 y 3* [30]. Las composiciones pueden variar incluso dentro del mismo tipo de aceite, dependiendo de la zona geográfica, método de cultivo y almacenamiento. Generalmente, se buscan aceites con un contenido entre el 90-98% de triglicéridos con el fin de obtener altos rendimientos en biodiésel [32].

Por otra parte, los biocombustibles tienen que superar unos estrictos controles de calidad para proceder a su comercialización. Por ello, deben cumplir unas especificaciones, recogidas por las normas ASTM D6751 en

## Capítulo I

EEUU y EN 14214 en Europa (*ver Anexo 4*) [13]. En este sentido, la elección del tipo de aceite vegetal o grasa animal a utilizar es un factor clave, debido a que la reacción de transesterificación no afecta a la composición de la cadena de ácidos grasos que componen la materia prima, cuya influencia en las propiedades del biodiésel resultante es muy importante. Las principales propiedades a considerar en el aceite son: el grado de saturación de la cadena alquílica de los ácidos grasos, la presencia de otros grupos funcionales, la composición química y longitud de los ácidos grasos presentes. Estas características van a influir en las propiedades físico-químicas del biocombustible obtenido, es decir, en el número de cetano, punto de niebla, calor de combustión, punto de fusión y viscosidad, que aumentan con la longitud de las cadenas de ácidos grasos y disminuyen cuanto mayor es el grado de insaturaciones presentes. Es más, los ésteres de ácidos grasos con cadenas insaturadas son menos estables debido a que se oxidan con rapidez por el oxígeno del aire, así limitando el periodo de almacenamiento de este biodiésel [29].

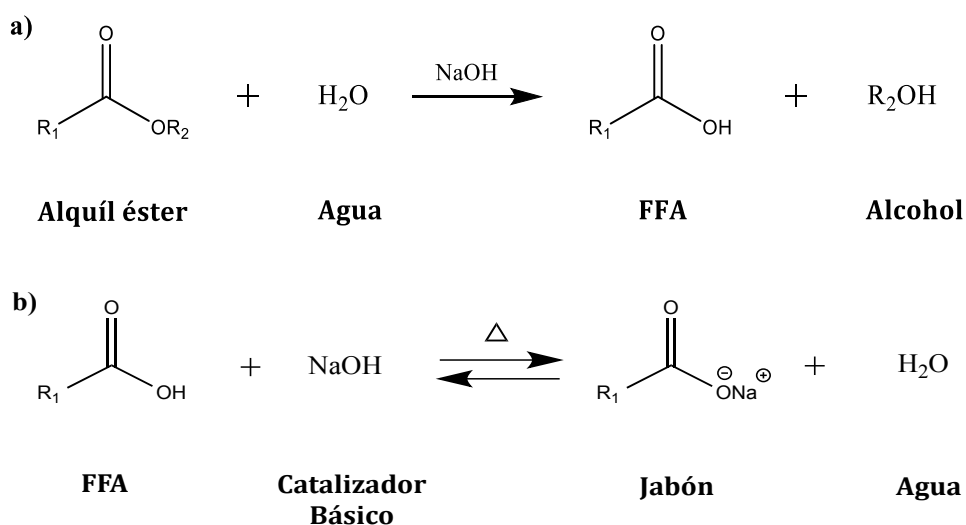
### *1.4.1.A.- Factores que influyen en la reacción de transesterificación de triglicéridos*

El rendimiento en biodiésel de la reacción de transesterificación depende de una serie de factores, algunos relacionados con la calidad de la materia prima y otros con las condiciones experimentales usadas en el proceso, entre los que se pueden citar la presencia de ácidos grasos libres y humedad en el aceite de partida, tipo de alcohol y relación molar alcohol/aceite, tiempo de reacción y temperatura, agitación y uso de co-disolventes.



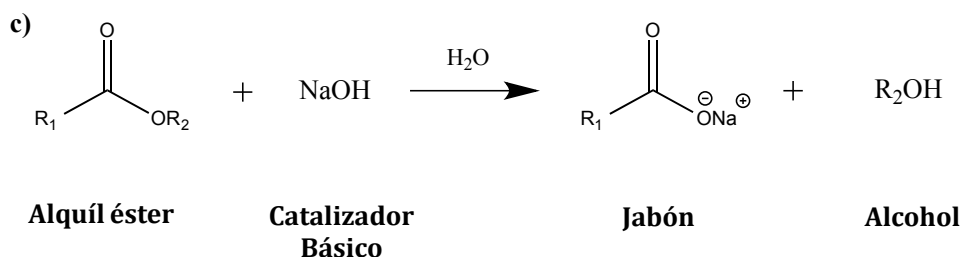
## · Contenido en ácidos grasos libres (FFA) y humedad

Estos factores influyen especialmente cuando se emplean catalizadores básicos. La presencia de agua en el medio de reacción favorece la reacción de saponificación conducente a la formación de jabones (**Esquema 1.2**), que aumentan la viscosidad, donde los geles y espumas generados dificultan la transferencia de materia y separación entre fases, además de provocar una desactivación del catalizador y, por consiguiente, una disminución en el rendimiento de la reacción. Por otro lado, una concentración elevada de FFA neutraliza una fracción del catalizador básico, debiendo utilizarse mayores concentraciones de éste. Además, los FFA pueden reaccionar con el catalizador básico dando lugar a una reacción de saponificación, como muestra el **Esquema 1.2.b**. Estos inconvenientes hacen que se deban usar materias primas con contenidos en agua <0.1% y acidez <1 mg KOH/g, así como alcoholes anhidros y aceites vegetales refinados libres de agua y bajo contenido en FFA [28-30,33].



Esquema 1.2.- Esquema de las reacciones de formación de jabones [30,34].

## Capítulo I



**Esquema 1.2.-** Esquema de las reacciones de formación de jabones (continuación) [30,34]

- Hidrólisis del éster sobre el catalizador básico para formar FFA
- Reacción de saponificación de FFA
- Reacción de saponificación de ésteres

· *Tipo de alcohol y relación molar alcohol/aceite*

El tipo de alcohol empleado en la reacción de transesterificación es un factor clave, ya que influye tanto en la cinética de la reacción como en las propiedades del propio biodiésel. Así, la viscosidad del biodiésel producido se incrementa cuando lo hace el peso molecular del alcohol usado.

Entre los diferentes alcoholes estudiados en la reacción de transesterificación (metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico), el metanol y etanol han sido los más utilizados. No obstante, el metanol es con diferencia el alcohol preferido para la producción de biodiésel, tanto a escala de laboratorio como industrial, debido principalmente a su alta reactividad, bajo coste y óptimas propiedades físico-químicas. Además, requiere condiciones de reacción suaves y facilita la separación de fases [35,36]. Aún así, existe actualmente una tendencia dirigida al empleo de etanol, debido a su carácter renovable, ya que se obtiene mediante procesos fermentativos de la propia biomasa (ver *Sección 1.4.1.C*) [30,32,37].

La reacción de transesterificación de TG requiere una relación molar estequiométrica alcohol:triglicérido de 3:1, pero, en la práctica, se utilizan

relaciones superiores para favorecer tanto la cinética como el rendimiento en ésteres del proceso catalítico. Estas relaciones alcohol:aceite dependen del tipo de catalizador empleado, y, en este sentido, los catalizadores ácidos requieren relaciones mucho más elevadas que los básicos, que emplean relaciones entre 6:1 y 12:1. Relaciones elevadas alcohol-aceite proporcionan altos rendimientos en menor tiempo, debido al efecto de dilución del aceite en el alcohol que minimiza la resistencia a la transferencia de materia. Sin embargo, un exceso elevado de metanol puede dificultar la separación de las fases por gravedad, aumentando los costes de producción, además de consumir más energía en la recuperación del alcohol que no ha reaccionado [28,30,35].

· *Tiempo de reacción y temperatura*

Generalmente, la conversión de triglicéridos aumenta con el tiempo de reacción. Este hecho ya fue observado por *Freedman y col.* [38] en la transesterificación de aceites de cacahuete, semillas del algodón, girasol y soja, con una relación molar 6:1, 0.5% de metóxido sódico y 60°C de temperatura de reacción. El rendimiento aumentó desde el 80% observado después de 1 min de reacción con aceite de soja y girasol, hasta 93-98%, transcurrida 1 hora. Sin embargo, un excesivo tiempo de reacción ocasiona a veces un retroceso en el proceso de transesterificación, provocando una pérdida de ésteres alquílicos, además de la formación de ácidos grasos precursores de la formación de jabones [35].

Con respecto a la temperatura, ésta presenta una influencia crucial en el rendimiento de la reacción. Una mayor temperatura disminuye la viscosidad del aceite, aumenta la transferencia de materia y disminuye el tiempo de reacción. El problema radica en la aceleración de la reacción de saponificación de triglicéridos al aumentar la temperatura por encima del valor óptimo. En este sentido, la temperatura de reacción debe estar por debajo del punto de

## Capítulo I

ebullición del alcohol empleado, asegurándose de esta manera la ausencia de pérdida de alcohol por evaporación, si se trabaja a presión atmosférica [35].

### · Intensidad de agitación

Este parámetro afecta principalmente a la transferencia de materia entre las fases glicerol-alcohol y aceite-éster. Frecuentemente, una cinética lenta en la reacción de transesterificación se debe a un deficiente contacto entre el aceite y el metanol, lo que se ha deducido de estudios cinéticos que han mostrado bajas conversiones al inicio, que mejoraron con el tiempo de reacción. Por lo tanto, una agitación intensa favorece la transferencia de materia entre fases y mejora la cinética de la reacción. *Noureddini y col.* [29,39] evaluaron la influencia de este parámetro en una planta piloto, empleando una relación molar metanol:aceite de soja de 6:1, a 50°C, y variando las intensidades de agitación entre 150 y 1000 rpm. Los mejores resultados se alcanzaron para velocidades entre 600 y 1000 rpm, sin apreciarse diferencia significativa a partir de 600 rpm. Así concluyeron que la intensidad de agitación óptima fue de 600 rpm. Por otra parte, *Ma y col.* estudiaron el efecto de la agitación en la transesterificación de la grasa de vacuno con metanol [40], y encontraron que el tiempo de reacción era el factor determinante en el rendimiento a los ésteres metílicos. Sin embargo, la agitación era necesaria para la mezcla de la disolución de NaOH - CH<sub>3</sub>OH y la grasa fundida, pero una vez iniciada la reacción, el efecto de la velocidad de agitación no era determinante. Esto sugirió que la velocidad de agitación usada era superior al valor umbral requerido para lograr una óptima mezcla. Por otro lado, *Meher y col.*, en su estudio de la reacción de transesterificación a 180, 360 y 600 rpm, llegaron a la conclusión de que la reacción era incompleta cuando la velocidad de agitación era de 180 rpm, mientras que el rendimiento a ésteres metílicos era similar para 360 y 600 rpm [41].

· *Uso de co-disolventes*

El empleo de co-disolventes en la reacción permite en algunos casos mejorar la miscibilidad entre el aceite y el alcohol, generándose una única fase y superando de esta forma la resistencia inicial para la transferencia de materia, aumentando así el rendimiento en ésteres. El co-disolvente debe ser inerte y no reaccionar con los reactantes o desactivar al catalizador, además de poderse recuperar y reutilizar con facilidad. Los más utilizados en la producción de biodiésel han sido tetrahidrofurano (THF) [42], metil terc-butil éter (MTBE) [43], dimetil éter, dietil éter y *n*-hexano. Aunque la extracción del co-disolvente y los FAME no representa un problema en la etapa de destilación, no ocurre lo mismo con la separación entre el co-disolvente y el metanol, ya que pueden presentar puntos de ebullición similares. Se recomienda el uso de co-disolventes para reacciones a bajas temperaturas, donde es importante la transferencia de materia. Sin embargo, la incorporación de otro reactivo a la reacción, así como una etapa para su extracción, encarece los costes de producción de biodiésel [35,44].

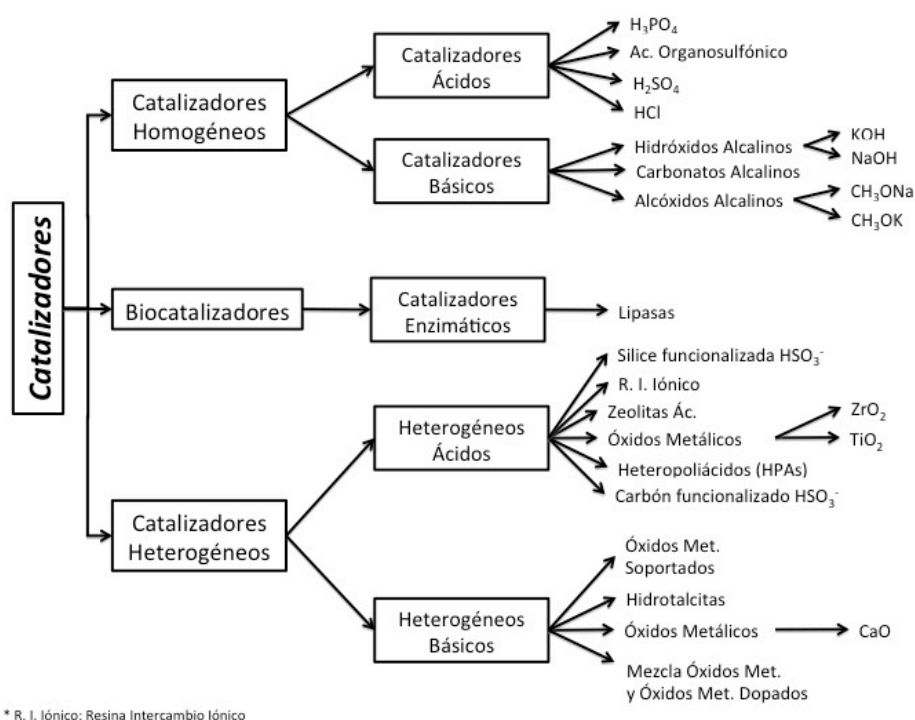
**1.4.1.B.- Catalizadores para la reacción de transesterificación de TG**

Los catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación de TG se pueden clasificar en: biocatalizadores, homogéneos y heterogéneos (**Figura 1.4**). Dentro de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, existe una segunda clasificación según sea su carácter ácido o básico [29].

Aunque en la reacción de transesterificación se utilizan catalizadores para mejorar la cinética, ésta se puede llevar a cabo en ausencia de catalizador en condiciones supercríticas. Es más, la ausencia de catalizador facilita la separación y purificación de los productos de reacción, además de no verse

## Capítulo I

afectado el proceso por la presencia de FFAs y/o agua. La principal ventaja de este proceso es la obtención de altas conversiones en ésteres en tiempos de reacción del orden de minutos (2-4 min). Sin embargo, requiere condiciones drásticas de reacción, con temperaturas superiores a 250°C y presiones del orden de 20-45 MPa, así como altas relaciones molares alcohol:aceite (superiores a 30:1), todo lo cual encarece el proceso y lo hace inviable para su escalado industrial [30,33]. Por ejemplo, *Saka y Kusdiana* estudiaron la reacción de transesterificación empleando aceite de colza en condiciones supercríticas del metanol a 340°C, donde obtuvieron altos rendimientos en ésteres metílicos en un tiempo de 4 minutos con una relación metanol:triglicérido de 42:1 [45].



**Figura 1.4.-** Clasificación de los catalizadores empleados en la producción de biodiésel [46]

#### 1.4.2.B.1.- Biocatalizadores

Los biocatalizadores son esencialmente enzimas, principalmente lipasas, pudiéndose utilizar directamente como la *Cándida antártica* (*novozym*®), *Pseudomonas cepacia* (PS 30), *Mucor miehei* (*lipozyme*®) y *Rhizopus oryzae*, o empleando un soporte inerte como es el caso de *Mucor miehei* (*lipozym IM 60*®, *Lipozyme TL IM*®) y *Cándida sp.* (*inmovilizada*). Entre sus ventajas se encuentra la alta selectividad hacia la producción de biodiésel, minimizando las reacciones secundarias de saponificación y formación de subproductos, obteniéndose ésteres alquílicos y glicerol de gran pureza, lo que ha impulsado la investigación sobre este proceso catalítico. Además, la separación de los productos es fácil mediante una simple filtración, no son sensibles a la presencia de FFAs y/o agua en la materia prima, son biodegradables y emplean condiciones suaves de reacción (30-40°C). Por contraposición, son catalizadores muy costosos, no reciclables en su mayoría y requieren tiempos de reacción entre 5-48 horas. Por otra parte, se desactivan con facilidad en presencia de metanol y necesitan el empleo de co-disolventes para facilitar la reacción catalítica [32,47]. *Du y col.* compararon el empleo de diferentes acilaceptores en la reacción de transesterificación de TG a 40°C, empleando la lipasa comercial *Novozym 435* [48]. La actividad catalítica de la enzima se veía afectada por la presencia de metanol, con conversiones del 30% en FAME. Sin embargo, el empleo de acetato de metilo como agente aceptor permitió alcanzar conversiones del 92% en FAME después de 14 horas de reacción, con un 30% de enzima y una relación acetato de metilo:aceite de 12:1. Además, la actividad de la enzima no se vio afectada después de 100 ciclos de reutilización

#### 1.4.1.B.2.- Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos son los más empleados, tanto a escala de laboratorio como en las plantas actuales de producción de biodiésel, y en

## Capítulo I

este proceso catalítico, los reactantes y el catalizador se encuentran en una única fase, suprimiendo de esta forma las limitaciones de transferencia de materia y obteniéndose altos rendimientos en condiciones de reacción suaves a tiempos cortos. Sin embargo, al estar los reactivos, productos y catalizador en la misma fase se dificultan los procesos de separación de los productos de reacción, generando un elevado volumen de efluentes acuosos en las etapas de lavado y neutralización. Además, se producen reacciones secundarias de saponificación y se forman emulsiones que dificultan la separación del biodiésel y la glicerina [32]. En la actualidad existen numerosas revisiones bibliográficas acerca de la producción de biodiésel mediante catálisis homogénea, en las que se recogen desde el uso de aceites de distinto origen [49], como aceites de algas [50], hierba Bermuda [51], Jatrofa [52], de lodos de depuradoras municipales [53], a partir de aceites de fritura usados [54,55]. Se han revisado exhaustivamente los factores que afectan a la reacción de transesterificación [28,56], del tipo de sistema de producción de biodiésel propuesto [57-60]. Además, hay trabajos centrados en la estabilidad del biodiésel [61] y en sus propiedades como biocombustible [62]. La amplia variedad y número de revisiones reflejan el interés que la producción de biodiésel y su uso como biocombustible han despertado en la comunidad científica internacional, sobre todo en los últimos 20 años. Sin embargo, el ingente volumen de datos publicados hace muy difícil, y sobre todo teniendo en cuenta la limitada extensión de esta memoria, poder exponer todos los catalizadores usados en procesos homogéneos de producción de biodiésel, incluyendo las distintas condiciones de reacción empleadas.

Por todo ello, en los siguientes Apartados sólo se expondrán algunos ejemplos de catalizadores que se han considerado relevantes, ya sea por su comportamiento catalítico como por su relación con el trabajo de investigación que se expone en esta Memoria de Tesis Doctoral.



#### 1.4.1.B.2.1.- Catalizadores homogéneos básicos

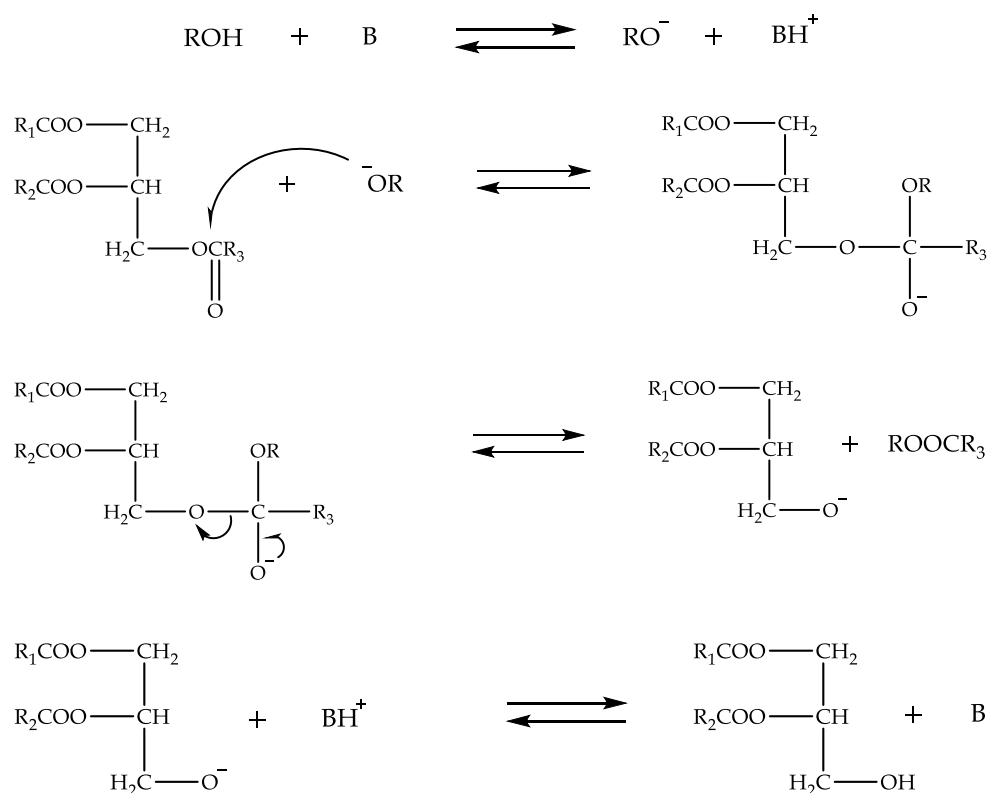
En la actualidad, la transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores homogéneos básicos y alcoholes de cadena corta es el método industrial para la producción de biodiésel. Por lo general, los hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos son los catalizadores básicos más utilizados, debido a su alta disponibilidad, fácil procesado y bajo coste. Además, bajo condiciones moderadas de reacción, los rendimientos alcanzados en ésteres alquílicos son elevados. Estos catalizadores básicos se disuelven en metanol, bajo agitación vigorosa. No obstante, como se ha indicado previamente, su comportamiento catalítico se ve influenciado de forma negativa por la presencia de FFAs y, especialmente, de agua en la materia prima, produciéndose reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento en ésteres alquílicos. Por ello, estos catalizadores se emplean principalmente con aceites refinados y alcoholes absolutos [63].

*Vicente y col.* compararon la actividad catalítica de hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio, a 65°C, con una relación molar metanol:aceite de girasol de 6:1, y 1% en peso de catalizador [64]. Mientras el NaOH necesitó solamente 30 minutos para alcanzar un rendimiento del 100% en ésteres metílicos, KOH y CH<sub>3</sub>ONa requirieron 45 minutos, y 4 horas para el metóxido potásico. Desde el punto de vista cinético, es lógico pensar por tanto que NaOH y KOH sean los catalizadores utilizados por excelencia en la industria, ya que no sólo exhiben una mayor actividad, sino que son más económicos y no muestran un carácter higroscópico tan acusado como los alcóxidos [29].

El mecanismo general de la transesterificación de TG, en presencia de un catalizador básico (**Esquema 1.3**), implica una etapa inicial donde se forma el ion alcóxido mediante la reacción entre catalizador básico y el alcohol. En la segunda etapa, se produce el ataque nucleofílico del alcóxido al grupo

## Capítulo I

carbonilo del triglicérido, generándose una especie intermedia tetraédrica. Esta especie intermedia conduce a la formación de una molécula de alquiléster y el correspondiente anión del DG, que es protonado por el ácido conjugado del catalizador básico. Este proceso se repite hasta formar tres moléculas de alquiléster por molécula de triglicérido [29].



**Esquema 1.3.-** Mecanismo general de la reacción de transesterificación de TG empleando un catalizador básico [29].

La principal diferencia entre las cinéticas de la catálisis básica y la ácida se puede apreciar en sus correspondientes mecanismos de reacción (**Esquemas 1.3 y 1.4**). Esta diferencia radica en el hecho de que mientras los catalizadores básicos siguen una ruta más directa mediante la formación de un ión alcóxido que actúa como nucleófilo, los catalizadores ácidos necesitan de

una etapa previa al ataque nucleofílico, donde ocurre un ataque electrofílico [65,66].

#### 1.4.1.B.2.2. Catalizadores homogéneos ácidos

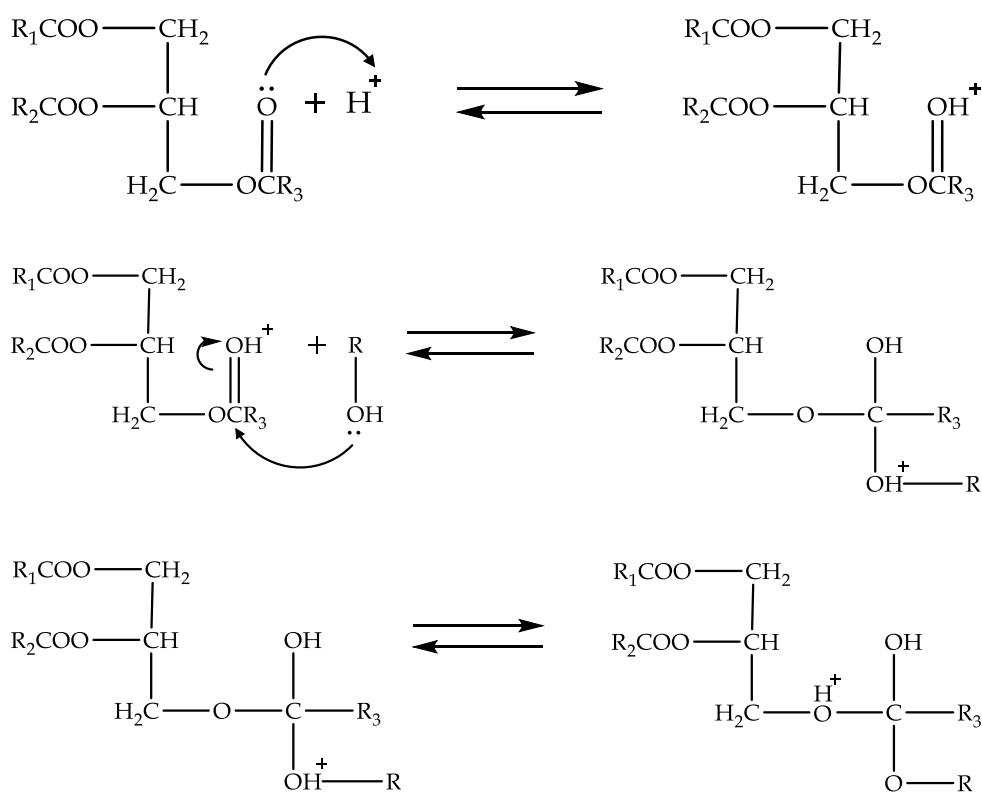
Los catalizadores ácidos no son tan efectivos como sus homólogos básicos en los procesos catalíticos homogéneos de producción de biodiésel, en similares condiciones de reacción. De hecho, estos catalizadores no son rentables para su uso industrial debido esencialmente a que su cinética es 4000 veces más lenta que la básica, además de necesitar altas relaciones molares alcohol:aceite. Estas severas condiciones de reacción incrementan los costes de producción, al necesitarse altas temperaturas y presiones para alcanzar rendimientos aceptables en corto tiempo, y no se deben olvidar los problemas medioambientales y de corrosión asociados al empleo de catalizadores ácidos líquidos como el ácido sulfúrico.

A pesar de todos estos inconvenientes, la catálisis ácida no es sensible al contenido en agua y FFAs en la materia prima, pudiéndose llevar a cabo simultáneamente las reacciones de transesterificación de TG y esterificación de FFAs. Los catalizadores ácidos evitan que se produzcan reacciones de saponificación y de hidrólisis, pudiéndose utilizar aceites de baja calidad, reduciendo considerablemente los costes.

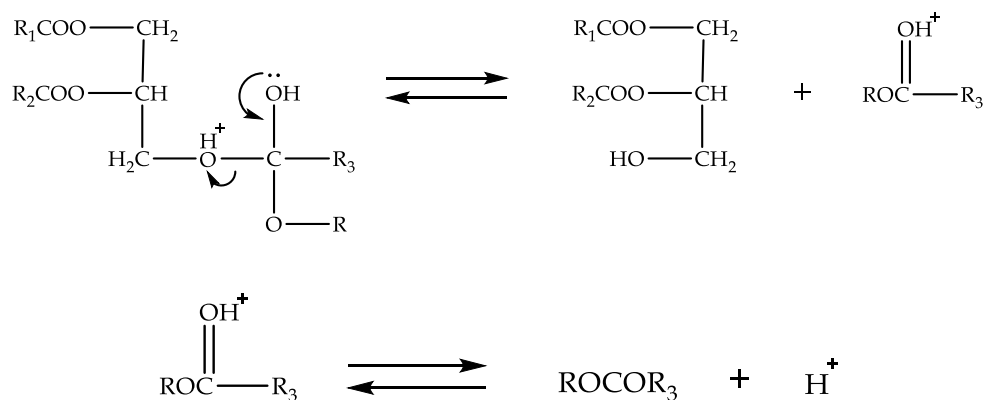
Los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y organosulfónico son algunos de los catalizadores ácidos más frecuentes en la bibliografía, aunque los más estudiados han sido los dos primeros [29,30]. Así, por ejemplo, la transesterificación del aceite de soja con metanol se ha estudiado a 65°C empleando una relación molar metanol:aceite de 30:1, en presencia del 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El rendimiento obtenido fue del 99% en FAME, pero después de 50 horas de tiempo de reacción [67].

## Capítulo I

El proceso catalítico homogéneo presenta un mecanismo donde pueden participar tanto centros ácidos de Lewis como de Brønsted, siendo los sitios de Lewis más activos. En este mecanismo, la etapa clave es la protonación del oxígeno del grupo carbonilo (**Esquema 1.4**), y el aumento del carácter electrofílico del carbono adyacente, que lo hace más susceptible al ataque nucleófilo del alcohol. En la siguiente etapa se forma un intermediario tetraédrico, y la migración del protón en la última etapa favorece la ruptura del enlace C-O, y se genera un diglicérido [65,66]. El proceso se repite, para dar lugar posteriormente a la formación de un monoglicérido, y finalmente a otra molécula de éster alquílico y glicerol.



**Esquema 1.4.-** Mecanismo general de la reacción de transesterificación de TG empleando un catalizador ácido [29]



**Esquema 1.4.-** Mecanismo general de la reacción de transesterificación de TG empleando un catalizador ácido (continuación) [29]

*Furukawa y col.* [68] realizaron un estudio cinético del proceso de transesterificación de aceites usados con alto contenido en FFAs con ácido sulfúrico, y, a partir de los resultados experimentales, llegaron a la conclusión de que la reacción presentaba una cinética de segundo orden, con una constante de velocidad a  $3.33 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y una energía de activación del proceso de  $50.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Los resultados cinéticos que obtuvieron estos autores son similares a los publicados en un trabajo anterior por *Freedman y col.*, con valores de la constante de velocidad entre  $33\text{--}83.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  [67].

#### 1.4.1.B.3.- Catalizadores heterogéneos

El elevado consumo energético y los costes asociados a los procesos de separación y purificación de los productos de reacción cuando se emplea catálisis homogénea han impulsado en la última década las investigaciones sobre el desarrollo de catalizadores heterogéneos. De forma análoga a los catalizadores homogéneos, los heterogéneos se pueden clasificar también en ácidos y básicos. Son muchas las publicaciones en las que se ha realizado un

## Capítulo I

exhaustivo estudio de los diferentes catalizadores propuestos: ácidos, básicos y enzimas, así como de las condiciones y cinéticas de la reacción [29,32,66,69-77].

Entre las ventajas del proceso heterogéneo se encuentra la posibilidad de reutilizar el catalizador sólido, que se pueden emplear durante varios ciclos catalíticos, pudiendo aportar beneficios económicos, además de poderse utilizar en procesos a gran escala. Estos catalizadores son, en algunos casos, más tolerantes a altas concentraciones de agua y FFAs, además de no conllevar la formación de jabones a partir de los ácidos grasos libres. Sin embargo, estos catalizadores, en general, requieren condiciones de reacción más drásticas para alcanzar similares rendimientos en FAME, o pre-tratamientos a alta temperatura para generar la fase activa [29,30,32].

Los mecanismos de reacción en presencia de catalizadores sólidos implican etapas similares a las indicadas para los catalizadores homogéneos, tanto en procesos ácidos como básicos (**Esquemas 1.3 y 1.4**) [32]. No obstante, en los procesos homogéneos se alcanzan generalmente mayores rendimientos en ésteres alquílicos en comparación con los procesos heterogéneos, principalmente debido a problemas de transferencia de materia entre dos fases líquidas inmiscibles, aceite y metanol, y una fase sólida, que hacen que la cinética sea más desfavorable en estos últimos. Para mejorar la miscibilidad y el contacto con el catalizador sólido, se puede realizar la reacción de transesterificación a temperaturas y presiones superiores a las del proceso homogéneo. Otra solución es el empleo de co-disolventes apropiados, siendo *n*-hexano, THF y dietil-éter los más efectivos. Sin embargo, el uso de co-disolventes presenta el mismo inconveniente que en la catálisis homogénea, ya que es necesaria su extracción después del proceso catalítico. No obstante, los problemas difusionales se pueden solventar con un diseño óptimo del catalizador sólido, adaptando su estructura y tamaño de poro al de los reactantes. En el caso de los triglicéridos, se requiere una superficie de carácter

hidrofóbico que mejore su adsorción, y evite la desactivación de los centros activos asociada a la adsorción de subproductos de naturaleza polar, como el glicerol [29,33].

Como se mencionó anteriormente, la relación molar alcohol:aceite varía dependiendo del tipo de catalizador a utilizar. A diferencia de los procesos homogéneos donde se emplean relaciones ligeramente superiores a la estequiométrica, los procesos heterogéneos, debido a estas limitaciones de transferencia de materia, requieren de un exceso de alcohol más pronunciado, utilizándose habitualmente relaciones molares más elevadas [30].

Por lo general, los catalizadores heterogéneos suelen ser compuestos inorgánicos, ya que son baratos, fáciles de sintetizar, estables a altas temperaturas y presiones, presentan una alta estabilidad a lo largo del tiempo y su regeneración es fácil. En particular, se buscan materiales robustos que puedan soportar la abrasión, y cuyo tamaño de poro se pueda modular para incrementar la selectividad en la reacción [32].

A pesar de todas las ventajas que presentan los catalizadores sólidos inorgánicos, su comercialización para la producción de biodiésel a gran escala se encuentra todavía en fase inicial. El único catalizador heterogéneo utilizado a nivel industrial es una mezcla de óxidos de cinc y aluminio, en el proceso Esterfip-H<sup>TM</sup> (**Figura 1.5**) desarrollado por *Axens* para el Instituto Francés del Petróleo (IFP). En 2006, se construyó la primera planta para una producción de 160.000 ton/año de biodiésel. En este proceso se trabaja a 150-200°C y se obtiene glicerol con un 98% de pureza [78]. Actualmente, esta tecnología se está expandiendo a otros países, como EEUU, Suecia y Malasia [32].

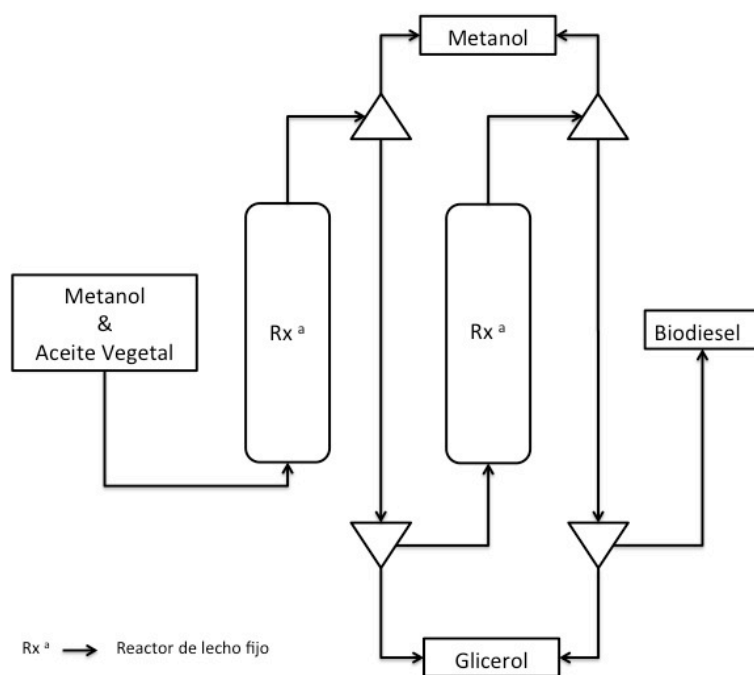


Figura 1.5.- Esquema del proceso industrial Esterfip-H [79]

#### 1.4.1.B.3.1.- Catalizadores heterogéneos básicos

El interés en el empleo de catalizadores heterogéneos básicos radica en la simplificación, tanto del proceso de producción de biodiésel como de separación de los productos, así como la generación de una menor cantidad de residuos acuosos, al eliminarse las etapas de lavado y neutralización del catalizador. Ello se traduce en una reducción del impacto medioambiental y costes de producción. Además, en algunos casos se han alcanzado rendimientos en ésteres alquílicos similares a los observados en catálisis homogénea básica, en similares condiciones de reacción. Sin embargo, de forma similar a los catalizadores homogéneos, presentan una baja tolerancia al contenido de FFAs y agua de las materias primas. Otro inconveniente añadido es la lixiviación que sufren algunos catalizadores sólidos, que puede verse



incrementada con la producción de glicerina, disminuyendo así el rendimiento [7,59].

La naturaleza y fortaleza básica de los centros básicos depende, en algunos casos, del tipo de pre-tratamiento térmico que se le aplica a los catalizadores sólidos [80,81]. Los catalizadores sólidos básicos utilizados se pueden clasificar en cinco grupos: óxidos derivados de hidrotalcitas, óxidos metálicos máxicos, mezcla de óxidos metálicos u óxidos metálicos dopados con metales alcalinos, y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos soportados [32].

#### · *Hidrotalcitas*

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares de fórmula general  $[(M_x^{2+})(M_y^{3+})(OH)_{2(x+y)}]A_{y/n}^{n-} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  representan iones divalentes y trivalentes metálicos y  $A^{n-}$  es el anión intercalado. Presentan una estructura tipo brucita,  $Mg(OH)_2$ , donde los cationes divalentes y trivalentes están coordinados octaédricamente. La sustitución de los cationes divalentes por trivalentes provoca un exceso de carga positiva en la lámina, la cual es compensada por la presencia de aniones en la región interlamina, donde también se ubican las moléculas de agua de hidratación. Estos hidróxidos dobles laminares se pueden transformar en los correspondientes óxidos metálicos mixtos mediante tratamiento térmico controlado, dando lugar a sólidos con alta área superficial, y sitios básicos de fortaleza variable [82]. Existe cierto consenso sobre la presencia de sitios básicos de diferente fortaleza sobre óxidos mixtos Mg/Al derivados de hidrotalcitas, que pueden asociarse a grupos hidroxilo superficiales (sitios básicos débiles), iones óxido en pares  $Mg^{2+} - O^{2-}$  y  $Al^{3+} - O^{2-}$  (fortaleza media) y aniones  $O^{2-}$  aislados (mayor fortaleza) [83].

## Capítulo I

La influencia de la relación molar Mg-Al de la hidrotalcita sobre el comportamiento catalítico en la metanólisis de aceite de soja se ha estudiado, entre otros, por *Xie y col.* [84]. El mejor rendimiento en FAME (67%) se obtuvo con la hidrotalcita calcinada a 500°C, con una relación Mg/Al de 3, cuando se empleaba una carga de catalizador de 7.5% en peso, una relación metanol:aceite de 15:1, después de 9 horas de tiempo de reacción. Esta actividad catalítica se relacionaba con la basicidad determinada mediante el método de Hammett, ya que esa relación molar originaba el catalizador más básico.

*Di Serio y col.* han demostrado, en su estudio sobre la metanólisis de aceite de soja a 100°C, que sólo los sitios básicos más fuertes promueven la reacción de transesterificación a baja temperatura, y que su actividad depende tanto de la basicidad como de sus propiedades texturales [85]. Recientemente, *Capek y col.* han establecido que no sólo la basicidad y las propiedades texturales afectan a la actividad catalítica en la transesterificación de aceite de colza con metanol a 117°C, sino que también influye el tamaño de los cristallitos de MgO, y estos parámetros pueden modificarse en función de la temperatura de pretratamiento de la hidrotalcita de partida [86].

### · Óxidos metálicos

En este grupo se encuentran los óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición. Los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO, SrO y BaO) han sido de los más investigados en la transesterificación de TG. Sus sitios básicos, como en el caso de los óxidos derivados de hidrotalcitas, se asocian con la presencia de aniones óxido, que pueden comportarse como sitios básicos tipo Brønsted. *Dossin y col.* proponen que la formación de un grupo alcóxido es el paso fundamental en el caso de los catalizadores básicos de Lewis. Así, en la transesterificación de acetato de etilo con metanol,

catalizado por el MgO, la reacción tiene lugar entre las moléculas de metanol adsorbidas sobre los sitios básicos libres del MgO y las moléculas de acetato de etilo en la fase líquida (mecanismo Eley - Rideal) [87].

Por lo general, los óxidos alcalinotérreos se obtienen mediante descomposición térmica de sus respectivos carbonatos o hidróxidos. Estos catalizadores presentan un elevado potencial para su empleo industrial, debido a que sus precursores son muy abundantes en la naturaleza, económicos, además de la ausencia de toxicidad (excepto en el caso del BaO) y más insolubles en metanol que los óxidos de metales alcalinos.

En el grupo de los metales alcalinotérreos, *Patil y Deng* han encontrado que la actividad catalítica en la transesterificación de aceite de *Camelina sativa* con metanol sigue el orden de fortaleza básica  $BaO > SrO > CaO > MgO$ , pudiendo obtenerse un 83% de rendimiento en biodiésel, con 1% en peso de BaO, después de 3 h de reacción a 100°C [88]. Sin embargo, el BaO es tóxico y soluble en metanol, mientras que el SrO, de menor solubilidad en metanol, reacciona fácilmente con el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O atmosféricos, formando rápidamente su carbonato e hidróxido respectivos, que son especies menos básicas. Entre todos los óxidos alcalinotérreos, el CaO, ya sea puro, soportado o mezclado con otros óxidos, ha sido el más estudiado para producción de biodiésel. En la naturaleza, el calcio se encuentra principalmente como carbonato de calcio (caliza, cáscaras de huevo, conchas marinas), que se transforma en óxido de calcio mediante descomposición térmica, cuyas propiedades texturales pueden modularse en función de la naturaleza del precursor y el tipo de tratamiento térmico empleado [32,79].

No obstante, la principal limitación de estos óxidos alcalinotérreos es su reactividad con el CO<sub>2</sub> y agua, como se ha comentado previamente, ya que estas especies no son tan activas en la transesterificación como el óxido,

## Capítulo I

necesitándose altas temperaturas para regenerar el óxido de partida, que debe almacenarse en atmosfera inerte [32].

### · Óxido de calcio (CaO)

El óxido de calcio es uno de los catalizadores más activos en la transesterificación de TG en condiciones heterogéneas. *López-Granados y col.* estudiaron la actividad catalítica del CaO en la metanólisis de aceite de girasol, a 60°C, con una relación metanol:aceite de 13:1. Los resultados mostraron conversiones en FAME de un 94% después de 100 minutos de reacción, que disminuía hasta el 80% después de 8 ciclos de reutilización [81]. La fortaleza básica del CaO radica en la presencia de aniones óxido superficiales y a la baja electronegatividad del catión metálico. Este grupo de investigación ha demostrado que la producción de FAME en los primeros minutos de la reacción tiene un efecto muy positivo sobre la cinética del proceso, ya que actúa como co-disolvente entre el metanol y el aceite vegetal. Además, *Kouzu e Hidaka* han publicado recientemente un trabajo muy completo de revisión sobre el uso de CaO para la transesterificación de aceites vegetales [79].

Sin embargo, el principal inconveniente del CaO es su desactivación por contacto con la atmósfera, por la presencia de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Los compuestos formados por la hidratación y carbonación (Ca(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>) son especies menos activas en la reacción de transesterificación de TG, como se ha comentado previamente. El envenenamiento causado por el agua es menos relevante que la carbonatación del catalizador, ya que la hidratación solamente produce algunas capas de Ca(OH)<sub>2</sub> que recubren la superficie del CaO. Pero la carbonatación hace necesario un pretratamiento térmico a temperaturas superiores a 700°C para descomponer el carbonato cálcico formado, y evitar el contacto con el aire atmosférico, ya que el proceso de carbonatación superficial es bastante rápido [81].

Otra solución propuesta por *López-Granados y col.* es la adición inicial de una pequeña cantidad de biodiésel (3% en peso respecto al aceite) al óxido de calcio, ya que no sólo mejora la cinética del proceso, como se ha comentado previamente, sino que protege frente a su hidratación y carbonatación [89]. Además, se ha demostrado que pequeñas cantidades de MG y DG también ejercen un efecto promotor sobre la reacción de transesterificación.

Por otra parte, se ha demostrado en varios trabajos que la especie activa cuando se emplea CaO como catalizador básico es el digliceróxido de calcio (Ca-Gli), especie muy activa en la reacción y cuya fórmula es  $\text{Ca}[\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$ , formado en los primeros momentos de la reacción entre el CaO y el glicerol [90].

La estructura del digliceróxido de calcio se ha deducido mediante difracción de rayos X realizada con radiación sincrotrón, y se ha propuesto el mecanismo esquematizado en la **Figura 1.5** [91].

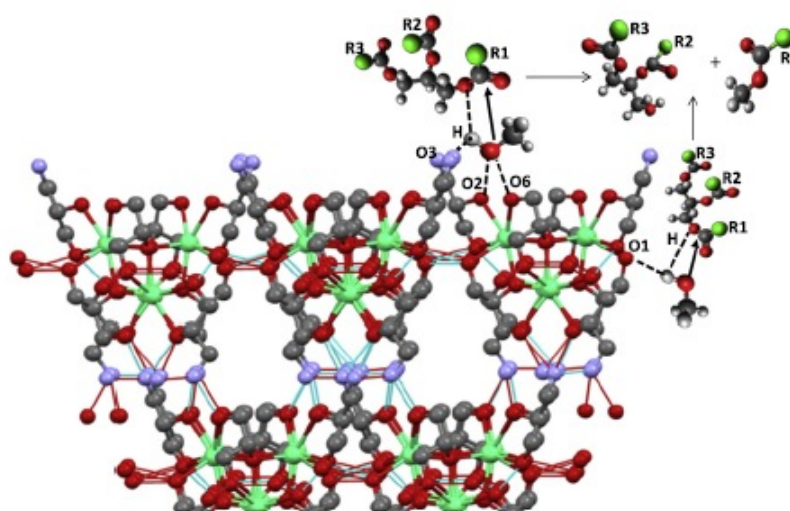


Figura 1.6.- Estructura del digliceróxido de calcio

## Capítulo I

La elevada actividad catalítica del gliceroxido de calcio se explica por la presencia de una superficie que exhibe regiones hidrofílicas e hidrofóbicas, que permiten la activación del metanol y el acercamiento de las moléculas de triglicérido, respectivamente.

Otro estudio del mismo grupo de investigación ha evaluado la lixiviación del CaO a 60°C mediante medidas de conductividad en mezclas metanol-glicerol y biodiesel-glicerol-metanol, que simulaban el medio de reacción [92]. Mientras la solubilidad era de 0.03-0.04 mg CaO ml<sup>-1</sup> metanol, cuando el glicerol se encontraba presente se incrementaba la solubilidad en un orden de magnitud, alcanzando el valor de 1 mg CaO ml<sup>-1</sup> en la mezcla metanol-glicerol y 0.6 mg CaO ml<sup>-1</sup> para la mezcla biodiesel-glicerol-metanol. Estos datos reflejaban que la presencia de biodiésel reduce la solubilidad del CaO, mientras que la alta solubilidad en mezclas con glicerol se debe principalmente a la formación del Ca-Gli. En cualquier caso, el contenido de Ca<sup>2+</sup> en cualquier mezcla es significativamente inferior a la concentración metálica existente en un proceso catalítico homogéneo. En relación a la actividad catalítica de las especies de calcio solubilizadas, los datos demuestran que son menos activas que los centros básicos presentes sobre la superficie del catalizador sólido [81,92].

Un factor a tener en cuenta en la actividad catalítica del CaO es el tipo de precursor utilizado para la obtención del CaO. Existe una gran variedad de precursores, como carbonatos, acetatos, oxalatos, nitratos e hidróxidos de calcio. En este sentido, el óxido de calcio con mejores propiedades estructurales y texturales se obtuvo mediante calcinación del CaCO<sub>3</sub> a 900°C, mostrando un excelente comportamiento catalítico. En este caso, se observaron pequeños cristales de CaO del tamaño de 67 nm y un área superficial de 26 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Por el contrario, cuando se utiliza nitrato de calcio se obtienen grandes cristales del orden de 116 nm y un área superficial inferior a 1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, mostrando la peor

actividad catalítica en la reacción de metanólisis [93]. Este estudio ha demostrado que un parámetro clave para explicar la actividad catalítica es la densidad superficial de centros básicos.

Al igual que le ocurre a los catalizadores homogéneos básicos, el CaO se ve seriamente afectado por la presencia de altos contenidos en FFAs, debido a que aumenta el efecto de lixiviación del catalizador, además de contribuir a la formación de jabones [32].

*· Mezcla de óxidos metálicos y óxidos metálicos dopados*

La adición de especies dopantes, principalmente cationes alcalinos, o el empleo de mezclas de óxidos metálicos ha originado importantes mejoras en el proceso de transesterificación de aceites vegetales, además de contribuir a aumentar la resistencia a la lixiviación de la fase activa. De hecho, como se ha comentado anteriormente, el único catalizador heterogéneo empleado a escala industrial (*proceso Esterfip-H®*) es una mezcla de óxidos de Zn y Al [94–97].

Así, *Ngamcharussriwichai y col.* han preparado mezclas de óxidos de Ca y Zn, con relaciones atómicas comprendidas entre 0.25 y 4, mediante un proceso de co-precipitación de sus respectivos nitratos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y los han probado en la metanólisis de aceite de palma [98]. Estos catalizadores estaban formados por partículas de menor tamaño y con áreas específicas superiores a los correspondientes óxidos de cinc y de calcio. Además, la combinación de estos óxidos disminuye la temperatura necesaria para descomponer los carbonatos metálicos formados, principalmente del carbonato de calcio, hasta 700°C. El mejor resultado catalítico (rendimiento en FAME superior al 94%) se obtuvo al emplear un 10% en peso (respecto al aceite) de catalizador con una relación molar de 0.25, a 60°C, con una relación molar metanol: aceite de 30 y después de 3 h de tiempo de reacción [98]. Además, lavando el catalizador con

## Capítulo I

metanol y disoluciones de amoníaco 5 M se pudo reutilizar durante al menos 3 ciclos, con contenidos en FAME superiores al 90%.

Por otra parte, los óxidos de metales alcalino-térreos dopados con cationes alcalinos presentan una mayor tolerancia a aceites con altos contenidos en FFAs y agua en comparación a los respectivos óxidos sin dopar. Sin embargo, los problemas de lixiviación de la especie activa siguen estando presentes en estos catalizadores, siendo ésta una de sus mayores limitaciones [32]. *Meher y col.* doparon el CaO con diferentes cationes alcalinos (Li, Na, K) mediante impregnación, y los ensayaron en la transesterificación de aceite de karanja con diferentes contenidos en FFA (0.48-5.75%). La mayor actividad catalítica se observó con el catalizador Li-CaO, con un rendimiento del 94% en FAME con la menor concentración de FFAs (0.48%), a 65°C con un 2% en peso de catalizador y una relación metanol:aceite de 12:1, después de 8 horas de reacción [99]. El rendimiento disminuyó ligeramente, hasta 90.3%, cuando se empleó un 5.75% de FFAs.

Por otra parte, *Alonso y col.* estudiaron la influencia de la temperatura de activación del catalizador sobre el comportamiento catalítico de Li-CaO, y evaluaron la contribución del proceso catalítico homogéneo asociado a la lixiviación del litio [100]. La mejora de la actividad catalítica del CaO se alcanzó con una cantidad de litio superior al 3.6% en peso, utilizando LiNO<sub>3</sub> como precursor. Para catalizadores con un 4.5% en peso de Li, era necesaria una temperatura de activación superior a la temperatura de fusión del LiNO<sub>3</sub> (219°C) para detectar la formación de FAME. Sin embargo, para temperaturas superiores a 700°C, cuando se puso en contacto el catalizador con metanol a reflujo durante 1 h, las especies lixiviadas en el metanol eran capaces de originar conversiones del 87% después de 3 h de reacción, que era similar a la obtenida con el catalizador sólido. Este hecho demostraba que el Li<sub>2</sub>O formado se lixivía en el medio, haciendo que la catálisis sea principalmente homogénea.



Por el contrario, para una temperatura de activación de 500°C, donde el litio estaba presente principalmente como LiNO<sub>3</sub>, la contribución homogénea era sólo del 22%, y ésta se asociaba al óxido de calcio y a la pequeña cantidad de óxido de litio, presente sobre el catalizador, solubilizados en el metanol. Este trabajo de investigación concluye afirmando que la temperatura de activación debe estar comprendida entre 500 y 700°C, para así minimizar la contribución homogénea al proceso catalítico, ya que el nitrato de litio lixiviado no es activo.

*· Óxidos alcalinos y alcalinotérreos soportados*

La mayoría de los óxidos metálicos presentan bajas áreas superficiales, lo que se traduce en la necesidad de mayores tiempos de contacto con los reactantes. Una posible solución es soportar estos óxidos metálicos activos sobre especies con una mayor área superficial, como pueden ser alúminas o sílices porosas. Sin embargo, son muchos los parámetros a tener en cuenta para la preparación de un catalizador sólido, estable y con un óptimo comportamiento catalítico, como pueden ser el tipo de soporte (naturaleza química, características estructurales, texturales y ácido/base), sal precursora de la especie activa, método empleado para su incorporación sobre el soporte, tratamiento previo y carga de fase activa [29].

Según se ha comentado previamente, las fases básicas más activas en reacciones de transesterificación de triglicéridos se basan en óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, y por ello se han empleado más frecuentemente como especies activas soportadas. La actividad de estos catalizadores soportados depende más de su fortaleza básica que de las propiedades texturales, y ésta viene ligada al tipo de soporte, cantidad de carga de la especie activa, método de preparación y la temperatura de calcinación [101]. Además, otro de los objetivos buscados en el desarrollo de catalizadores soportados es mejorar la estabilidad de la fase activa frente a su lixiviación en

## Capítulo I

el medio de reacción, lo que puede conseguirse mediante una adecuada interacción fase activa-soporte. Esta mayor estabilidad debería también extenderse a la presencia de FFAs y agua en la materia prima, que ocasionan en muchos casos la desactivación y lixiviación de la fase activa.

Los trabajos publicados sobre la estabilización de fases activas son muy numerosos, y sólo mencionaremos algunos de ellos. Así, Albuquerque *y col.* soportaron CaO sobre diferentes sílices mesoporosas (SBA-15, MCM-41 y sílice fumante) [102], y evaluaron su comportamiento catalítico en procesos de transesterificación. Se empleó el acetato de calcio como sal precursora, y se incorporaron diferentes porcentajes mediante el método de impregnación a humedad incipiente. La actividad catalítica se evaluó inicialmente en una reacción de transesterificación sencilla, como es la reacción entre el butirato de etilo y metanol. De los diferentes soportes empleados, la sílice SBA-15 fue la que mostró una mejor actividad catalítica, lo que se explicaba por su mayor estabilidad térmica, ya que la descomposición del acetato de calcio se realizaba a 600°C, temperatura a la cual la estructura mesoporosa de la sílice MCM-41 se destruía, según se podría inferir del correspondiente difractograma de rayos X. El catalizador con un 14% en peso de CaO soportado sobre SBA-15 fue el más activo y a diferencia del CaO comercial no presentó problemas de lixiviación de la fase activa en el medio, ya que la contribución homogénea, tal como se determinó al emplear el metanol puesto en contacto con el catalizador en las mismas condiciones de reacción, fue despreciable. Este mismo catalizador se estudió también en la metanólisis de aceites de girasol y de ricino, obteniéndose conversiones del 95% (5 horas) y 65% (1 hora), respectivamente.

Esta misma fase activa también se ha soportado sobre ZnO, donde se ha observado que el CaO llena los mesoporos del soporte, alcanzando así estabilidad frente a su lixiviación en el medio de reacción [103]. La activación térmica de este catalizador a 800°C, para descomponer el carbonato de calcio

formado, origina rendimientos en FAME superiores al 90%, a 60°C, después de 2 h de reacción, con una relación molar metanol:aceite de girasol de 12 y 1.3% en peso del catalizador con el 16% en peso de CaO soportado.

#### 1.4.1.B.3.2.- Catalizadores heterogéneos ácidos

La actividad y selectividad de los catalizadores sólidos ácidos dependen de parámetros experimentales, tales como la naturaleza (Brønsted o Lewis), concentración y fortaleza de los centros ácidos, y morfología del catalizador [32]. En este sentido, algunas investigaciones se han centrado en el desarrollo de catalizadores con sistemas de poros de mayor tamaño interconectados, una concentración de moderada a alta de sitios ácidos fuertes y una superficie hidrófila. Sin embargo, el uso de catalizadores sólidos ácidos en la reacción de transesterificación no ha sido estudiado en profundidad, a causa principalmente de su lenta cinética e indeseables reacciones secundarias [33].

Como se ha comentado previamente, estos catalizadores ácidos pueden realizar, de forma simultánea, la reacción de esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos, lo que permitiría usar aceites de baja calidad. Además, a diferencia de los catalizadores homogéneos, los heterogéneos no generan problemas de corrosión en el medio de reacción [32,33]. A continuación se describirán de forma breve algunas de las principales familias de catalizadores sólidos ácidos empleados en la reacción de transesterificación de triglicéridos.

#### · Zeolitas ácidas

*Koh y Chung* han evaluado la influencia de la acidez y la estructura porosa de diferentes tipos de zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos, en la reacción de transesterificación de TG, y para ello

## Capítulo I

emplearon zeolitas MOR, MFI, FAU y BEA, en su forma protónica [104]. El estudio reflejó que el rendimiento en ésteres alquílicos no dependía del tipo de estructura porosa, aunque sí encontraron una relación lineal con respecto a la fortaleza y concentración de centros ácidos. Así, la zeolita MOR, con una relación Si/Al de 10, que presentaba un mayor número y fortaleza de centros ácidos, fue la que originó el mayor rendimiento en FAME (95%). *Borges y col.* estudiaron la transesterificación de aceite de soja con la zeolita HUSY y Ce/HUSY; ambos catalizadores mostraron una gran actividad en las condiciones ensayadas (200°C y presión autógena), siendo la conversión de triglicéridos superior al 95%, y mantenían su actividad invariable tras 3 ciclos de reutilización. Sin embargo, observaron la presencia, junto al biodiésel, de distintos productos originados por reacciones secundarias, donde se encontraban FFAs, dietiléter, mono- y/o di-éteres de glicerol y productos derivados de la oxidación parcial de compuestos insaturados [105].

Recientemente, *Zhang y col.* han sintetizado una zeolita beta mesoporosa que exhibe una mayor actividad catalítica que una zeolita beta convencional [106]. La razón de esta mayor actividad la atribuyen a la presencia de una mesoporosidad secundaria, que favorece la accesibilidad y reduce las limitaciones difusionales de moléculas voluminosas como pueden ser los lípidos.

### · Heteropoliácidos (HPAs)

Una de las principales características de los heteropoliácidos es su alta actividad catalítica y estabilidad, tanto térmica como mecánica, así como una elevada fortaleza ácida (Brønsted), incluso mayor que la de ácidos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>. Las fórmulas generales de los diferentes tipos de HPAs son: H<sub>8-x</sub>X<sup>x</sup> M<sub>12</sub><sup>VI</sup>O<sub>40</sub> y H<sub>8-x+n</sub>X<sup>x</sup> M<sub>12-n</sub><sup>VI</sup>V<sub>n</sub><sup>V</sup>O<sub>40</sub> donde X<sub>x</sub> = Si<sup>VI</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, As<sup>V</sup>; M = Mo<sup>VI</sup>, W<sup>VI</sup>, siendo H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> los más empleados y

fáciles de sintetizar, y el último es el que presenta una mayor fortaleza ácida. Las propiedades físico-químicas de los HPAs dependen de su estructura, composición química, grado de hidratación y pre-tratamiento térmico.

Desafortunadamente, los HPAs presentan problemas de desactivación, debido a que son algo solubles en el medio de reacción, mostrando una catálisis parcialmente homogénea. Otro inconveniente es su alta sensibilidad al contenido en agua de los disolventes empleados, ya que su fortaleza ácida decrece; por ello, son más estables en disolventes orgánicos anhidros polares, como metanol o etanol [32,33].

*Cao y col.* han empleado  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  en la transesterificación de aceite de palma con alto contenido en FFA y agua, a  $65^\circ C$  y con una relación metanol:aceite de 70:1 [107]. La forma hexahidratada del  $H_3PW_{12}O_{40}$  exhibió los mayores rendimientos en FAME, con un 87% para la reacción de transesterificación y un 97% en la esterificación, después de 14 horas de reacción.

Aparte del uso de los heteropoliácidos en su forma másica, se ha evaluado su actividad al incorporarlos sobre distintos soportes. Así, *Kulkarni y col.* [108] impregnaron ácido 12-tungstosfórico sobre sílice, alúmina, carbón activo y circonia hidratada, y evaluaron su comportamiento catalítico con aceite de canola con un contenido de hasta el 20% en ácidos grasos libres. Observaron que el mejor catalizador fue el soportado sobre circonia debido a la formación de centros ácidos de Lewis de mayor fortaleza que en el resto de los catalizadores. Además, los catalizadores se podían reutilizar sin pérdida de actividad catalítica. Este mismo heteropoliácido se ha anclado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15, incorporando contenidos en HPA entre el 10 - 40% en peso [109]. Estos catalizadores mostraban una excelente actividad catalítica en la esterificación del ácido oleico, lo que les convierte en adecuados para el

## Capítulo I

tratamiento de aceites de fritura usados, ya que realizaban de forma simultánea la transesterificación de triglicéridos y la esterificación de ácidos grasos, en condiciones suaves de reacción.

### · Óxidos metálicos

#### 1.- Óxido de Circonio ( $ZrO_2$ )

*Jitputti y col.* emplearon circonia sulfatada en la transesterificación de aceite de palma y de coco a  $200^\circ C$ , durante 1 hora de reacción, con 1% en peso de catalizador, y obtuvieron rendimientos en FAME del 90 y 86%, respectivamente [110]. En las mismas condiciones de reacción, la circonia dio valores de rendimiento en FAME del 64 y 49%, respectivamente, lo que corrobora el incremento de la acidez superficial con el proceso de sulfatación. *Fu y col.* también ensayaron la circonia sulfatada, preparada por impregnación, en la transesterificación de aceite de fritura usado, alcanzando un rendimiento a ésteres metílicos del 93.6% a las 4 horas de reacción, a  $120^\circ C$  con una relación molar metanol:aceite de 9:1 y un 3% en peso de catalizador [111]. *García y col.* prepararon circonia sulfatada usando un método en ausencia de disolvente, mezclando los precursores de circonio y sulfato en un mortero y calcinando a  $600^\circ C$ , y otro método convencional basado en la coprecipitación, y comprobaron que el método de preparación afectaba a la alcoholisis del aceite de soja [112]. La circonia sulfatada preparada por el primer método, en las condiciones óptimas de reacción ( $120^\circ C$ , 1 h, 5% en peso de catalizador), tanto en la metanólisis (98.2%) como en la etanólisis, (92%) era mucho más activa que la segunda, mientras que la circonia sin sulfatar era inactiva en las condiciones de reacción.

*López y col.* estudiaron la actividad catalítica de  $WO_3$  soportado sobre circonia en la reacción de transesterificación de triacetina con metanol [113], y demostraron que la temperatura de calcinación del catalizador jugaba un papel

fundamental, siendo 800°C la temperatura óptima. Además, la conversión aumentaba con el número de átomos de W por nm<sup>2</sup> hasta alcanzar un límite en el que aparecían cristales de WO<sub>3</sub>, y disminuía el número de centros activos. En este caso, los sitios activos eran fundamentalmente de tipo Brønsted, ya que su envenenamiento selectivo tras la reacción provocaba la disminución de la actividad catalítica.

Por otra parte, *Omota y col.* realizaron ensayos de reutilización del catalizador y apreciaron cómo la circonia sulfatada iba perdiendo actividad a lo largo de los diferentes ciclos de reutilización [114]. La causa fue la lixiviación de los grupos sulfato en la fase líquida, lo que se verificó poniendo en contacto el catalizador con agua y midiendo el pH, observándose su disminución debido a la hidroxilación de los grupos sulfato con formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Sin embargo, el uso de ácido clorosulfónico para la sulfatación de la circonia originó catalizadores sólidos ácidos resistentes a la lixiviación, pero desafortunadamente el ácido clorosulfónico es un producto químico muy tóxico [33,110,114].

## 2.- Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El óxido de titanio presenta también buenas propiedades ácidas, que pueden mejorarse al introducir grupos sulfónicos sobre su superficie. *Chen y col.* compararon el comportamiento catalítico de titania y circonia sulfatadas, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, a una temperatura de reacción de 230°C, una relación metanol:aceite de 12:1 y 8 horas de reacción. Los resultados evidenciaron una relación directa entre la actividad catalítica y el área superficial específica del catalizador. Así, el mejor rendimiento en FAME se obtuvo con SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> (S= 99.5 m<sup>2</sup>/g) con un 90%, mientras que para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> (S= 91.5 m<sup>2</sup>/g) fue del 84% [33,115].

## Capítulo I

Por otra parte, la incorporación de sílice como promotor mejoró las propiedades texturales, ya que aumentó su área superficial (258 m<sup>2</sup>/g) y su diámetro medio de poro a 10.8 nm [116]. Este SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se empleó en la transesterificación de aceite de semilla de algodón, conteniendo un 50% de ácido oleico, con metanol, con rendimientos superiores 90% en FAME después de 3 h, a 200°C, relación molar metanol:aceite de 9:1, y un 3% en peso de catalizador. Además, este catalizador ha demostrado ser estable, y se ha propuesto para una planta piloto de producción de 10000 ton/año de biodiésel en un proceso continuo [33,116].

### · Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son polímeros insolubles macroporosos capaces de intercambiar iones del propio polímero con otros iones presentes en solución. Las resinas más utilizadas son de tipo sulfónico, constituidas por co-polímeros de divinilbenceno (DVB), estireno y grupos sulfónicos. Su composición química, sobre todo de la especie que sirve de nexo de unión (*cross-linking*) entre las cadenas de poliestireno, para lo que se emplea normalmente divinilbenceno (DVB), determina la estructura de la resina, su área superficial y tamaño de poros [43].

La capacidad de hinchamiento de la resina es un factor determinante en su actividad catalítica, ya que puede limitar el acceso de los reactantes a los centros ácidos. Otra de sus limitaciones es la estabilidad térmica, ya que pueden descomponer a temperaturas superiores a 140°C, dependiendo de la naturaleza del polímero orgánico que forma su estructura. Las resinas más comunes son Amberlyst-15, Amberlyst-35 y Nafion SAC-13. Aunque estas resinas son muy activas en la producción de biodiésel por esterificación de FFAs, no originan altos rendimientos en ésteres alquílicos cuando se usan como catalizadores sólidos ácidos en procesos de transesterificación.



En este sentido, la Amberlist-15 se ha empleado en la transesterificación de aceite de girasol a 65°C, con una relación molar metanol:aceite de 6:1, y después de 8 horas de reacción, para evitar la degradación del catalizador, el rendimiento en FAME fue inferior al 0.7%. Sin embargo, en la esterificación de un aceite usado a 65°C y con una relación metanol:aceite de 15:1, se alcanzaron conversiones de FFAs del 60.2%, después de sólo una hora de reacción [66,117].

· *Sólidos inorgánicos funcionalizados*

Por otra parte, los grupos sulfónicos se han anclado sobre diferentes soportes, tales como sílice mesoporosa [118-123] o sobre carbón [124]. En general, estos catalizadores muestran una notable actividad en la reacción simultánea de esterificación como de transesterificación. En estos materiales se aprovechan sus propiedades texturales, principalmente su naturaleza mesoporosa, y la fortaleza ácida asociada a los distintos grupos sulfónicos anclados sobre la superficie del soporte. Por ejemplo, *Melero y col.* obtuvieron un rendimiento a FAME del 90%, a 160°C, tras 2 horas de reacción y con un 5% de catalizador [118]. También *Pirez y col.* observaron que el TOF en la esterificación de ácidos grasos de cadena corta (propanoico y hexanoico), cuando se utilizaba una sílice tipo KIT-6 con grupos propilsulfónicos, era entre un 40 y un 70% superior comparado con una sílice SBA-15 de similar tamaño de poro (5 nm) y carga de grupos sulfónicos [120]. Sin embargo, la accesibilidad a los poros constituía la etapa clave del proceso catalítico, cuando se trataban ácidos grasos de cadena más larga. Ahora bien, si el catalizador se sometía a un tratamiento hidrotermal de envejecimiento se lograba expandir los poros del catalizador hasta los 7 nm, y con ello doblar el valor del TOF de la reacción comparado con la sílice SBA-15.

## Capítulo I

Uno de los principales parámetros asociados al uso de estos materiales es su desactivación tras varios ciclos de reacción. Así, *Melero y col.* analizaron el contenido en azufre de los catalizadores tras cada ciclo catalítico y observaron una disminución del contenido del mismo, comparado con el catalizador fresco [119]. Esto traía como consecuencia una disminución del contenido de centros ácidos y con ello una menor conversión de triglicéridos. La desactivación de estos materiales también fue estudiada por *Alba-Rubio y col.*, mediante la caracterización de los catalizadores antes y después de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol [123]. Estos investigadores demostraron que se producía la lixiviación de los grupos sulfónicos, haciendo que tras el primer ciclo catalítico disminuyese la actividad, que se mantenía durante el segundo y tercer ciclo. Esta lixiviación se atribuyó tanto a los reactivos como a los productos de reacción, siendo el glicerol el que presentaba mayor capacidad de lixiviación.

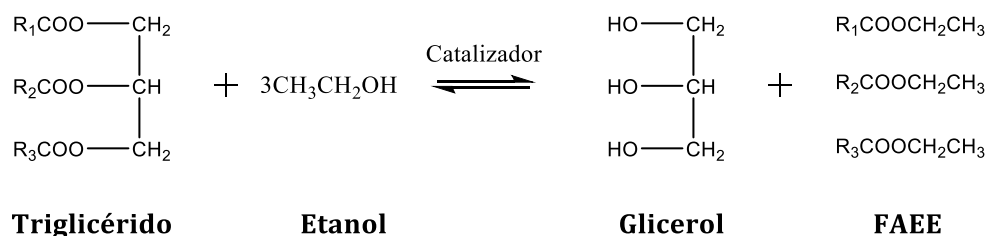
### 1.4.1.C.- Producción de biodiésel 100% renovable. Reacción de etanólisis

Actualmente, como se ha indicado en capítulos anteriores, la producción industrial de biodiésel mediante transesterificación de TG emplea un catalizador homogéneo básico disuelto en el propio metanol. Sin embargo, la toxicidad del metanol, el riesgo de explosión de sus vapores y la alternativa de disponer de otro alcohol de cadena corta, como es el etanol, obtenido de la biomasa, han fomentado el estudio de procesos de producción de biodiésel vía etanólisis [125]. El etanol se puede obtener mediante procesos fermentativos de azúcares procedentes de la materia lignocelulósica, almidón o sacarosa, presentes en la biomasa, y se conoce también como *bioetanol*.

El empleo de bioetanol en la transesterificación asegura una completa independencia de las fuentes de energía fósiles, así como la obtención de un

combustible 100% renovable. Es más, el etanol presenta un mayor poder de dilución que el metanol, disminuyendo los problemas de transferencia de materia al inicio de la reacción, y por consiguiente mejorando la cinética del proceso [126]. Sin embargo, la formación de un azeótropo etanol-agua (95/5) representa un factor a tener en cuenta en el proceso de transesterificación, ya que la presencia de agua en el medio de reacción es uno de los principales problemas, tanto de los procesos homogéneos como heterogéneos de producción de biodiésel, ya que provoca reacciones de hidrólisis que disminuyen el rendimiento en ésteres etílicos [127]. El proceso de etanólisis ha sido recientemente revisado por *Stamenković y col.* [125].

Como se puede apreciar en el **Esquema 1.5**, la reacción de etanólisis es prácticamente similar a la reacción de metanólisis, obteniéndose ésteres etílicos (FAEE) como productos de reacción. Al igual que ocurre en la metanólisis, se emplea un exceso de etanol para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de FAEE [125]. No obstante, la velocidad de reacción y el rendimiento en FAEE dependen principalmente de la calidad de la fuente de TG de partida, así como del tipo de catalizador y condiciones de reacción empleadas [126].



**Esquema 1.5.-** Reacción de transesterificación de TG con etanol [127]

Además, se ha demostrado que las variables experimentales que influyen en la reacción de etanólisis son análogas a las descritas para la reacción de metanólisis, es decir, la naturaleza del catalizador, la relación

## Capítulo I

molar alcohol:aceite, la temperatura, agitación y calidad de la materia prima [126].

Los catalizadores usados en esta reacción se pueden clasificar siguiendo el mismo criterio que en el caso de la reacción de metanólisis, aunque la actividad de un catalizador puede variar en función del tipo de alcohol. Además, en condiciones similares de reacción, la cinética de la etanólisis es más lenta que la metanólisis, debido a la mayor reactividad del metóxido en comparación con el etóxido.

En este contexto, cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica del alcohol empleado, más decrece el carácter nucleofílico del anión alcóxido y, por consiguiente, disminuye su reactividad [128]. En la **Tabla 1.1** se resumen los principales catalizadores empleados en procesos de etanólisis.

<i>Catalizador</i>	<i>Temp.</i> (°C)	<i>Rel. Molar</i> <i>EtOH-Aceite</i>	<i>Cat.</i> (% peso)	<i>Rend.</i> <i>FAEE (%)</i>	<i>Ref.</i>
<b><i>Catalizadores Homogéneos Básicos</i></b>					
NaOH	30	7.5:1	0.675	99.5	[129]
NaOH	60	12:1	1	66.2	[130]
KOH	35	6:1	1.5	98.0	[131]
KOH	60	12:1	1	72.5	[130]
NaOCH <sub>3</sub>	60	12:1	1	59.4	[130]
KOCH <sub>3</sub>	60	12:1	1	63.9	[130]

**Tabla 1.1.-** Catalizadores empleados en la reacción de etanólisis

<i>Catalizadores Homogéneos Ácidos</i>						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78.5	3.5:1	6	75	[132]	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78.5	7.5:1	6	85	[132]	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78.5	9:1	6	90	[132]	
<i>Catalizadores Heterogéneos Básicos</i>						
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	140	6:1	2	77.2	[133]	
Dowex 550 <sup>a</sup>	45	6.13:1	1.75	75	[134]	
Dowex maratón A	54	10:1	3	29.5	[135]	
Circonia modificada	40	5:1	10	25	[136]	
MgCoAl-LDH	100	16:1	2	97	[137]	
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	10:1	-	71.6	[135]	
<i>Catalizadores Heterogéneos Ácidos</i>						
Amberlita-26	46	6:1	3	63	[138]	
Res. interc. Aniónico	50	20:1	20	85	[139]	
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	80	6:1	0.6	95	[140]	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	120	12:1	10	45	[141]	

**Tabla 1.1.-** Catalizadores empleados en la reacción de etanólisis (continuación)

En general, los catalizadores homogéneos en etanólisis necesitan un tiempo de reacción entre 1 y 3 horas, siendo la reacción rápida al principio

## Capítulo I

debido al alto poder de dilución del etanol con el aceite. La temperatura juega un papel positivo en la reacción, mejorando su cinética. La mayoría de los catalizadores trabajan a temperaturas cercanas al punto de ebullición del etanol (78,5°C), por lo que el consumo de energía es mayor que en el caso de la metanólisis. Además, la catálisis ácida requiere una mayor concentración de catalizador, así como mayores relaciones etanol:aceite.

En presencia de catalizadores homogéneos básicos, en el proceso de etanólisis se forman emulsiones que dificultan la separación de los productos de reacción. Tanto el metanol como el etanol no son miscibles con los triglicéridos a temperatura ambiente y la mezcla se agita mecánicamente para mejorar la transferencia de materia. Durante la agitación de esta mezcla, se forman emulsiones que se rompen al dejar de agitar en el caso de la metanólisis, pero resultan ser más estables cuando el etanol está presente, resultando más complicados los procesos de separación y purificación de los ésteres etílicos.

En general, las propiedades físico-químicas de los ésteres metílicos (FAMES) y etílicos (FAEEs) son muy similares (**Tabla 1.2**), ya que la diferencia estructural entre el metanol y el etanol es un grupo metilo. Sin embargo, este carbono extra en los FAEE aumenta su poder calorífico y número de cetano. Además, también le proporciona una mayor estabilidad frente a la oxidación, así como un mayor punto de niebla e inflamación, exhibiendo mejores propiedades fluido-dinámicas a bajas temperaturas y encendido [126]. En el análisis de los gases de emisión ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , partículas en suspensión), se observa cómo los FAEE liberan menor cantidad de partículas y gases de efecto invernadero, siendo menos perjudiciales para el medio ambiente [125].

En resumen, aunque el etanol presente un mayor coste, así como una menor actividad en la reacción de transesterificación en comparación con el

metanol debido a la dificultad para formar el etóxido, las ventajas medioambientales que presentan los FAEE y el potencial beneficio económico, hacen del proceso de etanolisis una prometedora alternativa para la producción de biodiésel.

<i>Propiedades</i>	<i>Soja</i>		<i>Ricino</i>		<i>Girasol</i>		<i>EN 14214</i>
	FAME	FAEE	FAME	FAEE	FAME	FAEE	
Punto de niebla (°C)	+2	0	-	-	-	-	-
Punto de fluidez (°C)	0	-2	-	-	-	-	-
Punto de obst. en frío (°C)	-3	-5	±0	±0	+1	-1	-6 a +5
Visc. Cinemat. 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4.12	4.60	13.34	13.87	4.81	5.04	3.5-5.0
Valor de yodo (g I <sub>2</sub> /100g)	136	130	84.5	67.5	72.8	64.5	≤120
Acidez (mg KOH/g)	0.01	0.07	0.08	0.1	0.07	0.12	≤0.5
Lubricidad a 60°C (µm)	198	150	227	203	326	363	≤460
N° Cetano	-	-	43.9	43.8	67.6	69	≥51
Estabilidad oxid. a 110°C (h)	5.0	6.5	15.7	19.4	6.4	7.5	≥6

**Tabla 1.2.-** Propiedades físico-químicas de FAME y FAEE de diferentes tipos de aceites [125]

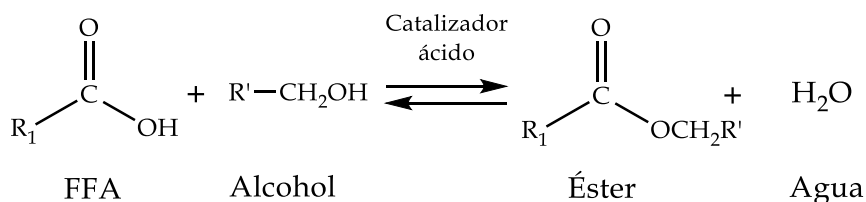
#### 1.4.2.- Reacción de esterificación de ácidos grasos

Como se explicó en la **Sección 1.4.1.A**, el principal problema del uso de aceites vegetales de baja calidad o fritura como materia prima para la producción de biodiésel, mediante transesterificación en presencia de

## Capítulo I

catalizadores básicos, es su alto contenido en FFAs, que favorece las reacciones de saponificación y la formación de jabones (**Esquema 1.2.b-c**). Con el fin de poder utilizar este tipo de aceites, sin renunciar a las ventajas cinéticas de la catálisis básica, es necesario que la acidez del aceite se encuentre por debajo de 1 mg KOH/g. Este condicionante hace necesaria una etapa previa de esterificación de los FFAs presentes en el aceite de partida [34].

La reacción de esterificación transforma los FFAs en presencia de un catalizador ácido y alcohol en ésteres alquílicos y agua, como muestra el **Esquema 1.6**. Estos catalizadores ácidos son, en general, tolerantes a la presencia de FFA y agua.



**Esquema 1.6.-** Reacción de esterificación de los FFAs [34]

Respecto a los catalizadores ácidos usados en este proceso de esterificación, se encuentran tanto homogéneos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) como heterogéneos (HPAs,  $\text{Al-MCM-41}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ). Aunque ambos tipos de catalizadores son activos en la reacción de esterificación, se han comentado previamente las limitaciones asociadas a los catalizadores homogéneos: no reutilizables, corrosivos y necesidad de etapas de separación y purificación adicionales, entre otras. Por todo ello, los catalizadores heterogéneos suponen la opción óptima para minimizar los costes del proceso de producción de biodiésel [142].

*Gan y col.* estudiaron la influencia del tipo y concentración del catalizador, temperatura de reacción y relación molar metanol:aceite en la



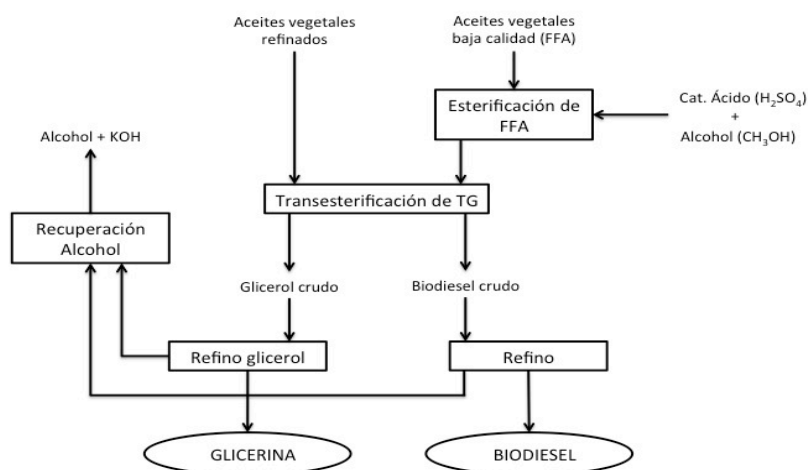
esterificación de FFAs presentes en un aceite de fritura, usando tres tipos de resinas de intercambio iónico: Amberlita-15, Amberlita-16 y Dowex HCR-W2 [117]. Este estudio reveló que el diámetro de poros y el área superficial del catalizador son más importantes que la capacidad de hinchamiento de las resinas. Las conversiones de FFAs aumentaron conforme se aumentó la relación metanol:aceite. El mejor resultado fue una conversión de FFA del 60.2% cuando se utilizó un 4% en peso de Amberlita-15, a 65°C y una relación molar metanol:aceite de 15:1.

El ácido oleico es el ácido graso preferido para simular y evaluar la efectividad de los catalizadores ácidos en la reacción de esterificación, ya que es el ácido graso más común y abundante en los aceites vegetales. *Zhang y col.* estudiaron la actividad catalítica de la circonia tratada con ácido clorosulfónico ( $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ ) en la reacción de esterificación de ácido oleico, bajo condiciones suaves de reacción [142]. Este catalizador presenta 4 veces más sitios ácidos que la circonia sulfatada ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ), además de poseer una mayor estabilidad frente a la lixiviación. El catalizador puede reutilizarse durante 5 ciclos, manteniendo un rendimiento del 100% en FAME con condiciones suaves de reacción (relación molar metanol:ácido oleico= 8, 3% en peso de catalizador, 100°C y 12 horas de reacción).

Con el objetivo de minimizar los costes de producción, algunas investigaciones se han centrado en la utilización de un proceso combinado en dos etapas para la síntesis de biodiésel empleando aceites con altos contenidos en FFAs (**Esquema 1.7**). La primera etapa consiste en una reacción de esterificación empleando un catalizador ácido, cuyo objetivo es reducir el contenido de FFAs por debajo de 0.5% en peso, seguido de una segunda etapa de transesterificación utilizando un catalizador básico.

## Capítulo I

Algunos estudios han propuesto el empleo de  $H_2SO_4$  en el proceso de esterificación y KOH en la reacción de transesterificación. [30,143]. Aunque obtuvieron altos rendimientos en FAME, el principal inconveniente residía en los altos tiempos de reacción para la esterificación, teniendo que emplear mayores cantidades de catalizador. Esta solución agravó el principal problema del proceso homogéneo, la necesidad de etapas de neutralización de ambos catalizadores, lo que se traduce en un incremento de los costes de producción. .



**Esquema 1.7.-** Esquema general de una planta de producción de biodiésel de segunda generación [61]

En la bibliografía no se ha documentado todavía un proceso completamente heterogéneo de dos etapas, ya que al menos una de ellas sigue siendo homogénea [44]. La producción de biodiésel a partir de un aceite de fritura con una acidez de 75 mg KOH/g, mediante un proceso catalítico en dos etapas, fue investigado por Wang y col. [144]. En la reacción de esterificación se utilizó un 2% en peso de sulfato férrico a 95°C y una relación molar metanol:FFA de 10, durante 4 horas, alcanzándose una conversión del 97.2%

de FFAs. La reacción de transesterificación se llevó a cabo a 65°C durante 1 hora, con una relación molar metanol:aceite de 6, con 1% en peso de KOH. Al final del proceso en dos etapas, se alcanzó un rendimiento del 97% en FAME

#### ***1.4.3.- Situación actual de la producción de Biodiésel***

La producción de biodiésel, al igual que cualquier proceso tecnológico, evoluciona con el tiempo. En este contexto, la evolución se ha basado principalmente en el tipo de materias primas usadas como fuente de triglicéridos, más que en la ingeniería del proceso industrial, que apenas ha sufrido modificaciones.

La primera generación de biodiésel empleaba aceites de uso alimentario, como era el caso de los aceites de soja, colza, palma y girasol. Sin embargo, la competencia con el mercado alimentario originó un fuerte movimiento de contestación, principalmente por parte de movimientos ecologistas, ya que se producía una competencia por tierras y agua con los cultivos alimentarios, que podía ocasionar escasez de alimentos e influir en el precio de estas materias primas. Además, la pérdida de biodiversidad asociada a la deforestación y a los monocultivos extensivos es otro de los problemas asociados a estos biocombustibles de primera generación. Hoy en día, estos aceites continúan siendo empleados para la producción de biodiésel, aunque se está promoviendo el desarrollo de biodiésel de segunda generación, con fuentes alternativas de aceites no comestibles, como los provenientes de la *Jatropha*, *jojoba*, *pongamia pinnata*, *karanja*, etc., así como residuos de la industria alimentaria, como grasas animales y aceites de baja calidad, o de fritura usados. En este sentido, las semillas de *Jatropha* y *karanja* son las más adecuadas para la reacción de transesterificación, ya que presentan el mayor contenido en TG (25-30%).

## Capítulo I

Por otra parte, el biodiésel conocido como de tercera generación deriva del uso de aceites proveniente de microalgas. Su alto porcentaje en ácidos grasos mono-insaturados y saturados se considera óptima para la producción de un biocombustible de alta calidad. Algunas de las microalgas estudiadas han sido: *Pseudochoricystis*, *Phaeodactylum*, *Volvox*, *Chlorella* y *Dunaliella* [34,63].

Las principales características de las diferentes generaciones de biodiésel se recogen en la **Tabla 1.3** [63].

<i>Tipo de Generación</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Inconvenientes</i>
<i>Primera</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Crecimiento cultivos locales</li> <li>· ↑ Producción</li> <li>· Buena calidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· ↑ Extensiones de tierra cultivable</li> <li>· Competencia alimento-combustible</li> <li>· Deforestación</li> </ul>
<i>Segunda</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· No competición alimento-combustible</li> <li>· Favorable para el medio ambiente</li> <li>· ↓ Tierra de cultivo</li> <li>· Puede cultivarse en tierras baldías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· ↓ Producción para escala comercial</li> <li>· ↑ Cantidades de alcohol</li> <li>· ↑ Viscoso</li> </ul>
<i>Tercera</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· ↑ Eficacia fotosintética</li> <li>· Rápido crecimiento y productividad</li> <li>· Rápida reproducción</li> <li>· Aceite de mayor calidad</li> <li>· No afecta a la cadena alimenticia</li> <li>· No compite con terrenos arables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Necesita suficiente luz solar</li> <li>· No disponible a escala comercial</li> </ul>

**Tabla 1.3.-** Ventajas e inconvenientes de las diferentes generaciones de biodiésel [63]

Además de los factores sociales y medioambientales, el tipo de materia prima empleada también tiene importancia desde el punto de vista económico, debido que su coste representa entre un 60-75% del coste total de producción de biodiesel. Por lo tanto, una reducción del precio es fundamental para poder hacer rentable el proceso de producción de biodiésel. Una de las alternativas adoptadas es el empleo de aceites de baja calidad o de fritura, ambos con un alto contenido en FFA (2-7%). De esta forma, al mismo tiempo que reducimos considerablemente los costes de producción, eliminamos un residuo industrial [34].

### 1.5.- Plataforma de Azúcares.

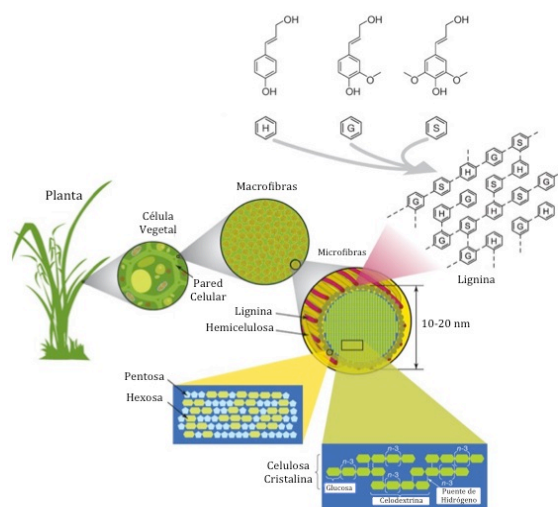
Los carbohidratos presentes en la biomasa representan una fuente potencial de carbono para la obtención de combustibles, energía y productos químicos de alto valor añadido. A diferencia de los hidrocarburos, los carbohidratos son moléculas con un alto grado de funcionalización que les hace ser altamente reactivas, además de contener un alto porcentaje de oxígeno en su composición, lo que hace necesario el desarrollo de nuevas rutas catalíticas para controlar dicha funcionalidad [145]. Una de las estrategias propuestas es la reducción del contenido en oxígeno para producir intermedios que son el punto de partida para la síntesis de una gran variedad de productos químicos, son las denominadas *moléculas plataforma (Building Blocks)* [146].

Los azúcares se encuentran en las plantas, bien como reserva de metabolitos tipo almidón o sacarosa, o bien formando parte de su estructura, como en la lignocelulosa. El primer tipo de azúcares es de fácil accesibilidad y su destino principal es la industria alimentaria, aunque también se emplean en la producción de bioetanol. Sin embargo, los azúcares procedentes de la

## Capítulo I

lignocelulosa, en su mayoría de residuos agrícolas y forestales, son más complejos y difíciles de extraer. Su valorización se dirige principalmente hacia la producción de productos químicos de valor añadido, energía y biocombustibles [4].

La lignocelulosa es uno de los materiales más abundantes en la naturaleza, y está constituida por hemicelulosa (25-35%), celulosa (40-50%) y lignina (15-20%) [147]. La **Figura 1.7** muestra la estructura de la lignocelulosa, donde la celulosa se encuentra completamente aislada dentro de la compleja matriz lignina-hemicelulosa. La celulosa es un polímero formado por unidades de glucosa unidas mediante enlaces  $\beta$ -glucosídicos, que aportan rigidez a la estructura vegetal, impidiendo su hidrólisis. Recubriendo la superficie de la celulosa y entrelazada con la lignina se localiza la hemicelulosa, un polímero amorfo compuesto por D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la D-xilosa el monosacárido más abundante. Por último, recubriendo a la hemicelulosa aparece la lignina, un polímero de alcoholes aromáticos que proporciona rigidez e hidrofobicidad a la estructura [148].



**Figura1.7.-** Estructura de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina [149]

### **1.5.1.- Tratamiento de la biomasa lignocelulósica**

Existen dos estrategias para el tratamiento de la lignocelulosa: i) procesado de la lignocelulosa en su totalidad mediante rutas termoquímicas a altas temperaturas y/o presiones, como la pirólisis, gasificación o licuefacción, obteniéndose mezclas de diferentes compuestos, y ii) fraccionamiento e hidrólisis que hacen posible realizar un procesado selectivo, aprovechando íntegramente las propiedades físico-químicas de cada fracción, y obtener productos químicos de gran interés [150].

Para el fraccionamiento de la lignocelulosa se emplean tratamientos físico-químicos con el objetivo de despolimerizar la lignina y aumentar la accesibilidad a la hemicelulosa y celulosa, además de incrementar su área superficial. Entre los diferentes procesos se encuentran: tratamiento a vapor, explosión de fibra con amoníaco (AFEX), explosión con CO<sub>2</sub> y el proceso Organosolv [148].

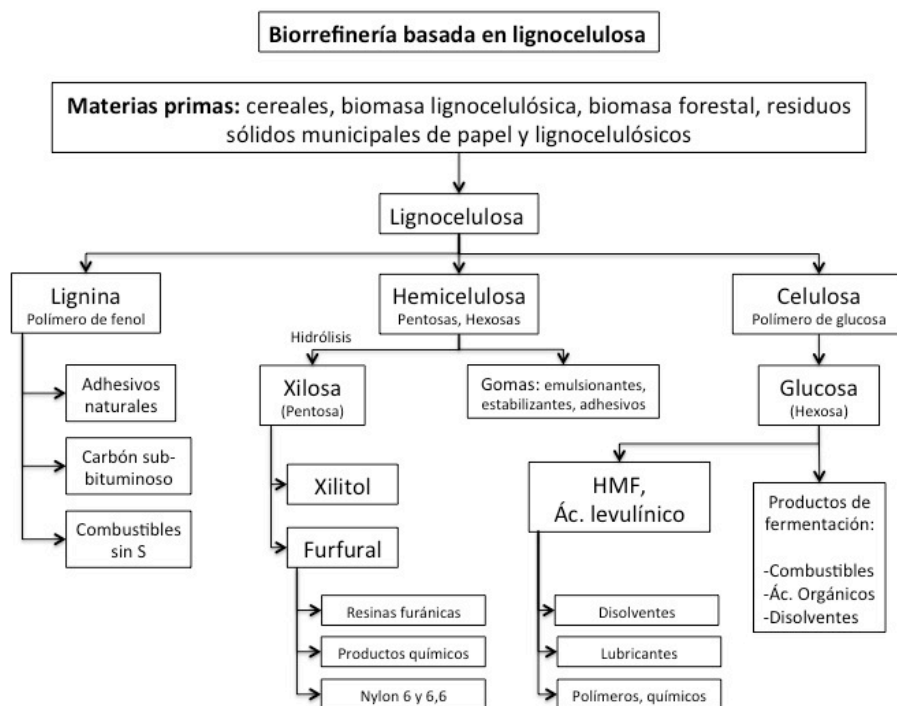
En la etapa de hidrólisis, el objetivo es separar los azúcares y la lignina, además de procesarlos selectivamente. Este procedimiento se puede llevar a cabo mediante un proceso fermentativo o químico. No obstante, la hidrólisis ácida es más eficiente que la enzimática para el caso de la hemicelulosa. Sin embargo, presenta problemas de corrosión y eliminación de residuos. El proceso de separación de la lignina y los azúcares solubles es costoso y complejo a nivel industrial [151].

Generalmente, se emplean ácidos inorgánicos concentrados (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl), siendo de gran importancia la optimización de las condiciones de reacción para que no se produzcan reacciones secundarias, como la degradación de la D-xilosa. Estas condiciones experimentales dependen del tipo de materia prima utilizada; por ejemplo, para la sacarificación de la madera se emplea un proceso en dos etapas: una primera hidrólisis ácida

## Capítulo I

empleando un 72% de  $H_2SO_4$  a  $30^\circ C$  durante una hora, seguida de una segunda hidrólisis con el 4% de  $H_2SO_4$  a  $121^\circ C$ , durante una hora. En el primer paso se forman los oligosacáridos, mientras que posteriormente se obtienen los azúcares simples. Alternativamente, para obtener D-xilosa y L-arabinosa se utiliza en la segunda hidrólisis el 1% de  $H_2SO_4$ , debido a que son más sensibles a sufrir reacciones secundarias indeseadas [151,152].

En el **Esquema 1.8** se observan los principales productos que se pueden obtener de la lignocelulosa mediante procesos químicos.



**Esquema 1.8.-** Productos de una biorrefinería basada en lignocelulosa [9]

En particular, cabe destacar el furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) obtenidos por deshidratación de azúcares C5 y C6, respectivamente, ya que son *moléculas plataforma* que están adquiriendo una importante relevancia por



su versatilidad para la síntesis de numerosos productos químicos de alto valor añadido. Ambos se encuentran en la lista revisada del “Top 10+4” de productos prometedores obtenidos a partir de carbohidratos [153].

### 1.5.2.- Reacción de deshidratación de D-xilosa a Furfural

El furfural es un compuesto orgánico líquido, incoloro y con un característico olor a almendras. En contacto con la luz solar y en presencia de oxígeno, el furfural adquiere una tonalidad rojiza/marrón oscura, debido a su auto-oxidación. La fórmula molecular del furfural es  $C_5H_4O_2$  y su nombre químico es 2-furfuraldehído [154].

El furfural fue descubierto alrededor de 1821 por el químico alemán *Johann Wolfgang Döbereiner*, aunque su descubrimiento oficial no llegó hasta 1832 por *Dunlop and Peters*. Posteriormente, en 1840, el químico escocés *John Stenhouse* sintetizó furfural mediante destilación de biomasa derivada de cultivos de maíz y avena con ácido sulfúrico. Este químico determinó incluso su fórmula química. Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XX cuando se esclareció su estructura química [155].

El furfural se obtiene exclusivamente de la deshidratación de la D-xilosa o arabinosa presentes en la hemicelulosa, no existiendo ninguna otra ruta sintética para su producción. La compañía *Quaker Oats*, en 1922, fue la primera industria en producir furfural a gran escala, empleando para ello reactores tipo *batch* con ácido sulfúrico concentrado.

En la actualidad, la producción mundial de furfural es de 210.000 ton/año, de las cuales el 70% se realiza en China mediante el proceso *Westpro* modificado. Este proceso se lleva a cabo en continuo, utilizando reactores de lecho fijo y una etapa de refinado, alcanzándose purezas del 98-99.5% en furfural. Aunque el proceso *Westpro* es el que origina el mayor rendimiento en

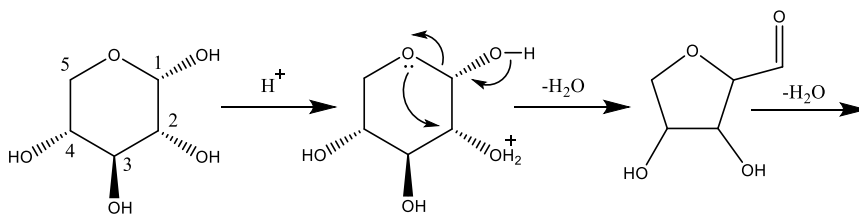
## Capítulo I

furfural (~50%), existe todavía margen de mejora en el proceso [154,156]. Recientemente, *Arnold y Buzzard* desarrollaron el proceso *SupraYield*® que emplea una destilación adiabática instantánea, alcanzando una mayor eficiencia energética, menores pérdidas en rendimiento y alta pureza del furfural obtenido [157].

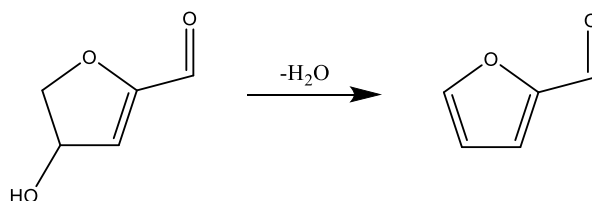
### 1.5.2.A.- Mecanismo de deshidratación de D-xilosa a furfural

En la deshidratación de D-xilosa a furfural se producen tres moléculas de agua por cada molécula de carbohidrato. Sin embargo, existen diferentes teorías sobre el mecanismo de esta reacción, aunque las dos más aceptadas son: sin apertura del anillo, propuesta por *Antal y col.* (**Esquema 1.9**) [158], y con apertura del anillo, planteada por *Zeitsch* (**Esquema 1.10**) [159].

Estos dos mecanismos se elucidaron en condiciones de catálisis homogénea, y ambos parten de D-xilopiranososa, en lugar de su forma lineal, D-xilosa. No obstante, la etapa inicial en los dos mecanismos consiste en la protonación del carbono 2 de la D-xilopiranososa. *Nimlos y col.* demostraron, en su estudio cuántico sobre la descomposición de la D-xilosa, que la protonación se ve favorecida en el grupo hidroxilo de la posición 2, además de existir una barrera energética mayor para el mecanismo de apertura de anillo propuesto por *Zeitsch*, sugiriendo el mecanismo sin apertura del anillo como el más probable [160].

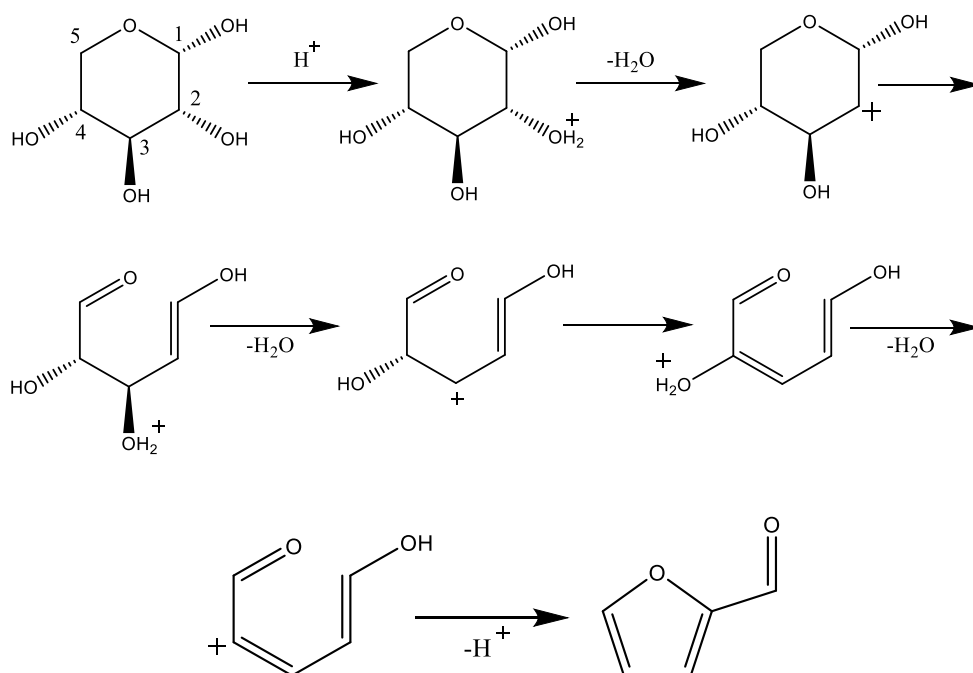


**Esquema 1.9.-** Mecanismo de deshidratación de D-xilosa propuesto por *Antal y col.* [158]



**Esquema 1.9.-** Mecanismo de deshidratación de D-xilosa propuesto por *Antal y col.*  
(continuación) [158]

Por otra parte, el mecanismo propuesto por *Zeitsch* implica dos eliminaciones, donde la primera eliminación 1,2 involucra a dos átomos de carbonos adyacentes, y origina un doble enlace. Por el contrario, la eliminación 1,4 involucra a dos átomos de carbonos separados, conduciendo a la formación del anillo furánico. En el caso del mecanismo de *Antal y col.*, el orden de las eliminaciones cambia.



**Esquema 1.10.-** Mecanismo de deshidratación de D-xilosa propuesto por *Zeitsch* [159]

## Capítulo I

### 1.5.2.B. Factores limitantes de la reacción de deshidratación

El reducido rendimiento en la obtención de furfural se debe a las reacciones secundarias entre la D-xilosa, el furfural y los intermedios de reacción, que disminuyen la selectividad a furfural. Se trata principalmente de reacciones de resinificación, polimerización y condensación. Además, a altas temperaturas, el furfural puede experimentar su fragmentación en moléculas más pequeñas, como ácido fórmico, formaldehído, acetaldehído, dihidroxiacetona, gliceraldehído, piruvaldehído, acetol, glicoaldehído y ácido láctico [156].

En la reacción de deshidratación, la temperatura juega un papel crucial sobre la selectividad a furfural. *O'Neill y col.* encontraron que la energía de activación de la reacción de deshidratación de la D-xilosa era mayor que la asociada a las reacciones de descomposición o polimerización del furfural [161]. Sin embargo, un aumento de la temperatura disminuye la tendencia de resinificación del furfural consigo mismo, ya que se ven más favorecidos los procesos de craqueo.

Una evidencia de la existencia de reacciones secundarias es la formación de huminas, un producto sólido resultante de la completa deshidratación a FF en presencia de los ácidos orgánicos formados. La producción de huminas se favorece con la disminución de la concentración de FF. En este caso, la concentración de D-xilosa no favorece las reacciones secundarias. Por lo tanto, las condiciones de reacción deben optimizarse con el objetivo de alcanzar el máximo rendimiento en FF y la menor obtención de productos secundarios [156].

### 1.5.2.C. Medio de reacción: sistemas bifásicos

El agua es el medio de reacción más económico y sencillo para realizar la reacción de deshidratación de D-xilosa, ya que es un buen disolvente, no tóxico ni inflamable, aunque puede reaccionar con el furfural. Con el objetivo de minimizar la reactividad del agua y las reacciones secundarias, aumentando así la eficiencia en la producción de furfural, se han empleado sistemas bifásicos. Estos sistemas, mediante un proceso de extracción líquido-líquido empleando un disolvente orgánico hidrófobo, retiran el furfural continuamente de la fase acuosa, minimizando el contacto con la D-xilosa. Además, la fase acuosa ácida es fácilmente separable de la fase orgánica y reciclable. No obstante, requiere una etapa adicional de extracción del furfural de la fase orgánica, incrementando de esta manera el consumo global de energía [152].

Se han estudiado diferentes disolventes orgánicos en estos sistemas bifásicos, entre los que se encuentran 2-sec-butilfenol (SBP), ciclopentil metil éter (CPME), metil isobutil cetona (MIBK), *n*-butanol y tolueno [162]. Para evaluar la eficiencia de los diferentes disolventes orgánicos en el proceso de extracción líquido-líquido se utiliza el coeficiente de partición, es decir, el cociente entre la concentración de furfural en la fase orgánica y en la fase acuosa [152]. Cuanto mayor es el coeficiente de partición, más efectiva es la extracción de furfural por la fase orgánica. Por otra parte, se ha demostrado que la adición de sales inorgánicas, como NaCl, al medio de reacción produce un incremento del coeficiente de partición [163].

Aunque la utilización de sistemas bifásicos ha mejorado la selectividad y el rendimiento de la reacción, no se ha conseguido suprimir las reacciones secundarias, debido a que los catalizadores también tienen afinidad por la fase orgánica. Una prometedora y nueva alternativa para evitar la

## Capítulo I

degradación y reacciones secundarias del furfural consiste en su separación instantánea, tan pronto como se va formando, mediante extracción en fase vapor, uso de disolventes supercríticos o líquidos iónicos. Por ejemplo, *Agirrezabal y col.* utilizaron como catalizador la Amberlita-70 en un sistema tipo batch, y con *stripping* con N<sub>2</sub> alcanzaron rendimientos en furfural del 87%, con un alto grado de pureza en el condensado, mientras que en las mismas condiciones experimentales, empleando un sistema bifásico agua/tolueno, el rendimiento fue sólo del 46% [164]. Este método de *stripping* con N<sub>2</sub>, además de suprimir las reacciones secundarias, contribuye a la limpieza de los microporos del catalizador, debido a la extracción de los precursores del coque presentes en los poros del catalizador [156].

### 1.5.2.D. Plataforma del Furfural

En la actualidad, el 65% de la producción de furfural se destina a la síntesis de alcohol furfurílico, aunque se conocen otras aplicaciones para la producción de nematocidas, fungicidas, adhesivos, pinturas, barnices y en la síntesis de productos químicos furánicos y polímeros [159]. Sin embargo, el reciente interés despertado por el furfural se debe al gran potencial como plataforma química renovable para la producción de bioproductos y biocombustibles [165].

El furfural es un compuesto muy versátil del que se pueden obtener una gran variedad de productos químicos, como muestra el **Esquema 1.11**. Algunos de ellos son comerciales (enmarcados en el **Esquema 1.11**), entre los que cabe destacar el furano y el ácido furoico, utilizados para aumentar el octanaje en las gasolinas y como materia prima y producto intermedio para la síntesis de medicamentos y perfumes, respectivamente. También son de gran interés los alcoholes furfurílico y tetrahydrofurfurílico, empleados en la obtención de resinas termo-endurecidas [166]. Además, existen rutas catalíticas

que permiten obtener productos químicos para la síntesis de poliamidas, caucho y diferentes tipos de Nylon, muchos de ellos con aplicación industrial, aunque actualmente derivados de la industria petroquímica. Por ejemplo, el tetrahidrofurano se obtiene de la deshidratación intramolecular del 1,4-butanodiol, el butadieno es un subproducto del craqueo de alcanos durante la producción de etileno, y la  $\epsilon$ -caprolactama deriva de la ciclohexanona [3,9]. Otra de las potenciales aplicaciones de los compuestos furánicos derivados del furfural, es su utilización como combustibles líquidos o aditivos de gasolinas. En este sentido, las reacciones de hidrogenación del grupo aldehído o anillo furánico siguen siendo las más versátiles para la deoxigenación de los compuestos furánicos, aumentando su densidad energética y miscibilidad con hidrocarburos líquidos. En el **Esquema 1.11** se muestran algunos procesos de obtención de combustibles líquidos, destacando la síntesis de metil tetrahidrofurano (MTHF), empleado como base de los combustibles denominados “*serie-P*”, o el metilfurano (MF), con valores de octanaje y punto de ebullición adecuados para emplearse como aditivo en el almacenamiento de gasolinas [167].





1.5.2.E. Catalizadores utilizados en la reacción de deshidratación de D-xilosa

Hasta la fecha, los métodos tradicionales de producción de furfural se basan en una catálisis homogénea ácida, empleando ácido sulfúrico como catalizador. Sin embargo, los catalizadores ácidos líquidos son corrosivos y plantean riesgos medioambientales, además de requerir una etapa de neutralización. Todas las mejoras y modificaciones necesarias para superar las deficiencias en el proceso homogéneo son altamente deseadas para un desarrollo sostenible de la industria química furánica. En este contexto, el empleo de catalizadores sólidos ácidos representa una interesante alternativa para la deshidratación de D-xilosa a furfural, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental [156].

A diferencia de los catalizadores homogéneos, parámetros tales como las condiciones de preparación del catalizador, sus propiedades texturales que deben facilitar el acceso a los sitios ácidos, juegan un papel central en la determinación de la actividad catalítica de un catalizador sólido ácido. El tamaño de poro óptimo dependerá del diámetro cinético de las moléculas de D-xilosa ( $\text{Ø} = 0.68 \text{ nm}$ ) y furfural ( $\text{Ø} = 0.57 \text{ nm}$ ) [156]. *O'Neill y col.* concluyeron que un tamaño de poro cercano a  $0.8 \text{ nm}$  sería muy efectivo para la transformación de D-xilosa a furfural, facilitando la rápida difusión del furfural desde los poros del catalizador, evitando que se produzcan reacciones secundarias que disminuyan la selectividad de la reacción [161]. Por ejemplo, un tamaño de poro relativamente pequeño aumenta el tiempo de residencia del furfural dentro del catalizador, aumentando la formación de coque dentro de los poros.

Otro factor que afecta a la reactividad y selectividad de la reacción es la hidrofobicidad del catalizador, ya que influye en la adsorción de reactivos y productos sobre los sitios activos del catalizador. Los rendimientos en furfural

## Capítulo I

son bajos empleando agua como disolvente, pudiéndose deber a la interacción del agua con los azúcares, o entre el furfural y los centros ácidos del catalizador. En términos generales, cuanto más hidrofílico sea el catalizador mejor será la adsorción de los azúcares y la desorción del FF [168].

Por otra parte, la fortaleza y naturaleza de los centros ácidos de los catalizadores son parámetros a tener en cuenta en la reacción de deshidratación. Tanto los centros ácidos de Lewis como de Brønsted han mostrado ser activos en la reacción. Sin embargo, los centros de Lewis presentan una mayor actividad catalítica, mientras que los de Brønsted exhiben una mayor selectividad a FF [168]. Dependiendo del tipo de centros ácidos presentes en el catalizador, el mecanismo de reacción puede variar [156]. Cuando se utilizan únicamente centros tipos Brønsted se produce la deshidratación de la xilosa a FF en una única etapa, mientras que una combinación de centros ácidos de Lewis y Brønsted produce una cascada de reacciones, comenzando con la isomerización de la xilosa a xilulosa, y su posterior deshidratación a FF. *Choudhary y col.* observaron una menor energía de activación, tanto en medio acuoso como en un sistema bifásico (agua-tolueno), en la deshidratación de xilulosa en lugar de la deshidratación directa de D-xilosa, obteniéndose por lo tanto mayores rendimientos a FF empleando una combinación de centros ácidos de diferente naturaleza [169].

No obstante, no se ha propuesto ningún mecanismo que permita comprender las reacciones secundarias, así como su relación con otros parámetros tales como la concentración de centros ácidos, tipo de reactor y condiciones de reacción [168].

En la bibliografía se pueden encontrar una amplia variedad de catalizadores heterogéneos ácidos empleados en la reacción de deshidratación de D-xilosa. Generalmente operan en discontinuo, a temperaturas de reacción

comprendidas entre 60-200°C. Entre la gran variedad de catalizadores utilizados, podemos destacar los sólidos microporosos tipo zeolitas [161,170,171], ácidos soportados sobre sílices micro-mesoporosas [172], óxidos metálicos soportados sobre sílice [173,174], sílice mesoporosa sin soportar [163], resinas de intercambio iónico [175], heteropoliácidos [176], fosfatos metálicos [177], polímeros sulfónicos [178], titanatos y niobatos [179]. Algunos de los catalizadores más relevantes se recogen en la **Tabla 1.4**.

<i>Catalizadores</i>	<i>Condiciones de reacción</i>	<i>Resultados (%)</i>	<i>Ref</i>
<i>Catalizadores de Niobio</i>			
MCM-41 16% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 170 °C; 1000 rpm; P= 1 MPa; W/T; t= 3 h; Xilosa:Cat (3:1)	Conv <sub>x</sub> = 74.5 Selec <sub>FF</sub> = 36.5	[174]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 160 °C; 500 rpm; P=15 bar; W/T; t= 4 h; Xilosa:Cat (5:1)	Conv <sub>x</sub> = 62 (75) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 59 (61) <sup>a</sup>	[173]
Si-12% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 160 °C; 500 rpm; P= 15 bar; W/T; t= 5 h; Xilosa:Cat (5:1)	Conv <sub>x</sub> = 42 (82) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 80 (80) <sup>a</sup>	[173]
MCM-41 12% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 160 °C; 500 rpm; P= 15 bar; W/T; t= 4 h; Xilosa:Cat (5:1)	Conv <sub>x</sub> = 35 (80) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 88 (84) <sup>a</sup>	[173]
SBA-15 12% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 160 °C; 500 rpm; P= 15 bar; W/T; t= 4 h; Xilosa:Cat (5:1)	Conv <sub>x</sub> = 38 (85) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 92 (93) <sup>a</sup>	[173]

**Tabla 1.4.-** Catalizadores heterogéneos en la deshidratación de la D-xilosa

Capítulo I

<i>Zeolitas</i>			
H-Faujasita (Si/Al=15)	T= 170 °C; W/T; t= 50 min; Xilosa:Cat (3.75:1)	Conv <sub>x</sub> = 51 Selec <sub>FF</sub> =82	[170]
H-Mordenita (Si/Al=12)	T= 170 °C; W/T; t= 50 min; Xilosa:Cat (3.75:1)	Conv <sub>x</sub> = 41 Selec <sub>FF</sub> =82	[170]
H-Y (Si/Al=8)	T= 160 °C; 800 rpm; W/T (3:5); t= 1 h; Xilosa:Cat (100:7)	Conv <sub>x</sub> = 68.3 Selec <sub>FF</sub> =28.3	[180]
H-β (Si/Al=50)	T= 160 °C; 800 rpm; W/T (3:5); t= 1 h; Xilosa:Cat (100:7)	Conv <sub>x</sub> = 58.1 Selec <sub>FF</sub> =28.6	[180]
H-MCM-22 (Si/Al=24)	T= 170 °C; 800 rpm; W/T (3:7); t= 16 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 92 Selec <sub>FF</sub> = 64	[176]
ITQ-2 (Si/Al=24)	T= 170 °C; 800 rpm; W/T (3:7); t= 16 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 99 Selec <sub>FF</sub> = 65	[176]
<i>Heteropoliácidos</i>			
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	T= 140 °C; >500 rpm; DMS; t= 4 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 94 (100) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 67 (59) <sup>a</sup>	[176]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	T= 140 °C; >500 rpm; DMS; t= 4 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 96 (100) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 62 (52) <sup>a</sup>	[176]
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	T= 140 °C; >500rpm; DMS; t= 4 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 100 (100) <sup>a</sup> Selec <sub>FF</sub> = 22 (27) <sup>a</sup>	[176]

**Tabla 1.4.-** Catalizadores heterogéneos en la deshidratación de la D-xilosa (continuación)

<i>Fosfatos Metálicos</i>			
NbP	T= 160 °C; 800 rpm; W/T (3:5); t= 1 h; Xilosa:Cat (100:7)	Conv <sub>x</sub> = 51.8 Selec <sub>FF</sub> =43.4	[180]
ZrP	T= 160 °C; 800 rpm; W/T (3:5); t= 1 h; Xilosa:Cat (100:7)	Conv <sub>x</sub> = 27.9 Selec <sub>FF</sub> =51.7	[180]
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	T= 170 °C; 800 rpm; W/T (3:7); t= 4 h; Xilosa:Cat (1.5:1)	Conv <sub>x</sub> = 91 Selec <sub>FF</sub> =58	[181]

<sup>a</sup> Conversión en xilosa y rendimiento en FF medida a 24 horas (entre paréntesis)

<sup>b</sup> Conversión en xilosa y rendimiento en FF después de 3 horas usando N<sub>2</sub> -stripping a 180 °C

**Tabla 1.4.-** Catalizadores heterogéneos en la deshidratación de la D-xilosa (continuación)

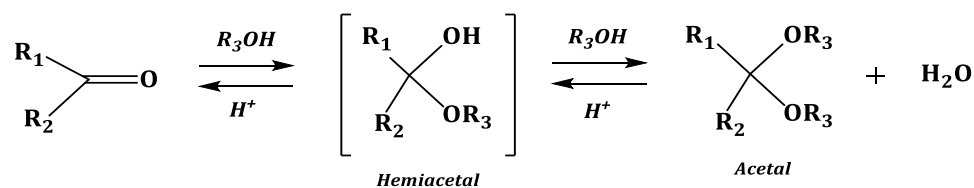
### 1.5.3.- Reacción de acetalización del furfural a furfural dietil acetal

La reacción de acetalización es probablemente una de las reacciones con mayor utilidad en la síntesis de compuestos orgánicos. A mediados del siglo XIX, aparecieron las primeras publicaciones sobre esta reacción, enfocadas exclusivamente hacia el aislamiento e identificación de diferentes isómeros de acetales. El actual conocimiento de la gran estabilidad de los acetales en presencia de reactivos de Grignard, así como de bases fuertes y agentes oxidantes, la han convertido en uno de los agentes protectores más empleados en la síntesis de moléculas orgánicas complejas multifuncionales. Por ejemplo, se utilizan en la síntesis de enantiómeros [182,183], esteroides [184] y carbohidratos [185]. Además, los acetales, como productos de reacción, aparecen en la producción de fragancias, cosméticos, alimentos, aditivos de bebidas, fármacos y polímeros.

## Capítulo I

*Arctander* expuso en su libro *Perfumary and Flavour Chemicals* la amplia utilidad que exhiben los metil y etil acetales de n-octanal y n-decanal en las industrias de fragancias, sabores y como aditivos de alimentos [186]. Generalmente, el aroma o sabor característico de un compuesto carbonilo se ve afectado por su conversión a acetal, así como su presión de vapor y solubilidad. Dos de los aromas sintéticos más característicos, como son las esencias de vainilla y jazmín, se asocian con los acetales de propilen glicol de vanilina y al gliceril fenilacetaldehído, respectivamente. Estos acetales también se emplean como agentes saborizantes. Como fragancias se encuentran incluidas en la lista de la Asociación de Fabricantes de Extractos de Sabores que evalúa la seguridad de las sustancias aromatizantes (FEMA-GRAS), y como agentes saborizantes se encuentran regulados por la Administración de Alimentación y Fármacos (FDA) en EEUU [187]. Por ejemplo, la concentración máxima del acetal gliceril fenilacetaldehído empleado en la industria alimentaria, sin ningún riesgo para la salud, es de 20 ppm.

Por otra parte, existen diferentes procesos para la obtención de un acetal, aunque el método más utilizado es por adición nucleofílica de un alcohol a una cetona o aldehído. La reacción de acetalización es una reacción reversible, donde generalmente se emplea un exceso del correspondiente alcohol o glicol bajo condiciones ácidas, desplazando de esta forma el equilibrio hacia la formación de productos.

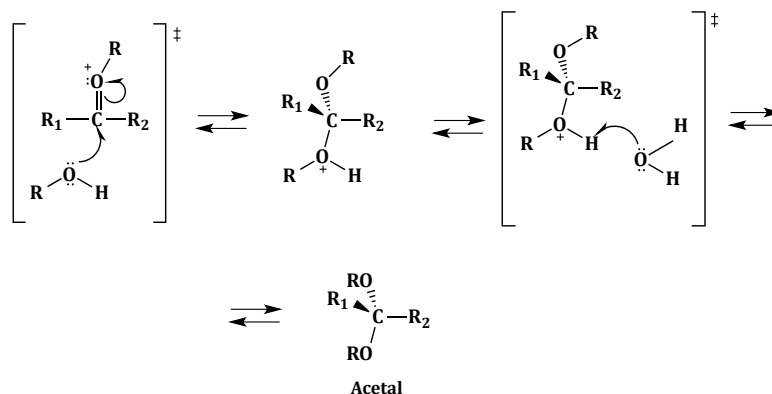


\*R<sub>2</sub> = H → Aldehído

Esquema 1.12.- Reacción general de acetalización [188]



## Capítulo I



**Esquema 1.13.-** Mecanismo de reacción de obtención de acetal (continuación) [190]

La formación de agua como producto de reacción ejerce un papel adverso sobre el equilibrio, y además puede adsorberse sobre la superficie del catalizador y disminuir su actividad catalítica. Con el objetivo de mejorar el rendimiento del proceso desplazando el equilibrio hacia la formación de productos, se emplean procesos de destilación en continuo, o reactores con membranas integradas de deshidratación, así como reactivos que favorezcan la eliminación de agua [191].

La reacción de acetalización presenta importantes limitaciones termodinámicas. En este sentido, *Sharma y Chopade* [192,193] alcanzaron una conversión máxima del 50%, a 90°C, al hacer reaccionar formaldehído con etilenglicol, y menor del 50%, a 70°C, con etanol y formaldehído. Los datos experimentales obtenidos en la reacción de acetalización de etanol con acetaldehído en un reactor tipo *batch*, en presencia de una resina ácida Amberlist-18, mostraron que la reacción se ajustaba a un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood [194]. La cinética para catálisis heterogénea de formación de los acetales de n-octanal con metanol fue estudiada por *Yadav y Pujari* [195], observándose que un mecanismo tipo Eley-Rideal prevalece en la quimisorción del aldehído sobre los centros activos. Además, la etapa que



controla la cinética de la reacción es la formación del acetal procedente del hemiacetal.

La acetalización de aldehídos no requiere de una gran fortaleza ácida por parte del catalizador, a diferencia de las cetonas que necesitan de condiciones de reacción más severas y catalizadores más ácidos. Tradicionalmente, se empleaba orto-formato de trimetilo en presencia de catalizadores ácidos homogéneos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  o ácido p-toluenosulfónico [196]. Sin embargo, estos catalizadores requieren de tediosas operaciones de reacción, costosos reactivos, así como de una etapa de neutralización por el empleo de ácidos fuertes. Además, estos catalizadores no son reutilizables y generan residuos peligrosos indeseados.

La catálisis heterogénea aplicada a la reacción de acetalización se ha estudiado en reactores tipo batch, semibatch y en continuo, empleando columnas de destilación y usando varios tipos de catalizadores heterogéneos.

En la actualidad, la elección del catalizador tiene una gran importancia dentro del marco de la *Química Verde*, donde se requiere la sustitución de los catalizadores líquidos altamente corrosivos, peligrosos y contaminantes por catalizadores reutilizables y no perjudiciales para el medio ambiente. Además, estos catalizadores sólidos pueden ayudar a eliminar la competencia de reacciones secundarias, y proporcionar productos de elevada pureza. En este contexto, se ha usado una gran variedad de catalizadores sólidos ácidos en reacciones de acetalización de grupos carbonilo, tales como  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [23],  $\text{Pt-Mo}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}/\text{montmorillonita}$ , sílices mesoporosas [27].

Así, por ejemplo, se ha estudiado la síntesis de 1,1-dietoxibutano, usado como aditivo de combustibles diésel, mediante acetalización de butanal con etanol en presencia de diferentes tipos de resinas de intercambio iónico,

## Capítulo I

tipo Amberlita (15w, 35w, 75 y 47). La excelente miscibilidad con el diésel y el alto contenido en oxígeno provocan, durante su combustión, una menor emisión de materia particulada y óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$  [197]. Además, cumplen la mayoría de las especificaciones de los combustibles diésel, y tienen un origen completamente renovable. *Silva y col.* emplearon también la Amberlita-15 en la producción del glicerol acetal del butanal, pentanal, hexanal, octanal y pentanal. El butanal gliceril acetal se emplea como aditivo anticongelante para diésel, ya que una adición de un 5% del acetal reduce en  $5^\circ\text{C}$  el punto de fluidez de un biodiésel obtenido a partir de grasas animales [198].

Cabe destacar también el poliacetal, también conocido como polioximetileno (POM), empleado en la industria automovilística. El POM es un termoplástico que presenta una alta rigidez, bajo coeficiente de fricción y una alta resistencia al desgaste, excelentes propiedades mecánicas que lo hacen adecuado como material para la construcción de piezas móviles con alta resistencia y que requieran de gran precisión, como es el caso de engranajes y levas [199]. Por otra parte, *Da Silva Ferreira y Camara* observaron una relación entre la formación de acetales heterocíclicos (1,3-dioxanos y 1,3-dioxolanos) en el proceso de maduración de los vinos, pudiéndose utilizar como indicadores de la edad de los vinos [200].

Los 1,2-diacetal y 1,3-dioxolanos son excelentes agentes protectores en la síntesis de carbohidratos sintéticos. Las unidades de monosacáridos pueden ser protegidas como ciclohexanona 1,2-diacetal, mediante la reacción de acetalización, la cual ofrece un rápido acceso a importantes moléculas plataforma en la síntesis de oligosacáridos. *Grice y col.* estudiaron la estructura y preparación de la ciclohexanona diacetal en la protección de carbohidratos [201]. Actualmente, la mayoría de las rutas sintéticas usadas requieren de un

gran número de etapas, debido a la inevitable manipulación de diferentes grupos funcionales.

*Climent y col* evaluaron la influencia de las propiedades texturales y ácidas de diferentes catalizadores micro- y mesoporosos en la reacción de acetalización de heptanal, 2-fenilpropanal y difenilacetaldehído [202]. Siguiendo un procedimiento similar, *Bejoy y col.* compararon la actividad catalítica de la arcilla montmorillonita, zeolitas, sílice y alúmina en la acetalización de las cetonas ciclohexanona, acetofenona y benzofenona con metanol [203]. Ambos constataron que la reacción de acetalización de aldehídos y cetonas no requiere de catalizadores con una elevada fortaleza ácida, sino de un tamaño y distribución de poros adecuados para facilitar la difusión de reactivos y productos presentes en la reacción de acetalización.

Generalmente, se emplea metanol como alcohol por su alta reactividad y bajo coste. Sin embargo, cabe la posibilidad de usar fuentes renovables como etanol, ya que puede obtenerse de la fermentación de azúcares. Esta opción es muy atractiva para sustituir la dependencia de las fuentes fósiles.

De los diferentes tipos de catalizadores heterogéneos que se pueden emplear en la reacción de acetalización, las zeolitas ocupan un lugar muy relevante.

#### *·Zeolitas ácidas como catalizadores en la reacción de acetalización*

La utilización de aluminosilicatos microporosos como catalizadores heterogéneos en síntesis orgánica comenzó en 1960, con la introducción de las primeras zeolitas sintéticas fabricadas por la compañía Union Carbide. Estos materiales no son tóxicos, ni corrosivos y presentan altas actividades y

## Capítulo I

selectividades con moderadas áreas superficiales, además de poderse recuperar de forma fácil, lo que posibilita su reutilización.

Las zeolitas están constituidas por tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  conectados mediante átomos de oxígeno situados en los vértices tetraédricos, originando estructuras cristalinas tridimensionales porosas, con canales y cavidades de tamaños uniformes. Las condiciones experimentales y los reactivos empleados condicionan el tipo de estructura resultante. Se han publicado más de 200 tipos de zeolitas, de las que unas 40 se encuentran en la naturaleza [204,205]. En catálisis, han encontrado aplicación tanto zeolitas con un tamaño de poro grande como las zeolitas X, Y, Beta o mordenita, como de dimensiones intermedias (ZSM-5) o de poro pequeño (zeolita A).

Una de las características de las zeolitas es su alta capacidad de adsorción, debido al control riguroso de las dimensiones de poro y composición del esqueleto inorgánico, que pueden proporcionar una alta selectividad hacia el reactivo, producto o estado de transición. Esta característica es de gran utilidad para controlar la estéreo- o regioselectividad de los productos de reacción, evitando la formación de indeseables isómeros y subproductos.

También cabe destacar el control de la acidez, tanto tipo Brønsted como Lewis. La acidez tipo Brønsted se asocia a los grupos hidroxilos que actúan de puente entre átomos de Si y Al ( $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ ), mientras que la acidez de Lewis la confieren los iones metálicos compensadores del déficit de carga positiva asociada a sustituciones isomórficas estructurales, o presentes en la propia estructura. Además, estos sólidos microporosos presentan una elevada estabilidad química y térmica, pudiendo utilizarse en reacciones a alta temperatura, y en medios de reacción agresivos. En este sentido, las zeolitas se han empleado en una gran variedad de reacciones químicas, tales como

transformaciones de hidrocarburos aromáticos en petroquímica, en reacciones de acilación y alquilación de *Friedel Crafts*, o en síntesis de intermedios de productos farmacéuticos y producción de fragancias [206].

Las zeolitas son también prometedores catalizadores para la protección de grupos funcionales en procesos de acetalización. *Ballini y col.* [207] emplearon una zeolita comercial HSZ-360 en la protección de diferentes compuestos carbonilo, mediante formación de 1,3-dioxalanos en presencia de etilenglicol. Esta zeolita exhibió altos rendimientos para todos los carbonilos estudiados, pudiendo reutilizarse durante cinco ciclos de reutilización en la acetalización de la acetofenona. Además, exhibe excelentes propiedades para la regeneración del grupo carbonilo mediante hidrólisis con agua.

Por otra parte, las zeolitas se han estudiado ampliamente en la obtención de acetales utilizados como fragancias y saborizantes. Las zeolitas con poros tridimensionales de gran tamaño son muy activas y selectivas en la síntesis de fructona, mediante acetalización del etilacetoacetato con etilenglicol. Concretamente, los mejores resultados se obtuvieron empleando zeolitas tipo Beta y USY con relaciones Si/Al de 25 y 20, respectivamente. Este acetal se utiliza como agente saborizante de esencia de manzana en la industria alimentaria [196]. En otra aplicación industrial de las zeolitas, *Climent y col* estudiaron el uso de diversas zeolitas para la síntesis del acetal cíclico de una cetona aromática utilizada comercialmente como esencia de azahar, cuyo proceso industrial se lleva actualmente a cabo empleando catalizadores líquidos ácidos. Sorprendentemente, en ambas síntesis, elevadas concentraciones de centros ácidos en los catalizadores no garantizaron una mejor actividad catalítica, ni mejores propiedades de adsorción durante la reacción de acetalización. Sin embargo, se observó cómo el carácter hidrofóbico del catalizador era de gran relevancia en la determinación del rendimiento en la reacción [208]. Este comportamiento se debe a que las moléculas de agua,

## Capítulo I

producidas durante la reacción de acetalización, permanecen en el interior de los poros, debilitando la fortaleza ácida de los catalizadores. Las zeolitas altamente silíceas exhiben un mayor carácter hidrofóbico y, por lo tanto, una mayor tolerancia al agua [209], lo que previene la difusión de las moléculas de agua en el interior de los poros donde se ubican los centros ácidos, preservando la integridad y fortaleza de los sitios ácidos, así minimizando la reacción de hidrólisis del acetal. En este contexto, la utilización de zeolitas evita el empleo de disolventes como benceno y cloroformo, muy comunes para la eliminación del agua y el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la formación de los productos deseados.

### 1.6.- Bibliografía

- [1] P. Gallezot, Catalytic conversion of biomass: challenges and issues, *ChemSusChem*. 1 (2008) 734-37.
- [2] A. Tolón Becerra, X. Lastra Bravo, F.J. Piñero Contreras, S. Fernández Montero, European Union energy policy for sustainable development, in: *Cambio Climático, Riesgos Nat. Y Tecnológicos En El Context. Desarro.*, 2011: pp. 61-100.
- [3] I. Sábada Zubiri, Catalizadores para biorrefinería obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica. Tesis Doctoral. Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), (2012).
- [4] S. Octave, D. Thomas, Biorefinery: Toward an industrial metabolism, *Biochimie*. 91 (2009) 659-64.
- [5] World Energy Outlook 2011, (2013) [www.worldenergyoutlook.org](http://www.worldenergyoutlook.org).
- [6] B. Kamm, M. Kamm, Principles of biorefineries, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64 (2004) 137-45.
- [7] J.H. Clark, F.E. Deswarte, T.J. Farmer, The integration of green chemistry into future biorefineries, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 3 (2009) 72-90.

- [8] C.E. Wyman, Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals, and power., *Biotechnol. Prog.* 19 (2003) 254–62.
- [9] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-Industrial processes and products: Status quo and future directions*, Wiley-VCH, 2005.
- [10] E. Annevelink, E. de Jong, R. van Ree, R. Zwart, First workshop on the possibilities of biorefinery concepts for the industry, in: 2006: pp. 1–20.
- [11] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, Toward a common classification approach for biorefinery systems, *Biofuels*, *Bioprod. Biorefining.* 3 (2009) 534–46.
- [12] E. de Jong, A. Higson, P. Waslh, M. Wellisch, *Biobased Chemicals - value added products from biorefineries*. IEA Bioenergy - Task42 (2011). <http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com>, n.d.
- [13] S. Hughes, W. Gibbons, B. Moser, J. Rich, Sustainable multipurpose biorefineries for third-generation biofuels and value-added co-products, in: *Biofuels - Econ. Environ. Sustain.*, 2013: pp. 245–62.
- [14] D. King, O. Inderwildi, A. Williams, A. Hagan, The future of industrial biorefineries, *World Econ. Forum.* (2010) 1–40.
- [15] M. Livermore, *Joint European Biorefinery Vision for 2030*, (2011) <http://www.star-colibri.eu/publications/>.
- [16] A. Azapagic, Sustainability considerations for integrated biorefineries., *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 1–4.
- [17] H. Lyko, G. Deerberg, E. Weidner, Coupled production in biorefineries-combined use of biomass as a source of energy, fuels and materials., *J. Biotechnol.* 142 (2009) 78–86.
- [18] IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery, (2012) [www.IEA-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com](http://www.IEA-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com).
- [19] J. Kudakasseril, G.R. Nair, A. Hussain, G.S.V. Raghavan, Feedstocks , logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 205–19.
- [20] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries: industrial process and products*, *Encycl. Ind. Chem.* (2012) 659–83.

## Capítulo I

- [21] F. Cherubini, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 1412–21.
- [22] R.A. Sheldon, Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design., *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1437–51.
- [23] P. Anastas, N. Eghbali, Green chemistry: principles and practice., *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–12.
- [24] S.Y. Tang, R. a. Bourne, R.L. Smith, M. Poliakoff, The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: “IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY,” *Green Chem.* 10 (2008) 268–69.
- [25] J.H. Clark, Green chemistry: today (and tomorrow), *Green Chem.* 8 (2006) 1–17.
- [26] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, 2007.
- [27] E.G. Shay, Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities, *Biomass and Bioenergy.* 4 (1993) 227–42.
- [28] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production : a review, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1–15.
- [29] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils, *ChemSusChem.* 2 (2009) 278–300.
- [30] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.Q.M. Lu, D.Y. Murzin, Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels., *ChemSusChem.* 2 (2009) 1109–19.
- [31] ASTM Standard D6751-12 “Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels”, ASTM International, West Conshohoken, PA, 2012, DOI: 10.1520/D6751-12, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [32] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass and Bioenergy.* 35 (2011) 3787–09.



- [33] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500–18.
- [34] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman, Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3275–85.
- [35] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy.* 87 (2010) 1083–95.
- [36] H. Sanli, M. Canakci, Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 2713–19.
- [37] J.M. Encinar, J.F. González, J.J. Rodríguez, A. Tejedor, Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy & Fuels.* 16 (2002) 443–50.
- [38] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638–43.
- [39] H. Nouredini, D. Zhu, Kinetics of transesterification of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 1457–63.
- [40] F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna, The effect of mixing on transesterification of beef tallow, *Bioresour. Technol.* 69 (1999) 289–93.
- [41] L.C. Meher, V.S.S. Dharmagadda, S.N. Naik, Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel., *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1392–97.
- [42] S.K. Karmee, A. Chadha, Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*., *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1425–29.
- [43] A. Chakrabarti, M.M. Sharma, State of the Art: Report ationic ion exchange resins as catalyst, *React. Polym.* 20 (1993) 1–45.
- [44] I.B. Banković-Ilić, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3621–47.
- [45] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel.* 80 (2001) 225–31.

## Capítulo I

- [46] A.P.S. Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4378–99.
- [47] R.M. Mounquengui, C. Brunschwig, B. Baréa, P. Villeneuve, J. Blin, Are plant lipases a promising alternative to catalyze transesterification for biodiesel production?, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 441–56.
- [48] W. Du, Y. Xu, D. Liu, J. Zeng, Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 30 (2004) 125–29.
- [49] S. Pinzi, I.L. Garcia, F.J. Lopez-Gimenez, M.D. Luque de Castro, G. Dorado, M.P. Dorado, The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 2325–41.
- [50] A.P. Vyas, J.L. Verma, N. Subrahmanyam, A review on FAME production processes, *Fuel.* 89 (2010) 1–9.
- [51] J. Xu, Z. Wang, J.J. Cheng, Bermuda grass as feedstock for biofuel production: a review., *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7613–20.
- [52] J.C. Juan, D.A. Kartika, T.Y. Wu, T.-Y.Y. Hin, Biodiesel production from *Jatropha* oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 452–60.
- [53] D.M. Kargbo, Biodiesel production from *Jatropha* oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview, *Energy & Fuels.* 24 (2010) 2791–94.
- [54] M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia, Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy.* 33 (2008) 1646–53.
- [55] Y. Zhang, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 1–16.
- [56] A. Demirbaş, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Convers. Manag.* 44 (2003) 2093–09.
- [57] A.A. Kiss, C.S. Bildea, A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 861–79.

- [58] J.E. Andrade, A. Pérez, P.J. Sebastian, D. Eapen, A review of bio-diesel production processes, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 1008–20.
- [59] E.F. Aransiola, T. V Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and Bioenergy*. 61 (2013) 276–97.
- [60] J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1097–07.
- [61] Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*. 87 (2008) 2355–73.
- [62] G. Knothe, Biodiesel: Current trends and properties, *Top. Catal.* 53 (2010) 714–20.
- [63] M. Tariq, S. Ali, N. Khalid, Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 6303–16.
- [64] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems., *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297–305.
- [65] E. Santacesaria, G.M. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges, *Catal. Today*. 195 (2012) 2–13.
- [66] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D. a. Bruce, J.G. Goodwin, Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363.
- [67] B. Freedman, R. Butterfield, E. Pryde, Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375–80.
- [68] S. Furukawa, Y. Uehara, H. Yamasaki, Variables affecting the reactivity of acid-catalyzed transesterification of vegetable oil with methanol, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3325–32.
- [69] Y.M. Sani, W.M. Ashri Wan Daud, A.R. Abdul Aziz, General activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review, *Appl. Catal.* 470 (2014) 140–61.

## Capítulo I

- [70] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 363 (2009) 1-10.
- [71] R. Jothiramalingam, M.K. Wang, Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6162-72.
- [72] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel.* 90 (2011) 1309-24.
- [73] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, Heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 207-17.
- [74] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2151-61.
- [75] J.-S. Lee, S. Saka, Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7191-200.
- [76] S. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis, *Top. Catal.* 53 (2010) 721-36.
- [77] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 770-77.
- [78] A. Baudot, L. Bournay, E. Toth, Method of producing alkyl esters from vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol using membrane separation. US Patent 20100186290 A1, 2010.
- [79] M. Kouzu, J. Hidaka, Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel.* 93 (2012) 1-12.
- [80] M.C.G. Albuquerque, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Appl. Catal. A Gen.* 347 (2008) 162-68.
- [81] M. López Granados, M. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 317-26.

- [82] D. Tichit, B. Coq, Catalysis by hydrotalcites and related materials, *CATTECH*. 7 (2003) 206–17.
- [83] J. Di Cosimo, V. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. Apesteguía, Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides, *J. Catal.* 178 (1998) 499–10.
- [84] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Mol. Catal. A Chem.* 246 (2006) 24–32.
- [85] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3009–14.
- [86] L. Čapek, P. Kutálek, L. Smoláková, M. Hájek, I. Troppová, D. Kubička, The effect of thermal pre-treatment on structure, composition, basicity and catalytic activity of Mg/Al mixed oxides, *Top. Catal.* 56 (2013) 586–93.
- [87] T. Dossin, M. Reyniers, G. Marin, Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 35–45.
- [88] P.D. Patil, S. Deng, Transesterification of *Camelina sativa* oil using heterogeneous metal oxide catalysts, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 4619–24.
- [89] M. López Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal, Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *J. Catal.* 276 (2010) 229–36.
- [90] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 357–65.
- [91] L. León-Reina, A. Cabeza, J. Rius, P. Maireles-Torres, A.C. Alba-Rubio, M. López Granados, Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 300 (2013) 30–36.
- [92] M. López Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 265–72.

## Capítulo I

- [93] D. Martín Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, J. Santamaría-González, Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catal. Today*. 158 (2010) 114-20.
- [94] B. Delfort, G. Hillion, I. Durand, Manufacture of acetals of glycerol, used as biofuel, comprises reaction of triglyceride with primary monoalcohol by heterogeneous catalysis and reaction of glycerol with aldehydes, ketones and/or derivatives of acetals of aldehyde/ketone. France Patent 28, 2005.
- [95] B. Delfort, G. Hillion, D. Le Pennec, C. Lendresse, Preparation of highly pure fatty acid ester and glycerin, useful as fuel, comprises reaction of vegetable or animal with 1-18C aliphatic monoalcohol in the presence of catalyst e.g. titanium oxide and/or zinc oxide. France Patent 2869613, 2005.
- [96] G. Hillion, B. Delfort, Method for producing biofuels, transforming triglycerides into at least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals. US Patent 20070283619 A1, 2005.
- [97] G. Hillion, B. Delfort, Procédé perfectionné de fabrication d'esters éthyliques à partir de corps gras d'origine naturelle. France Patent 2890961 A1, 2017.
- [98] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat, Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Appl. Catal. A Gen.* 341 (2008) 77-85.
- [99] L.C. Meher, M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, S.N. Naik, Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006) 389-97.
- [100] D.M. Alonso, R. Mariscal, M.L. Granados, P. Maireles-Torres, Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution, *Catal. Today*. 143 (2009) 167-71.
- [101] S. Yan, H. Lu, B. Liang, Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, *Appl. Catal. A Gen.* (2008) 249-53.
- [102] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 35-43.

- [103] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López, et al., Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catal. Today*. 149 (2010) 281–87.
- [104] T.S. Koh, K.H. Chung, Production of biodiesel from waste frying oil by transesterification on zeolite catalysts with different acidity, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 19 (2008) 214–21.
- [105] L.D. Borges, N.N. Moura, A.A. Costa, P.R.S. Braga, J.A. Dias, S.C.L. Dias, et al., Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce / HUSY zeolites : Influence of structural and acidity parameters, *Appl. Catal. A Gen.* 450 (2013) 114–19.
- [106] Q. Zhang, W. Ming, J. Ma, J. Zhang, P. Wang, R. Li, De novo assembly of a mesoporous beta zeolite with intracrystalline channels and its catalytic performance for biodiesel production, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 8712–18.
- [107] F. Cao, Y. Chen, F. Zhai, J. Li, J. Wang, X. Wang, Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid, *Biotechnol. Bioeng.* 101 (2008) 93–100.
- [108] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification, *Green Chem.* 8 (2006) 1056–62.
- [109] V. Brahmkhatri, A. Patel, 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 161–172.
- [110] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 61–66.
- [111] B. Fu, L. Gao, L. Niu, R. Wei, G. Xiao, Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , *Energy & Fuels*. 23 (2009) 569–72.
- [112] C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt, Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6608–13.

## Capítulo I

- [113] D. Lopez, K. Suwannakarn, D. Bruce, J. Goodwin jr, Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature, *J. Catal.* 247 (2007) 43–50.
- [114] F. Omota, A. Dimian, A. Blik, Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2—kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3175–85.
- [115] H. Chen, B. Peng, D. Wang, J. Wang, Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts, *Front. Chem. Eng. China.* 1 (2007) 11–15.
- [116] B.-X. Peng, Q. Shu, J.-F. Wang, G.-R. Wang, D.-Z. Wang, M.-H. Han, Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis, *Process Saf. Environ. Prot.* 86 (2008) 441–47.
- [117] S. Gan, H.K. Ng, P.H. Chan, F.L. Leong, Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins, *Fuel Process. Technol.* 102 (2012) 67–72.
- [118] J.A. Melero, L.F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, I. Suárez-Marcos, Biodiesel production over arenesulfonic acid-modified mesostructured catalysts: Optimization of reaction parameters using response surface methodology, *Top. Catal.* 53 (2010) 795–04.
- [119] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, D. Briones, Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 539–47.
- [120] C. Pirez, J. Caderon, J. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification, *ACS Catal.* 2 (2012) 1607–14.
- [121] J. Dhainaut, J.-P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, Hierarchical macroporous–mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis, *Green Chem.* 12 (2010) 296–03.
- [122] J.P. Dacquin, a F. Lee, C. Pirez, K. Wilson, Pore-expanded SBA-15 sulfonic acid silicas for biodiesel synthesis, *Chem. Commun.* 48 (2012) 212–14.
- [123] A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D.M. Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados, Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 279–87.



- [124] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid, *Fuel*. 100 (2012) 128–38.
- [125] O.S. Stamenković, A. V. Veličković, V.B. Veljković, The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel*. 90 (2011) 3141–3155.
- [126] Q. Li, J. Xu, W. Du, Y. Li, D. Liu, Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 742–48.
- [127] C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin, Use of bioethanol for biodiesel production, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 283–01.
- [128] R. Sridharan, I. Mathai, Transesterification reactions, *J. Sci. Ind. Res.* 98 (1974) 178–87.
- [129] S.M. Hailegiorgis, S. Mahadzir, D. Subbarao, Enhanced in situ ethanolysis of *Jatropha curcas* L. in the presence of cetyltrimethylammonium bromide as a phase transfer catalyst, *Renew. Energy*. 36 (2011) 2502–07.
- [130] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 513–22.
- [131] A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: oxidation stability study., *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2234–39.
- [132] N. Saravanan, S. Puhan, G. Nagarajan, N. Vedaraman, An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts, *Biomass and Bioenergy*. 34 (2010) 999–1005.
- [133] C. Cordeiro, G. Arizaga, L. Ramos, F. Wypych, A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2140–43.
- [134] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel*. 86 (2007) 906–10.
- [135] M. Kim, C. DiMaggio, S. Yan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 378 (2010) 134–43.

## Capítulo I

- [136] M. Zubir, S. Chin, Kinetics of modified Zirconia-catalyzed heterogeneous esterification reaction for biodiesel production, *J. Appl. Sci.* 10 (2010) 2584–89.
- [137] E. Li, Z.P. Xu, V. Rudolph, MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 42–49.
- [138] O. Ilgen, A. Akin, N. Boz, Investigation of biodiesel production from canola oil using Amberlyst-26 as a catalyst, *Turk J. Chem.* 33 (2009) 289–94.
- [139] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 416–21.
- [140] B. Hamad, R.O. Lopes de Souza, G. Sapaly, M.G. Carneiro Rocha, P.G. Pries de Oliveira, W. a. Gonzalez, E. Andrade Sales, N. Essayem, Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids, *Catal. Commun.* 10 (2008) 92–97.
- [141] K. Suwannakarn, E. Lotero, J. Goodwinjr, C. Lu, Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides, *J. Catal.* 255 (2008) 279–86.
- [142] Y. Zhang, W.-T. Wong, K.-F. Yung, Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia, *Appl. Energy.* 116 (2014) 191–98.
- [143] M. Canakci, J. Van Gerpen, A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, in: *Annu. Int. Meet., American Society of Agricultural and Biological Engineers*, St. Joseph, MI, 2001.
- [144] Y. Wang, S.O. Pengzhan Liu, Z. Zhang, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 184–88.
- [145] J.N. Chheda, G.W. Huber, J. a Dumesic, Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 7164–83.
- [146] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.Q. Bond, T.W. Root, J. a Dumesic, Production of biofuels from cellulose and corn stover using alkylphenol solvents., *ChemSusChem.* 4 (2011) 1078–81.

- [147] A.S. Mamman, Furfural: Hemicellulose/xylose- derived biochemical, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 2 (2008) 438-54.
- [148] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J. a. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-13.
- [149] E.M. Rubin, Genomics of cellulosic biofuels., *Nature.* 454 (2008) 841-45.
- [150] S. Dutta, S. De, B. Saha, M.I. Alam, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2025-36.
- [151] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, D.Y. Murzin, Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses. A review, *Chem. Rev.* 111 (2011) 5638-66.
- [152] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gu, J.A. Dumesic, A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2012) 218-24.
- [153] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539-54.
- [154] D.T. Win, Furfural - Gold from Garbage, *Assumpt. Univ. J. Technol.* 8 (2005) 185-90.
- [155] W. de Jong, Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural , Existing Concepts and Novel Developments Furfural, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) 1-24.
- [156] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemel, Biorefining : Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1002-16.
- [157] D. Arnold, J. Buzzard, A novel process for furfural production, *Proc. South African Chem. Eng. Cong.* 3-5.
- [158] M.J. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose, *Carbohydr. Res.* 217 (1991) 71-85.
- [159] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products (Vol. 13).* Elsevier, Elsevier S, 2000.

## Capítulo I

- [160] M.R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M.E. Himmel, D.K. Johnson, Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling., *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 11824–38.
- [161] R. O'Neill, M.N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4300–06.
- [162] M.J. Campos Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, Cyclopentyl methyl ether: a green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural., *Bioresour. Technol.* 126 (2012) 321–27.
- [163] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang, Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase, *Biomass and Bioenergy.* 39 (2012) 73–77.
- [164] I. Agirrezabal-Telleria, C. García-Sancho, P. Maireles-Torres, P.L. Arias, Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N<sub>2</sub> stripping, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 1402–06.
- [165] C.M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, C.E. Wyman, Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 2–10.
- [166] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals., *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–502.
- [167] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels., *ChemSusChem.* 5 (2012) 150–66.
- [168] J.S. Kruger, V. Nikolakis, D.G. Vlachos, Carbohydrate dehydration using porous catalysts, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2012) 312–20.
- [169] V. Choudhary, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media, *ACS Catal.* 2 (2012) 2022–28.
- [170] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts, *Ind. Crops Prod.* 7 (1998) 95–99.

- [171] S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, Dehydration of d-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1), *Catal. Commun.* 9 (2008) 2144–48.
- [172] a Dias, M. Pillinger, A. Valente, Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts, *J. Catal.* 229 (2005) 414–23.
- [173] C. García-Sancho, I. Agirrezabal-telleria, M.B.B. Güemez, P. Maireles-Torres, Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 152-153 (2014) 1–10.
- [174] C. García-Sancho, I. Sádaba, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, M. López-Granados, P. Maireles-Torres, Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts., *ChemSusChem.* 6 (2013) 635–42.
- [175] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M.B. Güemez, P.L. Arias, Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen., *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7478–85.
- [176] A.S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids, *Appl. Catal. A Gen.* 285 (2005) 126–31.
- [177] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, T. Zhang, Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 826–32.
- [178] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, M.L. Granados, Silica-poly (styrenesulphonic acid) nanocomposites for the catalytic dehydration of xylose to furfural, *Appl. Catal. B Environ.* 151 (2014) 421–31.
- [179] A.. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. Valente, Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural, *J. Catal.* 244 (2006) 230–37.
- [180] B. Pholjaroen, N. Li, Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 826–32.

## Capítulo I

- [181] I. Sádaba, S. Lima, A. a Valente, M. López Granados, Catalytic dehydration of xylose to furfural: vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species., *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 2785–91.
- [182] J.H. Kim, I. Čorić, S. Vellalath, B. List, The catalytic asymmetric acetalization., *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 4474–77.
- [183] M.-K. Cheung, N. Douglas, B. Hinzen, S. Ley, X. Pannecoucke, One-pot synthesis of tetra- and pentasaccharides from monomeric building blocks using the principles of orthogonality and reactivity tuning, *Synlett.* 3 (1997) 257–60.
- [184] J. Fried, Phosphates of steroid acetals and ketals. US Patent 3053834 A, 1962.
- [185] R.E.J.N. Litjens, L.J. van den Bos, J.D.C. Codée, H.S. Overkleeft, G. a van der Marel, The use of cyclic bifunctional protecting groups in oligosaccharide synthesis--an overview., *Carbohydr. Res.* 342 (2007) 419–29.
- [186] S. Arctander, *Perfume and flavor chemicals: aroma chemicals*, Volume 1, Allured Publishing Corporation, 1969.
- [187] M.J. Climent, A. Corma, A. Velty, Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 155–61.
- [188] P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, 2005.
- [189] I. Agirre, V.L. Barrio, M.B. Güemez, Acetals as possible diesel additives, Economic effects of biofuel production, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), [Http://www.intechopen.com/books/economic-Effects-of-Biofuel-Production/acetals-as-Possible-Diesel-Additives](http://www.intechopen.com/books/economic-Effects-of-Biofuel-Production/acetals-as-Possible-Diesel-Additives). (2011) 299–17.
- [190] Acetal. (2014, 19 de febrero). Wikipedia, La enciclopedia libre. Fecha de consulta: 10:04, mayo 30, 2014 desde <http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Acetal&oldid=72665735>, (n.d.).
- [191] A. Corma, M. Climent, H. García, J. Primo, Formation and hydrolysis of acetal catalysed by acid faujasites, *Appl. Catal.* 59 (1990) 333–40.
- [192] S.P. Chopade, M.M. Sharma, Acetalization of ethylene glycol with formaldehyde using cation-exchange reissns as catalysts\_ batch versus reaction distillation, *React. Funct. Polym.* 34 (1997) 37–45.

- [193] S.P. Chopade, M.M. Sharma, Reaction of ethanol and formaldehyde\_ use of versatil cation-exchange resins as catalyst in batch reactors and reactive distillation collumns, *React. Funct. Polym.* 32 (1997) 53–64.
- [194] V. M.T.M. Silva, A.E. Rodrigues, Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1255–63.
- [195] G. Yadav, A. Pujari, Kinetics of acetalization of perfumery aldehydes with alkanols over solid acid catalysts, *Can. J. Chem. Eng.* 77 (1999) 489–96.
- [196] M. Climent, A. Corma, A. Velty, M. Susarte, Zeolites for the Production of fine chemicals: synthesis of the fructose fragranc, *J. Catal.* 196 (2000) 345–51.
- [197] I. Agirre, I. Unit, M. Bele, A. Motelica, H.M. van Veen, J.F. Vente, et al., The conceptual design of a continuous pervaporation membrane reactor for the production of 1, 1-diethoxy butane, *Am. Inst. Chem. Eng.* 58 (2012) 1862–68.
- [198] P.H.R. Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J. a Mota, Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel., *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6225–29.
- [199] S.-M. Park, G.-H. Kim, Y.-Z. Lee, Investigation of the wear behaviour of polyacetal bushings by the inflow of contaminants, *Wear.* 271 (2011) 2193–97.
- [200] A.C. da Silva Ferreira, J.-C. Barbe, A. Bertrand, Heterocyclic acetals from glycerol and acetaldehyde in Port wines: evolution with aging., *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 2560–4.
- [201] P. Grice, S. V. Ley, J. Pietruszka, H.W.M. Priepke, S.L. Warriner, Preparation, structure, derivatisation and NMR data of cyclohexane-1,2-diacetal protected carbohydrates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* (1997) 351–64.
- [202] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.C. Navarro, J. Primo, Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals : preparation of dimethylacetals, *J. Catal.* 161 (1996) 783–89.
- [203] B. Thomas, S. Sugunan, Acetalization of ketones on K-10 clay and rare earth exchanged HFAU-Y zeolites: A mild and facile procedure for the synthesis of dimethylacetals, *J. Porous Mater.* 13 (2006) 99–106.
- [204] Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>.

## Capítulo I

- [205] X. Meng, F.-S. Xiao, Green routes for synthesis of zeolites., *Chem. Rev.* 114 (2014) 1521–43.
- [206] A.P. Rauter, N.M. Xavier, S.D. Lucas, M. Santos, Zeolites and other silicon-based promoters in carbohydrate Chemistry, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 63 (2013) 1–71.
- [207] R. Ballini, G. Bosica, B. Frullanti, R. Maggi, G. Sartori, F. Schroer, 1,3-dioxolanes from carbonyl compounds over zeolite HSZ-360 as a reusable, heterogeneous catalyst, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 1615–18.
- [208] M.J. Climent, A. Vely, A. Corma, Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent, *Green Chem.* 4 (2002) 565–69.
- [209] C.X. a. da Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J. a. Mota, Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol, *Green Chem.* 11 (2009) 38–41.



## 2.- CAPÍTULO II. OBJETIVOS



El objetivo principal de la investigación contenida en la presente memoria es el estudio de las propiedades catalíticas de distintos sólidos inorgánicos en procesos catalíticos heterogéneos de interés en biorrefinerías; en concreto, se han abordado reacciones involucradas en las plataformas oleoquímica y de azúcares. Dentro de las distintas plataformas, se han propuesto los siguientes objetivos:

***Plataforma oleoquímica:***

- Síntesis de catalizadores sólidos basados en CaO, que sean activos en la producción de biodiésel, mediante catálisis heterogénea básica.
- Comparación de los procesos de transesterificación de triglicéridos con metanol y etanol.
- Optimización de variables experimentales del proceso de producción de biodiésel y evaluación de la reutilización de los catalizadores.
- Esterificación de ácidos grasos libres con metanol mediante catálisis heterogénea ácida.

***Plataforma de azúcares:***

- Síntesis y caracterización de fosfatos mesoporosos de Ti, Zr y Nb.
- Evaluación de su comportamiento catalítico en la deshidratación de D-xilosa a furfural en un sistema de reacción bifásico.

## Capítulo II

- Optimización de variables experimentales y estudio de reutilización de los distintos fosfatos metálicos en la deshidratación de azúcares.

- Estudio del comportamiento catalítico de diferentes zeolitas comerciales, con diferentes propiedades texturales y ácidas, en la reacción de acetalización de furfural con etanol, como método de protección del grupo aldehído. Aplicación del proceso de acetalización a otros aldehídos derivados de la biomasa, con alcoholes de diferente naturaleza.

### **3.- CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**



Este Capítulo se ha estructurado en tres apartados, donde se han descrito: i) los métodos de síntesis empleados para la preparación de los catalizadores utilizados en el desarrollo de este trabajo de investigación, ii) los reactores y sistemas de reacción para los estudios catalíticos, y iii) breve resumen de las diferentes técnicas usadas para la caracterización físico-química de los catalizadores. Se ha preferido mantener la nomenclatura correspondiente a las siglas inglesas, puesto que son más conocidas.

### 3.1.- Síntesis y descripción de los catalizadores

#### 3.1.1.- Síntesis de cincato cálcico dihidrato

La síntesis del cincato de calcio se ha realizado siguiendo la metodología propuesta por *Sharma* [1].

El procedimiento consiste en disolver 5 g de ZnO (Aldrich, 99.9%) en 500 ml de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido potásico (Rectapur Prolabo), mediante agitación intensa. A continuación, sin interrumpir la agitación magnética, se adicionaron lentamente, y en este orden, 50 g de hidróxido de calcio (Sigma-Aldrich, 95%), 73 mL de agua desionizada y 109.9 g de óxido de cinc. La mezcla se mantuvo en agitación a 200 rpm durante 72 horas. El sólido obtenido se filtró a vacío y se procedió al lavado del mismo con agua desionizada hasta que las aguas de lavado alcanzaron un pH cercano a 11. Finalmente, el sólido se secó a 60°C en estufa para obtener el cincato cálcico dihidrato,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.1.2.- Amberlyst® -15 dry hydrogen

La resina Amberlyst-15 (Sigma-Aldrich, hydrogen form dry) es una resina de intercambio iónico comercial con una gran fortaleza ácida, empleada no solamente por sus propiedades de cambio iónico en la eliminación de impurezas catiónicas, sino también como catalizador ácido heterogéneo. Su óptimo equilibrio entre el área superficial, capacidad ácida y diámetro de poro han hecho que se utilice en una gran variedad de reacciones químicas, tales como esterificación, transesterificación y alquilación [2].

#### Características Amberlyst-15

Concentración sitios ácidos	$\geq 1.7 \text{ eq} \cdot \text{L}^{-1}; \geq 4.7 \text{ eq} \cdot \text{Kg}^{-1}$
Capacidad de retención de humedad	52-57% (forma H <sup>+</sup> )
Tamaño de partícula	600-850 $\mu\text{m}$
Diámetro medio de poro	300 Å
Volumen de poro total	0.40 mL $\cdot \text{g}^{-1}$
Temperatura máxima de operación	120°C
pH de operación	0-14
Presión máxima de operación	1 bar

**Tabla. 3.1.-** Características estructurales y operativas de la Amberlyst-15

Esta resina está constituida por micro-partículas de poliestireno entrecruzadas con divinilbenceno, formando un retículo macroporoso cuyos grupos funcionales son de tipo sulfónico. Se presenta en forma de perlas y su estructura macroporosa facilita el acceso de los reactivos, tanto líquidos como gaseosos, a los centros activos. Además, su procesado y recuperación después



de reacción son fáciles, pudiendo regenerarse y utilizar durante varios ciclos de reacción.

La Amberlyst-15 presenta excelentes propiedades físicas, una estabilidad química mucho mayor que la mayoría de resinas poliméricas, resistiendo la acción de agentes oxidantes fuertes como el cromato, entre otros [3].

### **3.1.3.- Fosfatos metálicos mesoporosos**

#### *3.1.3.A.- Fosfato de circonio mesoporoso*

La síntesis del fosfato de circonio mesoporoso se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por *Jiménez y col* [4].

Inicialmente, se preparó una disolución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMA) (Aldrich, 98%) al 25% en peso, y se le adicionó la cantidad de ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) (Panreac, 85%) necesaria para alcanzar una relación molar de  $H_3PO_4/CTMA= 1$ . La mezcla, bajo agitación magnética, se dejó envejecer durante 30 minutos, y posteriormente se añadió una disolución de *n*-propóxido de circonio en 1-propanol (Aldrich, 70%), manteniendo una relación molar  $P/Zr= 2$ . El gel resultante se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 3 días. Finalmente, la disolución se filtró, y el sólido se lavó con etanol (Prolabo, 96%) y se secó en la estufa a 60°C.

Con el objetivo de preservar la mesoestructura del sólido obtenido, la eliminación del tensoactivo CTMA se realizó en dos etapas: i) extracción en Soxhlet durante 4 días, utilizándose una disolución de etanol acidificado con ácido clorhídrico concentrado (Prolabo, 37%) (150 mL etanol/37 mL HCl por

### Capítulo III

cada 10 g de sólido), y ii) secado en estufa a 60°C y calcinación a 540°C con una rampa de calentamiento de 1°C min<sup>-1</sup>, con el fin de eliminar cualquier resto de tensoactivo que pudiese quedar en el catalizador.

#### 3.1.3.B.- Fosfato de titanio mesoporoso

La preparación del fosfato de titanio mesoporoso se realizó siguiendo la síntesis propuesta por *Pan y col* [5], utilizando n-octadecilamina (Aldrich, 97%) como agente director estructurante.

En primer lugar, se preparó una disolución de 4.6 g de ácido ortofosfórico (Panreac, 85%) en 50 g de etanol (Prolabo, 96%) y se adicionó 1.4 g de agua desionizada. Mientras se mantenía bajo agitación magnética, se añadieron lentamente 11.5 g de isopropóxido de titanio(IV) (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) (Aldrich, 97%). Tras 2 horas con agitación a temperatura ambiente, se adicionó una disolución etanólica de octadecilamina (5.39 g de CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> en 10 g de etanol), de tal forma que la relación molar Ti/P/surfactante/etanol/agua en la disolución final fue de 1/1/0.5/32/3. El gel obtenido se dejó agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, y a continuación se introdujo en un reactor autoclave de teflón donde se mantuvo a 90°C, sin agitación magnética, durante 48 horas. Finalmente, el sólido se filtró, lavó con etanol y secó a 60°C.

Debido a la inestabilidad de la mesoestructura del fosfato de titanio sintetizado, se procedió a realizar un post-tratamiento con el fin de mejorar dicha estabilidad. Este consistió en la introducción de la muestra seca (6 g) en un reactor autoclave de teflón con 15 cm<sup>3</sup> de agua a 90°C, sin agitación durante 12 horas. Para la extracción del surfactante, 5 g de muestra (post-tratada) se pusieron en contacto con una disolución etanólica de HCl (5 g HCl concentrado (Prolabo, 37%) en 20 g de etanol). La mezcla se mantuvo en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente; posteriormente, se filtró y se lavó con etanol, repitiéndose este procedimiento 5 veces. Finalmente, el

catalizador se secó a 60°C y se calcinó a 550°C durante 10 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C min<sup>-1</sup>.

### 3.1.3.C.- Fosfato de niobio mesoporoso

La obtención del fosfato de niobio mesoporoso se realizó modificando la síntesis propuesta por *Sarkar y col* [6], utilizando etóxido de niobio (Aldrich, 99.95%) en lugar de óxido de niobio.

En primera lugar, se disolvieron 5 g de etóxido de niobio en 25 mL de etanol absoluto (Sigma-Aldrich, 99.8%), manteniéndose con agitación magnética durante 15 minutos. A continuación, se añadió ácido tartárico (Probus) para alcanzar una relación molar niobio:ácido tartárico (1:3), y 5 mL de etanol absoluto para facilitar su disolución. Esta disolución se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se calentó la mezcla a 80°C con el objetivo de eliminar el exceso de etanol, apreciándose la formación de un gel de color amarillento. Una vez eliminado el etanol y bajo condiciones de agitación vigorosa, se añadieron lentamente 50 mL de agua desionizada, obteniéndose una disolución de tartrato de niobio prácticamente transparente. Por otra parte, se preparó una disolución de dihidrogenofosfato de amonio (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (5.5 g) (Aldrich, 99.99%) en agua desionizada (18 mL), que se adicionó lentamente a la disolución de tartrato de niobio, y se dejó agitando durante 20 minutos. Finalizado este tiempo, se añadió una disolución acuosa de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (1.82 g (Sigma, 98%) en 20 mL de agua desionizada) como agente director estructurante, formándose un precipitado blanco, que se dejó en agitación durante 30 minutos.

Esta disolución se introdujo en un reactor hidrotermal de teflón a 130°C, bajo condiciones suaves de agitación, durante 24 horas. La disolución se centrifugó y el sólido obtenido se lavó varias veces con agua desionizada, y

### Capítulo III

finalmente con acetona. Por último, el catalizador se secó a 60°C y se calcinó a 550°C durante 6 horas, con una rampa de temperatura de 1°C min<sup>-1</sup>.

#### 3.1.4.- Zeolitas

Las zeolitas usadas en este trabajo de investigación han sido comerciales: ZSM-5, Y, beta y mordenita en sus formas protónicas.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética sin equivalente natural, que presenta una estructura tipo MFI. Posee una estructura bidimensional de canales interconectados, como muestra la **Fig. 3.1**. Los canales en el eje *b* son rectilíneos, con apertura de acceso a los canales de 10 MR, anillos de 10 átomos de oxígenos, de forma circular de dimensiones 5.6 x 5.3 Å. Perpendicularmente, se encuentra otro sistema de canales sinusoidales interconectados, con apertura elíptica de dimensiones 5.5 x 5.1 Å. El sistema de poros de la ZSM-5 presenta canales en zig-zag casi circulares que se cruzan con canales rectos de sección transversal elíptica. Esta zeolita ZSM-5 ha encontrado muchas aplicaciones en refinería y procesos petroquímicos, debido a su alta estabilidad térmica e hidrotérmica [7].

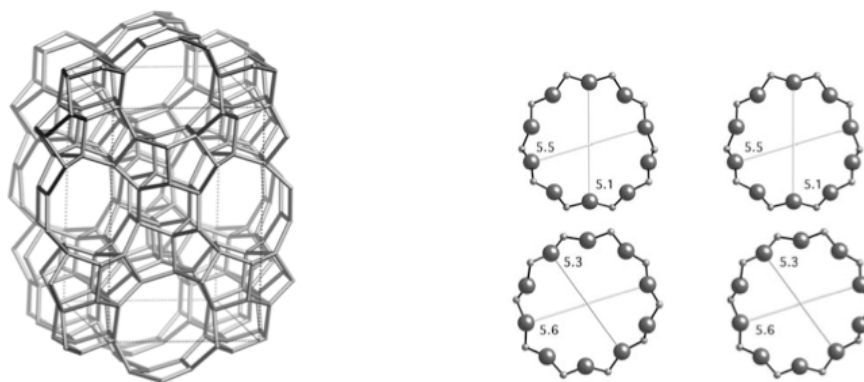
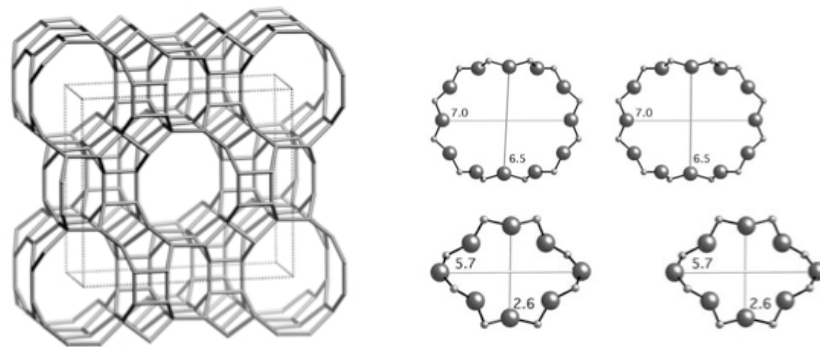


Figura 3.1.- Estructura de la zeolita ZSM-5 [7]

La *Mordenita* es una zeolita sintética de estructura equivalente a la de origen natural. Presenta una estructura ortorrómbica y tiene como fórmula general:  $\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ . Esta zeolita exhibe un sistema de canales con anillos de 12 miembros, a lo largo del eje  $c$ , con un diámetro de  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ , como se puede observar en la **Fig. 3.2**. Esta estructura de canales se considera unidireccional, debido a que los canales perpendiculares que cruzan a los de 12 MR son anillos de 8 miembros elípticos de dimensiones  $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$  con una limitada accesibilidad [7,8].



**Figura 3.2.-** Estructura de la zeolita Mordenita [7]

La *zeolita Beta* exhibe se clasifica como de poro grande; sin embargo, su estructura es bastante compleja, debido a que está formada al menos por dos polimorfos A y B, los cuales presentan diferentes simetrías (tetragonal y monoclínica). Los dos polimorfos tienen un sistema tridimensional de tres tipos de canales abiertos a través de 12 miembros, de sección elíptica y perpendiculares entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos, con unas cavidades en el cruce de los tres canales con dimensiones entre  $9$  y  $10 \text{ \AA}$ . Los canales paralelos a los ejes  $a$  y  $b$  son rectos y tienen un diámetro medio de

### Capítulo III

7.6 x 6.4 Å, mientras que los paralelos al eje c tienen un diámetro de 5.5 x 5.5 Å [7].

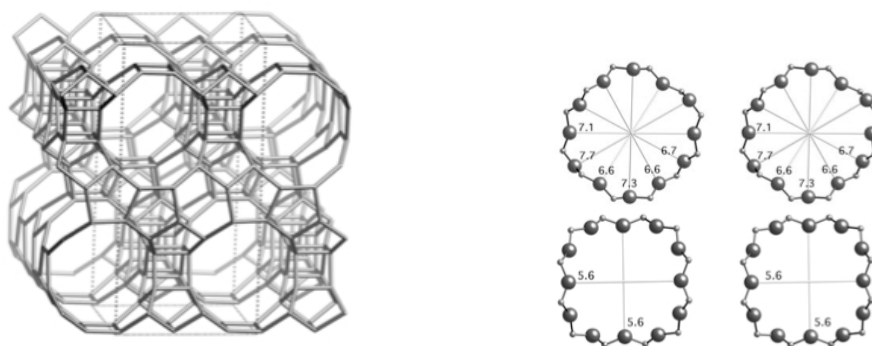


Figura 3.3.- Estructura de la zeolita BETA [7]

La *zeolita USY* o también conocida como ultraestable Y, posee también una estructura de poro grande, análoga a la zeolita tipo Faujasita, aunque con diferencias marcadas, tanto en composición química como en propiedades. Esta zeolita presenta un alto contenido en silicio, con relaciones atómicas Si/Al = 5.6 - 61, debido a la eliminación de átomos de aluminio en el proceso de desaluminización de la zeolita Y. El espacio dejado por los átomos de aluminio es ocupado por grupos  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , proporcionándole a la zeolita una mayor estabilidad térmica, mejorando su fortaleza ácida y aumentando el tamaño de poro, tanto de las cavidades como de sus canales. Este nuevo sistema de poros permite el acceso al interior del cristal de la zeolita a moléculas más grandes. Las unidades básicas de esta zeolita son anillos dobles de 6 miembros, formando una jaula tipo sodalita, y grandes cavidades de 4 ventanas de 12 anillos, que se conocen como superjaulas. Las conectividades de estas jaulas permiten a las moléculas difundir en las tres dimensiones dentro del interior del cristal [9].

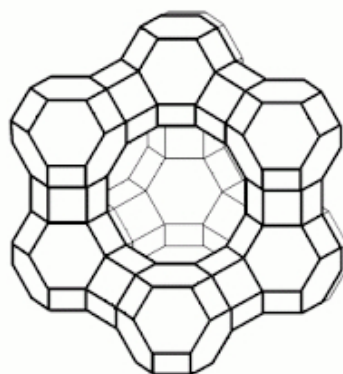


Figura 3.4.- Estructura de la zeolita USY [7]

## 3.2.- Medidas de la actividad catalítica

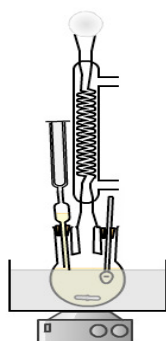
### 3.2.1.- Reacción catalítica de transesterificación de triglicéridos y esterificación del ácido oleico

Para el estudio de la *reacción de transesterificación de triglicéridos, en condiciones heterogéneas*, se ha usado aceite de girasol como materia prima (Diasol, 0.2° ác.), y un reactor discontinuo de mezcla completa conectado a un sistema refrigerante y atmósfera de N<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.995%) (**Fig. 3.5**). Previo al proceso catalítico, se procedió a la activación térmica del cincato cálcico dihidrato durante 1 hora, para transformarlo en los correspondientes óxidos de cinc y calcio, empleando para ello un horno tubular (PID, TIC1), con una rampa de calentamiento de 20°C/min y bajo un flujo continuo de He (Air Liquide, 99.999%), hasta alcanzar la temperatura elegida. Una vez concluida la fase de activación y sin desconectar la corriente de He, el catalizador se vertió dentro del reactor de tres vías sumergido en un baño de silicona (Cosela LBSII), conteniendo 15 g de aceite de girasol a la temperatura de reacción. A continuación, se adicionó metanol (Sigma-Aldrich, 99.8%) a la mezcla de

### Capítulo III

aceite-catalizador y rápidamente se puso el reactor en atmósfera de  $N_2$ , además de conectarse la agitación magnética a 600 rpm. Este procedimiento se ha empleado para las reacciones de metanólisis y etanólisis de triglicéridos.

Para el análisis de las muestras, se recogieron alícuotas de 1.5 mL a diferentes tiempos de reacción, se filtraron a vacío con micro-filtros de  $0.45 \mu m$  (VWR, PTFE) y se adicionó 1 mL de una disolución 0.1 M de HCl (Rectapur, 35%), asegurándose de esta forma la completa eliminación y neutralización del catalizador. Posteriormente, se añadió 1.5 mL de diclorometano (GPR Rectapur) y se agitó vigorosamente, dando lugar a la formación de dos fases: la fase éster conteniendo diclorometano, MG, DG, TG y FAME ( y algunas trazas de metanol y glicerol) y la fase polar conteniendo glicerol, metanol, HCl y trazas de cloruros de metales y éster. El diclorometano y las trazas de metanol se eliminaron de la fase éster mediante evaporación a  $90^\circ C$  en un baño de arena durante 5 horas. La preparación de las muestras se realizó disolviendo  $80 \mu L$  de esta fase éster en matraces aforados de 10 mL, usando isopropanol-hexano como disolvente (5:4, v/v) (Prolabo, 99.8%-Prolabo, 98%).



**Figura 3.5.-** Esquema representativo del sistema de reacción para la transesterificación de triglicéridos



La reacción de esterificación heterogénea ácida del ácido oleico (Aldrich, 90%), empleando la resina iónica Amberlyst-15 (Sigma-Aldrich, dry hydrogen) como catalizador, se llevó a cabo utilizando también el sistema de reacción esquematizado en la **Fig. 3.5**. A diferencia de la reacción de transesterificación, este procedimiento no requiere una etapa previa de activación del catalizador, ni condiciones de atmósfera inerte. Se ha usado el 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina) (Sigma-Aldrich, 99%) como patrón interno, con el objetivo de controlar las posibles pérdidas de metanol. El patrón interno de tetralina se encontraba formando parte de una disolución con metanol, cuya relación metanol/tetralina fue de  $1:1.12 \cdot 10^{-3}$  v/v. En un ensayo típico, se precalentaron 5 g de ácido oleico a la temperatura de reacción ( $64.7^{\circ}\text{C}$ ) dentro del reactor de tres vías. Seguidamente, se introdujo un 10% en peso de Amberlyst-15 respecto al ácido oleico, así como metanol con una relación molar de metanol:ácido oleico de 35:1. Finalmente, se cerró el reactor y se activó la agitación magnética a 600 rpm para favorecer el contacto entre el ácido oleico y el metanol, y en ese momento se comenzó a contabilizar el tiempo de reacción.

A diferentes tiempos de reacción se recogieron alícuotas de 1.5 mL, que se filtraron a vacío con micro-filtros de  $0.45 \mu\text{m}$ . En el caso de la Amberlyst-15, el proceso de separación del catalizador fue sencillo, ya que la resina conservó su forma esférica original después de reacción. Las muestras se prepararon disolviendo  $150 \mu\text{L}$  en isopropanol-hexano (5:4 v/v) como disolvente, en matraces aforados de 2 mL.

Para los ensayos de reutilización del catalizador en ambas reacciones, los productos de reacción se centrifugaron a 700 rpm durante 7 minutos, para minimizar las pérdidas de catalizador entre ciclos de reutilización. En el caso del cincato cálcico, se evitó al máximo el contacto del catalizador con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, estando siempre cubierto o bien por la fase éster, o bien por el

### Capítulo III

aceite de girasol del siguiente ciclo de reutilización. Así se elimina la necesidad de una etapa previa de activación entre ciclos de reutilización.

La identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de transesterificación y esterificación se realizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (*HPLC*), usando un equipo Jasco que dispone de una bomba de gradiente cuaternario (PU-2089), un detector ultravioleta (MD-2015), un inyector automático (AS-2055) y un horno de columna (co-2065). La columna cromatográfica utilizada fue PHENOMENEX LUNA C18 de fase reversible (250 mm x 4.6 mm, 5  $\mu$ m). Los eluyentes se microfiltraron (0.45  $\mu$ m) y desgasificaron con He. Se empleó un gradiente lineal desde 100% de metanol (Sigma-Aldrich, GC gradient) hasta 50% metanol + 50% mezcla isopropanol/hexano (5:4, v/v). El análisis de los ésteres alquílicos, así como los MG, DG y TG, se llevó a cabo a una longitud de onda  $\lambda = 205$  nm, mientras el análisis del patrón interno se realizó a una  $\lambda = 212$  nm. Los volúmenes de inyección utilizados fueron de 15  $\mu$ L con una velocidad de elución de 1 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura de la columna se mantuvo constante a 40°C.

#### 3.2.2.- *Reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural*

Para la reacción de deshidratación de D-xilosa se ha realizado mediante batch, usando un reactor de vidrio de 15 mL, con tapón roscado de teflón (Sigma-Aldrich, Ace pressure tube), capaz de soportar presiones de hasta 10 bares. Inicialmente, se adicionaron 50 mg de catalizador y 150 mg de D-(+)-xilosa (SigmaUltra, >99%) al reactor, y seguidamente 1.5 mL de agua desionizada y 3.5 mL de tolueno para realizar la reacción en un sistema bifásico. Antes de llevarse a cabo la reacción, el tubo de vidrio se purgó con N<sub>2</sub> (Air Liquide, 99.995%) y se agitó durante varios minutos a temperatura ambiente para disolver completamente la D-xilosa. El reactor se sumergió en

un baño de silicona (Cosela LBSII) con control de temperatura y agitación magnética a 600 rpm. Transcurrido el tiempo de reacción, ésta se ha interrumpido introduciendo el reactor en agua fría.

Para la identificación y cuantificación de los productos, se añadieron 420  $\mu\text{L}$  de tetralina (Sigma-Aldrich, 99%) como estándar interno de la fase orgánica, con el objetivo de recalcular el rendimiento de la reacción en el hipotético caso que se produjeran pérdidas de fase orgánica. Las diferentes fases se separaron y filtraron con microfiltros de 0.45  $\mu\text{m}$  (VWR, PTFE). La preparación de las muestras de la fase acuosa se realizó mediante dilución de 250  $\mu\text{L}$  con agua desionizada en matraces aforados de 5 mL, mientras que se tomaron 500  $\mu\text{L}$  de la fase orgánica y se diluyeron con metanol en matraces de 10 mL (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ). El análisis de la D-xilosa y los productos de reacción se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), empleándose el mismo equipo Jasco descrito en el apartado 3.2.1, pero con un detector adicional de índice de refracción (RI 2031 Plus). Las fases móviles se microfiltraron (0.45  $\mu\text{m}$ ) y desgasificaron con He. La D-xilosa y furfural presentes en la fase acuosa se separaron en una columna PHENOMENEX REZEX RHM-Monosaccharide H+(8%)C18 (300 mm x 7.8 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), empleando como fase móvil una disolución de 0.01 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en régimen isocrático a 80°C, con un flujo de 0.4 mL min<sup>-1</sup>. La tetralina y furfural presentes en la fase orgánica se separaron en una columna PHENOMENEX LUNA C18 de fase reversible (250 mm x 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), empleando como fase móvil metanol en régimen isocrático a temperatura ambiente, con un flujo de 0.5 mL min<sup>-1</sup>. La D-xilosa se determinó con un detector de índice de refracción (RID), mientras que la cuantificación del resto de productos de reacción se llevó a cabo mediante un detector de UV a diferentes longitudes de onda, siendo  $\lambda = 224$  nm para la tetralina y 285 nm para el furfural.

### 3.2.3.- Reacción de acetalización de furfural a furfural dietilacetal

La reacción de acetalización se llevó a cabo a temperatura ambiente en un reactor de vidrio de 15 mL (Sigma-Aldrich, Ace pressure tube), capaz de soportar presiones de hasta 10 bares y con agitación magnética. Las zeolitas (Zeolyst International) empleadas en la reacción se suministraron en su forma  $\text{NH}_4^+$ , siendo necesario un pre-tratamiento a  $550^\circ\text{C}$ , durante 6 horas empleando una rampa de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , para obtenerlas en su forma protónica ( $\text{H}^+$ ). En un ensayo catalítico típico, se emplearon 80 mg (0.8 mmol) de furfural (Sigma-Aldrich, 99%), 75 mg de zeolita y 4 g (87 mmol) de etanol absoluto (Kemetyl, 99.9%), y la reacción se realizó bajo agitación magnética. Concluido el tiempo de reacción, se adicionaron 25 mg (0.2 mmol) de naftaleno (Aldrich, 99+%) como patrón interno.

Los ensayos de reutilización del catalizador se realizaron evaporando el disolvente en una estufa a  $90^\circ\text{C}$ , y calcinando posteriormente el catalizador a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas, con una rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , con el objetivo de eliminar todos los componentes adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Finalmente, el catalizador se introdujo nuevamente en el interior del reactor de vidrio para el siguiente ciclo de reutilización.

Las muestras se microfiltraron ( $0.45\ \mu\text{m}$ ) y el análisis cuantitativo se realizó mediante cromatografía de gases empleándose un equipo Agilent 6890 N, acoplado a un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP-5,  $30.0\ \text{m} \times 320\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ).

### 3.3.- Técnicas de caracterización físico-química

En este apartado se describen las diferentes técnicas de caracterización físico-química utilizadas para obtener información acerca de las propiedades estructurales, texturales y ácido-base de los catalizadores preparados. El objetivo es elucidar las relaciones estructura-actividad que permitan explicar y optimizar el comportamiento catalítico de los catalizadores en los diferentes procesos abordados en la investigación descrita en esta Memoria. Así, se podrán sintetizar catalizadores sólidos, de acidez controlada, estables en el medio de reacción, reutilizables y altamente selectivos hacia los productos deseados. El fundamento de cada una de las técnicas se describirá brevemente, aportando las especificaciones de cada uno de los equipos empleados.

#### 3.3.1.- *Análisis elemental (EA)*

Esta técnica permite conocer de forma simultánea el contenido total de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre presente en compuestos orgánicos e inorgánicos, tanto en estado sólido como líquido.

El fundamento de esta técnica se basa en la oxidación total de la muestra mediante su combustión completa, en condiciones óptimas (950-1300°C, atmósfera de oxígeno puro). Los productos de combustión son gases simples de los elementos mencionados (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>). Estos gases se arrastran mediante un gas portador (He), separados mediante diferentes técnicas (columnas cromatográficas) y medidos en sensores individuales y selectivos mediante celdas de infrarrojo. Una vez concluido este análisis, los gases se eliminan para medir el N<sub>2</sub> por termoconductividad diferencial [10].

### Capítulo III

El análisis elemental se realizó empleando un microanalizador elemental *LECO* modelo *CHNS-932*, acoplado a un horno pirolítico *LECO VTF 900*.

#### 3.3.2.- Espectroscopía de absorción (AAS) y emisión atómica (AES)

Las espectrometrías de absorción y emisión atómica son técnicas capaces de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico con alta precisión, permitiendo además el análisis a nivel de trazas de la mayoría de los elementos químicos. El fundamento general de ambas técnicas se basa en la nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en su estado fundamental y excitado. En el caso de la absorción atómica, se cuantifica la cantidad de energía ( $\lambda$ ) absorbida por los átomos o iones al pasar de su estado fundamental a su estado de excitación. La emisión atómica mide la energía que desprenden los átomos o iones libres en su estado excitado hacia su estado fundamental. La longitud de onda emitida o absorbida es característica de cada elemento, permitiendo su identificación, mientras que conociendo la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica, y utilizando la ley de Lambert-Beer se determina la concentración del elemento estudiado.

##### 3.3.2.A.- Espectros de adsorción (FAAS) y emisión atómica de llama (FAES)

Esta técnica se empleó para analizar las concentraciones (ppm) de Ca y Na en las muestras de biodiésel. Para ello, se utilizó un espectrómetro *VARIAN SpectraAA*, constituido por un nebulizador de flujo concéntrico, una lámpara de cátodo hueco de Ca y una llama, empleando como combustible acetileno y como comburente oxígeno, consiguiendo temperaturas del orden de 2000°C.

La determinación del Ca se llevo a cabo mediante absorción atómica, empleándose una corriente de lámpara de 10 mA, una rendija monocromadora sólida de 0.2 nm y una longitud de onda de 239.9 nm. El análisis de Na se realizó mediante emisión atómica, utilizando una rendija monocromadora de 1 nm y una longitud de onda de 589.0 nm.

### *3.3.2.B.- Espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-AES)*

Esta técnica permite la determinación multielemental a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa o aceite. La espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inducido se fundamenta en el análisis de la radiación ultravioleta-visible característica de cada elemento químico emitida durante su relajación, tras haber sido excitado en un plasma. Esta técnica permite alcanzar temperaturas de excitación del orden de 5700°C, utilizándose principalmente en el análisis de elementos metálicos.

Esta técnica se ha empleado para evaluar el grado de lixiviación de la fase metálica de los fosfatos mesoporosos en la reacción de deshidratación de D-xilosa, y para ello se utilizó un espectrómetro *Perkin Elmer* modelo *ELAN DRC-e*.

### *3.3.3.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG)*

Mediante el análisis termogravimétrico se obtiene información sobre la estabilidad térmica del sólido estudiado, mediante el estudio de la variación de la masa en función de la temperatura. El análisis térmico diferencial se basa en la determinación de los efectos térmicos asociados a transiciones de fase y reacciones (endotérmicas o exotérmicas) que experimenta la muestra al someterla a un incremento de temperatura.

### Capítulo III

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se llevó a cabo con 15 mg de muestra, bajo un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> y con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 1000°C. El equipo empleado fue un *T. A. Instrument* modelo *SDT-Q600*, con módulo *DSC-TGA*.

#### **3.3.4.- Análisis y detección de los gases desprendidos en los análisis térmicos (EGA)**

La detección o el análisis de los gases desprendidos en un proceso químico o físico en función de la temperatura constituyen la base de las técnicas de Detección de los Gases Desprendidos (*EGA*). Este término general engloba un amplio grupo de técnicas experimentales que incluyen la detección, cuantificación y la identificación de los gases desprendidos durante un análisis térmico.

##### *3.3.4.A.- Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS)*

Ésta es una técnica utilizada para determinar la naturaleza y cantidad de productos volátiles generados durante un análisis térmico. Mediante el acoplamiento a un espectrómetro de masas, es posible determinar la naturaleza de los gases desprendidos durante el tratamiento térmico de la muestra. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición característico, para una atmósfera de tratamiento determinada, que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas y detectadas en el equipo.

La técnica *EGA-MS* se ha usado para estudiar la estabilidad del cincato cálcico dihidrato, siguiendo la evolución de las señales de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> procedentes de su descomposición, monitorizando los fragmentos  $m/z = 18$  y  $44$ . Para la realización de estos ensayos se utilizó un espectrómetro de masas



BALZERS Prisma QMS 200, conectado a la salida del reactor para medir los gases generados.

#### 3.3.4.B.- Desorción térmica programada (TPD) de moléculas sonda

Esta técnica se basa en el estudio de la desorción de moléculas sonda ácidas o básicas, previamente adsorbidas sobre el catalizador sólido, donde la temperatura de desorción nos informa sobre su fortaleza ácido-básica y su cuantificación se deduce a partir de las áreas bajo las curvas de desorción obtenidas. En este sentido, la forma e intensidad de estas curvas de *TPD* que se obtienen al calentar la muestra saturada del adsorbato nos da información sobre la capacidad de adsorción y la fuerza de interacción adsorbato-adsorbente.

El dispositivo analítico empleado para la obtención de las curvas *TPD* consiste en un horno donde se sitúa la muestra, por la que se hacen pasar diferentes combinaciones de gases, puros o mezclados, que se conecta a la salida del horno con un detector de conductividad térmica (TCD) que cuantifica los gases desprendidos.

La muestra se satura con el gas de estudio ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) a baja temperatura ( $100^\circ\text{C}$ ). Posteriormente, se eliminan las moléculas fisisorbidas mediante una corriente de gas inerte ( $\text{He}$ ), y finalmente, se calienta el sólido siguiendo una rampa de temperatura y analizando los gases de salida.

La desorción térmica programada de amoníaco (*TPD-NH<sub>3</sub>*) es una técnica que utiliza una molécula sonda básica como el amoníaco para determinar la acidez de sólidos. El amoníaco tiene la capacidad de neutralizar tanto los centros ácidos de Brønsted como de Lewis. La temperatura de aparición de las bandas de desorción del  $\text{NH}_3$  se relaciona con la fortaleza ácida, siendo mayor cuanto más elevada sea la temperatura necesaria para desorber las moléculas

### Capítulo III

de  $\text{NH}_3$ . Además, el área bajo las curvas de desorción nos da información cuantitativa de la concentración de sitios ácidos.

La *desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  (TPD- $\text{CO}_2$ )* es una técnica para determinar la fortaleza y concentración de sitios básicos presentes en un sólido. Al igual que le ocurre a la *TPD- $\text{NH}_3$* , cuanto mayor temperatura sea necesaria para observar la señal de desorción del  $\text{CO}_2$  más elevada será la fortaleza básica de los sitios básicos de los que se desorbe esta molécula. Sin embargo, no existe una escala definida para cuantificar el grado de basicidad de un compuesto, por lo que esta técnica se utiliza para estudiar la fortaleza relativa, así como el número relativos de sitios básicos de diferentes catalizadores.

Las medidas de *TPD- $\text{NH}_3$*  y *TPD- $\text{CO}_2$*  se realizaron en un reactor tipo U, empleando como gases portadores  $\text{NH}_3$  (Air Liquide, 99.9%) y  $\text{CO}_2$  (Air Liquide, 99.999%), dentro de un horno tubular y utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A como TCD.

#### 3.3.5.- Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una herramienta muy útil en la caracterización de compuestos cristalinos, pudiéndose llegar a resolver su estructura, y facilitando la identificación de las fases cristalinas presentes sobre un sólido. El fundamento de esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre la muestra, que produce el fenómeno de difracción, debido a que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas presentes en los sólidos ordenados. Estas distancias entre planos se deducen mediante la Ley de Bragg ( $n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ ). Las intensidades y posiciones de los rayos difractados nos permiten obtener un mapa tridimensional de densidades electrónicas de la muestra, después de un tratamiento matemático de los datos. En estas condiciones, cada sustancia cristalina presenta su propio difractograma, siendo una auténtica huella

dactilar del mismo y permitiendo de esta forma su identificación en cualquier mezcla donde se encuentre presente.

Los estudios por difracción de rayos X se realizaron empleando un difractómetro *Philips X'Pert PRO MPD* que consta de cargador automático y portamuestra giratorio, con radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  (1.5406 Å). En el camino del haz incidente, el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario del tipo *Johansson* con un cristal de Ge (111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática  $\text{Cu K}\alpha_1$ . Para el caso de las medidas a alto ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a  $1/2^\circ$  y se utilizaron rendijas *Soller* (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. En el caso de las medidas a bajo ángulo, estas rendijas se fijaron a  $1/16^\circ$  y se emplearon rendijas *Soller* de 0.02 rad. El sistema de detección consiste en un *X'Celerator RTMS* (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de silicio colocados en línea, con la longitud activa al máximo para las medidas a alto ángulo, y al mínimo a bajo ángulo. Las medidas se realizaron entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) con un equipo *Siemens D5000* con geometría ( $\theta/2\theta$ ) Bragg-bajo ángulo, ambas durante 30 minutos, con un tamaño de paso de  $0.0167^\circ$ . El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra no se giró durante la medida.

### 3.3.6.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IF) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1000  $\mu\text{m}$ . La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR) ( $\lambda = 0.7\text{-}2.5 \mu\text{m}$ ), infrarrojo medio (MMIR) ( $\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$ ) e infrarrojo lejano (FTIR) ( $\lambda = 25\text{-}1000 \mu\text{m}$ ). Este tipo de espectroscopía es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula y se puede aplicar tanto a muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Esta técnica permite identificar especies

### Capítulo III

químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Esto es debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta la intensidad generando señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de las especies en la muestra.

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida, constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación.

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier se obtuvieron con un equipo *SHIMADZU FTIR-8300* con detector estándar.

#### **3.3.7.- Adsorción-desorción de $N_2$ (-196°C)**

La adsorción física (fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más útiles en el estudio de la textura porosa de sólidos. Los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica), el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para ello se recurre a la adsorción de un gas ( $N_2$ ,  $CO_2$ , etc.) a temperatura de ebullición constante (-196°C para  $N_2$ , 0°C para  $CO_2$ ), obteniéndose la isoterma de adsorción-desorción. Los datos se pueden determinar gravimétricamente, midiendo la ganancia de peso experimentada por la muestras tras la adsorción a cada presión relativa; y/o volumétricamente, mediante el cálculo de la cantidad adsorbida por la aplicación de las leyes de los gases a presión y volumen de adsorativo, antes y después de la adsorción. La isoterma de adsorción representa el volumen del gas adsorbido por gramo de catalizador

frente a la presión de equilibrio, expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del gas a su temperatura de ebullición. El análisis de las ramas de adsorción-desorción nos aporta información sobre la porosidad del material, y la superficie específica se determina mediante la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller).

La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores sólido se realizó a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  en un analizador automático de área superficial y porosidad *Micromeritics ASAP 2020*.

### **3.3.8.- Microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información local de la muestra a estudiar, del orden de 10 nm de diámetro en el caso del microscopio electrónico de barrido (*SEM*) y por debajo del nanómetro para el microscopio electrónico de transmisión (*TEM*).

La *microscopía electrónica de transmisión (TEM)* se emplea para el estudio de la morfología, dimensiones y localización de partículas, además de proporcionar información sobre la estructura cristalina de los materiales. El fundamento de esta técnica consiste en acelerar un haz de electrones orientado mediante lentes electromagnéticas y proyectado sobre una muestra muy delgada (0.1-0.5 micras de espesor) situada en una columna de vacío. Los electrones del haz pueden atravesar la muestra o ser dispersado al chocar con un átomo de la muestra. De este modo, se obtiene información estructural específica de la muestra, según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible, o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

### Capítulo III

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron con un microscopio de transmisión de alta resolución *Philips CCCM 200 Supertwin-DX4*. Previamente las muestras se dispersaron en etanol y se colocaron en una rendija de Cu de 3.5 mm de diámetro.

La *microscopia electrónica de barrido (SEM)* es una técnica muy empleada en el estudio de la topografía de superficies a escalas nanométricas y micrométricas; además, proporciona una visión tridimensional de la zona de estudio, gracias a la gran profundidad de campo y al efecto de sombreado. La muestras deben ser conductoras; en caso contrario, las muestras deben ser metalizadas superficialmente. El funcionamiento de esta técnica se basa en el barrido con un haz focalizado de electrones (5-30 KeV) bajo condiciones de ultra alto vacío del área a analizar de la muestra. Estos electrones chocan con la superficie provocando la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones con energía en el rango de rayos X y fotones con energía en el rango visible, los cuales son captados por diferentes tipos de detectores, proporcionando información sobre la morfología superficial, la distribución de los elementos químicos, la composición local, así como la estructura de bandas de la muestra.

Las micrografías electrónicas de barrido se obtuvieron con un equipo *JEOL JSM-840*. Las muestras se colocaron sobre un tambor de aluminio y se cubrieron con una fina capa de oro utilizando un *JEOL Sputter JFC 1100*.

#### 3.3.9.- *Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)*

Esta técnica proporciona información de la composición química elemental a nivel superficial (hasta 20 Å de profundidad, exceptuando el H y He), el estado de oxidación de cada elemento, detectándose concentraciones de elementos del orden de 0.1%, así como la composición de sistemas

multicomponentes. Esta técnica permite estudiar la superficie tanto de materiales conductores como aislantes.

Su fundamento teórico se basa en el efecto fotoeléctrico, ya que al irradiar sobre una muestra con fotones de energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura:

$$E_c = h \cdot \nu - E_b - \varphi$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del electrón emitido,  $h \nu$  la energía de excitación,  $E_b$  la energía de ligadura del electrón excitado y  $\varphi$  la función de trabajo del espectrómetro.

Un espectro *XPS* representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos. Cada elemento se identifica por una determinada energía de ligadura. Además, esta técnica permite llevar a cabo medidas cuantitativas, debido a que la intensidad de la línea fotoelectrónica es proporcional al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra.

Los espectros *XPS* se obtuvieron con un espectrómetro *Physical Electronic PHI 5700*, equipado con un analizador de electrones hemisférico multicanal *Electronics 80-365B* y una fuente de excitación de rayos X de Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ). Los espectros de alta resolución se registraron mediante un analizador hemisférico concéntrico en modo de paso constante de energía de  $29.35 \text{ eV}$ , usando un área de análisis de  $720 \mu\text{m}$  de diámetro. La energía de ligadura se determinó con una precisión de  $\pm 0.1 \text{ eV}$ , y se usó como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a  $284.8 \text{ eV}$ . La presión en la cámara de

análisis se mantuvo inferior a  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa. Se utilizó el software *PHI ACCESS ESCA-F V6* para la adquisición de datos y análisis. Se restó de las señales un fondo de tipo Shirley. Los espectros registrados siempre se analizaron con curvas de tipo Gauss-Lorentz, con el fin de determinar con mayor precisión la energía de enlace de los niveles atómicos de los diferentes elementos.

### 3.4.- Bibliografía

- [1] R.A. Sharma, Physico-chemical properties of calcium zincate, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2215-19.
- [2] R. Kunin, E.F.A. Meitzner, J.A. Oline, S.A. Fisher, N. Frisch, Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular sulfonic acid cation exchange resin, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1 (1962) 140-44.
- [3] Rohm & Hass Company, Amberlyst™ 15wet, 2003.
- [4] B.J. Jiménez-jiménez, P. Maireles-torres, P. Olivera-pastor, E. Rodríguez-castellón, A. Jiménez-lópez, D.J. Jones, et al., Surfactant-assisted synthesis of a mesoporous form of zirconium phosphate with acidic properties, Adv. Mater. 10 (1998) 812-15.
- [5] C. Pan, S. Yuan, W. Zhang, A neutral templating route to mesoporous titanium phosphate molecular sieves with enhanced thermal stability, Appl. Catal. A Gen. 312 (2006) 186-93.
- [6] A. Sarkar, P. Pramanik, Synthesis of mesoporous niobium oxophosphate using niobium tartrate precursor by soft templating method, Microporous Mesoporous Mater. 117 (2009) 580-85.
- [7] C. Baerlocher, L.B. Mccusker, D.H. Olson, Atlas of zeolite framework types, 2007.
- [8] P.K. Bajpai, Synthesis of mordenite type zeolite, Zeolites. 6 (1986) 2-8.
- [9] R.F. Lobo, Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites, in: Handb. Zeolite Sci. Technol., 2003.



- [10] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, 2011.

### Capítulo III

# **BLOQUE DE RESULTADOS I: PLATAFORMA OLEOQUÍMICA**



## **4.- CAPÍTULO IV. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**



En este Bloque se recogen y discuten los resultados de la caracterización de catalizadores basados en una mezcla de óxidos de calcio y cinc obtenida mediante tratamiento térmico del *cincato cálcico dihidrato*, y de su comportamiento catalítico en la reacción de transesterificación de triglicéridos.

Además, teniendo en cuenta las limitaciones que exhiben los catalizadores básicos cuando se emplean aceites vegetales de baja calidad, como son los aceites de fritura, que pueden presentar un alto contenido en ácidos grasos libres (FFAs), se ha estudiado la disminución del índice de acidez mediante la reacción de esterificación de FFAs, previa al proceso de transesterificación. Para ello, se ha realizado un estudio de la reacción de esterificación de ácidos grasos empleando diferentes catalizadores sólidos ácidos, mediante catálisis heterogénea.

#### 4.1.- Caracterización del cincato cálcico dihidrato

La síntesis del cincato cálcico dihidrato se ha realizado según la metodología descrita en el *Apartado 3.1.1*. Este hidróxido doble de calcio y cinc se ha caracterizado mediante distintas técnicas físico-químicas, con el objetivo de evaluar su estabilidad térmica y poder elucidar la naturaleza de las especies resultantes después de su activación a diferentes temperaturas.

Mediante *difracción de rayos X (XRD)* se ha confirmado que se ha sintetizado cincato cálcico dihidrato cristalino,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 4.1**), ya que sus características señales de difracción, estrechas e intensas, se han observado a ángulos  $2\theta$  de 14.20, 17.71, 21.52, 28.42 y 36.47°, asignándose a las reflexiones de los planos 100, 011, 120, 200 y 211, respectivamente, lo que

#### Capítulo IV

confirma también que este sólido cristaliza en el sistema monoclinico (PDF 025-1449). Además, en este difractograma se distinguen varios picos menos intensos, a ángulos  $2\theta$  de 31.72, 34.38, 36.23, 47.54 y 56.42°, que pueden atribuirse a la presencia de trazas de óxido de cinc (ZnO) de estructura hexagonal (PDF 36-1451). Esto se explicaría por la utilización de un pequeño exceso de ZnO durante la síntesis propuesta por *Ziegler y Johnson* [1].

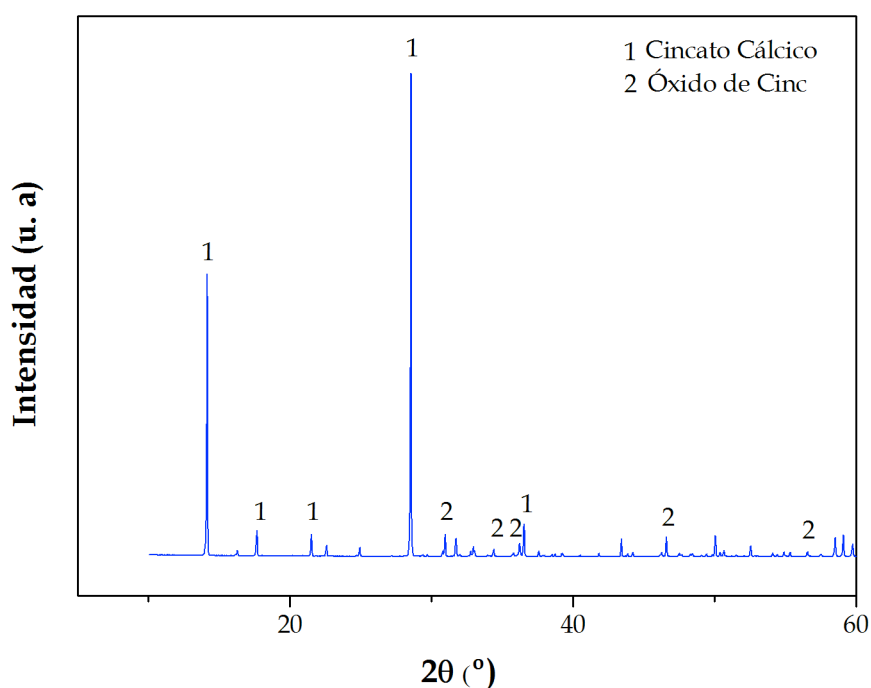


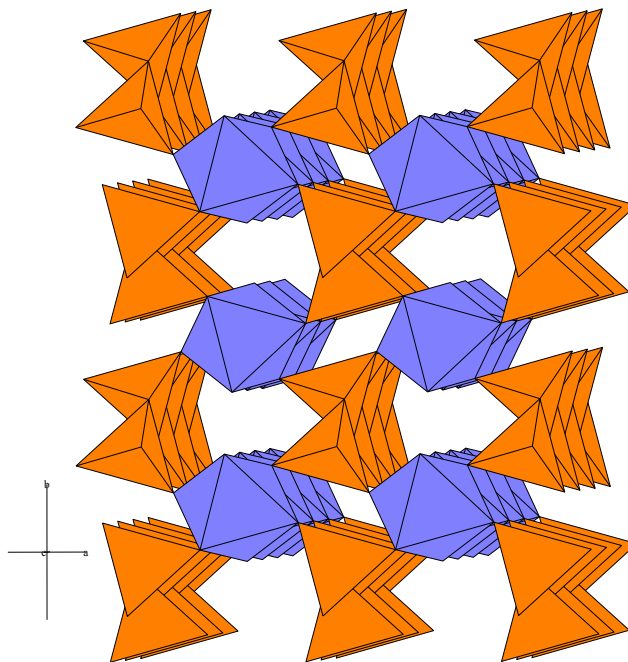
Figura 4.1.- Difractograma del cincato cálcico dihidrato

Hay que destacar la ausencia de señales de difracción que pudieran asociarse a la existencia de carbonato cálcico, que suelen aparecer en los difractogramas de rayos X en otros compuestos basados en calcio, tales como CaO y Ca(OH)<sub>2</sub>, por reacción con el dióxido de carbono atmosférico.

La transformación del cincato cálcico dihidrato en mezcla de sus correspondientes óxidos, mediante tratamiento térmico, se ha estudiado por *termodifracción de RX*, siendo esta técnica una herramienta muy útil para



seguir la evolución térmica de materiales. Se registraron difractogramas cada 100°C, desde temperatura ambiente hasta 800°C, para posteriormente dejar enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y registrar su difractograma. Además, se ha analizado el comportamiento térmico del cincato cálcico mediante *análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG)*, de manera que esta técnica, junto con la *termodifracción de RX*, ha permitido relacionar los fenómenos térmicos y las pérdidas de peso con las modificaciones estructurales del cincato cálcico dihidrato. En la **Fig. 4.3** se aprecia cómo el difractograma a 100°C es completamente idéntico al difractograma a temperatura ambiente, pudiéndose afirmar que las moléculas de agua de hidratación son estables hasta esta temperatura, debido a su fuerte interacción con los grupos hidroxilo estructurales. La estructura cristalina del cincato cálcico dihidrato confirma dicha interacción entre los grupos hidróxidos y las moléculas de agua (**Fig. 4.2**).



**Figura 4.2.-** Estructura cristalina del cincato cálcico dihidrato

#### Capítulo IV

El cincato cálcico está constituido principalmente por cadenas de tetraedros de  $Zn^{2+}$  rodeado por grupos hidroxilos localizados en los vértices del tetraedro ( $4OH^-$ ), los cuales se encuentran compartidos con octaedros de  $Ca^{2+}$  ( $4OH^-$  y  $2H_2O$ ).

El *análisis termogravimétrico (TG)* (Fig. 4.4) refleja que el agua de hidratación se pierde a temperaturas comprendidas entre 120 y 300°C, como apunta la importante pérdida de peso observada en la curva *TG* y los efectos endotérmicos asociados de la curva *DTA* a temperaturas de 129 y 167°C. La eliminación de las moléculas de agua solapa con el inicio del proceso de deshidroxilación del cincato cálcico. Por ello, a 200°C, el difractograma de rayos X sólo exhibe los picos correspondientes a ZnO cristalino ( $2\theta$ : 31.71, 34.38, 36.26, 47.54 y 56.42°) (PDF 36-1451), y no se aprecian señales de difracción que pudieran evidenciar la presencia de especies cristalinas de compuestos de calcio.

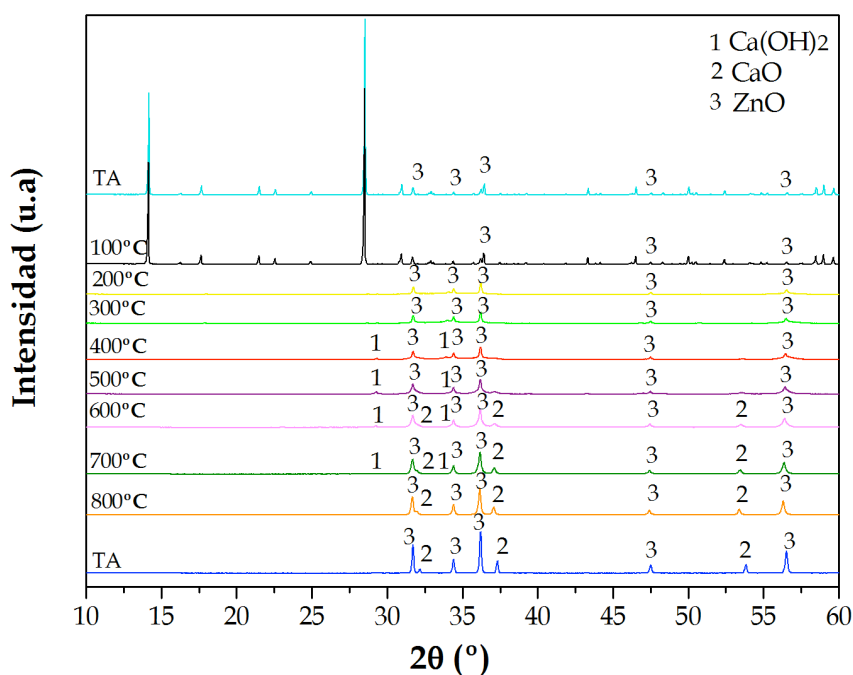
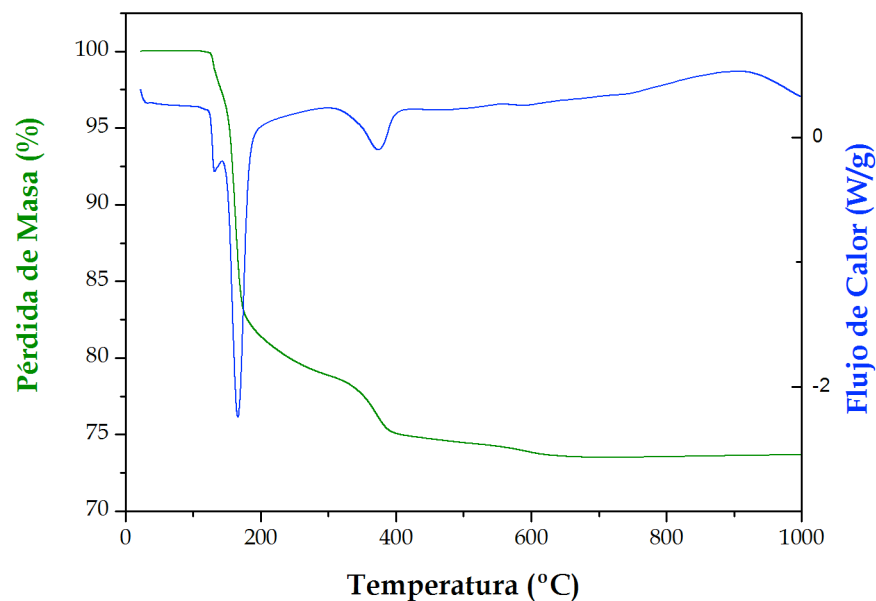


Figura 4.3.- Termodifracción de rayos X del cincato cálcico dihidrato

En el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 600°C, aparecen las señales de difracción asociadas al  $\text{Ca(OH)}_2$ , a ángulos  $2\theta$  de 29.26 y 33.91°. Además, la curva *TG* y el efecto endotérmico a 372°C en la curva *DTA* pueden atribuirse a la eliminación de agua resultante de la condensación de grupos hidroxilos, lo que corrobora la deshidroxilación del  $\text{Ca(OH)}_2$  en este rango de temperaturas y su transformación en  $\text{CaO}$ , cuyos picos de difracción son claramente visibles a partir de 500°C ( $2\theta$  a 32.12, 37.18 y 53.56°) (PDF 043-1001). Por lo tanto, el cincato cálcico dihidrato descompone térmicamente en una mezcla de  $\text{ZnO}$  y  $\text{CaO}$  a partir de 400°C; sin embargo, se necesitan temperaturas al menos de 500°C para la cristalización del óxido de calcio.



**Figura 4.4.-** Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG) del cincato cálcico

La pérdida de masa global del cincato cálcico dihidrato fue de 26.3%, correspondiendo el 20.4% al agua de hidratación y a grupos hidroxilos, mientras que el 5.9% restante se puede atribuir a grupos hidroxilos del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Teóricamente, la pérdida de masa del  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  debería haber sido de 29.2% (pérdida de cinco moléculas de agua), pudiendo deberse

#### Capítulo IV

la diferencia entre los valores deducidos por *DTA-TG* y el teórico, al óxido de cinc presente junto con el cincato cálcico dihidrato, ya detectado mediante *XRD* (Fig. 4.1). Los datos aquí presentados de *XRD* y *DTA-TG* están de acuerdo con los resultados publicados por *Wang y col.* [2].

El contenido en calcio, tanto del precursor a temperatura ambiente como después de su tratamiento térmico a 400°C, se determinaron mediante **espectrometría de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-AES)**, obteniéndose valores de 19.9% y 25.1% de CaO, respectivamente. Estos valores son cercanos a los respectivos valores teóricos de 18.2% y 25.6%.

La caracterización superficial, tanto del precursor como del catalizador, se llevó a cabo mediante **espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**. Las energías de ligadura (BE) de los distintos elementos en el cincato cálcico dihidrato antes y después de su tratamiento térmico a 400°C se recogen en la **Tabla 4.1**, junto con los datos correspondientes de los compuestos comerciales: CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> y ZnO para su comparación. Durante el proceso de síntesis se utilizó hidróxido potásico; sin embargo, cabe destacar que ni mediante *XPS* ni por *EDX* acoplado a *SEM* se detectó la presencia de potasio en el cincato cálcico, como consecuencia de los numerosos lavados con H<sub>2</sub>O a los que fue sometido el cincato cálcico dihidrato, después de separarlo del medio de reacción.

En la región del Zn 2p<sub>3/2</sub> se observó una banda simétrica que se desplaza desde un valor de 1022.0 hasta 1021.5 eV, después de la activación térmica a 400°C. Este último valor de energía de ligadura es muy semejante al del ZnO comercial (1021.4 eV), confirmando de esta forma su presencia en el catalizador. Por otra parte, el espectro fotoelectrónico en la región del O 1s del ZnO comercial exhibió una banda asimétrica, que puede deconvolucionarse en dos componentes: (i) 530.0 eV, asociada a la presencia de iones óxidos de la red

crystalina y (ii) 531.5 eV, atribuida a la ionización de especies de oxígeno para compensar la deficiencia de carga en la superficie del ZnO [3].

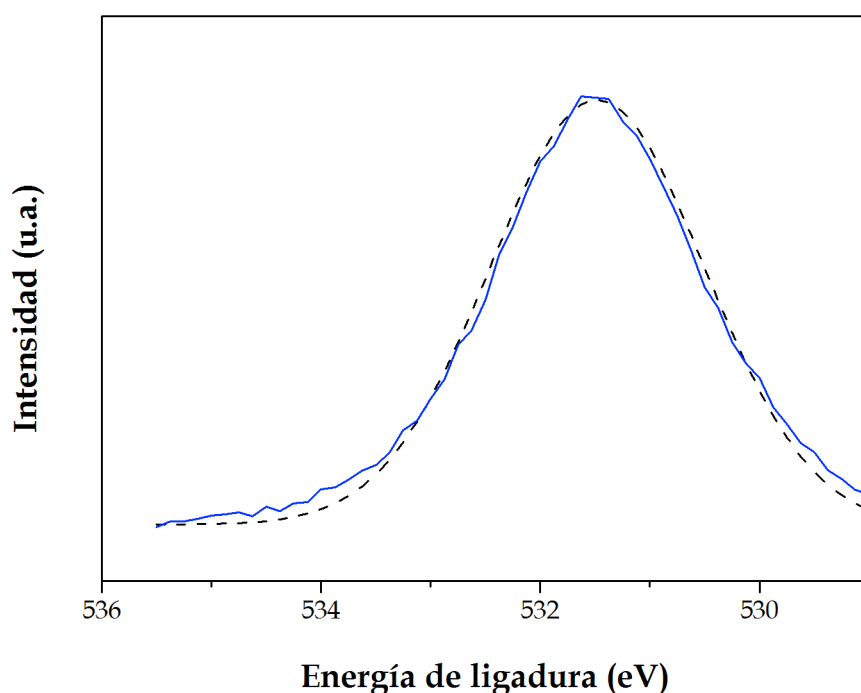
**Tabla 4.1.-** Energías de ligadura (eV) del Zn, O, Ca y C, deducidas por XPS

<i>Compuesto</i>	<i>Zn 2p<sub>3/2</sub></i>	<i>O 1s</i>	<i>Ca 2p<sub>3/2</sub></i>	<i>C 1s</i>
CaO*	-	531.3	346.9	284.9 (59) 289.6 (41)
Ca(OH) <sub>2</sub> *	-	531.2	346.6	284.9 (61) 289.6 (39)
CaCO <sub>3</sub> *	-	531.6	347.3	284.8 (52) 289.8 (48)
ZnO*	1021.4	530.0 531.5 sh	-	284.9 (100)
CaZn <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1022.0	531.6	347.2	284.8 (85) 289.7 (15)
Activado a 400°C	1021.5	530.0 (35) 531.6 (65)	346.7 (44) 347.6 (56)	284.8 (73) 289.8 (27)

\*Producto comercial (Sigma-Aldrich). Entre paréntesis, porcentaje de las diferentes contribuciones

El espectro del O 1s del cincato de calcio consta de un pico simétrico a 531.6 eV, que se puede asignar al oxígeno de los grupos hidroxilo y al agua de hidratación (**Fig. 4.5**). Sin embargo, en el catalizador esta señal es asimétrica, presentando dos contribuciones a 530.0 y 531.6 eV, coincidiendo la de menor energía de ligadura (530.0 eV) con el valor observado para el ZnO comercial, confirmando la existencia de ZnO en el catalizador, mientras que la señal a 531.6 eV coincide con la del oxígeno del CaCO<sub>3</sub> (531.5 eV) (**Fig. 4.6**). Este dato pone de manifiesto la presencia de carbonatos superficiales en el cincato

cálcico activado a 400°C, debido a la rápida carbonatación por parte del CaO, ocurrida durante el proceso de preparación de la muestra para análisis.



**Figura 4.5.-** Espectro fotoelectrónico del O 1s del cincato cálcico dihidrato  
Experimental (----); Teórico (—)

La señal del Ca 2p<sub>3/2</sub> se puede deconvolucionar también en dos componentes: 346.7 y 347.6 eV (**Fig. 4.7**). La primera asociada al óxido de calcio, mientras la segunda puede ser una contribución tanto del CaCO<sub>3</sub> como del Ca(OH)<sub>2</sub> superficiales. Esta carbonatación e hidroxilación superficial es difícil de evitar con el óxido de calcio, y proviene del contacto de la muestra con la atmósfera durante el proceso de preparación de la muestra, antes del análisis por XPS, como también evidenció la señal del O 1s.

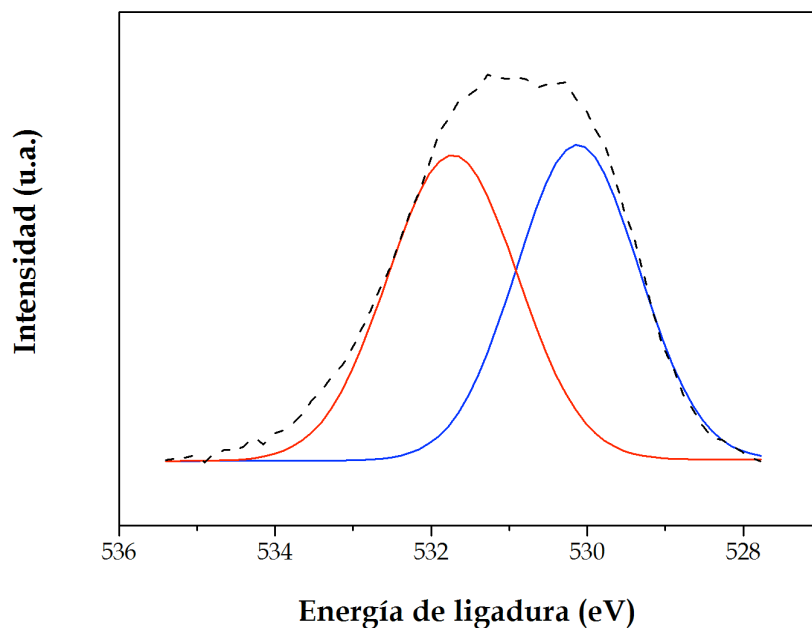


Figura 4.6.- Espectro fotoelectrónico del O 1s, después de calcinación a 400°C  
Experimental (----); Teórico (—; —)

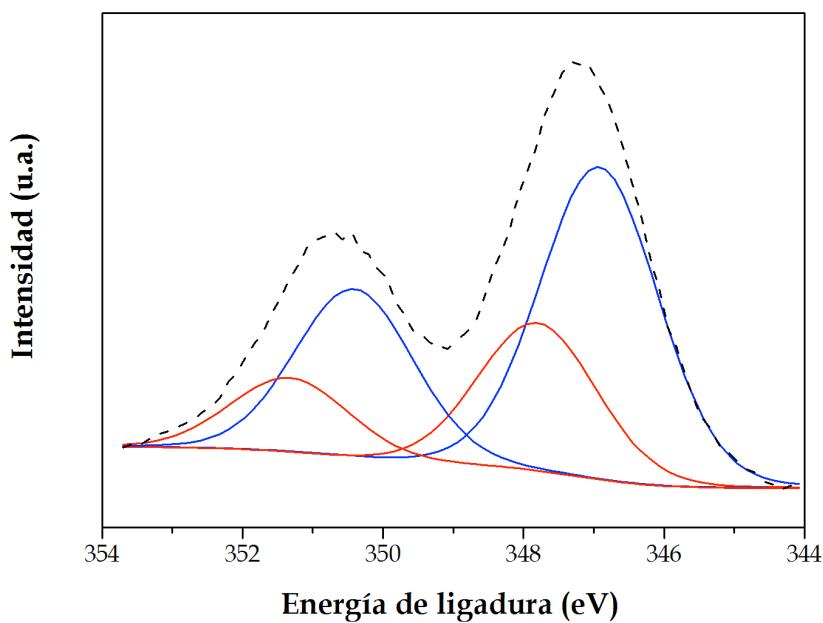
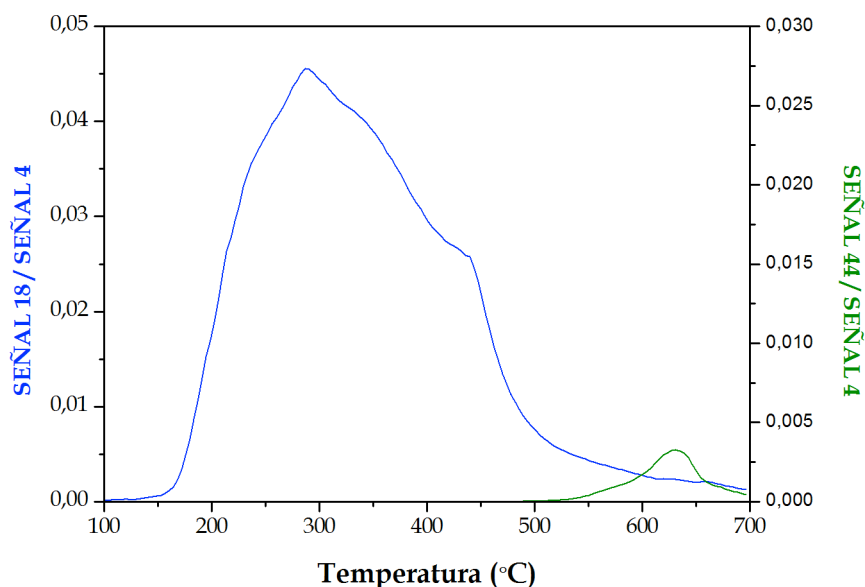


Figura 4.7.- Espectro fotoelectrónico del Ca 2p, después de calcinación a 400°C  
Experimental (----); Teórico (—; —)

#### Capítulo IV

Todas las muestras estudiadas presentaron dos bandas en la región del C 1s a 284.8 eV y 298.8 eV, con la excepción del ZnO, el cual sólo presenta la componente a menor energía de ligadura (**Tabla 4.1**). La señal a 284.8 eV se asigna al carbono adventicio asociado a hidrocarburos (enlaces C-H), mientras que la otra banda se debe a la existencia de carbonatos superficiales. Esto se ha confirmado al compararlo con el carbonato cálcico, donde la relación molar  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}$  es cercana a la unidad. Esta presencia de carbonatos se ha detectado también mediante *EGA-MS* (**Fig. 4.8**), aunque no se apreciaron por *XRD*. Estas especies carbonatadas se asocian principalmente al calcio.



**Figura 4.8.-** Estudio EGA-MS del cincato cálcico dihidrato

Las relaciones atómicas  $\text{Zn}/\text{Ca}$  y  $\text{O}/(\text{Ca}+\text{Zn})$  fueron 2.17 y 2.42 respectivamente, las cuales están dentro del error asociado al análisis cuantitativo de elementos químicos superficiales mediante *XPS*, ya que los valores nominales correspondientes al cincato cálcico dihidrato son 2 y 2.7, respectivamente. Después de la activación a 400°C, la relación  $\text{Zn}/\text{Ca}$  se incrementó hasta 3.89, debido a la migración del óxido de cinc a la superficie



del catalizador, ya que deshidroxila a menor temperatura que el hidróxido de calcio.

Las propiedades texturales deducidas a partir de las *isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C* del precursor activado a 400°C son muy diferentes de las correspondientes a los respectivos óxidos de cinc y de calcio. Así, los valores de área superficial BET ( $76.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y volumen de poro ( $0.144 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) son superiores a los encontrados en bibliografía para el CaO obtenido de la calcinación del CaCO<sub>3</sub> [4] y ZnO [5], aunque sus valores dependen del método empleado para su preparación. La *isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>* es de tipo IV según la clasificación IUPAC (**Fig. 4.9**), característica de sólidos mesoporosos, en la cual se observa un incremento de la adsorción a presiones relativas intermedias, debido al mecanismo de adsorción en multicapas. Además, hay que destacar que la distribución de tamaño de poros está centrada alrededor de 5 nm de diámetro de poro, con un anchura a altura media (FWHM) de 3 nm.

Las *micrografías electrónicas de barrido (SEM)* del cincato de calcio evidencian la presencia de cristales con forma romboidal, con un rango de tamaños que va desde 5 a 90  $\mu\text{m}$  (**Fig. 4.10**). No obstante, no se observa un cambio drástico en la morfología después de la etapa de activación del catalizador a 400°C, aunque parece detectarse una disminución del tamaño de partículas, que exhiben formas más irregulares (**Fig. 4.11**), como resultado de los procesos de deshidratación y deshidroxilación.

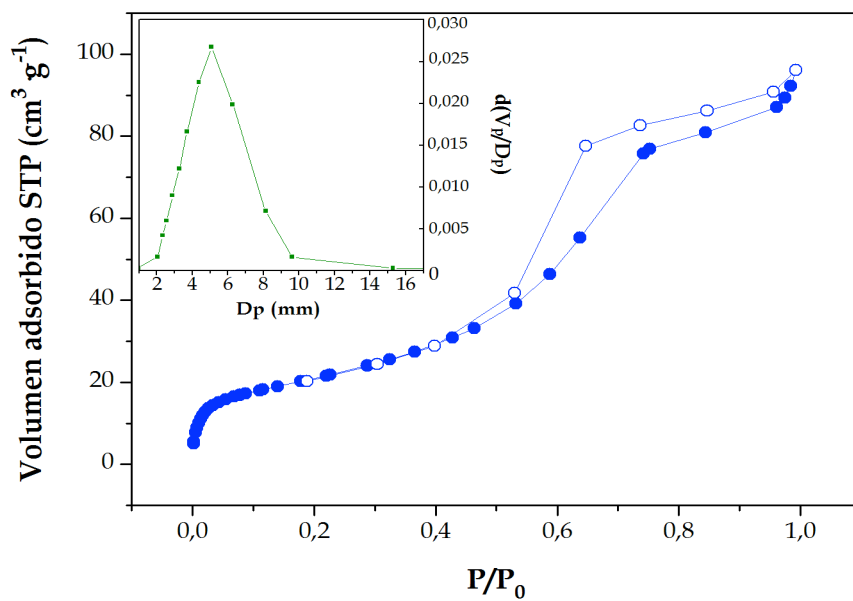


Figura 4.9.- Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C y distribución de tamaños de poros, después de activación a 400°C

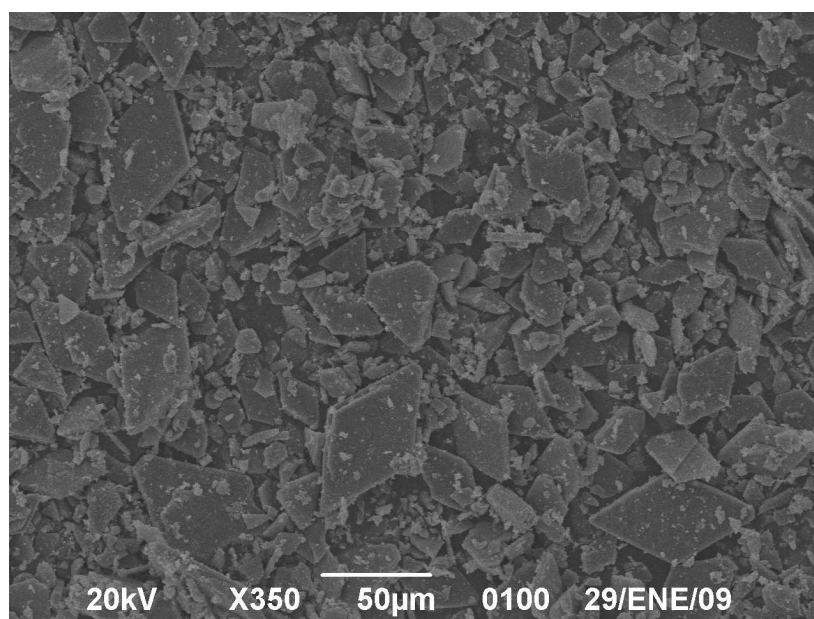
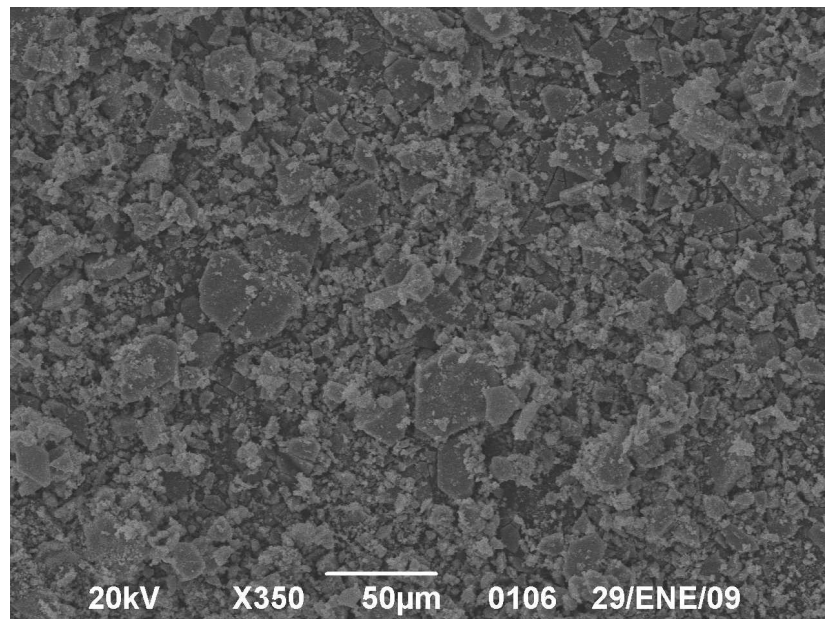


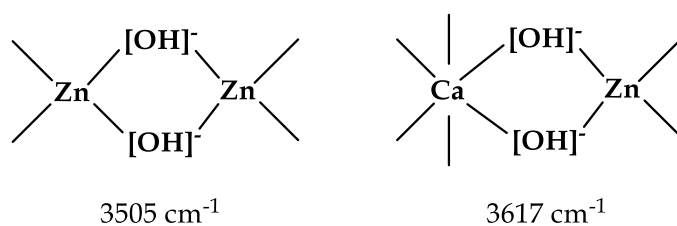
Figura 4.10.- Micrografía electrónica de barrido del cincato cálcico dihidrato



**Figura 4.11.-** Micrografía electrónica de barrido del cincato cálcico calcinado a 400°C

En la **Figura 4.12** se exponen los espectros *FTIR* del cincato de calcio dihidrato, recién sintetizado y después de expuesto a la atmósfera del laboratorio durante 14 días. Comparando los dos espectros, no se aprecia la aparición de ninguna nueva banda, ni un incremento de la intensidad de las bandas de absorción de los grupos carbonato e hidroxilo, lo que revela la estabilidad del precursor expuesto al aire.

En la región de las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo, se aprecian bandas a 3643, 3617 y 3505  $\text{cm}^{-1}$ . La señal débil a 3643  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye normalmente a grupos hidroxilo del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [6], mientras que las vibraciones a 3617 y 3505  $\text{cm}^{-1}$  se podrían asociar a otros dos tipos de grupos hidroxilo. *Lin y col.* analizaron el espectro del hidroxio-cincato cálcico mediante *espectroscopía FTIR*, llegando a la conclusión de que estas bandas se debían a las vibraciones de tensión de los iones hidroxilos  $[\text{OH}]^-$  representados en el **Esquema 4.1** [7].



Esquema 4.1.- Asignación de modos vibracionales de tensión del grupo hidroxilo [7]

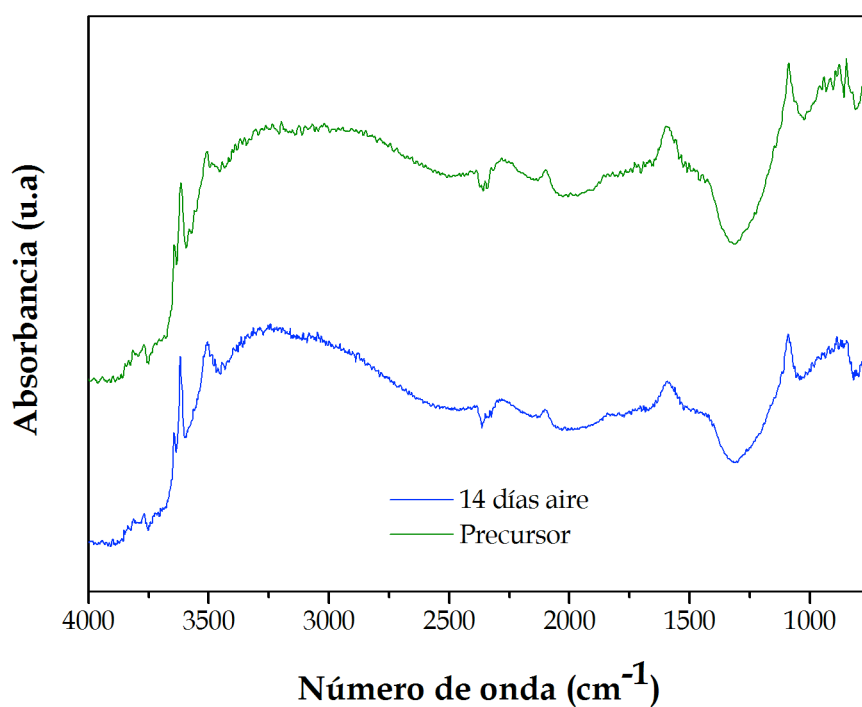


Figura 4.12.- Espectros FTIR del cincato cálcico dihidrato sintetizado, y después de 14 días en contacto con el aire

En esta región también aparecen los modos de vibración asociados a la tensión del enlace O-H de las molécula de agua, mientras que la banda a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de deformación del enlace H-O-H. La banda a  $1900 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a la deformación de enlaces tipo Zn-O-H [7]. Además, el hombro observado a  $1433 \text{ cm}^{-1}$  podría asociarse a la presencia

de carbonatos superficiales formados durante el proceso de síntesis, la cual no se llevó a cabo bajo atmosfera inerte y por lo tanto, podría haber tenido lugar la reacción de carbonatación.

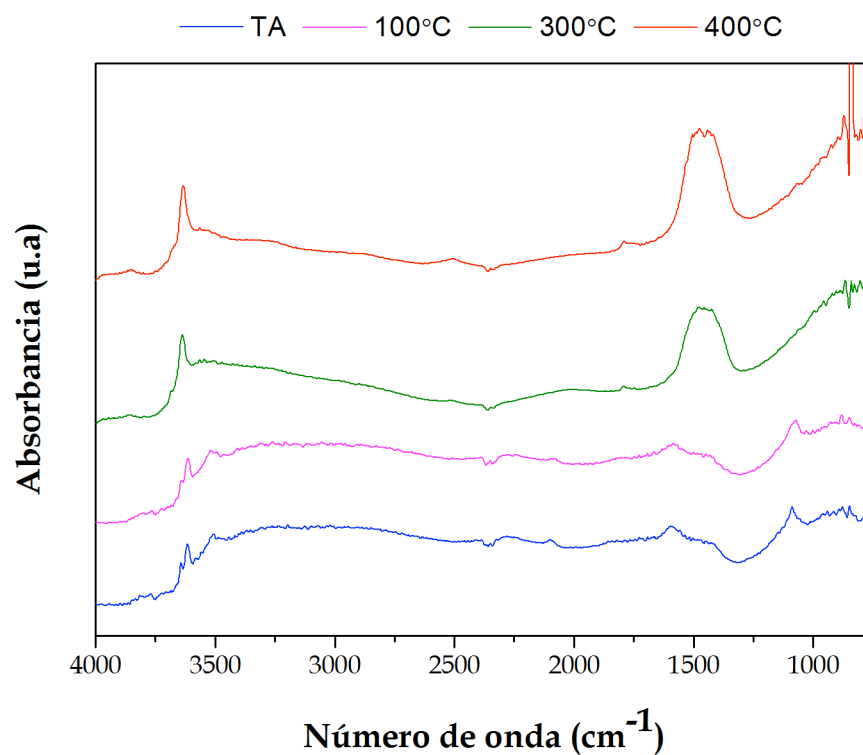


Figura 4.13.- Espectros FTIR del cincato cálcico calcinado a diferentes temperaturas

Por otra parte, se ha estudiado la evolución de los *espectros FTIR* en función de la temperatura de activación, bajo atmosfera inerte de He (Fig. 4.13). Existen dos hechos destacables: i) la desaparición de las bandas a 3617 y 3505  $\text{cm}^{-1}$  a temperaturas superiores a 100°C, y el desplazamiento de la vibración centrada a 3643  $\text{cm}^{-1}$  a temperaturas comprendidas entre 250 y 300°C, correspondiendo en todos los casos a vibraciones asociadas a grupos hidroxilo, como se ha comentado previamente, y ii) la vibración a 1900  $\text{cm}^{-1}$  también desaparece, debido a la deshidroxilación de los grupos Zn-OH. Estas dos

## Capítulo IV

modificaciones indican que el cincato cálcico sufre una transformación estructural, como se confirmó previamente mediante *XRD*.

Por otra parte, se observa la presencia de especies tipo carbonato por la aparición de la banda centrada a  $1465\text{ cm}^{-1}$  a partir de  $250^\circ\text{C}$ . La cantidad de carbonato es muy reducida, de acuerdo con los resultados mostrados por *EGA-MS*, donde sólo aparece una banda débil de desorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 4.8). Sin embargo, estos carbonatos deben estar presente en la superficie debido que no se detectaron señales de difracción de carbonatos mediante *XRD* [8].

### 4.2.- Estudio catalítico de la transesterificación de aceites vegetales.

La actividad catalítica del sólido obtenido tras la descomposición térmica del cincato cálcico dihidrato se ha evaluado en la reacción de transesterificación de aceite de girasol, empleándose tanto metanol como etanol, bajo condiciones heterogéneas de reacción. Las condiciones experimentales de estos procesos catalíticos se han descrito en el *Capítulo III*.

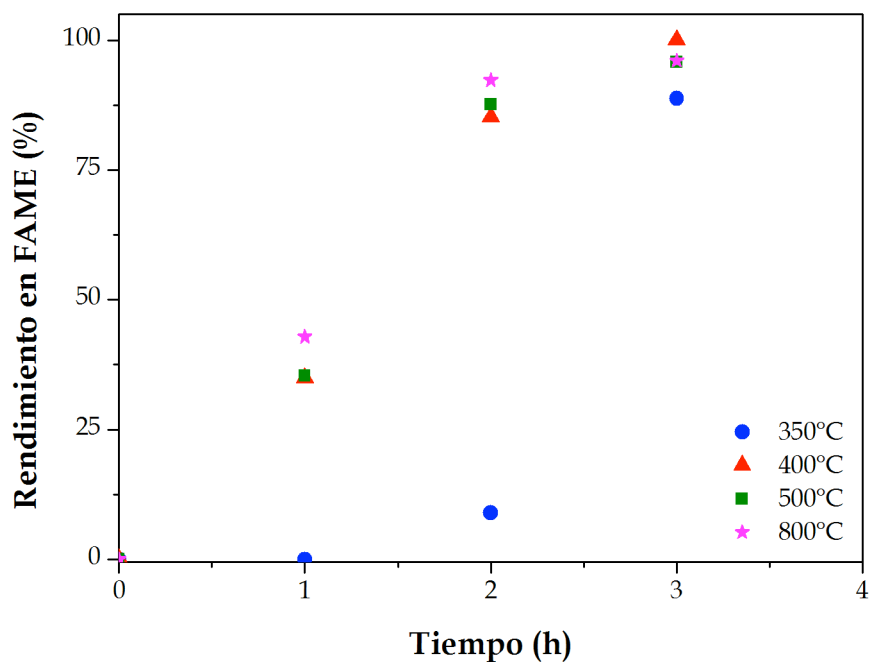
Se ha evaluado la influencia de diferentes parámetros experimentales sobre el comportamiento catalítico en los procesos de metanólisis y etanólisis de triglicéridos, y en este sentido se han optimizado la *temperatura y tiempo de activación, concentración de catalizador, tiempo de reacción, presencia de ácidos grasos libres (FFAs) y el contenido en agua en el aceite de partida*. Además, se estudió el pretratamiento del aceite mediante esterificación usando catálisis heterogénea, donde se ha evaluado la esterificación de ácido oleico con metanol, en presencia de diferentes catalizadores sólidos ácidos.

#### 4.2.1. Estudio de la temperatura y tiempo de activación del cincato cálcico dihidrato

Los datos obtenidos mediante los análisis *DTA-TG* y *XRD*, expuestos y discutidos en el *Apartado 4.1*, se utilizaron para la planificación del estudio catalítico de la influencia de la '*temperatura de activación*' del catalizador. Como mostraron las **Figs. 4.3 y 4.4**, a temperaturas comprendidas entre 120 y 400°C se produce la descomposición del cincato cálcico. Por esta razón, se ha estudiado la influencia de la temperatura de activación del precursor sobre el rendimiento catalítico en el proceso de metanólisis de aceite de girasol.

Como se puede apreciar en la **Fig. 4.14**, la temperatura de activación afecta a la cinética de manera considerable. Mientras que entre 400 y 800°C, temperatura típica de activación del CaO [8], las cinéticas son similares, alcanzándose rendimientos en FAME semejantes al cabo de 2 h de tiempo de reacción, la activación a 350°C provoca que la velocidad de reacción sea menor y necesite de un tiempo de reacción de 3 h para obtener un rendimiento similar (>90% en FAME).

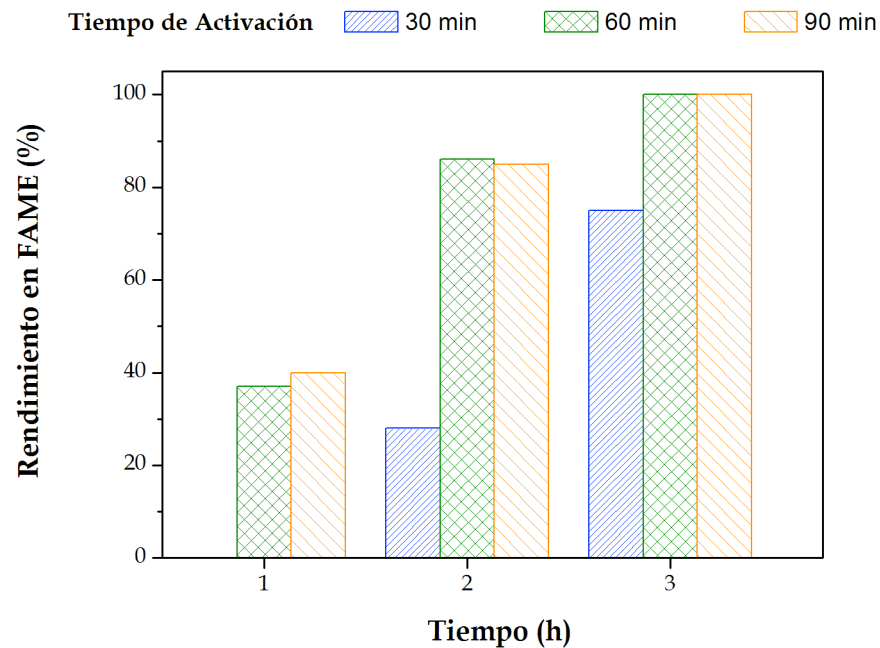
El aumento de la temperatura de activación hasta 400°C hace que el proceso de deshidroxilación se complete y se alcance un rendimiento en FAME superior al 85% después de solamente dos horas de reacción, alcanzándose una conversión completa de triglicéridos después de tres horas de reacción. Por lo tanto, es evidente que la temperatura de activación de 400°C es suficiente para transformar térmicamente al cincato cálcico dihidrato en un catalizador básico activo en la reacción de metanólisis de aceite de girasol. A 350°C, la actividad catalítica es menor, ya que el  $\text{Ca(OH)}_2$ , presente en el catalizador, como se observó por *espectroscopía FTIR* (**Fig. 4.13**), es una especie menos activa en esta reacción que el CaO.



**Figura 4.14.** Influencia de la temperatura de activación del cincato cálcico sobre el rendimiento en FAME (1% en peso cincato cálcico, relación molar metanol:aceite de 12:1, 60°C y 600 rpm)

Una vez determinada la temperatura de activación, se ha procedido a determinar el 'tiempo de activación'. Para ello, se realizaron diferentes ensayos catalíticos en la reacción de metanólisis activando el cincato cálcico a 400°C durante 30, 60 y 90 minutos (**Fig. 4.15**). Cuando el catalizador se activó durante 30 minutos, no se observó formación de FAME después de 1 h de reacción, mientras que para tiempos de activación superiores, el rendimiento alcanzado era cercano al 40%. Con el menor tiempo de activación, sólo se logró un 75% de rendimiento en FAME después de 3 h de reacción. Sin embargo, cuando se empleó un tiempo de activación de 60 minutos se alcanzó un rendimiento del 100% después de 3 horas de reacción, que no se mejoró para tiempos de activación superiores. Por tanto, se ha optado por una temperatura de activación de 400°C durante 60 minutos para una completa descomposición del precursor.





**Figura 4.15.-** Evolución del rendimiento en FAME en función del tiempo de activación del cincato cálcico (1% en peso de cincato cálcico, relación molar metanol:aceite de 12:1, 60°C y 600 rpm)

Respecto a la naturaleza de los centros activos en la reacción de transesterificación, éstos se encuentran asociados a iones óxido superficiales, principalmente del CaO, aunque no se puede descartar el efecto promotor del ZnO, dado que este óxido puro no presentó actividad catalítica en estas condiciones experimentales. Además, de acuerdo con la bibliografía, el óxido de calcio reacciona con el glicerol, en las condiciones de reacción, para formar el gliceróxido de calcio, que es la especie activa cuando se emplea este catalizador. En nuestro caso, no se ha observado la presencia de gliceróxido de calcio [4] mediante *XRD*, aunque puede haberse formado a nivel superficial.

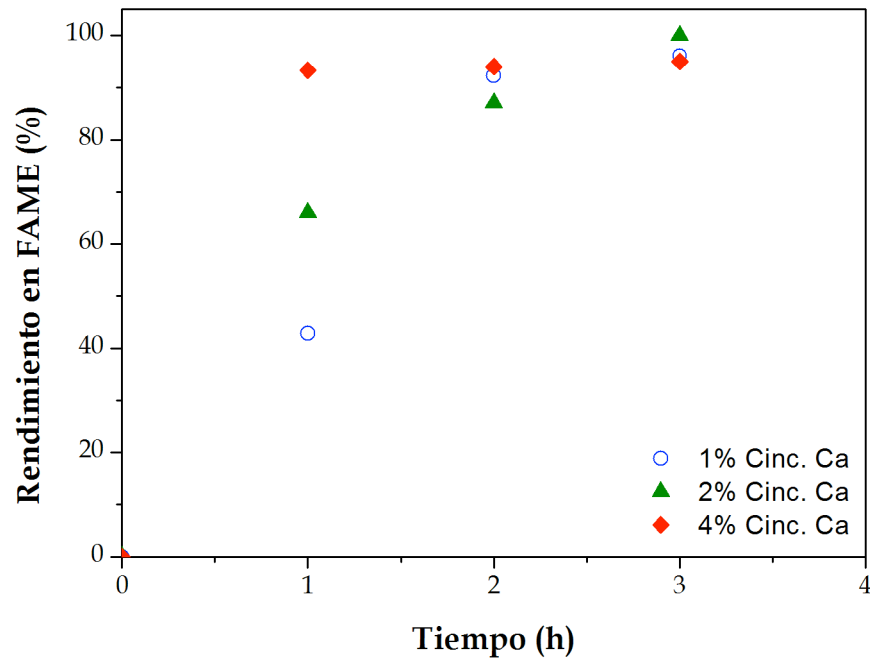
Es destacable que la temperatura de activación de 400°C del cincato cálcico dihidrato es muy inferior a la necesaria para la descomposición del carbonato de calcio para la obtención de CaO puro (700 - 800°C) y poder

alcanzar rendimientos en FAME similares [8]. Además, es 300°C menor que la requerida para la mezcla de óxidos de Ca y Zn [5], que dieron lugar a un rendimiento en FAME del 93%, pero empleándose un 10% en peso del catalizador, una relación molar metanol:aceite de 30 y un tiempo de reacción de tres horas. Esto supone una importante ventaja en relación con el coste asociado a la activación de catalizadores sólidos basados en óxido de calcio, principalmente cuando se emplean especies tipo carbonato, o que se transformen en éstos como es el caso del oxalato o acetato, como precursores de catalizadores heterogéneos.

#### 4.2.2. *Proceso catalítico de metanólisis para producción de biodiésel*

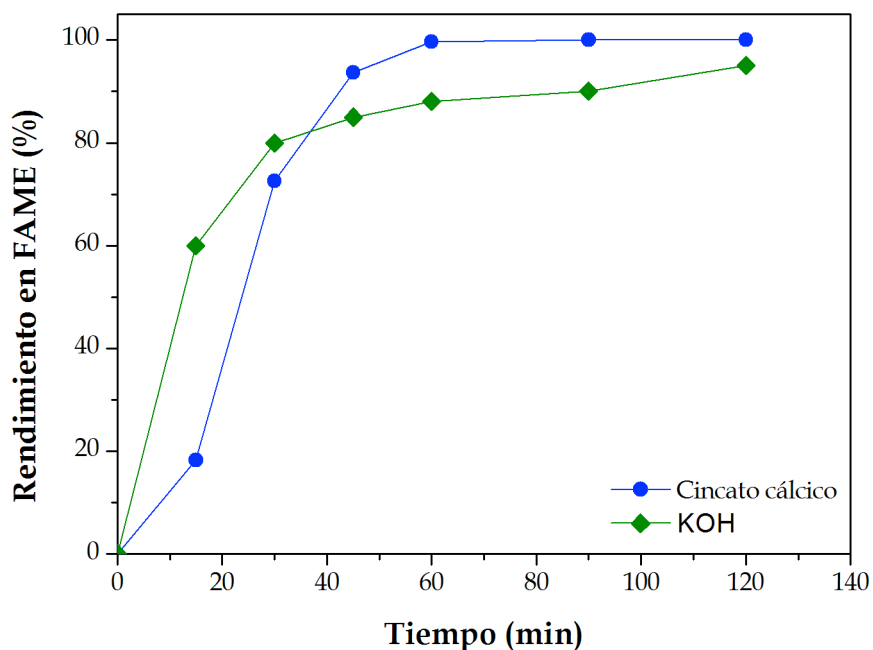
La **Fig. 4.16** muestra el efecto de '*la concentración del precursor*' en la obtención de FAME. Como se puede observar, empleando un 4% en peso del cincato cálcico activado a 400°C y transcurrida una hora de reacción se alcanzó un rendimiento del 94%, apreciándose importantes diferencias con menores concentraciones de catalizador en periodos de tiempo cortos (1 hora). Además, hay que tener en cuenta que los porcentajes representados en la **Fig. 4.16** no corresponden a las cantidades del catalizador activo, ya que después de la activación la pérdida de peso total es de un 25%, según la curva *TG* del cincato cálcico dihidrato. Por lo tanto, un 4% en peso del precursor corresponde a un 3% en peso de catalizador activo.

El '*cincato cálcico activado se ha comparado con el hidróxido potásico*', catalizador empleado en forma de disolución metanólica en el proceso homogéneo de producción de biodiésel a nivel industrial, con el objetivo de evaluar la cinética de ambos procesos y determinar el potencial del cincato cálcico activado en la transesterificación de triglicéridos.



**Figura 4.16.-** Influencia de la concentración del cincato cálcico en el rendimiento en FAME (relación molar metanol:aceite de 12:1, 60°C y 600 rpm)

Como se aprecia en la **Fig. 4.17**, el rendimiento en FAME del cincato cálcico activado presenta valores muy cercanos a los obtenidos en el proceso homogéneo después de 40 minutos de reacción, e incluso es mayor para tiempos de reacción superiores, aunque hay que indicar que se usó una cantidad de KOH de sólo el 0.2%. Sin embargo, si consideramos que la fase activa es el CaO, un 4% en peso del cincato cálcico equivale solamente a 0.77% en peso de CaO. La comparación del proceso homogéneo con el heterogéneo indica que los catalizadores sólidos pueden alcanzar velocidades de reacción adecuadas para su implantación en un proceso industrial de producción de biodiésel en condiciones heterogéneas, aunque es necesario mejorar la velocidad al inicio del proceso catalítico.



**Figura 4.17.-** Cinética comparativa entre el cincato cálcico activado y el proceso catalítico homogéneo (KOH) (4% en peso de cincato cálcico, 0.2% KOH, relación molar metanol:aceite de 12:1, 60°C y 600 rpm)

Para evaluar la aplicabilidad industrial del cincato cálcico como precursor de catalizadores básicos para producción de biodiésel, se realizaron una serie de ensayos más severos emulando el ‘uso de un aceite de bajo coste’, por ejemplo, un aceite de fritura usado. Para ello, se adicionaron ácidos grasos libres (ácido oleico) y H<sub>2</sub>O al aceite de girasol refinado, utilizado en este estudio como materia prima.

El grado de acidez de un aceite de fritura usado puede ser de 1.1° [9], definiéndose el grado de acidez como los gramos de ácido oleico por cada 100 gramos de aceite, mientras que el grado de acidez del aceite de girasol refinado empleado en este estudio es de 0.2°. Previamente, se demostró que transcurrida 1 h de reacción con aceite de girasol refinado, se obtuvieron rendimientos en FAME del 100%. Por el contrario, para una carga del 1% de

cincato cálcico el aumento del grado de acidez del aceite afectó en gran medida al rendimiento del catalizador, debido a la neutralización de los centros básicos del catalizador. Con el objetivo de obtener un elevado rendimiento se aumentó la carga del precursor al 4% en peso, alcanzándose un rendimiento en FAME cercano al 90% para un aceite con un grado de acidez de 1.1°, así como un rendimiento del 100% en FAME para un grado de acidez de 0.55° (Fig. 4.18).

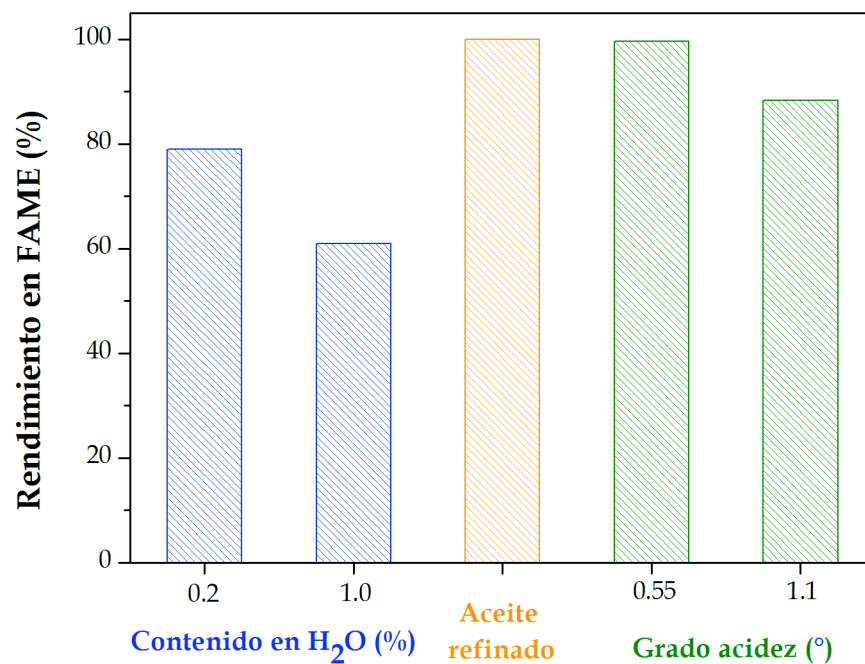


Figura 4.18.- Influencia en el rendimiento en FAME de la concentración de FFAs y H<sub>2</sub>O en el aceite de girasol (H<sub>2</sub>O y aceite refinado: 1% en peso de cincato cálcico, Acidez: 4% en peso de cincato cálcico, relación molar metanol:aceite de 12:1, 60°C y 600 rpm)

Por el contrario, la influencia del contenido en agua para el 1% en peso de cincato cálcico es de mayor relevancia, ya que la presencia de un 0.2% de agua provoca un decrecimiento del 20% en el rendimiento en FAME, después de 3 horas de reacción, mientras que con un 1% de agua el rendimiento baja hasta el 60%. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta

#### Capítulo IV

que el CaO se puede hidroxilar dando  $\text{Ca(OH)}_2$  menos básico, y por lo tanto, menos activo. La basicidad más baja del  $\text{Ca(OH)}_2$  también se puso de manifiesto en el estudio de la temperatura de activación del catalizador, debido a que  $350^\circ\text{C}$  no es suficiente para completar la deshidroxilación del cincato cálcico dihidrato (**Fig. 4.14**).

Con el fin de examinar la versatilidad del catalizador en relación a la '*naturaleza de la materia prima*', se ha evaluado su actividad catalítica utilizando aceite de soja en lugar de girasol, ya que en el mercado existe una gran variedad de tipos de aceites dependiendo de las condiciones climáticas de cada región y del tipo de suelo, que hace que sean más propensos para una variedad de cultivo u otro.

Como se ha comentado previamente, el análisis del comportamiento catalítico se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (*HPLC*), que nos ha permitido identificar y cuantificar la presencia de triglicéridos y ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel), mientras que los contenidos en mono- y diglicéridos se han deducido por diferencia. En la **Fig. 4.19** se muestra el cromatograma de un aceite de girasol refinado, pudiéndose observar los picos asociados a los triglicéridos presentes en el aceite, a tiempos de retención entre 17 y 21 minutos. Los ácidos grasos mayoritarios en el aceite de girasol son linoleico (C18:2) y oleico (C18:1) (**Anexo 2**), pero se observan más de dos picos porque a pesar de que el triglicérido mayoritario es el linoleico-linoleico-linoleico, que puede llegar a alcanzar un tercio del total, también tendremos moléculas del tipo linoleico-linoleico-oleico, oleico-oleico-linoleico, etc. Es importante tener en cuenta que la intensidad relativa de los picos en el cromatograma depende del número de insaturaciones presentes en la molécula, ya que se ha empleado un detector UV-visible.

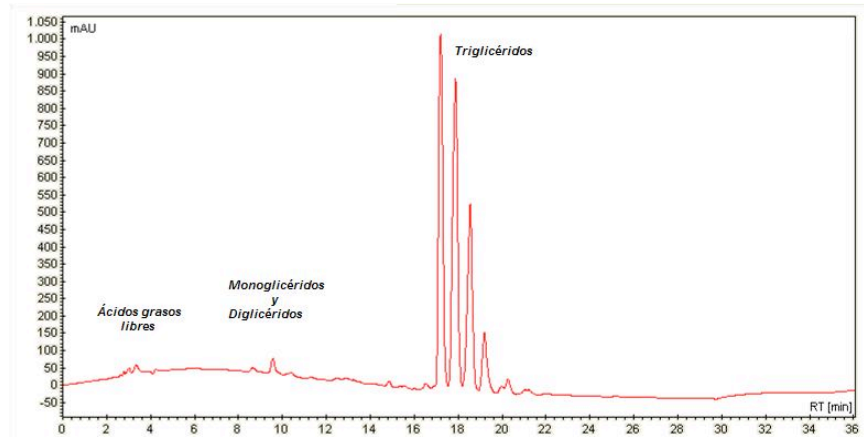


Figura 4.19.- Cromatograma de HPLC de un aceite de girasol refinado

En el aceite de soja aparece un nuevo ácido graso en su composición, ya que existe un 7% aproximadamente de linolénico (C18:3), lo que conlleva la aparición de nuevos picos en su cromatograma (Fig. 4.20). En concreto, el nuevo pico que aparece a 16 minutos de tiempo de retención se debe a algún triglicérido conteniendo linolénico, que al ser un C18:3 presenta tres insaturaciones y absorbe en el UV mucho más que los correspondientes C18:2 y C18:1.

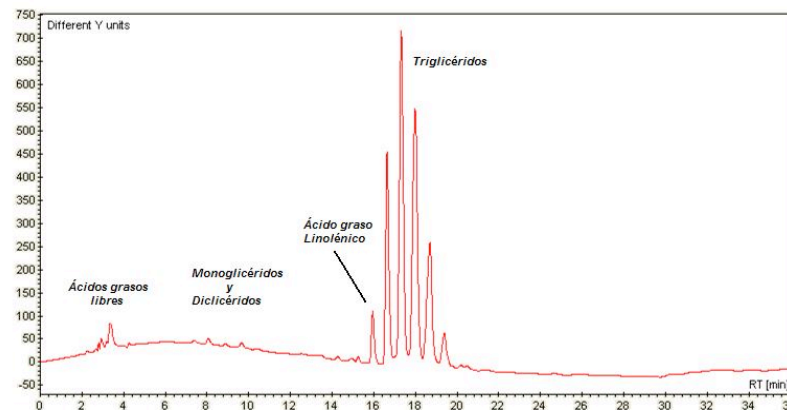
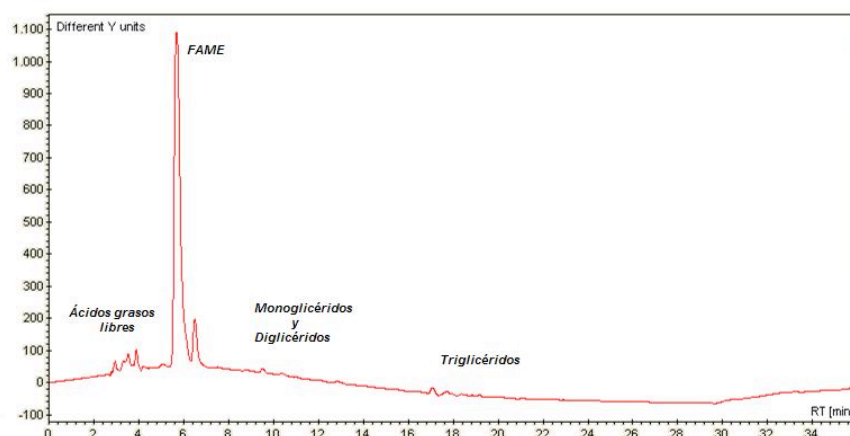


Figura 4.20. Cromatograma de HPLC de un aceite de soja refinado

#### Capítulo IV

Tras realizar la correspondiente reacción de transesterificación del aceite de girasol con metanol, y para una conversión cercana al 100%, se observa claramente en el cromatograma la desaparición de los triglicéridos, y la aparición de dos nuevos picos a tiempos de retención mucho más bajos (6 y 7 minutos) correspondientes a los ésteres metílicos (**Fig. 4.21**), pudiéndose asignar el pico más intenso al linoleato de metilo, por ser el ácido graso mayoritario en el aceite y también por presentar más insaturaciones (C18:2).



**Figura 4.21.-** Cromatograma de HPLC de un aceite de girasol transesterificado con metanol

En relación al uso de 'aceite de soja', se ha realizado un ensayo con un 4% en peso de cincato cálcico, obteniéndose rendimientos cercanos al 100% después de 1 hora, a 60°C, confirmando así su excelente actividad catalítica en la producción de biodiesel de primera generación, a partir de dos de las materias primas más comunes: aceite de girasol y de soja. En el caso de la metanólisis del aceite de soja, como era de esperar, aparece un nuevo pico correspondiente al linolenato (C18:3) de metilo a tiempos de retención inferior a los otros ésteres metílicos (**Fig. 4.22**).

Un aspecto clave en el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos en la producción de biodiesel bajo condiciones heterogéneas es el efecto de la



'lixiviación' de la especie activa. La existencia de iones metálicos provenientes del catalizador en el biodiésel introduciría en el proceso una etapa adicional de lavado y purificación del biodiésel, suprimiendo de esta forma una de las principales ventajas del empleo de un catalizador heterogéneo.

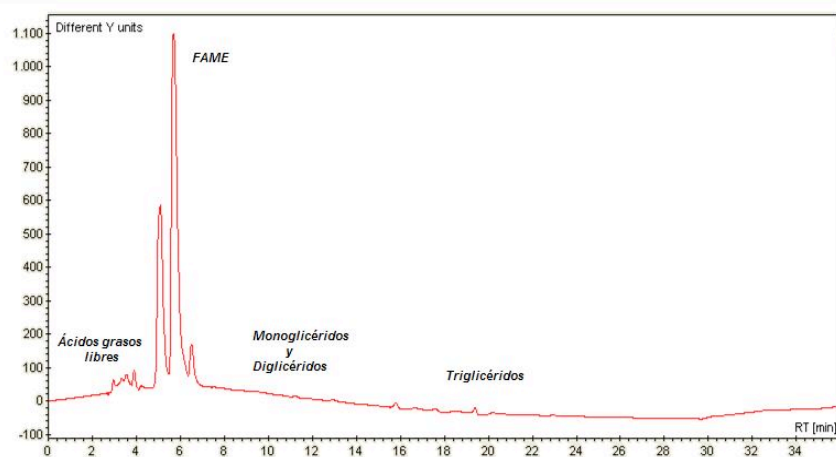


Figura 4.22.- Cromatograma de HPLC de un aceite de soja transesterificado con metanol

En bibliografía, se han encontrado estudios que demuestran que el CaO puro se disuelve parcialmente en presencia de una disolución metanólica [8,10]. Así, López-Granados y col. encontraron que una mezcla de metanol-aceite-especies homogéneas derivadas del CaO daban lugar a un rendimiento en FAME del 60% [8].

Un procedimiento experimental para evaluar la 'contribución de las especies lixiviadas' en la actividad catalítica global, consistió en poner en contacto el catalizador, obtenido después de la etapa de activación a 400°C, con la cantidad de metanol utilizada habitualmente en un ensayo y a la temperatura de reacción (60°C) durante tres horas de reacción. Posteriormente, se separó el catalizador por filtración, previniendo el contacto con el aire de la disolución. A continuación, el metanol recuperado de la filtración se puso en contacto con aceite de girasol durante 3 horas a 60°C, bajo condiciones de

## Capítulo IV

vigorosa agitación. Los análisis de la disolución resultante no revelaron la presencia de ésteres metílicos (FAME), indicando la ausencia de especies lixiviadas con actividad catalítica. Estos resultados pudieran indicar que el cincato cálcico activado a 400°C era estable frente a su lixiviación, a diferencia de otros estudios realizados con CaO puro.

No obstante, se podría pensar que el catalizador sólido se lixivió y que las especies solubles no son activas en la reacción de transesterificación de triglicéridos. Para profundizar en este aspecto se llevó a cabo un estudio de '*reutilización del catalizador*'. La **Fig. 4.23** demuestra que el catalizador puede ser reutilizado durante tres ciclos de 1 hora, alcanzándose rendimientos en FAME superiores al 85%. Durante los ensayos de reutilización se tuvo la precaución de mantener siempre al catalizador fuera del contacto con aire, evitando su carbonatación e hidroxilación. Por lo tanto, se puede afirmar que no existen pérdidas del catalizador por solubilización, debido a que en caso contrario se hubiera observado una disminución clara en la actividad catalítica a lo largo de los ciclos de reutilización. La alta estabilidad del catalizador, obtenido a partir del cincato cálcico como precursor, se puede atribuir a una fuerte interacción con el poco soluble óxido de cinc, que además favorece que el catalizador tenga las propiedades texturales adecuadas.

Por otra parte, es bien conocido el efecto que tiene sobre los catalizadores basados en CaO el contacto con aire, dando lugar a la formación del carbonato cálcico, el cual requiere de temperaturas de calcinación por encima de 800°C para su descomposición en CaO. Con la finalidad de estudiar la '*estabilidad atmosférica*' del cincato cálcico dihidrato, se mantuvo durante 14 días en contacto con al aire, se realizó su activación a 400°C y se evaluó su actividad catalítica. La **Fig. 4.23** refleja cómo el precursor en contacto con el aire no necesitó una temperatura de activación superior a 400°C, ya que

después de su activación térmica a dicha temperatura, un 4% en peso del precursor alcanzó un rendimiento en FAME del 91%.



**Figura 4.23.-** Ciclos de reutilización del catalizador y estabilidad después de 14 días al aire (4% en peso cincato cálcico, relación molar metanol:aceite de 12:1, 60 °C, 1 hora y 600 rpm)

La resistencia a la carbonatación del cincato cálcico dihidrato podría atribuirse a su estructura cristalina, formada por cadenas de tetraedros  $Zn^{2+}$  (4 OH<sup>-</sup>), que comparten vértices con octaedros de  $Ca^{2+}$  (4OH<sup>-</sup> y 2H<sub>2</sub>O) [11]. De hecho, se ha comparado el precursor sintetizado originalmente y después de 100 días en contacto con aire mediante *EGA-MS* y *XRD*, y los resultados confirman la estabilidad del cincato cálcico dihidrato frente a la carbonatación e hidratación.

#### 4.2.3.- Producción de biodiésel mediante etanólisis de triglicéridos

El principal interés suscitado en la actualidad por el empleo de etanol como alcohol de reacción en procesos de transesterificación de triglicéridos radica en su obtención a partir de la biomasa mediante procesos fermentativos, haciendo que el proceso de producción de biodiésel sea 100% renovable.

En este apartado, además de estudiar cómo afectan diferentes parámetros experimentales a la actividad catalítica del catalizador en la reacción de etanólisis, se realizará una comparación de los resultados con los obtenidos en el proceso de metanólisis.

La evolución del rendimiento en FAEE en función del tiempo y de la 'concentración del catalizador' (Fig. 4.24) revela que la actividad catalítica aumenta con el tiempo, alcanzando el máximo rendimiento de 99.6% al cabo de tres horas con un 4% en peso de cincato cálcico.

Cuando se trabaja con menores cargas de precursor (2%), el rendimiento en FAEE después de tres horas de reacción es del 15%. Sin embargo, para cargas superiores del precursor (6% en peso), el rendimiento no mejora e incluso es ligeramente inferior respecto al 4% de cincato cálcico. Este último resultado puede deberse a que la agitación se mantuvo en todo momento constante para todos los ensayos catalíticos; por tanto, el aumento de la concentración del catalizador podría implicar limitaciones difusionales que dificultan el contacto entre los reactivos y el catalizador.

El cromatograma de *HPLC* correspondiente refleja la desaparición de los picos asociados a los triglicéridos, y la presencia de dos nuevos picos a tiempos de retención entre 6 y 7 minutos, que se deben a los ésteres etílicos (Fig. 4.25).

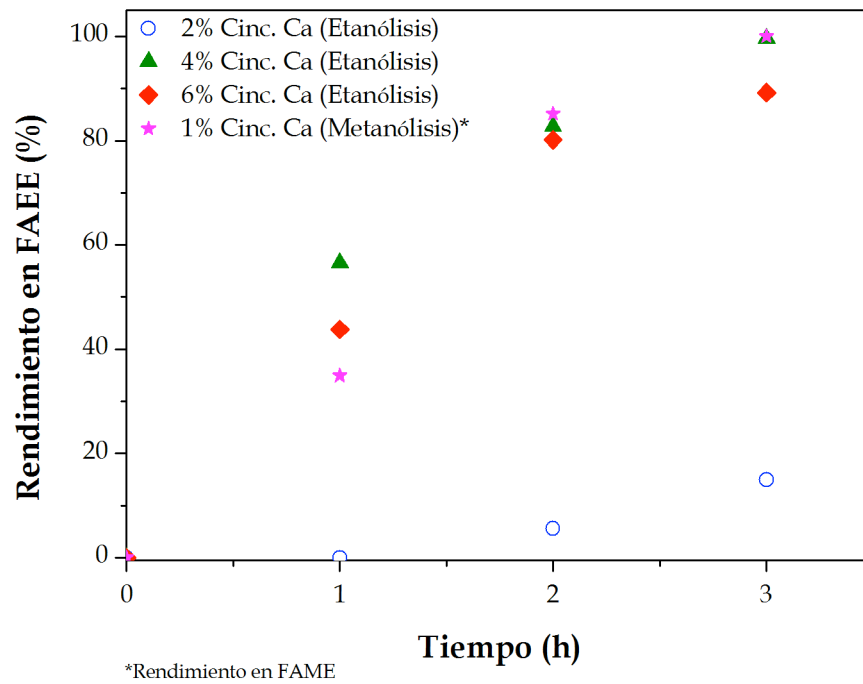


Figura 4.24.- Influencia de la concentración del catalizador (expresada en porcentaje másico del precursor respecto al aceite) (relación molar etanol:aceite de 20:1, 78°C y 1000 rpm )

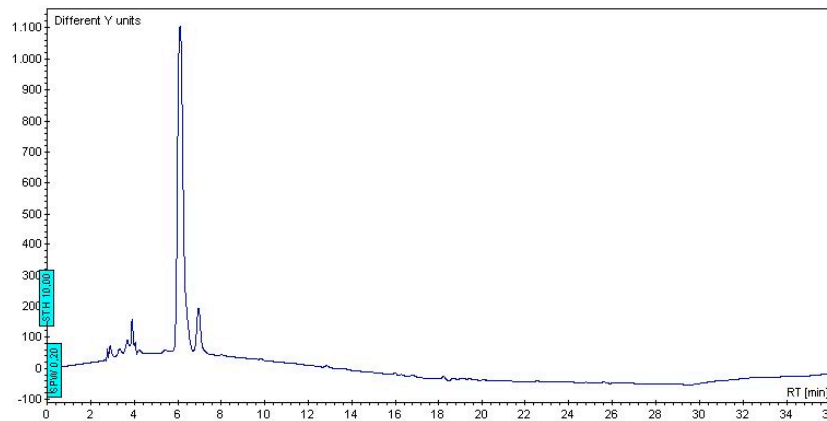


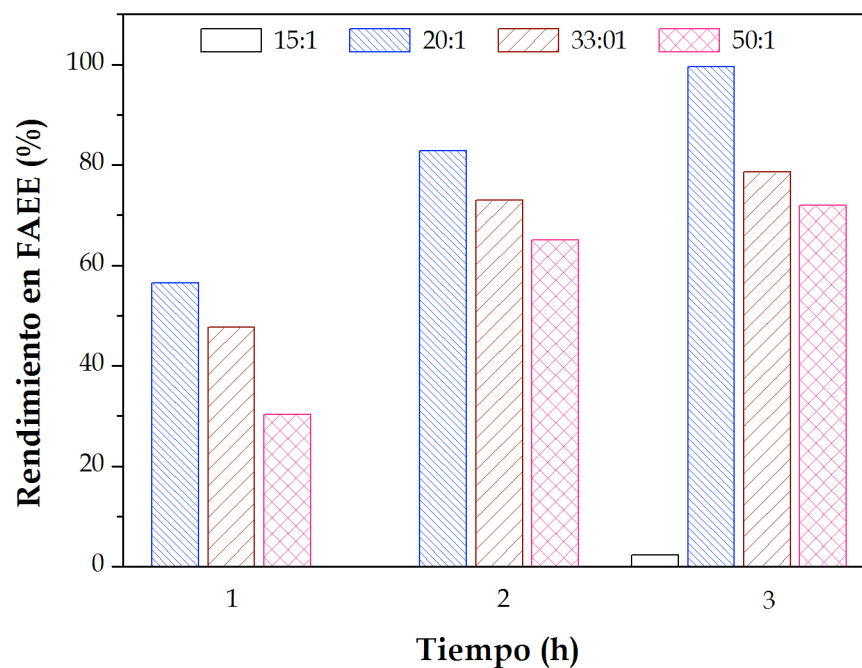
Figura 4.25.- Cromatograma de HPLC de un aceite de girasol transesterificado con etanol

## Capítulo IV

Un aspecto diferencial a tener en cuenta en la reacción de etanólisis con respecto a la metanólisis es la baja reactividad del etanol, siendo necesarias mayores concentraciones de catalizador, relaciones molares alcohol:aceite y temperatura de reacción para obtener el mismo rendimiento en biodiésel. Por ello, resulta muy importante optimizar parámetros como la temperatura y la relación molar etanol:aceite. A diferencia de los datos publicados por *Miladinović y col.* [12] y *Kazember-Phiri y col.* [13], en nuestras condiciones experimentales, no se observó formación de ésteres etílicos para ‘temperaturas de reacción’ por debajo del punto de ebullición del etanol (78°C), confirmando su menor reactividad en comparación al metanol.

Por otra parte, aunque la relación estequiométrica alcohol:aceite para la reacción de transesterificación de triglicéridos es 3:1, en la práctica se usa un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación de FAEE. En nuestro caso, la ‘relación molar etanol:aceite’ se ha variado entre 15:1 y 50:1 (**Fig. 4.26**), empleándose un 4% en peso de precursor respecto al aceite, y 78°C de temperatura de reacción. Como se puede apreciar, para relaciones molares por debajo de 20:1 la formación de FAEE es insignificante al cabo de tres horas de reacción, mientras una relación molar 20:1 permite alcanzar un rendimiento cercano al 100% transcurrida tres horas. Sin embargo, por encima de este valor de 20:1 se observa que el rendimiento decrece, lo que puede explicarse al considerar el que el uso de grandes cantidades de etanol favorece la miscibilidad entre la fase alcohólica (glicerina) y la orgánica (ésteres etílicos), favoreciendo la presencia de glicerol diluido en la fase éster. Estos resultados están de acuerdo con los publicados por algunos autores para diferentes tipos de aceites. Así, *Encinar y col.* observaron el mismo efecto al analizar el comportamiento de KOH en la reacción de etanólisis, variando la relación molar etanol:aceite entre 6:1 y 15:1, apreciando un incremento en el

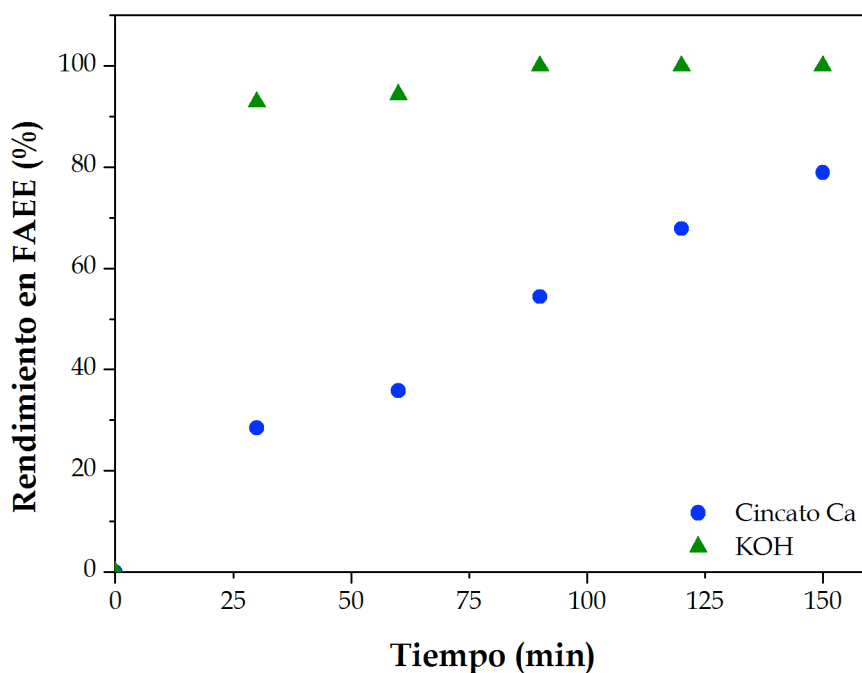
rendimiento de la reacción conforme se aumentó dicha relación, alcanzándose el máximo valor en FAEE (72.5%) para la relación molar 12:1. Sin embargo, cuando se incrementó la concentración de etanol a una relación molar 15:1, la reacción no continuó la tendencia creciente, al contrario el rendimiento de la reacción decreció (66.2%) [14-17]. Además, el exceso de alcohol parece favorecer la conversión de diglicéridos a monoglicéridos, pero existe también una pequeña recombinación de éster y glicerol para formar monoglicéridos, ya que su concentración sigue incrementándose en el transcurso de la reacción. Por otra parte, se ha observado que cuando el glicerol se encuentra disuelto en la fase éster ayuda a desplazar el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento [16]. Sin embargo, las relaciones molares alcohol:aceite son bastante superiores a las empleadas en la reacción de metanolisis.



**Figura 4.26.-** Efecto de la relación molar etanol:aceite a diferentes tiempos de reacción sobre el rendimiento en FAEE (4% en peso de precursor, T= 78°C y 1000 rpm)

#### Capítulo IV

Por lo tanto, para alcanzar un alto rendimiento en FAEEs, utilizando un catalizador heterogéneo, se requieren condiciones de reacción más severas. En la reacción de etanolisis, la diferencia entre los procesos homogéneo y heterogéneo fue más pronunciada que cuando se empleó metanol. Así, un proceso homogéneo (4% en peso de KOH) sólo necesita 30 minutos para alcanzar un rendimiento del 90% en FAEE, mientras que el cincato cálcico activado requiere 2.5 horas para obtener un rendimiento del 80% (**Fig. 4.27**). En este caso, el proceso homogéneo muestra una velocidad de reacción más adecuada para un proceso industrial.



**Figura 4.27.-** Comparativa en la obtención de FAEE entre el cincato cálcico (proceso heterogéneo, 5% en peso de precursor) y KOH disuelto en etanol (proceso homogéneo, 4% en peso) (relación molar etanol:aceite 20:1, T= 78°C y 1000 rpm)

Como se mencionó en la *Introducción* de la presente Memoria, un evidente beneficio del uso de catalizadores heterogéneos es su capacidad para el tratamiento de aceites de baja calidad, con un alto contenido en FFAs y agua,



pudiendo sustituir a los catalizadores básicos homogéneos que favorecen la formación de jabones y pierden actividad catalítica por neutralización en estas condiciones experimentales. Por lo tanto, se ha simulado un 'aceite de fritura usando' empleando las mismas condiciones descritas en el Apartado 4.2.2, añadiendo para ello diferentes cantidades de ácido oleico y agua hasta alcanzar los contenidos presentes en un aceite de fritura usado (1.1° acidez y 0.2% H<sub>2</sub>O).

En la Fig. 4.28 se muestra el efecto negativo sobre la actividad catalítica, tanto de la presencia de FFAs como de agua, en comparación con un aceite vegetal refinado, siendo necesario aumentar la concentración del catalizador para alcanzar rendimientos aceptables. El contenido en agua típico de un aceite de uso doméstico (0.2%) no afectó prácticamente al rendimiento en FAEE, cuando se usa un 6% de cincato cálcico.

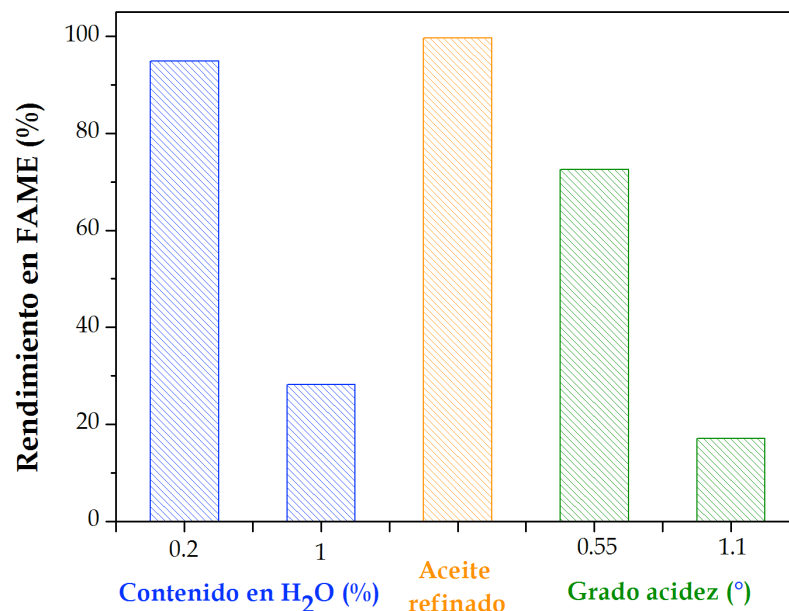


Figura 4.28.- Influencia de la concentración de FFAs y H<sub>2</sub>O en el aceite sobre la actividad catalítica (6% en peso de cincato cálcico, relación molar etanol:aceite 20:1, T= 78°C y 1000 rpm)

#### Capítulo IV

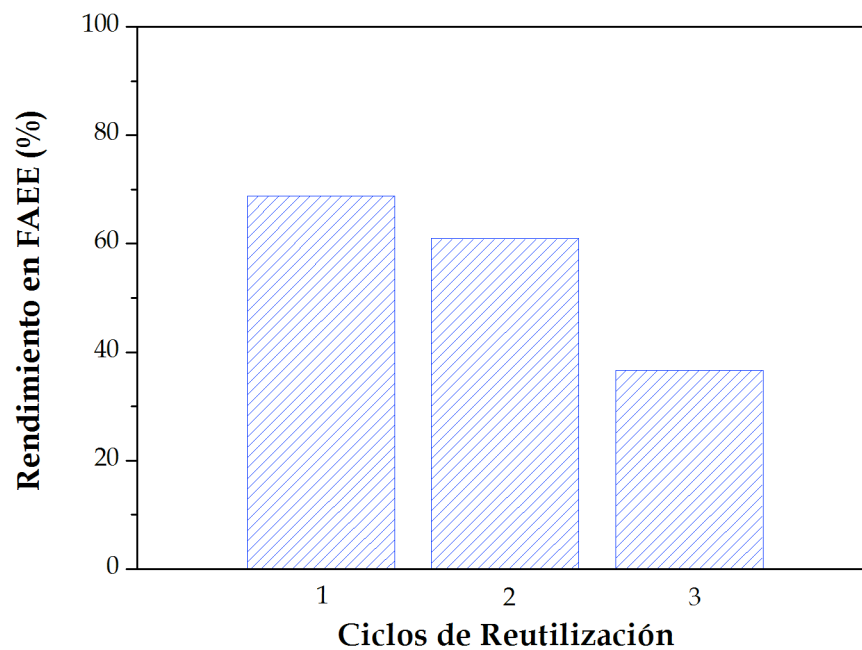
Sin embargo, un incremento hasta un 1% provoca una importante disminución en la actividad catalítica, registrándose un descenso del 70%. Esto puede deberse a la posible hidroxilación de CaO para originar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , especie de menor actividad catalítica, como se comentó previamente. Incluso aumentando la concentración de catalizador hasta un 6%, el rendimiento en FAEE bajó un 75% para una acidez de 1.1°. Esta disminución del rendimiento se puede también atribuir a que los FFAs favorecen la solubilización de la fase activa (CaO), formando los correspondientes oleatos cálcicos (jabones cálcicos).

Entre las ventajas de los catalizadores heterogéneos se encuentra la posibilidad de reutilización; sin embargo, en la mayoría de los casos, la actividad catalítica se reduce después de varios ciclos de reacción [17-19]. El 'estudio de la reutilización' del catalizador se llevó a cabo separando el catalizador sólido del medio de reacción, sin ningún tipo de tratamiento de regeneración entre dos ciclos sucesivos. El bloqueo de los centros activos, la transformación de la superficie activa y la lixiviación del catalizador son las principales causas de la desactivación de los catalizadores heterogéneos [20].

Como ya se indicó, estudios previos han demostrado que el óxido de calcio puro se disuelve parcialmente en una disolución metanólica [8,10]. Afortunadamente, este efecto no se apreció en el caso del cincato cálcico activado según se demostró en el apartado anterior. Sin embargo, cuando se empleó etanol como alcohol de reacción en los ensayos de reutilización (**Fig. 4.29**), se observó una desactivación progresiva del catalizador. Así, después de tres ciclos de reutilización se obtuvo un rendimiento en FAEE inferior al 40%.

La posible causa de desactivación de este catalizador en el proceso de etanólisis podría atribuirse a las mejores propiedades como disolvente del etanol, que provoca una lixiviación progresiva de las especies activas del catalizador. Por esta razón, la concentración de calcio se analizó en la fase

líquida mediante *FAAS*. Los resultados demostraron la presencia de 1350 ppm de Ca lixiviado del catalizador sólido, después del primer ciclo de reutilización. Tras el 2º y 3º ciclo se obtuvieron 525 y 490 ppm, respectivamente. Esta pérdida de Ca podría justificar la disminución en el rendimiento en FAEE observado al final del tercer ciclo (40%). No obstante, estas especies de calcio solubles no fueron activas en la reacción de etanólisis del aceite de girasol.



**Figura 4.29.-** Ensayos de reutilización en la reacción de etanólisis (8% en peso de cincato cálcico, relación molar etanol:aceite 20:1, T= 78°C y 1000 rpm)

Por otra parte, *Alba-Rubio y col.* han demostrado que las especies de  $\text{Ca}^{2+}$  pueden eliminarse del biodiésel mediante la incorporación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la mezcla inicial catalizador-metanol-aceite de girasol [21]. En este sentido, se ha utilizado un 4% en peso de precursor, una relación etanol:aceite de 20:1 y un 10% en peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro respecto al aceite de partida. Después de la reacción de etanólisis, la cantidad de calcio presente en la fase líquida fue

## Capítulo IV

inferior a 5 ppm, ya que se encontraba como carbonato cálcico, mientras que el ion sodio pasa al biodiésel en forma de jabones sódicos. Posteriormente, el lavado con agua (50% peso) permitió la eliminación de estos jabones de la fase éster hasta obtenerse un valor de sodio inferior a 5 ppm, cumpliéndose así la Normativa Europea ENE 14214.

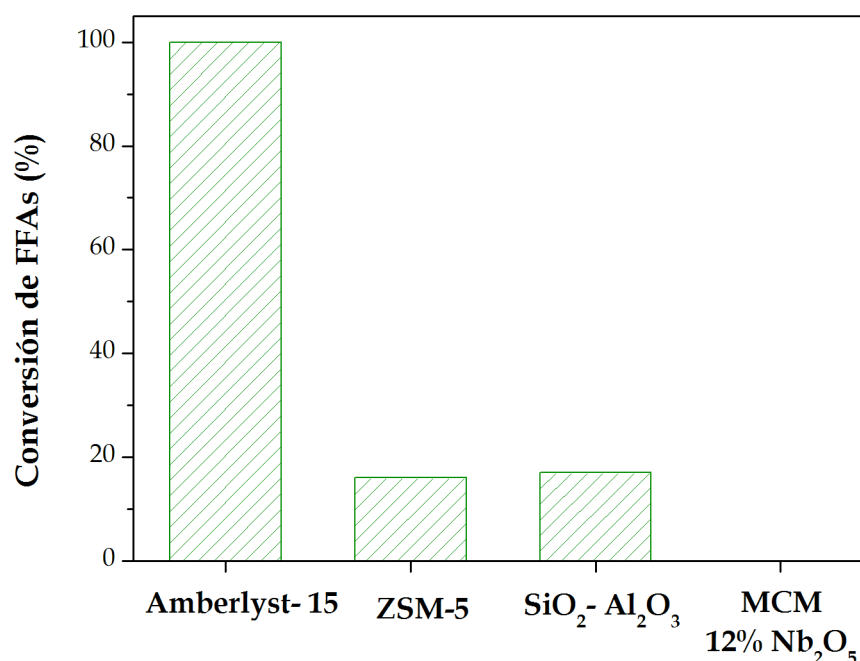
### **4.2.4.- Reacción de esterificación de ácidos grasos libres empleando catalizadores sólidos ácidos**

Considerando los efectos negativos de la presencia de agua y ácidos grasos libres en el aceite vegetal para la producción de ésteres alquílicos, es evidente la necesidad de una etapa de pre-tratamiento para deshidratar la materia prima y neutralizar los ácidos grasos libres, antes del proceso de transesterificación empleando catalizadores sólidos básicos. Esto se podría llevar a cabo mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos, que exhiban propiedades deshidratantes, asociado a su naturaleza hidrofílica, y actividad catalítica en esterificación, como puede ser el caso de la zeolita ZSM-5 (Si/Al= 20),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alta y media área superficial), sílice-alúmina,  $\text{MCM-12\%Nb}_2\text{O}_5$  o la Amberlyst-15 (**Fig. 4.30**).

Estos catalizadores ácidos sólidos se activaron para eliminar el agua fisisorbida. El agua es un subproducto de la reacción de esterificación y puede favorecer la reacción inversa del proceso de esterificación, disminuyendo la conversión del ácido oleico [22,23].

La zeolita ZSM-5 sin activar dio lugar a un 16% de conversión, cuando se empleó una relación molar metanol:ácido oleico de 35:1, 10% en peso de catalizador respecto al ácido oleico, 65°C, 600 rpm de velocidad de agitación y 24 h de tiempo de reacción. Sin embargo, cuando se procedió a su activación a 110 y 200°C no se observó ninguna mejora en el comportamiento catalítico, incluso con un 15% en peso de catalizador. Un comportamiento

similar ha mostrado la sílice-alúmina, mientras que con la resina Amberlyst-15 se alcanza un 100% de conversión en estas condiciones experimentales. Cuando la resina se trató a 100°C durante 36 horas con el objetivo de eliminar el agua fisisorbida, la conversión disminuyó hasta el 65%, lo que parece indicar que en estas condiciones la resina debe sufrir algún tipo de modificación estructural o de los centros ácidos que disminuye su actividad catalítica. La resina Amberlyst-15 es una resina macroporosa formada por poliestireno y divinilbenceno, cuyo grupo funcional es de naturaleza sulfónica.



**Figura 4.30.-** Sólidos ácidos utilizados en la reacción de esterificación del ácido oléico (relación molar metanol:ác. oléico de 35:1, 10% en peso de catalizador respecto al ácido oléico, T= 65°C, 24 horas y 600 rpm)

El *análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG)* de la resina Amberlyst-15 (Fig. 4.31) muestra que pierde un 20% de peso de forma progresiva hasta 150°C, proceso asociado a un efecto endotérmico en la curva DTA. Esta pérdida de peso se puede atribuir a la eliminación del agua

#### Capítulo IV

fisisorbida de la resina, ya que presenta carácter hidrofílico por la presencia de grupos sulfónicos anclados a su estructura. Alrededor de 200°C, se observa una meseta en la curva *TG*, que representa el límite de la estabilidad térmica de la resina, ya que a partir de aquí se produce su descomposición, como evidencian los diferentes efectos exotérmicos observados en la curva *DTA*, que finaliza a 550°C cuando toda la resina ha desaparecido. Esta evolución térmica de la resina Amberlyst-15 está de acuerdo con estudios previos [24].

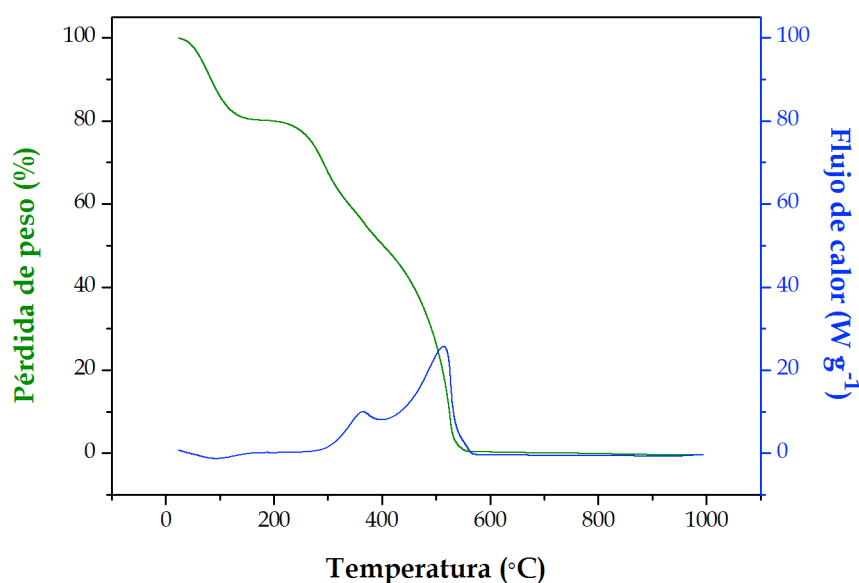


Figura 4.31.- Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico de la Amberlyst-15

En este estudio catalítico se utilizaron 'metanol y etanol como alcoholes de reacción', ya que son más baratos y de fácil accesibilidad, además de emplearse en los procesos de metanólisis y etanólisis de triglicéridos (Secciones 4.2.2 y 4.2.3 ). Aunque la relación estequiométrica alcohol:ácido oleico es 1 (Esquema 1.6), la reacción de esterificación, al igual que la transesterificación, es una reacción reversible y se emplea un exceso de alcohol para promover el desplazamiento de la reacción hacia la formación de los productos. Además, otra ventaja asociada al uso de un exceso de alcohol, es que disminuye la

viscosidad del medio de reacción, promoviendo una mejor mezcla entre reactantes y catalizador. El uso de una menor 'relación molar metanol:ácido oleico' (28:1) dio lugar a una menor conversión (80% en FAME), en comparación con la conversión obtenida para una relación molar metanol:ác. Oleico de 35:1 (100% en FAME)

En general, la menor reactividad del etanol, ya observada en la reacción de transesterificación, conlleva una disminución de la actividad catalítica para la Amberlyst-15 en el proceso de esterificación (**Tabla 4.2**). Este hecho se puede atribuir tanto a la baja reactividad que presenta el etanol, como a la formación de emulsiones en presencia de agua. A la vista de estos resultados, se puede concluir que el alcohol que proporciona una mayor actividad catalítica es el metanol.

Hay que tener en cuenta que el catalizador es una resina de poliestireno y su temperatura límite de operación es de 120°C. Para aumentar el rendimiento de la reacción, se realizaron una serie de ensayos a temperaturas superiores al punto de ebullición del metanol (80, 100 y 110°C) en un reactor hidrotermal, empleando una relación molar metanol:ác. oleico de 35:1, un 10% en peso de Amberlyst-15 y sin agitación. Sin embargo, este aumento de temperatura no condujo a un aumento de la conversión, debido a que la *presión autógena* creada por el metanol a estas temperaturas destruyó la estructura de la Amberlyst-15. Además, la mayor conversión se obtuvo para la temperatura de 110°C y fue del 58%, por lo que es evidente que el proceso a presión no mejora la actividad catalítica, además de suponer un aumento del coste de producción a escala industrial, descartándose su utilización.

Se ha decidido emplear un reactor de tres vías, empleándose como alcoholes tanto metanol como etanol, y trabajar a temperaturas inferiores a la de ebullición del alcohol. Se trabajó bajo las siguientes condiciones de reacción:

#### Capítulo IV

relación molar alcohol:ácido oleico de 35:1, 600 rpm, 10% en peso de catalizador y 15 horas de reacción. Como se puede apreciar en la **Tabla 4.2**, la conversión aumenta con la temperatura hasta llegar a la temperatura de ebullición del alcohol de reacción. Teniendo en cuenta que la reacción es endotérmica, el aumento de la temperatura provoca que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la formación de los productos [25]. En conclusión, el alcohol más adecuado en la esterificación de ácidos grasos libres es el metanol a 65°C, ya que el etanol para alcanzar rendimientos similares necesita de temperaturas más altas.

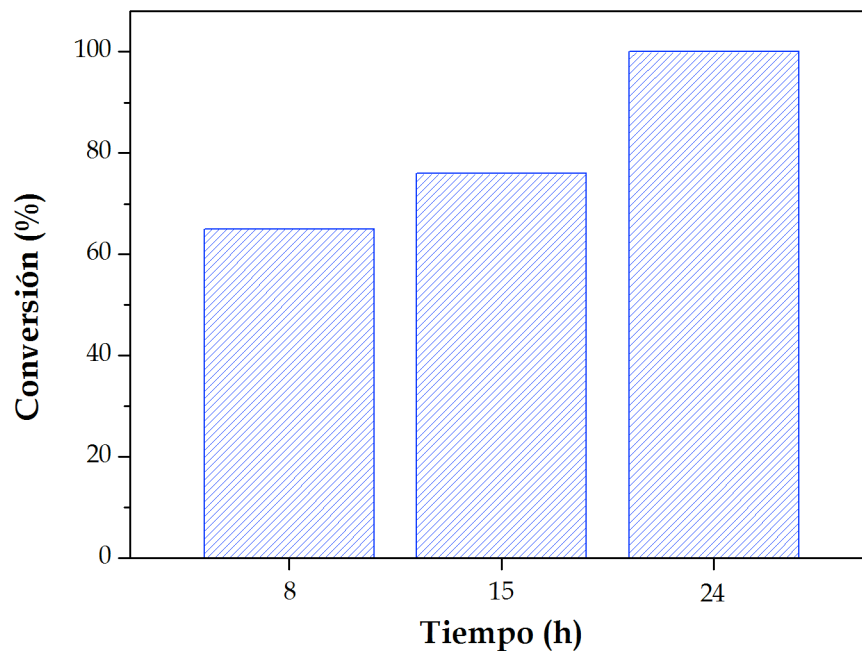
**Tabla 4.2.-** Influencia de la temperatura en la producción de ésteres alquílicos empleándose diferentes tipos de alcohol

<i>Tipo de alcohol</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversión (%)</i>
<i>MeOH</i>	55	43
	65	77
<i>EtOH</i>	65	66
	80	73

En la optimización del '*tiempo de reacción*' se realizaron diferentes ensayos a diferentes tiempos de reacción, manteniendo constantes el resto de variables de reacción (**Fig. 4.32**). La máxima conversión a oleato de metilo se obtuvo al cabo de 24 horas. Sin embargo, se obtuvieron conversiones superiores al 50% al cabo de 8 horas de reacción, por lo que la reacción presenta una cinética muy rápida al comienzo, pero se ralentiza conforme la reacción progresa debido a la producción de agua que conlleva la inhibición de los centros ácidos, así como a la hidrólisis de los ésteres metílicos hacia la regeneración del ácido graso [26]. El tiempo óptimo de reacción se fijó en 24 horas, para una relación molar metanol:ácido oleico de 35:1. Sin embargo con

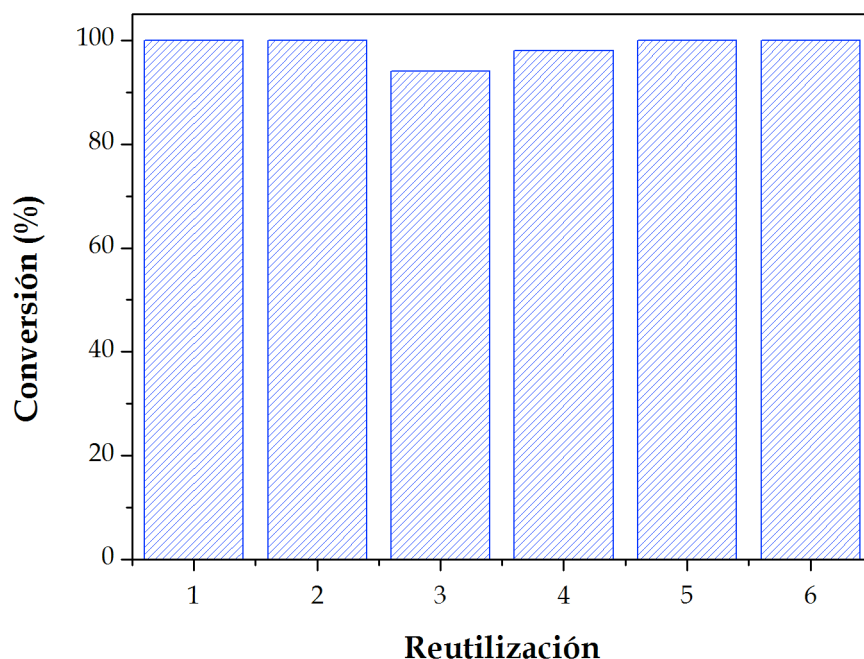


vistas a una producción a escala industrial, se podría disminuir el tiempo de reacción a 15 horas y optimizar las variables de reacción, siempre y cuando fuese viable económicamente.



**Figura 4.32.-** Estudio del tiempo de reacción en la esterificación del ácido oleico (relación molar metanol:ácido oleico 35:1, 600 rpm, 10% en peso de Amberlyst-15 y 65°C)

Tras los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se ha evaluado la 'reutilización' de la Amberlyst-15 para conocer su vida útil. Las condiciones experimentales empleadas en estos ciclos catalíticos fueron: 65°C, relación metanol:ácido oleico de 35:1, agitación magnética de 600 rpm y 24 horas de reacción. Se realizaron un total de 6 ciclos de reutilización del catalizador de 24 horas cada ciclo, donde no se observó disminución de la conversión, manteniéndose ésta constante y del 100% (**Fig. 4.33**). A la vista de estos resultados, se puede concluir que el catalizador tiene una larga vida útil, haciéndolo idóneo para el proceso a escala industrial.



**Figura 4.33.-** Ciclos de reutilización de la resina Amberlyst-15  
(relación molar metanol:ácido oleico 35:1, 600 rpm, 10% en peso de Amberlyst-15 y 65°C)

Para el estudio del proceso de obtención de biodiésel en dos etapas (esterificación y transesterificación), se simularon las condiciones de un *aceite usado* con un alto contenido en ácidos grasos libres. Para ello, se disolvió la cantidad adecuada de ácido oleico en el aceite refinado para aumentar la acidez del mismo desde 0.23° hasta 5.41°. El grado de acidez se determinó mediante valoración ácido-base. Dicha valoración se realizó disolviendo las muestras en isopropanol y valorando con hidróxido potásico (KOH), previamente contrastado con ftalato ácido de potasio ( $C_6H_4COOHCOOK$ ), utilizando fenolftaleína como indicador [27]. El aceite con un grado de acidez de 5.41° se sometió a un proceso de esterificación, y al finalizar la reacción se volvió a determinar el índice de acidez. Los resultados (**Tabla 4.3**) revelan que el grado de acidez del aceite usado simulado disminuye desde 5.41° (diez veces mayor que la de un aceite refinado) hasta 0.23°, después de 15 horas en contacto con la resina Amberlyst-15 seca, como resultado de la esterificación de

los ácidos grasos libres. Por lo tanto, la acidez del aceite usado simulado se redujo casi hasta el índice del propio aceite refinado de girasol.

**Tabla 4.3.-** Acidez de aceites vegetales, antes y después de la reacción de esterificación

<i>Tipo de aceite</i>	<i>Grado de acidez (°)</i>
Aceite alto contenido en ác. Oleico antes esterificación	5.41
Aceite alto contenido en ác. Oleico después esterificación	0.23
Aceite de girasol refinado Diasol	0.20

La resina Amberlyst-15 presenta excelentes características físico-químicas para su uso en la reacción de esterificación de FFAs, y si además fuese capaz de realizar la reacción de transesterificación, el proceso de producción de biodiésel usando aceite de fritura usado se simplificaría en gran medida. En este sentido, se realizaron varios ensayos en la 'reacción de transesterificación' de aceite de girasol, empleando 1% en peso de la resina Amberlyst-15 a 65°C, 600 rpm, con una relación molar metanol:aceite de 12:1 y empleándose un aceite refinado. Estas son las condiciones de reacción utilizando el cincato cálcico activado como catalizador. Desafortunadamente, se observó que la Amberlyst-15 no presentó actividad alguna en la reacción de transesterificación. Por lo tanto, para poder llevar a cabo la reacción simultánea de esterificación-transesterificación con la resina Amberlyst-15, se necesitarían condiciones de reacción más severas. Así, *dos Reis y col.* necesitaron relaciones molares metanol:aceite superiores a 120:1 para realizar la transesterificación de aceite de coco Bagassu y de palma a 60°C, empleando Amberlyst-15, y obtener altos rendimientos en FAME [28].

### 4.3.- Conclusiones

1.- El cincato cálcico dihidrato es un excelente precursor para obtener un catalizador básico que es activo en la reacción de transesterificación de aceite de girasol para la producción de biodiésel. Así, mediante un tratamiento térmico a 400°C en atmósfera inerte, se obtiene una mezcla de CaO-ZnO, disminuyendo en 400°C la temperatura de activación necesaria para descomponer el carbonato cálcico y formar la fase activa CaO, usada en la mayoría de los procesos que emplean catalizadores basados en óxido de calcio.

2.- El cincato cálcico dihidrato es muy estable frente a su hidratación y carbonatación, ya que después de haber estado en contacto con la atmósfera durante 14 días, apenas se aprecia la presencia de carbonatos.

3.- La mezcla CaO-ZnO, obtenida mediante el tratamiento térmico del cincato cálcico a 400°C, es un catalizador activo para la reacción de transesterificación de aceites de girasol y de soja, empleando metanol u etanol como alcoholes de reacción.

4.- La reacción de metanólisis requiere condiciones más suaves que la etanólisis para alcanzar elevados rendimientos en ésteres alquílicos, debido a la alta reactividad del metanol. En este sentido, para la reacción de metanólisis, con un 1% en peso de cincato cálcico con respecto al aceite de girasol, una relación molar metanol:aceite de 12:1, a 60°C, después de 3 horas de reacción se obtuvo un rendimiento en FAME del 95%. Sin embargo, para obtener el mismo rendimiento en ésteres etílicos se requiere un 4% en peso de cincato cálcico, una relación etanol:aceite de 20:1 y una temperatura de 78°C, durante tres horas de reacción.

5.- El mayor poder del etanol para solubilizar la fase activa se demostró en los ensayos de reutilización, ya que se observó una clara

disminución de la actividad catalítica después de cada ciclo de reutilización, alcanzándose un rendimiento en FAEE inferior al 40% después del tercer ciclo. Este efecto de lixiviación del calcio se corroboró mediante ICP-AA.

6.- El efecto negativo sobre el rendimiento en ésteres alquílicos, por la presencia de elevadas concentraciones de ácidos grasos libres y agua en el aceite de partida, se apreció tanto en la metanólisis como en la etanólisis. Así, se simuló un aceite vegetal usado mediante adición de ácido oleico y agua al aceite de girasol, para obtener un grado de acidez de 1.1° y una concentración de agua del 0.2%, observando que la reacción de metanólisis se ve menos afectada que la etanólisis, debido al efecto de dilución del etanol. Sin embargo, en ambos casos, se requieren mayores concentraciones de precursor para alcanzar rendimientos considerables.

7.- La resina de intercambio iónico Amberlyst-15 es la que exhibió un mejor comportamiento catalítico en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol, obteniendo conversiones a oleato de metilo cercanas al 100%, bajo condiciones suaves de reacción: 65°C de temperatura, relación molar metanol:ác. oléico de 35:1 y 24 horas de reacción.

8.- Esta resina sulfónica también presenta una elevada estabilidad estructural, ya que mantiene su actividad catalítica durante seis ciclos de reutilización. De esta manera, se ha logrado disminuir el grado de acidez desde 5° hasta un valor de 0.2°, típico de un aceite refinado, pudiendo utilizarse como materia prima en la reacción de transesterificación, donde el cincato cálcico activado exhibe una elevada actividad catalítica.

En resumen, el aprovechamiento de aceites vegetales usados o de baja calidad para la obtención de biodiésel se puede llevar a cabo mediante un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se realizaría la esterificación de FFAs en presencia de Amberlyst-15 para producir ésteres metílicos,

#### Capítulo IV

disminuyendo la concentración de ácidos grasos libres. Posteriormente, en una segunda etapa se llevaría a cabo la reacción de transesterificación de triglicéridos en presencia de una mezcla de CaO y ZnO, provenientes de la descomposición térmica del cincato cálcico dihidrato bajo condiciones inertes, para la producción de ésteres alquílicos (biodiésel).

#### 4.4.- Bibliografía

- [1] F. Ziegler, C.A. Johnson, The solubility of calcium zincate, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1327-32.
- [2] S. Wang, Z. Yang, L. Zeng, Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 603-06.
- [3] J. Dupin, D. Gonbeau, A. Levasseur, P. Cedex, T. Cedex, Systematic XPS studies of metal oxides , hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319-24.
- [4] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 334 (2008) 357-65.
- [5] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat, Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Appl. Catal. A Gen.* 341 (2008) 77-85.
- [6] A.H. Delgado, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 970-76.
- [7] T.-C. Lin, M.Y.A. Mollah, R.K. Vempati, D.L. Cocke, Synthesis and characterization of calcium hydroxyzincate using X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy and scanning force microscopy, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1974-78.

- [8] M. López Granados, M. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 317–26.
- [9] G. Bansal, W. Zhou, T.-W. Tan, F.-L. Neo, H.-L. Lo, Analysis of trans fatty acids in deep frying oils by three different approaches, *Food Chem.* 116 (2009) 535–41.
- [10] H. Zhu, Z. Wu, Y. Chen, X. Zhang, PingLiu, Z. Mao, Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chinese J. Catal.* 27 (2006) 391–96.
- [11] R. Stahl, H. Jacobs, Zur Kristallstruktur von  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Zeitschrift Anorg. Und Allg. Chemie.* 623 (1997) 1287–89.
- [12] M. Miladinović, O. Stamenković, I. Stamenković, Z. Todorović, V. Veljković, The production of sunflower oil fatty acid ethyl esters by using calcium oxide a catalyst in successive cycles, *Proc. 2nd Conf. 1153 Sustain. Niš, Serbia.* (2010) 185–90.
- [13] H. Kazembe-Phiri, Y. Matsumura, T. Minowa, S. Fujimoto, Heterogeneously catalyzed ethanolysis of groundnut crude oil using activated calcium oxide and surface-modified activated calcium oxide, *J. Japan Inst. Energy.* 89 (2010) 53–58.
- [14] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1638–43.
- [15] R.O. Feuge, A.T. Gros, Modification of vegetable oils. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 26 (1949) 97–102.
- [16] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 513–22.
- [17] C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt, Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6608–13.
- [18] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 416–21.

#### Capítulo IV

- [19] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel*. 86 (2007) 906–10.
- [20] M.R. Miladinović, I.Z. Lukić, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, D.U. Skala, Heterogeneous base-catalyzed methanolysis of vegetable oils: State of art, *Hem. Ind.* 64 (2010) 63–80.
- [21] A.C. Alba-Rubio, M.L. Alonso Castillo, M.C.G. Albuquerque, R. Mariscal, C.L. Cavalcante, M. López Granados, A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst, *Fuel*. 95 (2012) 464–70.
- [22] J.-Y. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 562–65.
- [23] J.-Y. Park, Z.-M. Wang, D.-K. Kim, J.-S. Lee, Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts, *Renew. Energy*. 35 (2010) 614–18.
- [24] Dow Chemical Company, Amberlyst polymeric catalysts and ion exchange resins, <http://www.amberlyst.com/sac.htm>, (n.d.).
- [25] N. Özbay, N. Oktar, N.A. Tapan, Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins, *Fuel*. 87 (2008) 1789–98.
- [26] S. Gan, H.K. Ng, P.H. Chan, F.L. Leong, Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins, *Fuel Process. Technol.* 102 (2012) 67–72.
- [27] Norma UNE 55011, (2012).
- [28] S.C.M. Reis, E.R. Lachter, R.S. V. Nascimento, J.A. Rodrigues, M.G. Reid, Transesterification of brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82 (2005) 661–65.



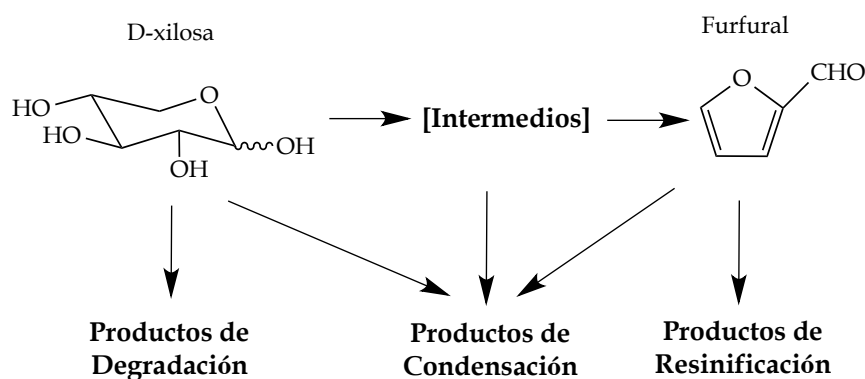
# **BLOQUE DE RESULTADOS II: PLATAFORMA DE AZÚCARES**



## **5.- CAPÍTULO V. DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL**



En los últimos años, la obtención de furfural ha ido adquiriendo cada vez mayor importancia dentro de los procesos de transformación de la biomasa. Esto se debe a que el furfural es una molécula plataforma que puede transformarse en una gran variedad de productos químicos de alto valor añadido, como se explicó en la Introducción de la presente Memoria. El furfural se obtiene mediante deshidratación de la D-xilosa, en presencia de catalizadores ácidos. Sin embargo, en las condiciones de reacción empleadas para realizar este proceso catalítico, pueden tener lugar reacciones secundarias que conducen a productos de resinificación, condensación y degradación, que disminuyen el rendimiento en furfural (**Esquema 5.1**) [1].



**Esquema 5.1.-** Reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural [1]

Industrialmente, en la obtención de furfural se emplean disoluciones de ácidos inorgánicos minerales, como  $H_2SO_4$ . Sin embargo, la tendencia es la búsqueda de alternativas más sostenibles en el contexto de la 'Química Verde'. En este sentido, el uso de catalizadores sólidos presenta múltiples ventajas frente a la catálisis homogénea. Existe una gran variedad de sólidos ácidos utilizados en la reacción de deshidratación de D-xilosa, entre los que se encuentran: óxidos inorgánicos [2], heteropoliácidos [3], resinas poliméricas de intercambio iónico [4], óxidos de metales sulfatados [5], zeolitas [6], fosfatos

## Capítulo V

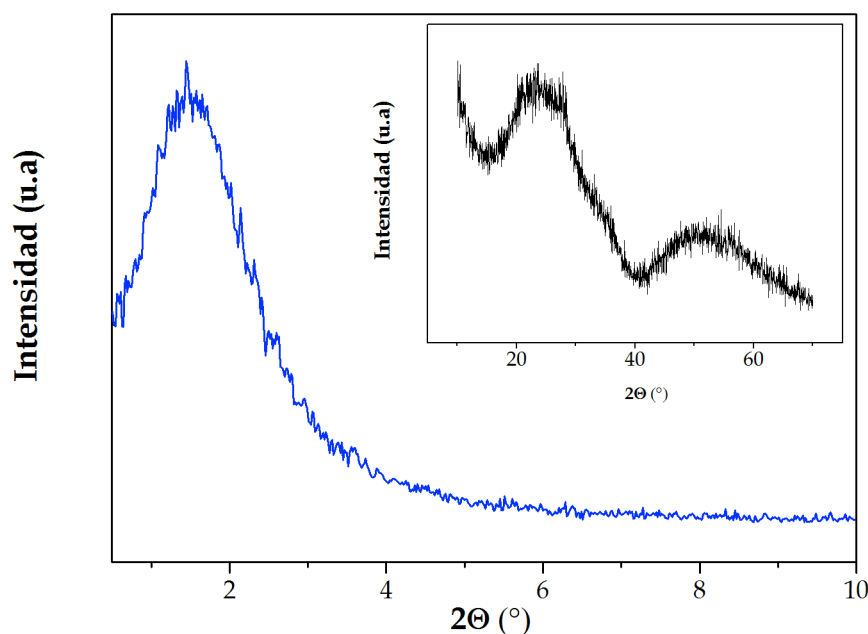
metálicos [7], entre otros. Así, existen fosfatos metálicos que exhiben interesantes propiedades ácidas, con unas características físico-químicas adecuadas para llevar a cabo la reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural. Sin embargo, muchos de ellos poseen bajas superficies específicas y no exhiben una porosidad adecuada para facilitar el acceso de las moléculas de D-xilosa a todos los sitios ácidos.

Por ello, se ha procedido a la síntesis de fosfatos metálicos de naturaleza mesoporosa, para incrementar el número de sitios ácidos y generar una estructura porosa que permita tanto la entrada de las moléculas de D-xilosa como la salida del furfural formado. Además, si el diámetro de poros es suficientemente grande, se podrían minimizar las reacciones secundarias, responsables de la disminución del rendimiento en furfural, ya que el tiempo de residencia del furfural dentro de los poros se reduciría.

### 5.1.- Caracterización de los fosfatos metálicos mesoporosos

En general, la síntesis de fosfatos metálicos mesoestructurados se realiza en presencia de moléculas orgánicas de tipo tensoactivo, que actúan como agentes directores estructurantes del esqueleto híbrido órgano-inorgánico. La eliminación del tensoactivo mediante tratamiento térmico, o extracción con el sistema Soxhlet con etanol acidificado, genera estructuras porosas, cuyo diámetro puede modularse en función de la naturaleza del tensoactivo, los precursores inorgánicos empleados y las condiciones de reacción. En este trabajo de investigación se han sintetizado los fosfatos mesoporosos de titanio (TiP), circonio (ZrP) y niobio (NbP).

Su estructura se ha estudiado mediante *difracción de rayos X (XRD)* en las regiones de bajo y alto ángulos, después de su calcinación para eliminar el tensoactivo (**Fig. 5.1-5.3**). En todos los casos se observa una señal de difracción a bajo ángulo, ancha y no muy bien definida, con máximo centrado alrededor de  $2\theta = 1.5 - 2^\circ$ , que podría asignarse a la distancia  $d_{100}$  en un ordenamiento hexagonal [8,9], aunque es evidente que con poco orden estructural, incluso a largo alcance. En el caso del fosfato de niobio mesoporoso, se detecta una banda ancha centrada a  $2\theta = 1.71^\circ$ , valor que está de acuerdo con los datos publicados por *Sarkar y col.* para la síntesis del fosfato de niobio mesoporoso [10].



**Figura 5.1.-** Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo del NbP

El ZrP mesoporoso también presentó una señal a bajo ángulo centrada a  $2\theta = 2.42^\circ$  (**Fig. 5.2**). Este valor coincide con el publicado por *Sinhamahapatra y col.* para la síntesis de fosfatos de circonio mesoporosos [11],

corroborando la formación de esta estructura mesoporosa en lugar del fosfato de circonio laminar que exhibe señales de difracción más estrechas a mayores ángulos de difracción.

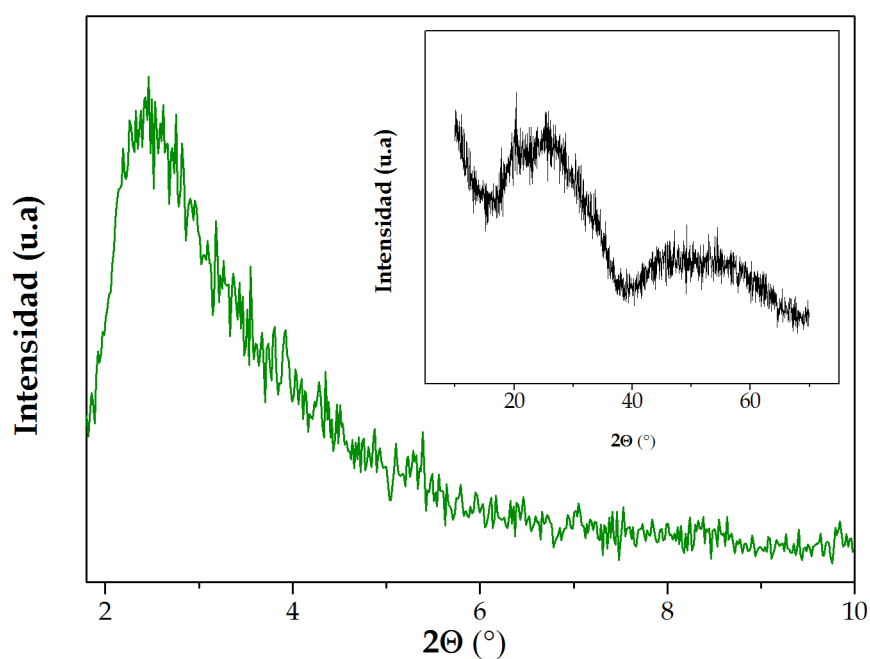


Figura 5.2.- Difracción de rayos X a bajo y alto ángulos del ZrP mesoporoso

El difractograma del fosfato de titanio mesoporoso a bajo ángulo es muy similar al obtenido por *Pan y col.* [12], donde, tras calcinación, se conserva la estructura mesoporosa, como evidencia la señal ancha a un ángulo  $2\theta = 1.3 - 1.5^\circ$ . Sin embargo, el ordenamiento estructural es menor en nuestro caso, lo que puede atribuirse a diferencias en el proceso de extracción con Soxhlet, donde la cantidad de tensoactivo que ha resistido este tratamiento puede haber provocado una disminución del orden a largo alcance, debido al calor desprendido durante el proceso de calcinación para su eliminación por combustión.



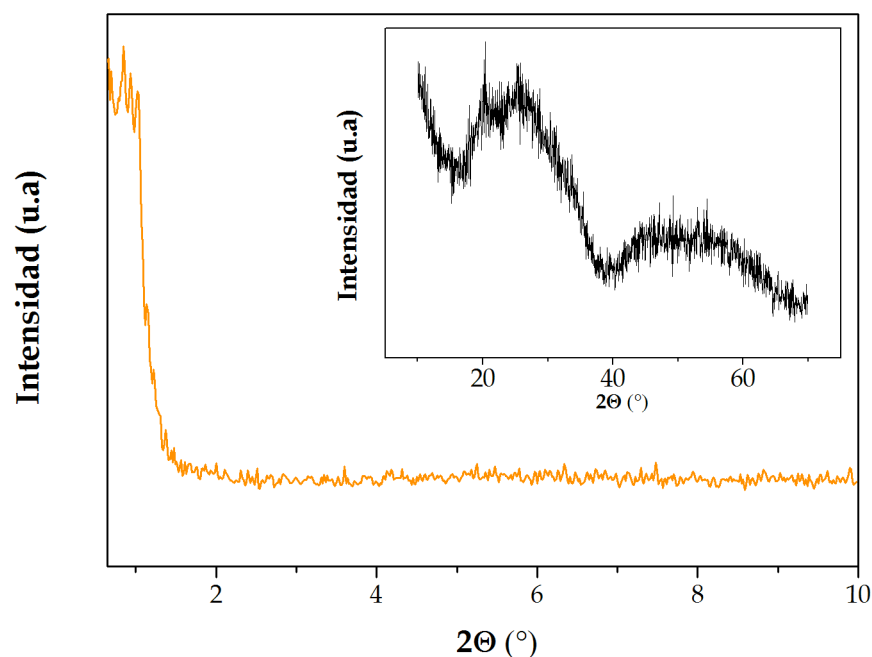


Figura 5.3.- Difracción de rayos X a bajo y alto ángulos del TiP mesoporoso

Por lo tanto, se puede afirmar que la mesoestructura se preserva después de la eliminación del tensoactivo, aunque este proceso induce desorden estructural, como se puede inferir de la anchura de las señales de difracción observadas en los correspondientes difractogramas a bajo ángulo. Por otra parte, el tratamiento térmico al que se someten los precursores órgano-inorgánicos, la eliminación del tensoactivo realizada por calcinación o por extracción con etanol, debe favorecer la condensación de las especies inorgánicas, aunque también tiene un efecto negativo sobre el ordenamiento estructural a largo alcance.

Las *diffractogramas de rayos X* a alto ángulo de los fosfatos metálicos, incluidos en las Figuras 5.1-5-3, revelaron la presencia de dos bandas muy anchas alrededor de 25 y 50°, que corroboran la naturaleza amorfa de las paredes inorgánicas de estos materiales mesoporosos, con ausencia de orden a corto y medio alcance [13,14]. Además, la ausencia de otras señales de

## Capítulo V

difracción bien definidas en esta región demuestra la ausencia de fases cristalinas, que pudieran revelar la existencia de  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$  o  $TiO_2$  impurificando los fosfatos obtenidos, aunque no se descarta que pudieran existir estas fases amorfas o con pequeños tamaños de cristal, no detectables mediante la técnica de difracción de rayos X.

La efectiva *eliminación de la materia orgánica* después de la extracción del agente director estructurante se confirmó mediante *análisis CNH*, cuyos datos se encuentran recogidos en la **Tabla 5.1**. La ausencia de carbono en el TiP mesoporoso muestra la mayor eficacia del proceso de eliminación de la n-octadecilamina, empleada como tensoactivo, en comparación con el bromuro de hexadeciltrimetilamonio utilizado, tanto en la síntesis del NbP como en la del ZrP, ya que en este último aún se observa un porcentaje del 0.56% de carbono.

<i>Catalizador</i>	<i>Tratamiento</i>	<i>Peso (mg)</i>	<i>% C</i>	<i>% H</i>	<i>% N</i>
NbP	Calcinado	1.78	0.21	1.64	0.01
ZrP	Soxhlet y Calcinado	2.26	0.56	1.99	0.22
TiP	Soxhlet y calcinado	1.55	0.00	1.22	0.00

**Tabla 5.1.**- Análisis CHN de los fosfatos metálicos después de la eliminación del tensoactivo

En las **Figs. 5.4-5.6** se muestran las *isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$*  de los tres fosfatos metálicos sintetizados, que son de tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC, características de materiales mesoporosos. Los parámetros texturales (superficie específica, volumen de poros y el diámetro medio de poro obtenido mediante análisis BJH) de los fosfatos mesoporosos aparecen recogidos en la **Tabla 5.2**.

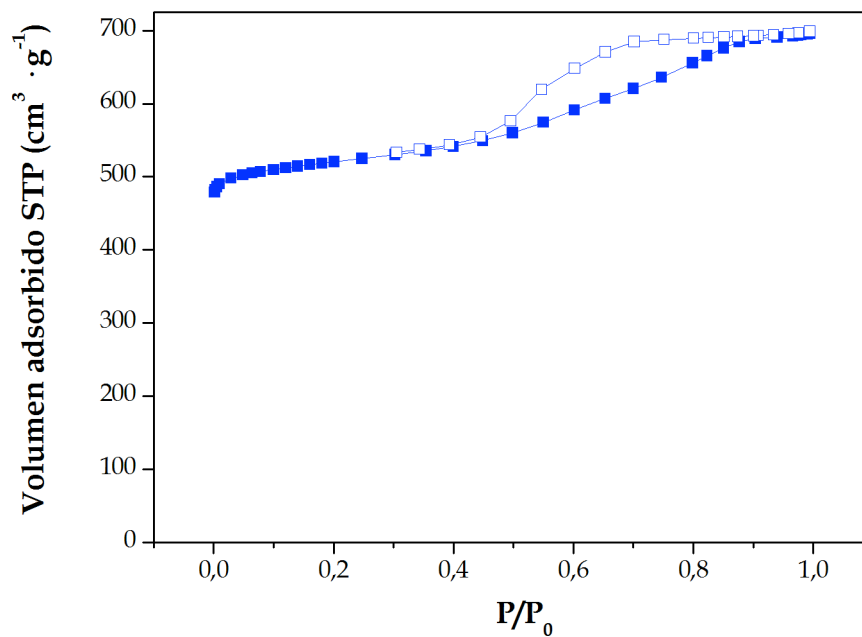


Figura 5.4.- Isothermas de adsorción-desorción del fosfato de niobio calcinado

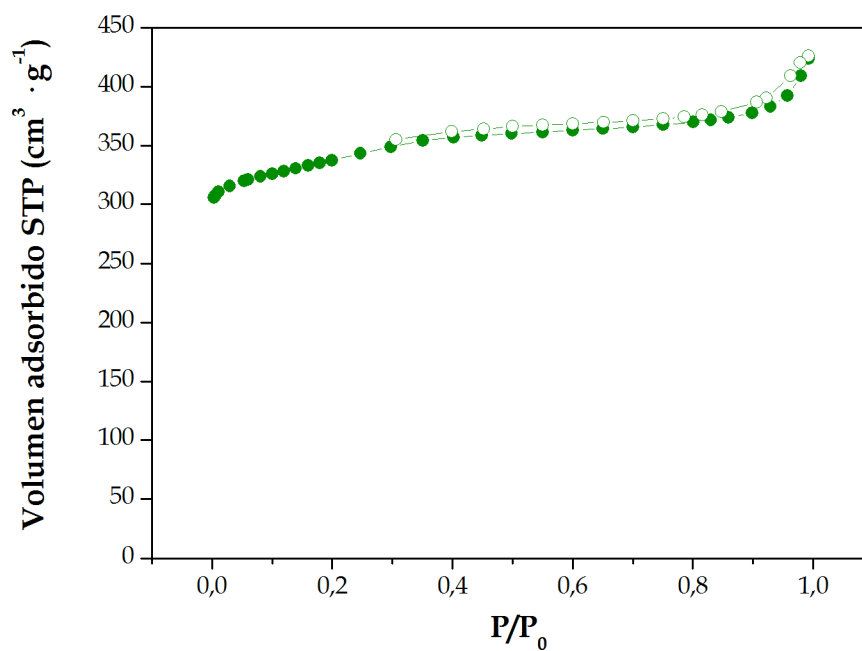


Figura 5.4.- Isothermas de adsorción-desorción del fosfato de circonio calcinado

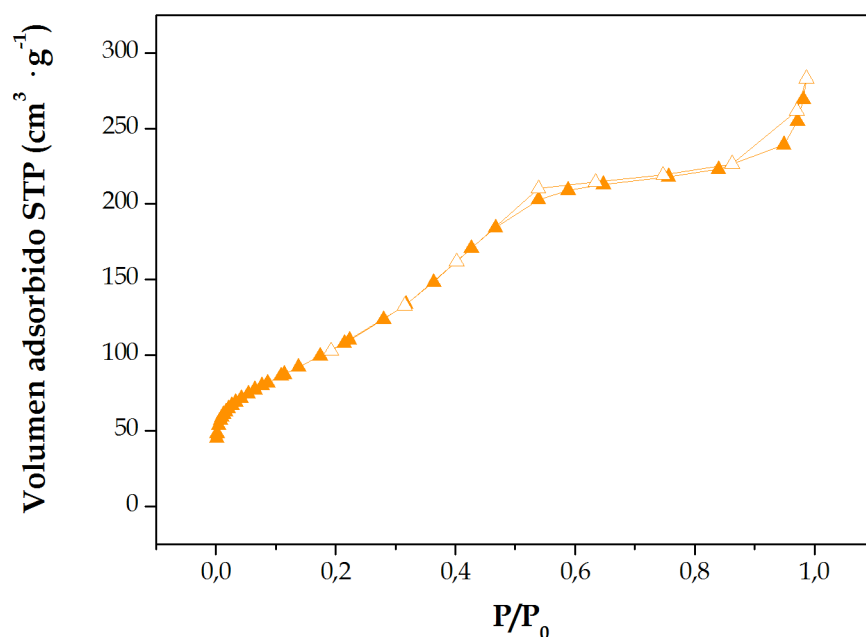


Figura 5.6.- Isotermas de adsorción-desorción del fosfato de titanio calcinado

Cabe destacar la elevada superficie específica que presentó el TiP mesoporoso ( $410 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), muy superior a las del ZrP ( $210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y NbP ( $276 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). En contraposición, el TiP exhibió el menor diámetro de poro ( $3.6 \text{ nm}$ ), debido probablemente al empleo de un tensoactivo neutro como la n-octadecilamina [12].

Catalizador	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ ( $\text{nm}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\mu\text{mol}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{mol}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-2}$
TiP	410	3.6	0.42	1100	2.7
ZrP	210	4.0	0.21	1968	9.4
NbP	276	5.4	0.39	1116	4.0

Tabla 5.2.- Propiedades texturales y ácidas de los fosfatos metálicos mesoporosos

Por otra parte, los fosfatos de niobio y circonio presentaron unas propiedades texturales muy parecidas, aunque el NbP exhibió el mayor diámetro medio de poro (5.4 nm). Los diámetros medios de poros obtenidos son suficientes para facilitar el acceso de las moléculas de D-xilosa al interior de los poros de estos fosfatos metálicos.

En la **Fig. 5.7** se recogen los espectros *DRIFTS* de los tres fosfatos metálicos. Las muestras no se sometieron a ningún pretratamiento previo de calentamiento. Es por ello por lo que aparece una banda en los tres casos centrada sobre 1650  $\text{cm}^{-1}$  debido a la tensión de deformación del enlace H-O-H del agua. Además, aparece una banda ancha relacionada con las tensiones de vibración asimétrica de los grupos hidroxilos sobre 3300  $\text{cm}^{-1}$  [9]. También cabe destacar que no aparecen las bandas de tensión de los enlaces C-H asociadas al surfactante, indicando que se ha llevado a cabo con éxito la eliminación del mismo. Para el catalizador TiP, aparece una banda intensa a 1249  $\text{cm}^{-1}$  que se desplaza hacia números de onda mayores para el ZrP y NbP. Esta banda se asigna a la vibración de tensión asimétrica de los grupos P=O [15]. La tensión simétrica de dicho grupo aparece a menor número de onda, como un hombro de esta intensa banda. En el caso del catalizador NbP, aparecen una serie de bandas entre 870 – 650  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones de grupos Nb=O y Nb-O [15].

Otra técnica de caracterización muy útil para el estudio superficial de catalizadores es la *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*, que proporciona información sobre la naturaleza química y concentración de las especies que se encuentran en la superficie de los catalizadores hasta una profundidad de 2-3 nm. El estudio de estos catalizadores mesoporosos mediante *XPS* ha permitido determinar las relaciones molares entre los diferentes elementos químicos y sus correspondientes energías de ligadura (**Tabla 5.3**).

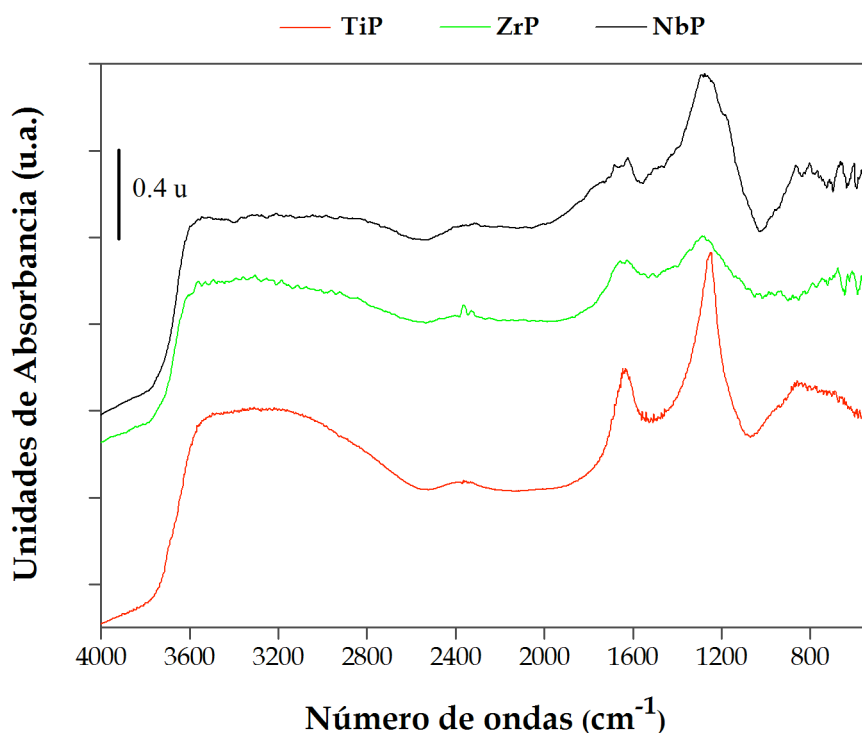


Figura 5.7.- Espectros DRIFTS de los fosfatos metálicos mesoporosos

Las relaciones atómicas superficiales  $O/P$  varían entre 3.98 y 4.44, valores cercanos al teórico del grupo  $[PO_4]$ , lo que indica que no existen óxidos metálicos en la superficie de estos catalizadores, ya que en este caso los valores serían diferentes. Respecto a las relaciones atómicas superficiales  $P/M$ , se encuentran dentro de los valores encontrados para fosfatos metálicos, como es el caso de hidrogenofosfatos o pirofosfatos de Ti o Zr con relaciones de 2, y del fosfato de niobilo con una relación  $P/Nb$  de 1, aunque se debe también considerar que las paredes de estos fosfatos son amorfas, por lo que no existen condicionantes estructurales para incorporar una determinada relación fosfato/metal.

	Energía de ligadura (eV)			Relación atómica	
	O 1s	P 2p	Nb,Zr(Ti) 3d(2p)	O/P	P/M
NbP	531.6	133.8	208.0	4.31	1.37
	533.5	135.0	210.7		
	(8.6%)	(6.6%)			
ZrP	531.5	133.8	183.3	3.98	1.66
	533.4	135.0	185.7		
	(16.7%)	(13.9%)			
TiP	531.1	133.6	459.1	4.44	1.35
	533.4	134.9	464.9		
	(7.1%)	(9.7%)			

**Tabla 5.3.-** Datos XPS de los fosfatos metálicos mesoporosos

En la **Fig. 5.8** se representan los espectros *XPS* en la región del O 1s de los fosfatos metálicos mesoporosos. Se observa una banda ancha asimétrica, que se puede deconvolucionar en dos componentes: un máximo a valores de energía de ligadura de 531.2 - 531.6 eV y un hombro a 533.4-533.5 eV. Este hombro se puede asignar a átomos de oxígeno de grupos P-OH, ya que su área supone entre 7.1 y 16.7% del área total. Esta asignación se basa en el hecho de que el mayor valor se encuentra para el ZrP, que era el fosfato mesoporoso con la mayor acidez, según los datos extraídos de las curvas *TPD* de amoníaco (**Tabla 5.2**), y se puede asociar a grupos hidrogenofosfato. Además, el oxígeno de las moléculas de agua de hidratación también contribuye a la señal *XPS* a mayor energía de ligadura.

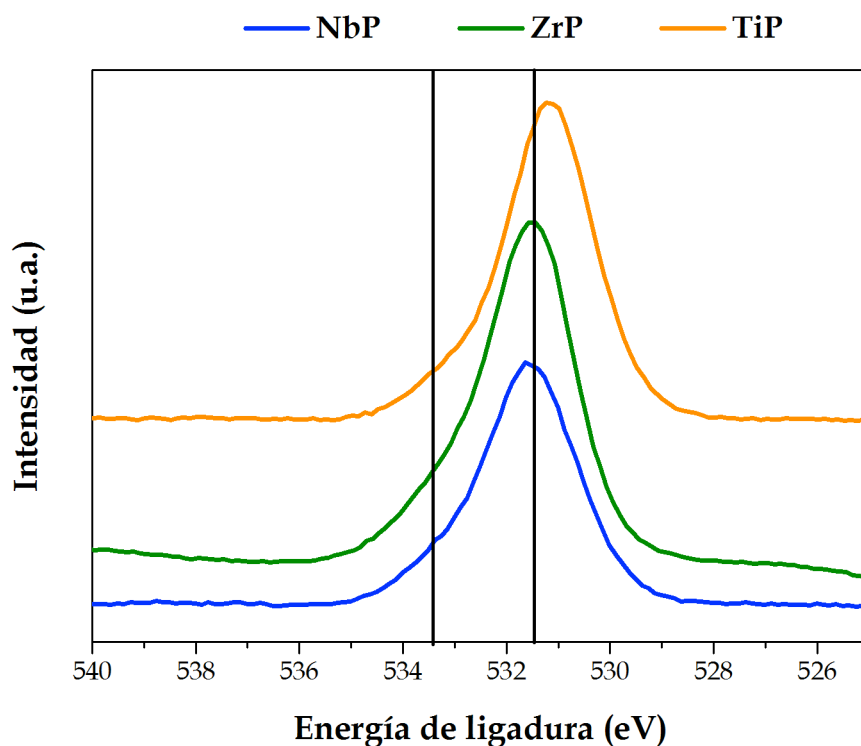
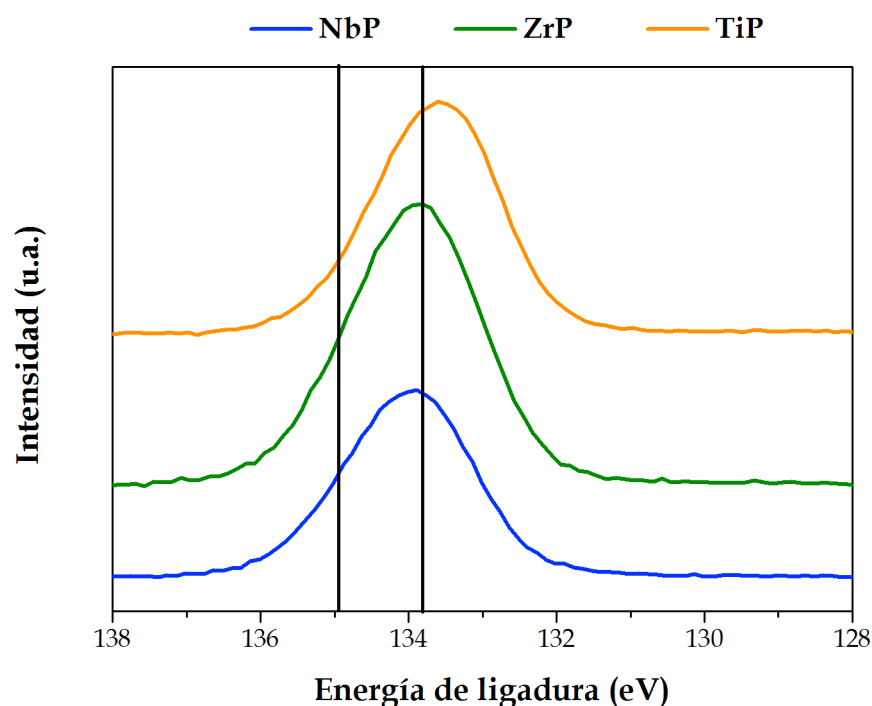


Figura 5.8.- Espectro XPS en la región del O 1s de los fosfatos metálicos mesoporosos

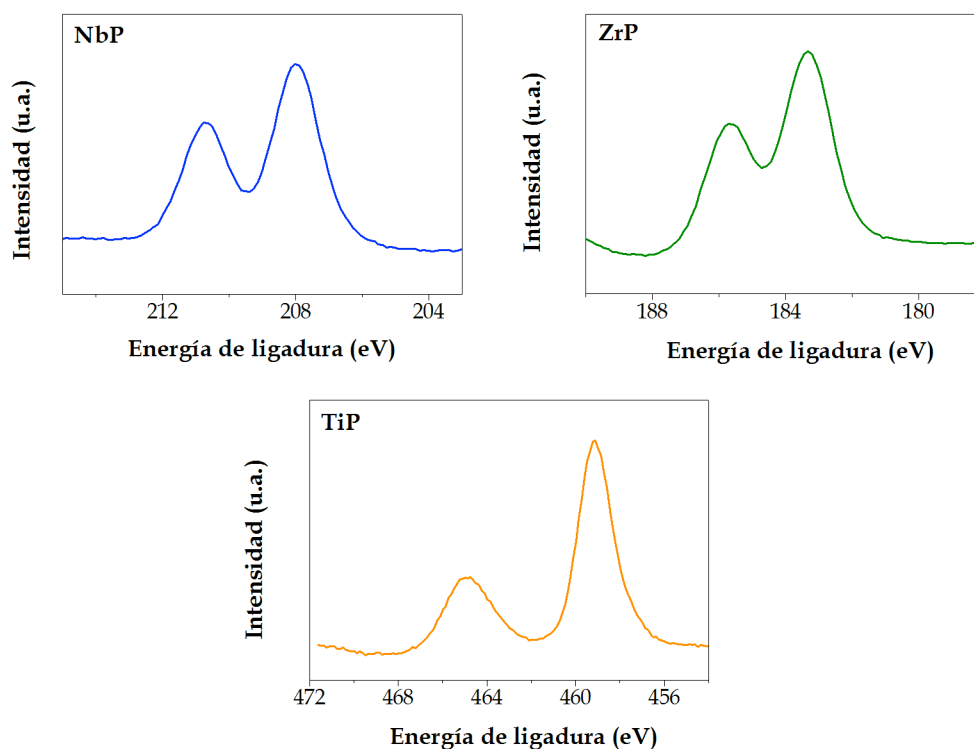
Esta conclusión se ve reforzada por los datos relativos a la región *XPS* del P 2p, donde también se observa una banda asimétrica con dos componentes: un máximo a 133.6-133.8 eV y un hombro a 134.9-135.0 eV, correspondiéndole a este último un área entre 6.6 y 13.9%, y, de acuerdo con los datos obtenidos a partir de la señal del O 1s, el mayor valor aparece para el ZrP (Fig. 5.9). Los valores de energía de ligadura para el O 1s y el P 2p son cercanos a los observados por Zhang y col. [16] para un hidrogenofosfato de circonio, a 531.5 y 133.5 eV, respectivamente.





**Figura 5.9.-** Espectro XPS en la región del P 2p de los fosfatos metálicos mesoporosos

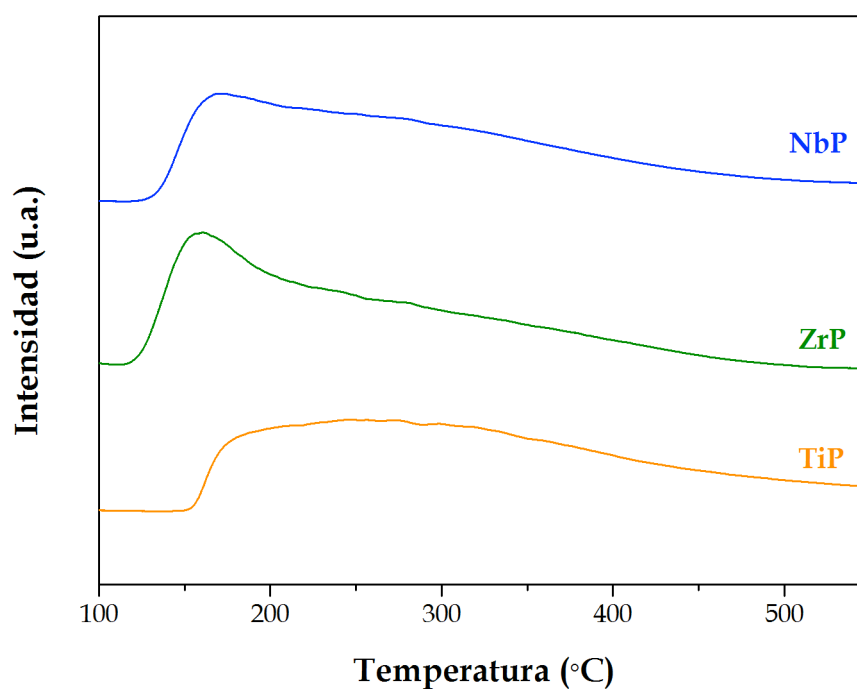
Los datos de energías de ligadura de los elementos metálicos Nb  $3d_{5/2}$  (208.0 eV), Zr  $3d_{5/2}$  (183.3 eV) y Ti  $2p_{3/2}$  (459.1 eV) son distintas de las observadas para los correspondientes óxidos metálicos, lo que corrobora que estos cationes metálicos se encuentran en un entorno químico diferente. Además, las bandas que aparecen son simétricas, lo que descarta la presencia de otro entorno metálico diferente de los grupos fosfato unidos a estos cationes metálicos (**Fig. 5.10**). Así, los datos publicados para las energías de ligadura de estos metales en los respectivos óxidos son: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (202.8 - 204.8 eV), ZrO<sub>2</sub> (182.0-182.5 eV) y TiO<sub>2</sub> (458.8 eV), mientras que la señal del O 1s se encuentra a menores energía de ligadura.



**Figura 5.10.-** Espectros XPS en las regiones del Nb,Zr, Ti 3d(2p) de los fosfatos metálicos mesoporosos

La reacción de deshidratación de D-xilosa requiere la participación de sitios ácidos, por lo que es importante determinar la concentración y naturaleza de los centros ácidos presentes en la superficie de estos catalizadores. La *acidez total* de los fosfatos metálicos mesoporosos fue medida mediante *TPD-NH<sub>3</sub>*, y los valores de acidez se recogen también en la **Tabla 5.2**, mientras que las correspondientes curvas de *desorción de NH<sub>3</sub>* se han representado en la **Figura 5.11**. El ZrP exhibió una concentración de sitios ácidos (por gramo de catalizador) prácticamente el doble que los otros fosfatos metálicos. La densidad de sitios ácidos, calculada considerando la superficie específica, es también máxima para el fosfato de circonio.

Por otra parte, la fortaleza ácida puede relacionarse con la temperatura de desorción del  $\text{NH}_3$ , presentado una mayor fortaleza ácida a mayor temperatura de desorción [17]. En este caso, el TiP presenta centros ácidos de mayor fortaleza que los otros fosfatos, ya que la desorción de  $\text{NH}_3$  comienza a  $150^\circ\text{C}$ , mientras que para los fosfatos de Nb y Zr se encuentra en torno a  $120^\circ\text{C}$ . Además para el TiP, la banda de desorción de amoníaco se extiende homogéneamente desde  $170^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ , para posteriormente decaer hasta  $550^\circ\text{C}$ . Para los fosfatos de Nb y Zr, se aprecia un máximo en torno a  $175^\circ\text{C}$  aproximadamente, presentando el ZrP una mayor pendiente. En este sentido, las curvas de *TPD-NH<sub>3</sub>* de los diferentes catalizadores (**Fig. 5.5**) revelaron la presencia de una distribución heterogénea de centros ácidos de diferente fortaleza.



**Figura 5.11.-** Curvas de desorción de  $\text{NH}_3$  de los fosfatos metálicos

## Capítulo V

A la vista de las propiedades texturales y ácidas que presentan estos materiales, es de esperar que los fosfatos metálicos muestren actividad catalítica en la reacción de deshidratación de D-xilosa.

### 5.2.- Actividad catalítica en la reacción de deshidratación de D-xilosa

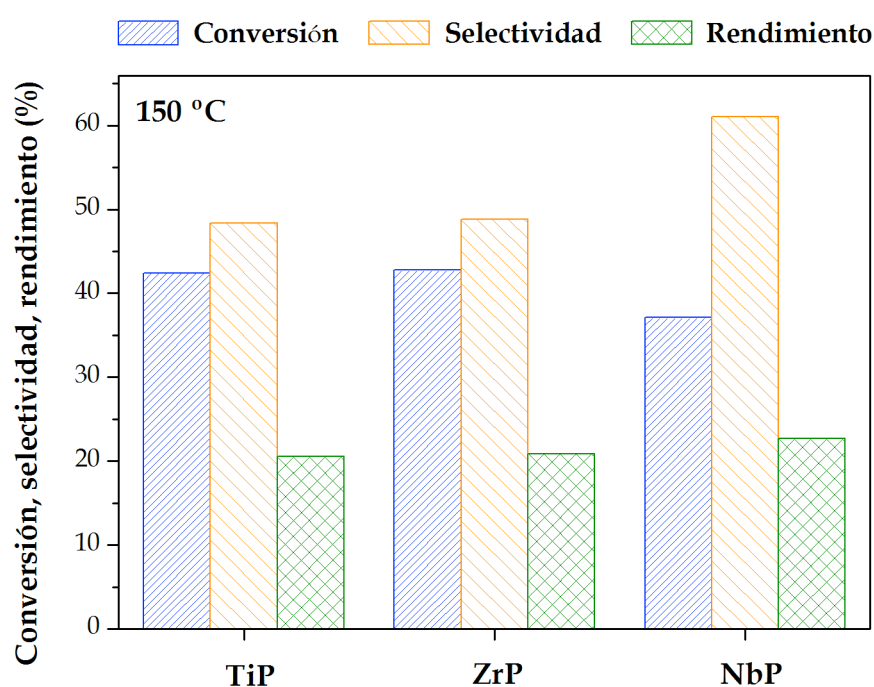
La actividad catalítica de estos fosfatos metálicos mesoporosos se ha evaluado en la reacción de deshidratación de D-xilosa, según el esquema de reacción descrito en el *Capítulo III*.

La influencia de parámetros experimentales, tales como la temperatura y tiempo de reacción, así como la relación másica D-xilosa:catalizador se han evaluado con el objetivo de maximizar el rendimiento a furfural. En este sentido, se decidió utilizar un sistema bifásico, empleando un co-disolvente orgánico que extrajera el furfural de la fase acuosa, y minimizara la formación de productos no deseables. Entre las diferentes fases orgánicas utilizadas en bibliografía, se escogió el tolueno por su inmiscibilidad en agua y alta afinidad por el furfural [7]. Además, los diferentes puntos de ebullición del furfural (161.7°C) y el tolueno (110.6°C) facilitarían la separación del furfural mediante destilación. Por otra parte, se ha estudiado la posibilidad de reutilización de los catalizadores obtenidos.

#### 5.2.1.- Influencia de la temperatura de reacción

Estos catalizadores sólidos ácidos se estudiaron a temperaturas comprendidas entre 150 y 190°C, empleándose una relación másica D-xilosa:catalizador de 3:1 y un tiempo de reacción de 90 minutos. Los resultados (**Figuras 5.12-5.14**) reflejaron un claro aumento de la conversión de D-xilosa y

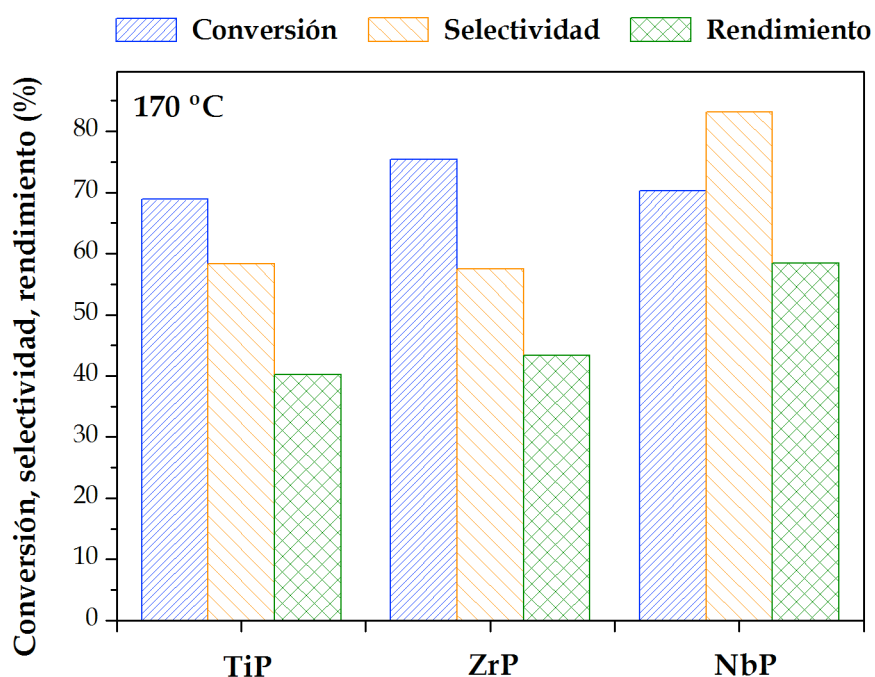
del rendimiento a furfural con la temperatura de reacción. Esto se debe a que la reacción es ligeramente endotérmica, y por tanto, al aumentar la temperatura se favorece el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos. Así, a 190°C se obtuvieron conversiones de D-xilosa cercanas al 90% para los tres fosfatos mesoporosos. Sin embargo, la selectividad hacia la formación de furfural (FF) no siguió esa misma tendencia, ya que su mejora con la temperatura fue menor, por lo que el incremento del rendimiento en furfural se debió principalmente al aumento de la conversión.



**Figura 5.12.-** Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a 150°C (relación másica D-xilosa:catalizador de 3:1, 90 minutos de reacción y 1000 rpm)

## Capítulo V

El aumento de la actividad catalítica y la disminución de la selectividad a 190°C son un claro indicativo de la existencia de reacciones secundarias que conducen a la degradación del furfural, y la consecuente formación de depósitos orgánicos sobre la superficie del catalizador, o incluso dentro de los poros que disminuirían la actividad catalítica [18]. Este fenómeno se apreció visualmente, ya que al aumentar la temperatura, tanto el medio como el catalizador adquirieron un color más oscuro en un corto periodo de tiempo.



**Figura 5.13.-** Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a 170°C (relación másica D-xilosa:catalizador de 3:1, 90 minutos de reacción y 1000 rpm)

A diferencia de las reacciones llevadas a cabo a 150 y 170°C en ausencia de catalizador, donde no se detectó la formación de furfural, a 190°C se observó una conversión de D-xilosa del 60% con un rendimiento del 10% a furfural (Fig. 5.14). Esta contribución térmica puede explicarse por la

formación de ácidos orgánicos, generados durante la descomposición térmica, que podrían catalizar la deshidratación de D-xilosa [19,20].

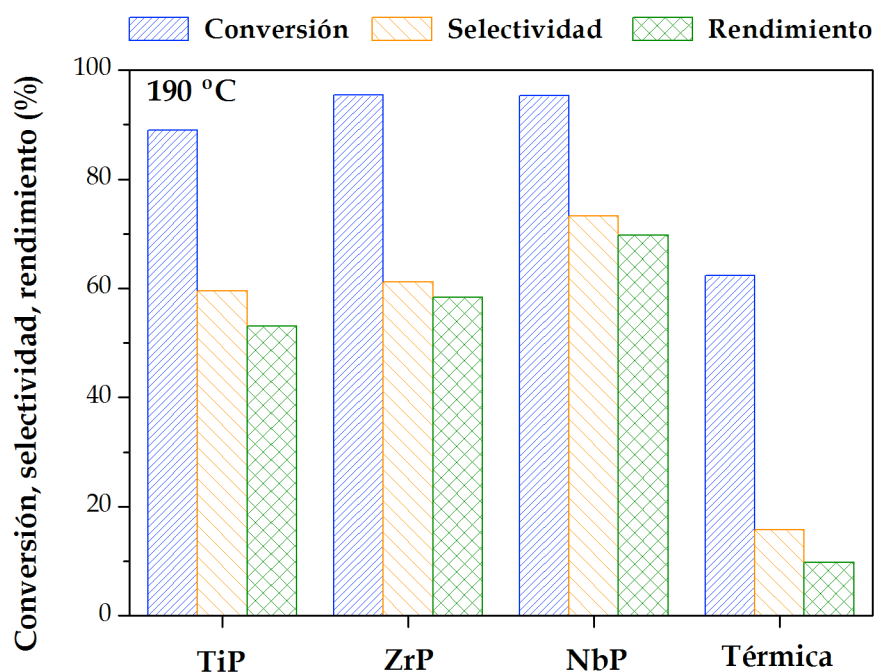


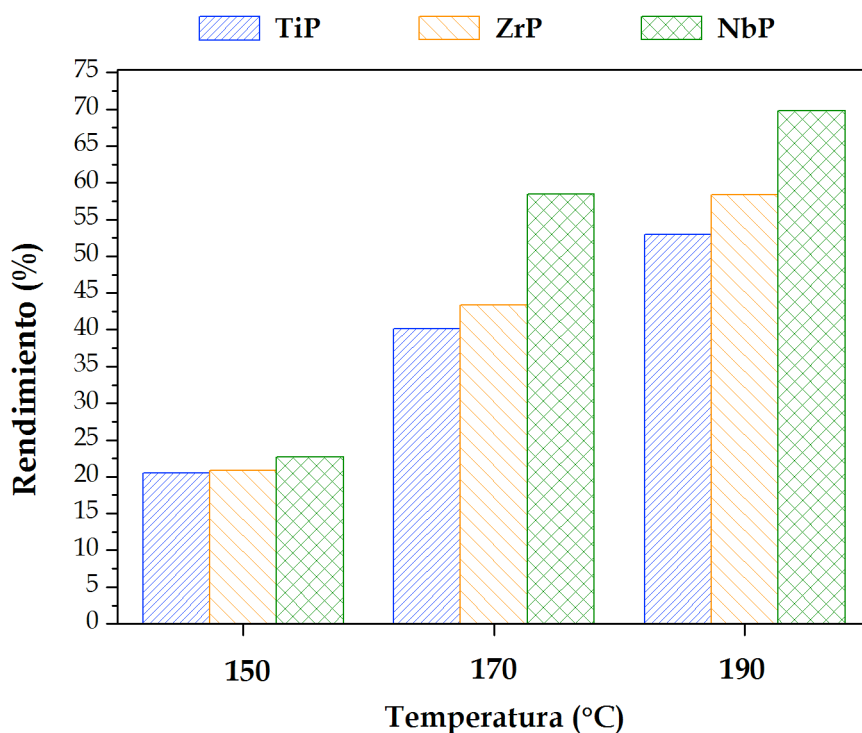
Figura 5.14.- Actividad catalítica en la deshidratación de D-xilosa a la temperatura de reacción de 190°C y contribución térmica (relación másica D-xilosa:catalizador de 3:1, 90 minutos de reacción y 1000 rpm)

Teniendo en cuenta que a 190°C se obtiene un 10% de rendimiento a furfural en el proceso térmico, en ausencia de catalizador, se consideró la temperatura de 170°C como la más apropiada para continuar con la optimización del resto de variables experimentales en la reacción de deshidratación de D-xilosa.

El mayor rendimiento en FF (60%) se obtuvo empleando el NbP, presentando una elevada selectividad (83%) para una conversión del 70% (Fig. 5.15). *Pholjaroen y col.* sintetizaron un fosfato de niobio con una menor

## Capítulo V

superficie específica ( $S_{\text{BET}} = 114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y acidez ( $402 \text{ } \mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ ), pero un mayor diámetro medio de poro ( $d = 7.1 \text{ nm}$ ) y lo utilizaron en la deshidratación de D-xilosa bajo condiciones de reacción similares [7]. Sin embargo, se necesitaron temperaturas cercanas a  $200^\circ\text{C}$  para obtener un rendimiento similar al NbP a  $170^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.15.-** Comparación del rendimiento en furfural a diferentes temperaturas de reacción. (relación xilosa:catalizador 3:1, 90 minutos de reacción y 1000 rpm)

Por tanto, la actividad catalítica, relacionada con el rendimiento en furfural, sigue el orden: NbP > ZrP > TiP, que coincide con el orden observado de los diámetros medios de poros. Sin embargo, el catalizador más ácido es el fosfato de circonio mesoporoso, y la gradación de valores de acidez por gramo de catalizador es ZrP > NbP ~ TiP. De estos datos podría inferirse que las propiedades texturales son más importantes que la concentración de sitios ácidos para explicar los valores de rendimiento en furfural, ya que un mayor



diámetro de poros minimiza la contribución de reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento en furfural.

### **5.2.2.- Influencia del tiempo de reacción**

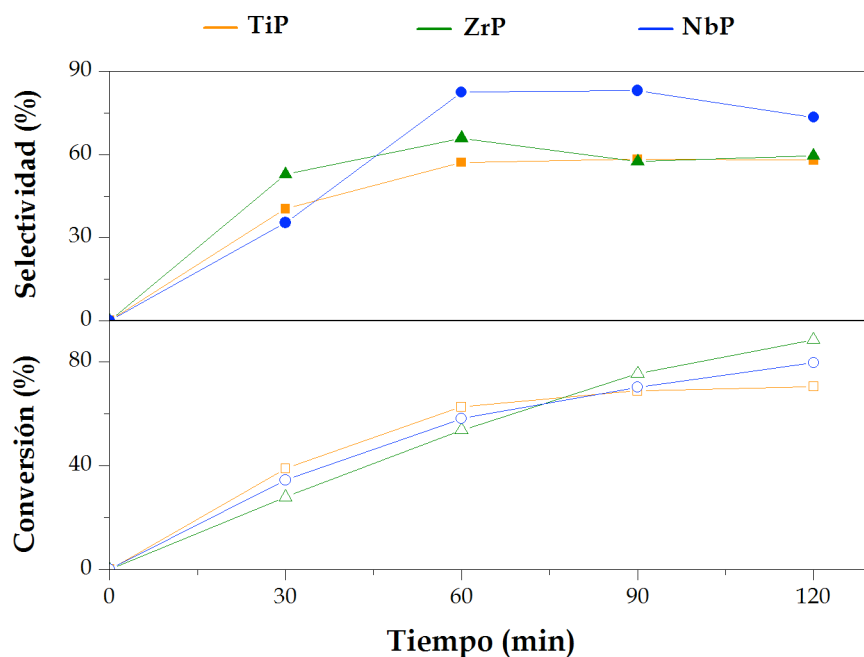
El comportamiento catalítico en la deshidratación de D-xilosa a furfural está fuertemente relacionado con las propiedades texturales y la acidez de los catalizadores sólidos [7]. Como se observó anteriormente en la **Tabla 5.2**, el ZrP presentó la mayor concentración de centros ácidos, por lo que no sorprende que sea el catalizador que exhibió una mayor actividad catalítica, alcanzando una conversión de xilosa cercana al 90% al cabo de 120 minutos (**Fig. 5.16**). Sin embargo, su selectividad permaneció prácticamente constante (55%) en el intervalo de tiempos estudiado (30-120 minutos). Mientras el TiP con un mayor número de centros ácidos fuertes presenta la mayor conversión durante los primeros 60 minutos, pero con la peor selectividad a FF, además de disminuir significativamente la conversión de D-xilosa al cabo de 120 min. Por tanto, esta mayor fortaleza de los centros ácidos, junto con el menor diámetro de tamaño de poro (**Tabla 5.2**), pueden favorecer las reacciones secundarias que consumen el FF formado, así como la formación de una mayor cantidad de residuos sobre la superficie del catalizador, que conducen a una disminución del rendimiento en FF.

Por otra parte, el NbP, con una menor concentración de centros ácidos y el mayor diámetro de poro medio (5.4 nm) de los tres catalizadores, exhibe una selectividad a FF del 80% y una conversión de D-xilosa del 70% al cabo de 90 minutos de reacción. Estos resultados parecen indicar que la reacción de deshidratación no requiere elevadas concentraciones de centros ácidos, sino que es una combinación adecuada de propiedades texturales y acidez la que determina la actividad en la deshidratación de D-xilosa a furfural, como se ha comentado previamente.

## Capítulo V

De acuerdo con la bibliografía, la isomerización de D-xilosa a xilulosa puede tener lugar de forma rápida, mediante la apertura de la D-xilosa, que desaparece más lentamente para producir furfural [20]. Sin embargo, la formación de xilulosa no se detectó en las condiciones de reacción utilizadas.

Un aspecto a considerar es la disminución de la selectividad con el tiempo de reacción, observándose al cabo de 60 minutos para los catalizadores de TiP y ZrP y a partir de 90 minutos para el NbP. Es evidente que tiempos de reacción prolongados promueven la degradación del furfural sobre la superficie ácida de los catalizadores.



**Figura 5.16.-** Influencia del tiempo de reacción de los fosfatos metálicos mesoporosos en la deshidratación de D-xilosa (relación másica xilosa:catalizador de 3:1, temperatura de 170°C y 1000 rpm). Símbolos huecos para conversión y símbolos rellenos para selectividad

### 5.2.3.- Influencia de la relación másica D-xilosa:catalizador

El análisis de la influencia de la relación másica D-xilosa:catalizador se llevó a cabo manteniendo constante la cantidad de D-xilosa (150 mg) en el reactor y variando la masa del catalizador para obtener relaciones de 3:1, 2:1 y 1:1. Todos los ensayos se realizaron bajo agitación vigorosa (1000 rpm), a 170°C y durante 90 minutos.

La **Tabla. 5.4** muestra el efecto de la relación másica D-xilosa:catalizador sobre la actividad catalítica, así como el rendimiento en furfural. El mayor rendimiento a furfural fue obtenido para el NbP (60.8%), empleando una relación másica de 2:1.

<i>Catalizador</i>	<i>Rel. D-xilosa:Cat.</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Selectividad (%)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
<i>TiP</i>	3:1	71.37	63.35	45.21
	2:1	74.03	61.34	45.41
	1:1	82.75	58.93	48.76
<i>ZrP</i>	3:1	75.45	57.41	43.39
	2:1	77.74	62.20	48.36
	1:1	77.89	50.87	39.62
<i>NbP</i>	3:1	70.29	83.16	58.46
	2:1	68.90	88.25	60.80
	1:1	82.75	71.86	59.46

**Tabla 5.4.-** Influencia de la relación másica D-xilosa:catalizador

Exceptuando al ZrP, donde la actividad catalítica apenas varió al aumentar el número de centros ácidos con respecto a la concentración de D-

## Capítulo V

xilosa, se apreció un ligero incremento en la conversión de D-xilosa con la concentración de centros ácidos. Sin embargo, el rendimiento en furfural decreció cuanto mayor fue la relación D-xilosa:catalizador.

Este efecto es similar al observado por *Yemis y col.* [21] y *Pholjaroen y col.* [7], pudiéndose explicar por la formación de huminas mediante la reacción de condensación entre furfural y D-xilosa. Cuanto mayor es la concentración de D-xilosa no convertida, mayor probabilidad de que reaccione con el furfural producido, favoreciendo la formación de huminas que bloquean los poros del catalizador y disminuyen la accesibilidad hacia los centros ácidos.

### 5.2.4.- Estudio de la estabilidad de los fosfatos metálicos

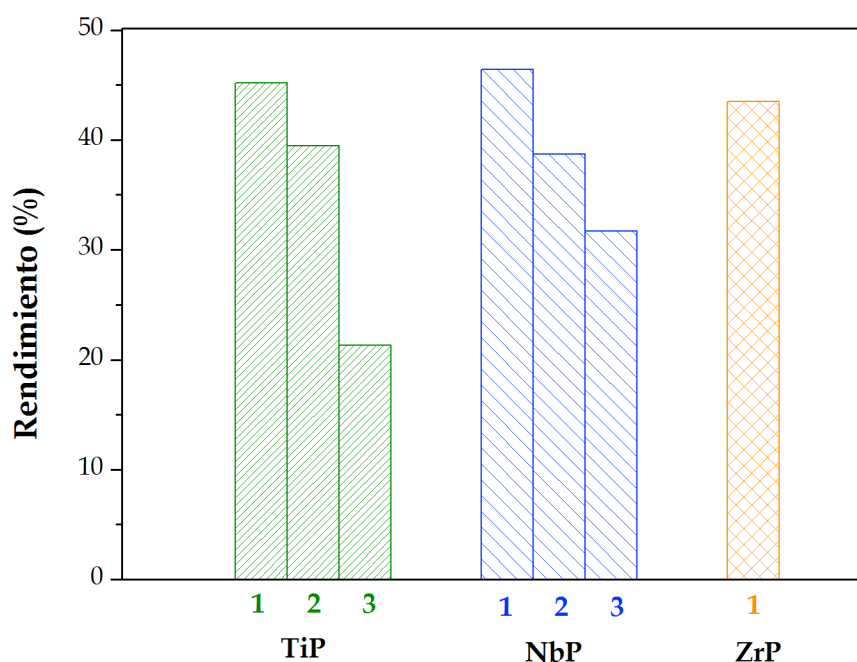
El análisis de la estabilidad de los fosfatos metálicos se llevó a cabo mediante el estudio de reutilización de los catalizadores. Los ensayos de reutilización fueron de 90 minutos de reacción por ciclo, a 170°C y con una relación másica D-xilosa:catalizador de 1:1, con el fin de facilitar la recuperación del catalizador entre ciclos, ya que en los estudios precedentes se realizaron con una menor cantidad de catalizador.

Una vez finalizado cada ciclo de reacción, el catalizador se recuperó por filtración y posteriormente, se procedió a su lavado con agua y metanol, para eliminar las sustancias depositadas en la superficie del catalizador, y finalmente se secó el catalizador en estufa a 60°C.

Mientras que los fosfatos de Nb y Ti mostraron una progresiva desactivación a lo largo de los diferentes ciclos de reutilización (**Fig. 5.17**), la reutilización del ZrP no fue posible debido a que se generan flóculos que imposibilitan la recuperación del catalizador, posiblemente debido a su mayor acidez. La desactivación del TiP y NbP puede relacionarse con la adsorción de subproductos de reacción sobre la superficie de estos catalizadores,

produciendo la desactivación de los centros activos y/o disminuyendo la accesibilidad hacia ellos. Este fenómeno se puede inferir del oscurecimiento progresivo de los catalizadores, que presentaban inicialmente un color blanquecino, después de cada ciclo catalítico.

Por otra parte, la ligera disminución en la selectividad hacia la producción de furfural tanto del TiP como del NbP, hizo pensar en la posibilidad de que la disminución en el rendimiento de la reacción se debiera también a la pérdida de catalizador durante el proceso de filtración entre ciclos de reacción.



**Figura 5.17.-** Rendimiento a furfural en función de los ciclos de reutilización de los fosfatos metálicos mesoporosos en la deshidratación de D-xilosa (relación másica d-xilosa:catalizador de 1:1, temperatura de 170°C, 90 min y 1000 rpm)

## Capítulo V

La disminución del rendimiento a furfural se hace más significativo a partir del tercer ciclo de reutilización para el fosfato de Ti, siendo el NbP el que mejores propiedades de reutilización exhibió para la reacción de deshidratación de D-xilosa. Además, los análisis mediante ICP-AES mostraron la ausencia de Ti y Nb en disolución. Por tanto, la disminución de la actividad catalítica en los ciclos de reutilización no se debe a la lixiviación de Ti o Nb en el medio de reacción.

Estos resultados coinciden con los publicados para la reacción de deshidratación de D-xilosa sobre silicatos de niobio microporosos y mesoporosos [22], nanoláminas de niobato y titanobiobato [23], óxido de niobio soportado [24] y óxido de niobio mesoporoso [25].

### 5.3.- Conclusiones

1.- Se han sintetizado fosfatos metálicos mesoporosos de niobio, circonio y titanio para su uso como catalizadores sólidos ácidos en la reacción de deshidratación de D-xilosa para la producción de furfural. Todos los materiales han mostrado propiedades texturales y ácidas adecuadas para llevar a cabo dicha reacción, obteniéndose los mejores rendimientos en furfural (60.8%) con el fosfato de niobio mesoporoso. Además, este fosfato mesoporoso fue el que mostró un mejor comportamiento en los estudios de reutilización, aunque sufre una desactivación progresiva, principalmente debido a la formación de depósitos carbonosos sobre los centros activos como consecuencia de la adsorción de productos derivados de reacciones secundarias sobre la superficie del catalizador. Su mejor comportamiento catalítico se puede explicar por su diámetro de poros más elevado, que facilita

la difusión del furfural hacia el exterior de los poros. Todos los catalizadores han mostrado su estabilidad frente a la lixiviación en el medio de reacción.

#### **5.4.- Bibliografía**

- [1] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, M.L. Granados, Silica-poly (styrenesulphonic acid) nanocomposites for the catalytic dehydration of xylose to furfural, *Appl. Catal. B Environ.* 151 (2014) 421–31.
- [2] R. Weingarten, G. a. Tompsett, W.C. Conner, G.W. Huber, Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites, *J. Catal.* 279 (2011) 174–82.
- [3] A.S. Dias, M. Pillinger, A.A. Valente, Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids, *Appl. Catal. A Gen.* 285 (2005) 126–31.
- [4] I. Agirrezabal-Telleria, a Larreategui, J. Requies, M.B. Güemez, P.L. Arias, Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen., *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7478–85.
- [5] T. Suzuki, T. Yokoi, R. Otomo, J.N. Kondo, T. Tatsumi, Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance, *Appl. Catal. A Gen.* 408 (2011) 117–24.
- [6] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts, *Ind. Crops Prod.* 7 (1998) 95–99.
- [7] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, T. Zhang, Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 826–32.
- [8] M. Paul, N. Pal, B.S. Rana, A.K. Sinha, A. Bhaumik, New mesoporous titanium–phosphorus mixed oxides having bifunctional catalytic activity, *Catal. Commun.* 10 (2009) 2041–2045.

## Capítulo V

- [9] S.K. Das, M.K. Bhunia, A.K. Sinha, A. Bhaumik, Synthesis, characterization, and biofuel application of mesoporous zirconium oxophosphates, *ACS Catal.* 1 (2011) 493–01.
- [10] A. Sarkar, P. Pramanik, Synthesis of mesoporous niobium oxophosphate using niobium tartrate precursor by soft templating method, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 580–85.
- [11] A. Sinhamahapatra, N. Sutradhar, B. Roy, A. Tarafdar, H.C. Bajaj, A.B. Panda, Mesoporous zirconium phosphate catalyzed reactions: Synthesis of industrially important chemicals in solvent-free conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 385 (2010) 22–30.
- [12] C. Pan, S. Yuan, W. Zhang, A neutral templating route to mesoporous titanium phosphate molecular sieves with enhanced thermal stability, *Appl. Catal. A Gen.* 312 (2006) 186–93.
- [13] Q. Sun, a Auroux, J. Shen, Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbP complex catalysts, *J. Catal.* 244 (2006) 1–9.
- [14] N.K. Mal, A. Bhaumik, P. Kumar, M. Fujiwara, Microporous niobium phosphates and catalytic properties prepared by a supramolecular templating mechanism., *Chem. Commun.* 5 (2003) 872–3.
- [15] M.H.C. de La Cruz, Â.S. Rocha, E.R. Lachter, A.M.S. Forrester, M.C. Reis, R.A.S. San Gil, S. Caldarelli, A.D. Farias, W.A. Gonzalez, Investigation of the catalytic activity of niobium phosphates for liquid phase alkylation of anisole with benzyl chloride, *Appl. Catal. A Gen.* 386 (2010) 60–64.
- [16] S.M. Fernández-Valverde, A. Contreras-Ramírez, E. Ordóñez-Regil, M.E. Fernández-García, M. Pérez-Álvarez, Low temperature synthesis of  $\tau$ -zirconium hydrogenophosphate [ $\tau$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] and a new sodic form obtained by ion exchange, *J. Solid State Chem.* 198 (2013) 238–45.
- [17] P. Berteau, B. Delmon, Modified aluminas: relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measure by NH<sub>3</sub> TPD, *Catal. Today.* 5 (1989) 121–37.
- [18] K. Lourvanij, G.L. Rorrer, Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110–160 °C, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 11–19.



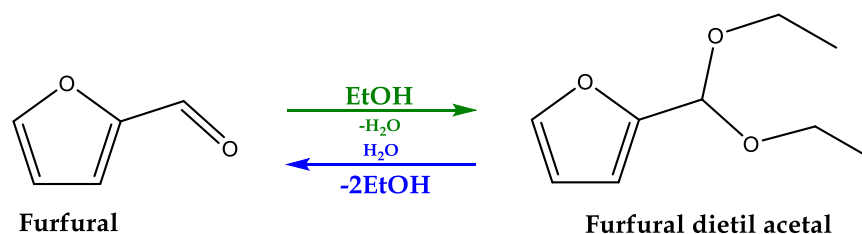
- [19] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemel, Biorefining : Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1002–16.
- [20] M.J. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose, *Carbohydr. Res.* 217 (1991) 71–85.
- [21] O. Yem, G. Mazza, Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw in to furfural by microwave-assisted reaction, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7371–78.
- [22] A.S. Dias, S. Lima, P. Brandão, M. Pillinger, J. Rocha, A.A. Valente, Liquid-phase Dehydration of d-xylose over Microporous and Mesoporous Niobium Silicates, *Catal. Letters*. 108 (2006) 179–86.
- [23] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural, *J. Catal.* 244 (2006) 230–37.
- [24] C. García-Sancho, I. Agirrezabal-telleria, M.B.B. Güemez, P. Maireles-Torres, Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 152-153 (2014) 1–10.
- [25] C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as solid acid catalyst for dehydration of D-xylose into furfural, *Catal. Today*. 234 (2014) 119–24.

## Capítulo V

## 6.- CAPÍTULO VI. ACETALIZACIÓN DEL FURFURAL



La molécula de furfural está constituida por un anillo furánico unido a un grupo aldehído, altamente reactivo, fácilmente oxidable y capaz de dar reacciones ampliamente conocidas, como la condensación aldólica. Debido a esta reactividad, el furfural posee un gran potencial como molécula plataforma para la síntesis de productos químicos de alto valor añadido, siendo necesario poder modular su reactividad. El furfural comercial es un líquido con una ligera tonalidad amarillenta que va oscureciéndose con el tiempo, y uno de los factores que contribuye a esa degradación es la reacción de autooxidación, que origina el correspondiente ácido furano-2-carboxílico. En este sentido, la reacción de acetalización del furfural para formar furfural dietil acetal (FDA) se puede considerar como una herramienta versátil de protección para la síntesis de nuevos productos químicos.



**Esquema 6.1.-** Reacción de acetalización del furfural para producir furfural dietil acetal

La reacción de acetalización es muy conocida en el campo de la síntesis de compuestos orgánicos, habiéndose utilizado como método protector de grupos funcionales en síntesis orgánica. Teniendo en cuenta que esta reacción requiere la presencia de un catalizador ácido, se han empleado sólidos ácidos de muy diversa naturaleza para catalizar este proceso. Entre ellos se encuentran nitrato de lantano(III) hexahidrato [1], circonia y titania sulfatadas [2], heteropoliácidos [3], cloruro de cerio(III) anhidro [4] y montmorillonita intercambiada con cerio [5].

## Capítulo VI

Por otra parte, las dimensiones de las moléculas implicadas en la reacción de acetalización y el carácter ácido modulable de muchos aluminosilicatos microporosos, principalmente de tipo zeolítico, además de la selectividad de forma que ofrece su estructura cristalina formada por canales y cavidades de tamaños uniformes, son las principales razones para estudiar el comportamiento catalítico de diferentes zeolitas comerciales en la acetalización de furfural con etanol. Además, desde el punto de vista medioambiental, las zeolitas no son corrosivas, ni se descomponen en productos peligrosos para el medio ambiente [5].

### 6.1.- Caracterización de las zeolitas

Las zeolitas utilizadas en la reacción de acetalización de furfural fueron comerciales y suministradas por la empresa Zeolyst International. Exceptuando la mordenita, que se encontraba en su forma sódica, el resto de zeolitas (ZSM-5, beta y USY) estaban en su forma amónica, por lo que fue necesario un pretratamiento térmico para la formación de sus formas protónicas (*ver Apartado 3.2.3*).

Las propiedades texturales de las zeolitas se suministraron por la propia empresa Zeolyst, mientras que su acidez se evaluó mediante *TPD-NH<sub>3</sub>*. El uso de zeolitas con diferentes estructuras va a permitir evaluar la influencia de las propiedades texturales sobre el comportamiento catalítico. Además, dentro de cada tipo estructural, se ha variado la relación molar Si/Al para modificar las propiedades ácidas. Las características texturales y ácidas se recopilan en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1.- Área superficial y acidez de las zeolitas estudiadas

Tamaño de poro	Zeolita	Relación molar Si/Al	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$\mu mol$ $NH_3 \cdot g^{-1}$	$\mu mol$ $NH_3 \cdot m^{-2}$
Grande	H-USY	6	730	835	1.14
	H-USY	30	730	347	0.48
	H-beta	12.5	680	855	1.26
	H-beta	19	710	806	1.13
	H-beta	25	n.d	n.d	-
	H-beta	150	620	147	0.24
	H-mordenita	10	500	1656	3.31
	Na-mordenita	6.5	n.d.	n.d.	-
Medio	H-ZSM-5	11.5	425	1394	3.28
	H-ZSM-5	25	425	n.d	-
	H-ZSM-5	40	425	451	1.06
	H-ZSM-5	140	400	n.d.	

n.d = no disponible

La zeolita USY cristaliza en el grupo espacial Fd3m ( $a \sim 24.7 \text{ \AA}$ ), siendo isoestructural con la faujasita (FAU), y difiere de otras zeolitas con igual estructura, como las zeolitas X e Y, por su relación Si/Al que puede ser igual o superior a 5.6. Se clasifica como de poro grande, y la estructura posee superjaulas y ventanas de 12 anillos, con un diámetro libre aproximado de  $7.4 \text{ \AA}$ , perpendiculares a las direcciones [1 1 1].

Los dos polimorfos de la zeolita beta poseen un sistema tridimensional con tres tipos de canales abiertos a través de 12 miembros, de sección elíptica y perpendiculares entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos, con

## Capítulo VI

unas cavidades en el cruce de los tres canales con dimensiones de  $9 \times 10 \text{ \AA}$ . Los canales paralelos a los ejes  $a$  y  $b$  son rectos y tienen un diámetro medio de  $7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$ , mientras que los paralelos al eje  $c$  tienen un diámetro de  $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$ . Uno de los polimorfos cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial  $P4_122$ .

La *mordenita* cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial  $Cmcm$ . Presenta un sistema de canales con anillos de 12 miembros, a lo largo del eje  $c$ , con un diámetro de  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ . Esta estructura de canales se considera unidireccional, debido a que los canales perpendiculares que cruzan a los de 12 MR son anillos de 8 miembros elípticos de dimensiones  $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$  con una limitada accesibilidad.

La *zeolita ZSM-5* es la zeolita que presenta un mayor espectro de aplicaciones [6-10]. Su tipo estructural es MFI, sistema ortorrómbico y grupo espacial  $Pnma$ . Es de poro medio, con canales rectilíneos, con apertura de acceso a los canales de 10 MR, anillos de 10 átomos de oxígenos, de forma circular con dimensiones  $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ . Perpendicularmente, se encuentra otro sistema de canales sinusoidales interconectados, con aperturas elípticas de dimensiones  $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ . El sistema de poros de la ZSM-5 presenta canales en zig-zag casi circulares que se cruzan con canales rectos de sección transversal elíptica.

Las zeolitas con un tamaño de poro grande exhibieron áreas superficiales superiores a  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , siendo la zeolita tipo H-USY la que presentó un mayor valor. Además, esta zeolita posee una mayor estabilidad térmica, ya que en el proceso de desaluminización, los huecos que deja el aluminio son ocupados por unidades tetraédricas de silicio, que además contribuyen a incrementar la relación molar Si/Al.

Sin embargo, la diferencia en el área superficial entre las zeolitas H-beta y H-USY no es de gran magnitud, debido a que ambas presentan poros de



gran tamaño. Por el contrario, la mordenita con estructura ortorrómbica posee una superficie específica inferior al resto de las zeolitas de similar tamaño de poro, pero unos  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  superior que la zeolita ZSM-5, con sus canales bidimensionales.

Por otra parte, la concentración de sitios ácidos, como es de esperar, disminuye conforme se incrementa la relación molar Si/Al, lo que corrobora los numerosos estudios realizados con zeolitas, donde los sitios ácidos, tanto de Brönsted como Lewis, se asocian con la presencia de Al en la estructura cristalina, donde la sustitución isomórfica del Si(IV) por Al(III) hace necesaria la presencia de cationes, cuyo cambio por iones amonio y posterior tratamiento térmico, genera sitios ácidos de Brönsted asociados a grupos hidroxilo presentes en enlaces Si-OH-Al.

La fortaleza ácida no depende de las propiedades texturales, exhibiendo la zeolita de tamaño de poro medio HZSM-5, con una relación Si/Al = 25, la segunda mayor concentración de centros ácidos por gramo de catalizador. Este hecho nos permitirá disponer de un espectro amplio de catalizadores microporosos con similares propiedades texturales y diferente acidez, y zeolitas con análoga acidez y distinta estructura, para evaluar la influencia de estos dos parámetros sobre el comportamiento catalítico.

## 6.2.-Actividad catalítica de las zeolitas

La actividad catalítica de estas zeolitas en su forma protónica, después de activación a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas ( $1^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$ ), se ha evaluado en la reacción de acetalización de furfural a temperatura ambiente, empleándose etanol como alcohol y bajo las condiciones de reacción descritas en el *Capítulo III*.

Entre los diferentes parámetros que influyen en el rendimiento de la reacción de acetalización, en este estudio se han evaluado: tipo de alcohol de

## Capítulo VI

reacción, concentración inicial de furfural, carga de catalizador, el efecto de agua en el medio de reacción y la reutilización del catalizador.

La **Tabla 6.2** recoge las actividades catalíticas de las distintas zeolitas en la obtención de furfural dietil acetal a temperatura ambiente. Como se puede apreciar, la ausencia de catalizador no originó actividad catalítica, del mismo modo que cuando se utilizó una zeolita en su forma sódica (Na-mordenita), verificando la necesidad de sitios ácidos para catalizar el proceso de acetalización.

Por otra parte, los ensayos realizados con las zeolitas en sus formas protónicas, con diferentes relaciones Si/Al, mostraron en todos los casos que el FDA fue el único producto de reacción, exhibiendo una selectividad superior al 95%.

La alta selectividad en esta reacción fue también observada por *Thomas y col.* para la acetalización de cetonas (ciclohexanona, acetofenona, 4-metoxiacetofenona y 4-nitroacetofenona) y aldehídos (benzaldehídos, 4-metoxibenzaldehído, 4-nitrobenzaldehído) en presencia de sílice, alúmina y zeolita Y [11].

Cuando se utilizaron las zeolitas beta y USY, con un tamaño de poro grande, el rendimiento en FDA alcanzado, en todos los casos, estuvo comprendido entre un 71 y 79%, siendo la zeolita USY con una relación Si/Al=6 y un sistema de poros tridimensional la que presentó el mayor rendimiento en FDA (79%) entre todas las zeolitas empleadas.

Curiosamente, la zeolita beta (150), con la menor concentración de centros ácidos (**Tabla 6.1**), exhibió una elevada actividad catalítica (79% de conversión), así como un rendimiento en FDA del 75%. Por el contrario, la zeolita ZSM-5 con una estructura de poro estrecha y con valores de acidez

superiores a la zeolita beta (150), dio lugar a conversiones de FF y rendimientos en FDA inferiores al 50%. Este comportamiento se debe probablemente a la estructura porosa de esta zeolita que, con un diámetro de poro medio, no permite que la reacción pueda tener lugar dentro de los poros. Por tanto, la reacción de acetalización tiene lugar sobre la superficie externa o en la entrada de los poros de la zeolita ZSM-5, lo que origina un menor rendimiento.

Tabla 6.2.- Acetalización de FF a FDA empleando diferentes tipos de zeolitas. <sup>a</sup>

<i>Tamaño de poro</i>	<i>Zeolita</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Conv. (%)</i>	<i>Rend. (%)</i>
Grande	H-USY	6	79	79
	H-USY	30	75	74
	H-beta	12.5	76	72
	H-beta	19	75	72
	H-beta	25	71	71
	H-beta	150	79	75
	H-mordenita	10	33	33
	Na-mordenita	6.5	<1	<1
Medio	H-ZSM-5	11.5	40	37
	H-ZSM-5	25	35	35
	H-ZSM-5	40	29	28
	H-ZSM-5	140	8	8
Sin catalizador		-	<1	<1

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0.8 mmol FF, 75 mg zeolita, 0.2 mmol naftaleno (patrón interno), 87 mmol etanol, 25°C, 1 hora

<sup>b</sup>n.d = no disponible

## Capítulo VI

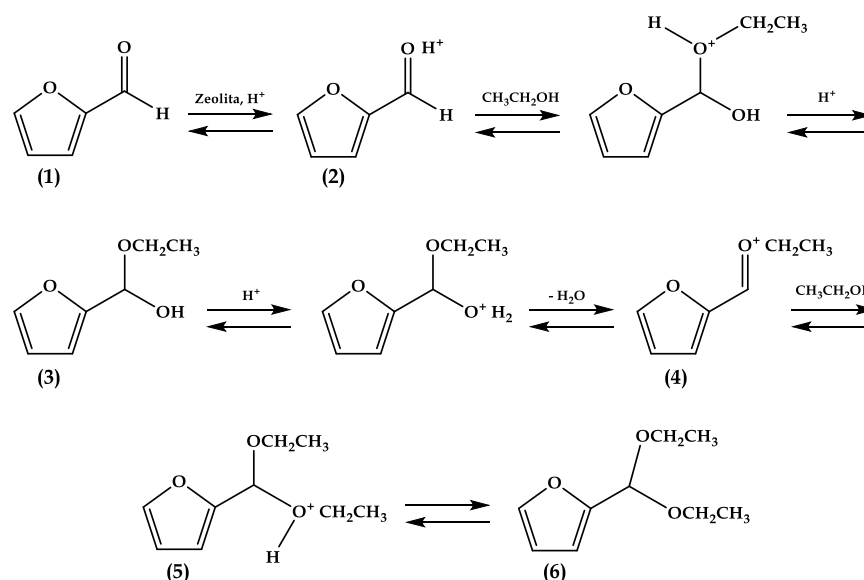
Cuando se compararon zeolitas con similar estructura, pero con diferente relación molar Si/Al, no se observó una correlación entre acidez y actividad catalítica, con la única excepción de las zeolitas ZSM-5(40) y ZSM-5(140). Por lo que podemos concluir que la formación de FDA no dependió de la concentración de centros ácidos presentes en las zeolitas, sino que fueron la estructura y tamaño de poro de la zeolita los factores que más influyeron en el rendimiento de la reacción. En este contexto, *Climent y col.* [12], *Thomas y col.* [5] y *Corma y col.* [13] observaron un efecto similar en la acetalización de aldehídos y cetonas empleando zeolitas como catalizadores. Sin embargo, con la H-mordenita, con un tamaño de poro largo, sólo se obtuvo un rendimiento del 33% en FDA.

En resumen, la zeolita H-USY (6) fue la que presentó el mayor rendimiento hacia la formación del furfural dietil acetal, y por ello fue elegida como el catalizador para la optimización de otras variables de la reacción de acetalización.

### 6.2.1- Mecanismo de reacción en la producción de furfural dietil acetal

En la reacción de acetalización, un aldehído reacciona con una molécula de alcohol para formar el correspondiente acetal. El mecanismo de la reacción se muestra en el **Esquema 6.2**. La primera etapa es la formación de una especie intermedia (2), mediante la protonación del grupo carbonilo del FF (1) sobre los centros ácidos de Brønsted de la zeolita. A continuación, el etanol reacciona con el intermedio (2) formando el hemiacetal (3), con eliminación de un protón. El grupo hidroxilo del hemiacetal se protona sobre los sitios ácidos, y su deshidratación conduce a la formación de la especie intermedia (4). Luego, esta especie intermedia (4) reacciona con otra molécula de etanol dando lugar a la especie (5), la cual, tras desprotonarse, forma el furfural dietil acetal (6) y se

regenera el centro ácido. Aunque la síntesis de FDA requiere inicialmente la formación del correspondiente hemiacetal (3), éste no se detectó como especie intermedia en ninguna de las reacciones estudiadas. Esto sugiere que la formación del acetal fue aún más rápida que la del hemiacetal, como han sugerido trabajos anteriores para otros sistemas de reacción.

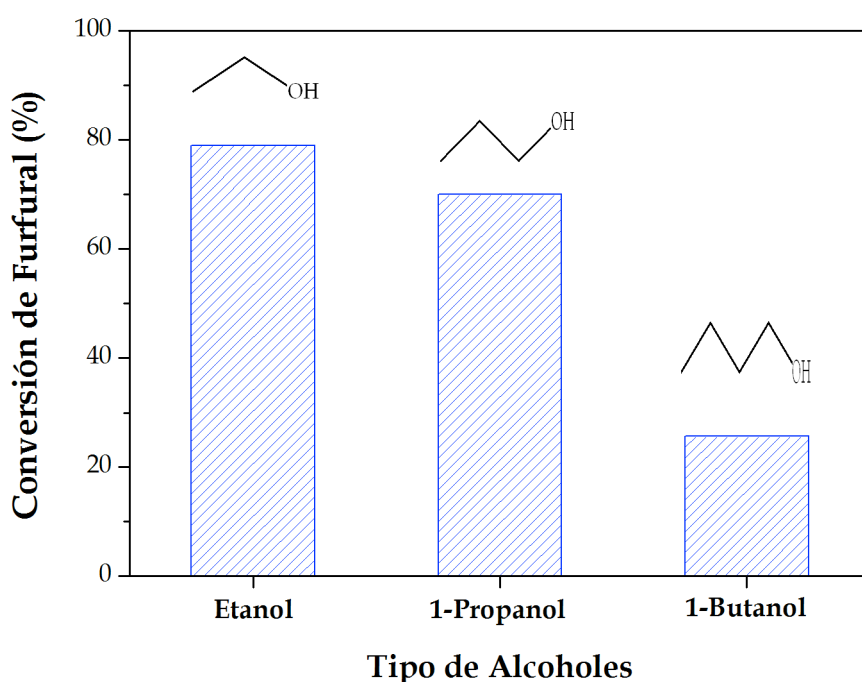


Esquema 6.2.- Mecanismo de reacción de la formación de furfural dietil acetal

### 6.2.2.- Influencia del empleo de diferentes tipos de alcohol en la actividad catalítica de la zeolita H-USY(6)

La utilización de diferentes tipos de alcoholes influye sobre el rendimiento en los correspondientes acetales. En la bibliografía aparece el metanol como el alcohol más utilizado para la acetalización de aldehídos y cetonas por su elevada reactividad [2,11,14,15]. Sin embargo, con el concepto de *Química Verde* tan presente, y con el objetivo de hacer el proceso más

sostenible para el medio ambiente, se optó por emplear etanol en lugar de metanol en el estudio de la acetalización de FF, ya que se puede producir por fermentación de la biomasa, tratándose por tanto de un bioalcohol. Cuando se emplearon alcoholes con una cadena de mayor longitud, como fueron el 1-propanol o 1-butanol, en presencia de la zeolita H-USY (6) y en análogas condiciones de reacción, se apreció un descenso en la actividad catalítica, obteniéndose conversiones del 70% y 25%, respectivamente. Probablemente, este decrecimiento pueda atribuirse a limitaciones difusionales de los acetales dentro de los microporos de la zeolita, causado por el incremento de su tamaño al emplear un alcohol más voluminoso (**Fig. 6.1**).

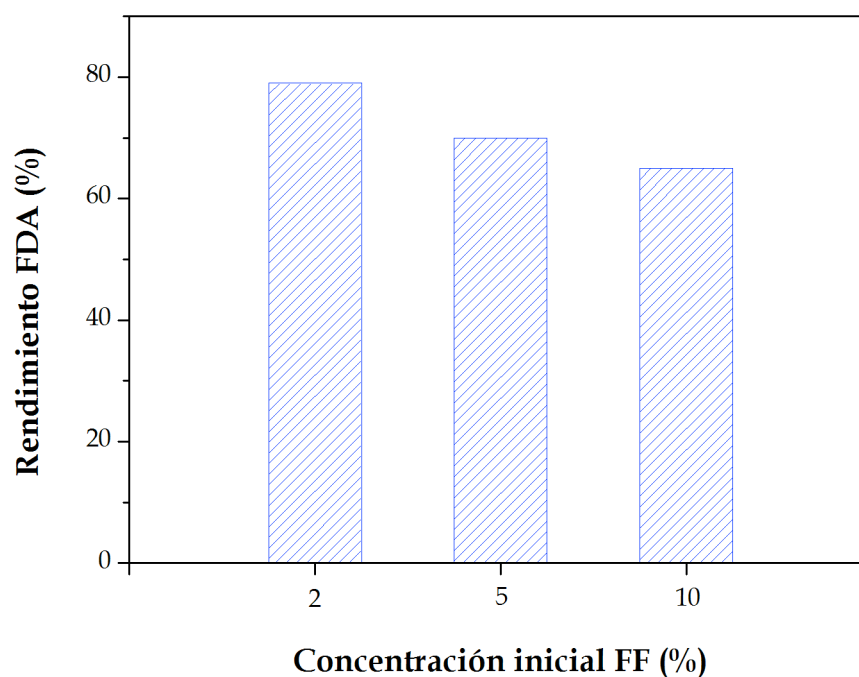


**Figura 6.1.-** Influencia del tipo de alcohol en la reacción de acetalización de furfural (0.8 mmol FF, 75 mg catalizador, 4g alcohol, 25°C)

### 6.2.3- Influencia de la relación furfural:catalizador

Para el análisis de este parámetro se realizaron dos estudios catalíticos: variando la concentración inicial de furfural y la carga de catalizador.

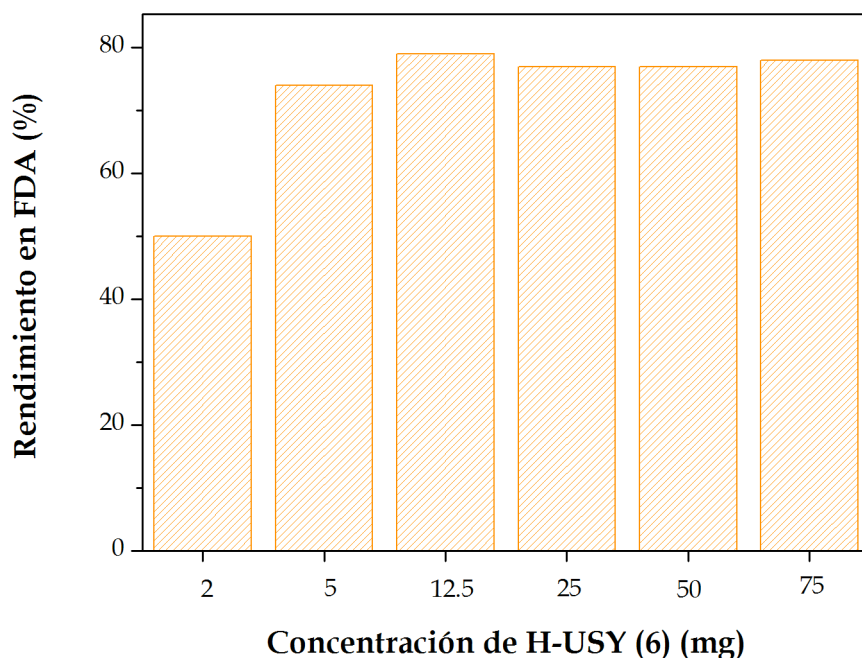
En el estudio de la '*concentración inicial de furfural*', ésta se varió entre el 2 y 10% en peso con respecto al etanol (**Fig. 6.2**). El rendimiento en FDA mostrado por la zeolita H-USY(6) decreció del 79 al 74% cuando la concentración de furfural se incrementó de un 2 al 5%. Sin embargo, al aumentar la concentración inicial de furfural al 10% en peso, no se apreció disminución del rendimiento, sino que permaneció prácticamente constante (73%). Por tanto, se pudieron alcanzar elevados rendimientos en FDA en la reacción de acetalización empleando altas concentraciones de furfural.



**Figura 6.2.-** Influencia de la concentración inicial de furfural en la reacción de acetalización (75 mg catalizador, 87 mmol etanol, 25°C)

## Capítulo VI

Por otra parte, con el objetivo de analizar el efecto del incremento en el 'número de centros ácidos', se varió la carga del catalizador H-USY(6) entre 2 y 75 mg, en condiciones de reacción estándar. En general, este incremento en la carga del catalizador implicaría un aumento en la conversión si la reacción estuviese controlada cinéticamente. Sin embargo, los datos representados en la **Fig. 6.3** reflejan que el rendimiento en FDA, así como la conversión de FF, sólo aumentaron cuando la cantidad de catalizador añadida se incrementó desde 2 hasta 5 mg. Sin embargo, cargas de catalizador más elevadas (12.5 – 75 mg) no afectaron al rendimiento de la reacción, ya que, de hecho, éste se mantuvo constante. Esto es un claro indicativo de que la existencia de un exceso de acidez en la reacción no afecta al rendimiento.



**Figura 6.3.-** Influencia de la carga de catalizador (H-USY(6)) en la reacción de acetalización (0.8 mmol FF, 87 mmol etanol, 25°C)



Cuando se empleó una menor carga de catalizador (2 mg), el rendimiento a FDA fue del 65% después de 2 horas de reacción y aumentó hasta un 75% al cabo de tres horas de reacción, donde se alcanzó su equilibrio (Fig 6.4). Esto confirma que el catalizador permaneció activo, y que se requirieron tiempos de reacción prolongados para producir el mismo rendimiento a FDA que cuando se emplearon concentraciones mayores de catalizador a menor tiempo.

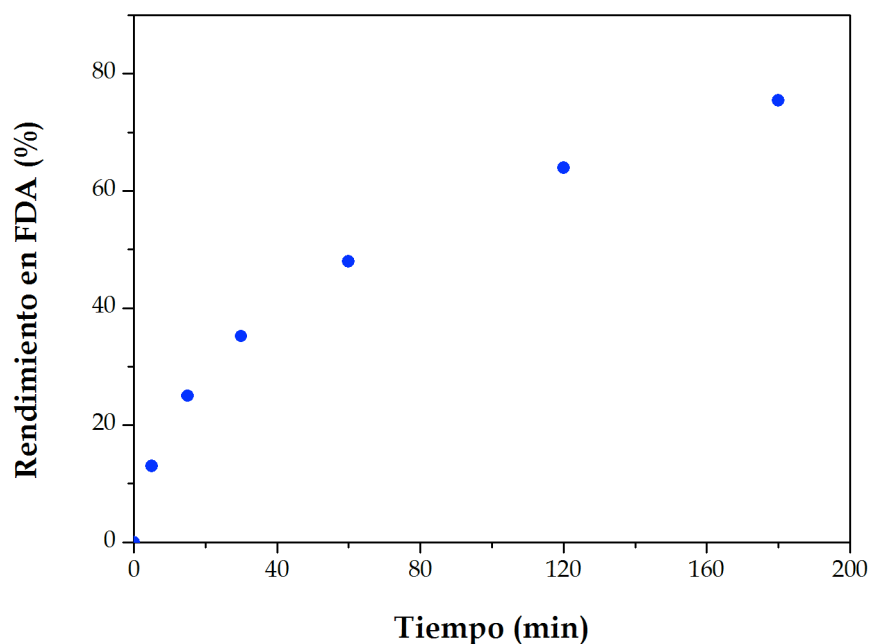


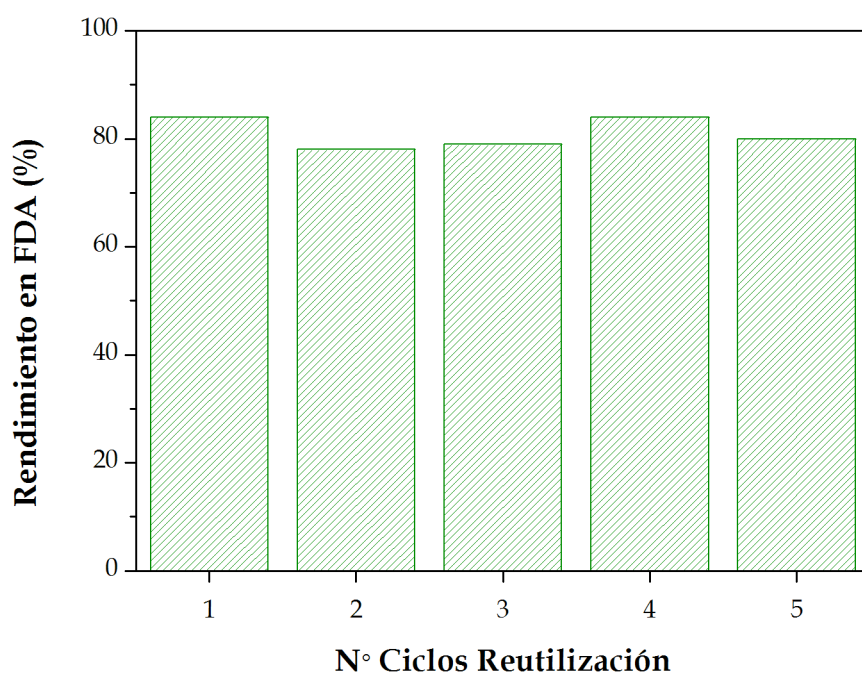
Figura 6.4.- Rendimiento en FDA, empleando H-USY(6), en función del tiempo de reacción. (0.8 mmol FF, 2 mg catalizador, 87 mmol etanol, 25°C)

#### 6.2.4- Estudio de la reutilización de la zeolita H-USY(6)

La reutilización del catalizador H-USY (6) se evaluó también en la reacción de acetalización, donde se comprobó que el catalizador se pudo reutilizar durante 5 ciclos consecutivos. La Fig. 6.5 muestra que el catalizador

## Capítulo VI

preservó una elevada actividad catalítica a lo largo de los cinco ciclos de reacción, alcanzándose una similar distribución de productos después de cada ciclo, con un rendimiento a FDA comprendido entre 76-84%. Además, estos resultados corroboraron que la zeolita H-USY (6) puede ser regenerada mediante calcinación a 550°C después de reacción, sin que se produzca ningún daño estructural, debido a que cualquier alteración estructural tendría como resultado una pérdida en su actividad catalítica. Este efecto relacionado con las modificaciones estructurales sobre el comportamiento catalítico fue observado por *Thomas y col.* en su estudio de la acetalización de compuestos carbonílicos, empleando montmorillonita intercambiada con diferentes cationes [11].



**Figura 6.5.-** Reutilización de la zeolita H-USY(6) en la producción de FDA (relación másica catalizador - FF = 5.9%, 4.3% en peso de FF en etanol, 25°C, 1h)

### 6.2.5- Efecto del agua en la reacción de acetalización de furfural

Una vez optimizados algunos parámetros de este proceso catalítico, hay que destacar que la acetalización es una reacción reversible. *Moreau y col.* demostraron que la hidrólisis de acetales y tioacetales de FF pueden llevarse a cabo utilizando agua como disolvente y en presencia de ácidos fuertes de Brønsted, a través de un mecanismo de pseudoprimer orden [16]. Este efecto se observó en la reacción de acetalización de FF al añadirle 0.5 g de agua, una vez finalizada la reacción. Al cabo de una hora de reacción, bajo agitación vigorosa, se analizaron los productos de reacción y se observó una completa hidrólisis de FDA a FF (97%).

Por tanto, es evidente que el agua producida durante el proceso de acetalización, en presencia de centros ácidos de Brønsted presentes en la zeolita H-USY (6), podría hidrolizar las moléculas de FDA y volver a formarse FF durante la reacción (**Esquema 6.2**). Con el objetivo de suprimir la reacción de hidrólisis de FDA y obtener una elevada conversión de FF, se empleó un gran exceso de alcohol (relación molar EtOH:FF= 100:1) en comparación con el requerido estequiométricamente para la reacción (relación molar EtOH:FF= 2:1).

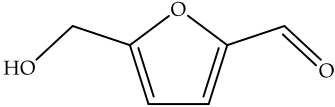
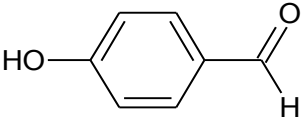
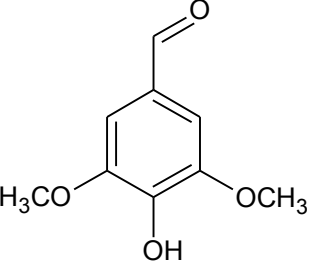
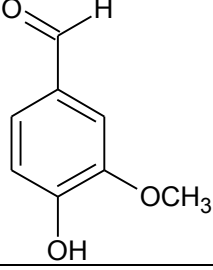
Finalmente, con el objetivo de evaluar la actividad catalítica de la zeolita H-USY(6) en procesos de acetalización, se utilizaron otros compuestos derivados de la biomasa de interés industrial (**Tabla 6.3**). En este caso, se emplearon como aldehídos: 5-hidroximetilfurfural, 4-hidroxibenzaldehído, siringaldehído y vainillina.

Los resultados corroboraron que el papel que juega la estructura porosa de las zeolitas es más importante que la propia acidez, exhibiendo una completa conversión a acetal para la molécula de menor tamaño, HMF,

Capítulo VI

mientras que para el resto de compuestos más voluminosos, la conversión en sus respectivos acetales estuvo comprendida entre el 27 y 36%.

**Tabla 6.3.** Reacción de acetalización de etanol con diferentes aldehídos derivados de la biomasa, en presencia de la zeolita H-Y (Si/Al= 6).

Nombre (diámetro cinético)	Fórmula	Conversión (%)
5-hidroximetilfurfural (6,92 Å)		100
4-hidroxibenzaldehído (7,26 Å)		27
Siringaldehído (7,63 Å)		36
Vainillina (7,52 Å)		33

### **6.3.- Conclusiones**

1.- Se han empleado varias zeolitas microporosas comerciales como catalizadores ácidos en la reacción de acetalización de furfural con etanol, a temperatura ambiente, con formación de furfural dietil acetal. El mecanismo de reacción implica la presencia de hemiacetal como intermedio de reacción, pero esta especie no se detectó entre los productos de reacción, en ninguno de los ensayos realizados.

2.- La zeolita H-USY(6) fue la que exhibió el mejor rendimiento a acetal, con un valor cercano al 80% después de una hora de reacción. Además, utilizando una menor carga de catalizador (2.5% en peso respecto al sustrato) se obtuvo un rendimiento similar, pero con mayores tiempos de reacción (3 horas).

3.- La zeolita H-USY(6) demostró ser un excelente catalizador sólido ácido para la reacción de acetalización, pudiéndose reutilizar durante cinco ciclos sin exhibir variación alguna en el rendimiento de la reacción.

4.- El proceso de acetalización con etanol es reversible, ya que en presencia de agua se regenera el furfural. Además, esta reacción de protección de grupos carbonilo se puede aplicar a otros aldehídos derivados de la biomasa.

### **6.4.- Bibliografía**

- [1] M. Srinivasulu, N. Suryakiran, K. Rajesh, S. Malla Reddy, Y. Venkateswarlu, Mild and efficient chemoselective synthesis of acetals and geminal diacetates (acylals) from aldehydes using lanthanum(III) nitrate hexahydrate, *Synth. Commun.* 38 (2008) 1753–59.

## Capítulo VI

- [2] C.-H. Lin, S.D. Lin, Y.-H. Yang, T.-P. Lin, The synthesis and hydrolysis of dimethyl acetals catalyzed by sulfated metal oxides. An efficient method for protecting carbonyl groups, *Catal. Letters*. 73 (2001) 121-25.
- [3] F. Zhang, C. Yuan, J. Wang, Y. Kong, H. Zhu, C. Wang, Synthesis of fructose over dealuminated USY supported heteropoly acid and its salt catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 247 (2006) 130-37.
- [4] C.C. Silveira, S.R. Mendes, F.I. Ziembowicz, E.J. Lenardão, G. Perin, The use of anhydrous  $\text{CeCl}_3$  as a recyclable and selective catalyst for the acetalization of aldehydes and ketones, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 371-74.
- [5] B. Thomas, S. Prathapan, S. Sugunan, Effect of pore size on the catalytic activities of K-10 clay and H-zeolites for the acetalization of ketones with methanol, *Appl. Catal. A Gen.* 277 (2004) 247-52.
- [6] Y. Sendoda, Y. Ono, Transformation of Propane into Aromatic over ZSM-5 Zeolites, *J. Catal.* 101 (1986) 12-18.
- [7] N. Rahimi, R. Karimzadeh, Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 1-17.
- [8] A. Ikhlaiq, D.R. Brown, B. Kasprzyk-hordern, Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 155 (2014) 110-22.
- [9] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines, *Appl. Catal.* 70 (1991) L1-L5.
- [10] R.. Harding, A.. Peters, J.R.. Nee, New developments in FCC catalyst technology, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 389-96.
- [11] B. Thomas, V.G. Ramu, S. Gopinath, J. George, M. Kurian, G. Laurent, et al., Catalytic acetalization of carbonyl compounds over cation ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ) exchanged montmorillonites and  $\text{Ce}^{3+}$ -exchanged Y zeolites, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 227-35.
- [12] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.C. Navarro, J. Primo, Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals : preparation of dimethylacetals, *J. Catal.* 161 (1996) 783-89.

- [13] A. Corma, M. J. Climent, H. Carcía, J. Primo, Formation and hydrolysis of acetals catalysed by acid Faujasites, *Appl. Catal.* 59 (1990) 333–30.
- [14] Q. Bao, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by GaCl<sub>3</sub> immobilized on imidazolium-styrene copolymers, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1625–28.
- [15] M. Penkala, K. Szczubia, E. Kowalska, Transition metal compounds and complexes as catalysts in synthesis of acetals and orthoesters : theoretical , mechanistic and practical aspects, 256 (2012) 2057–95.
- [16] C. Moreau, J. Lecomte, S. Mseddi, N. Zmimita, Stereoelectronic effects in hydrolysis and hydrogenolysis of acetals and thioacetals in the presence of heterogeneous catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 125 (1997) 143–49.

## Capítulo VI



## 7.- CAPÍTULO VII. CONCLUSIONS



By considering the results of the physico-chemical characterization of catalysts and their catalytic behaviour in the different catalytic processes, described and discussed in this PhD report, as well as the data reported in the literature, the following conclusions can be drawn:

Oleochemical platform:

1. Calcium zincate dihydrate has been synthesized and used as precursor of a basic CaO-ZnO catalyst. Thus, the thermal treatment of the precursor, under an inert atmosphere at 400°C, allows obtaining a mixture of zinc and calcium oxides. The precursor is stable in air against carbonation and hydration. This is a great advantage, from the economic point of view, compared to the use of other calcium precursors, such as calcite (CaCO<sub>3</sub>) or Ca(OH)<sub>2</sub>, which require temperatures as high as 700°C to be transformed into calcium oxide.

2. The CaO-ZnO catalyst has been tested in the transesterification of triglycerides with low molecular alcohols, methanol and ethanol, for the production of the corresponding fatty acid alkyl esters. Regarding the methanolysis process, a FAME yield close to 95% was attained by using a methanol: oil molar ratio of 12:1, a reaction temperature of 60°C, a stirring rate of 600 rpm, after 60 minutes of reaction time, in the presence of a 4 wt% of precursor (after activation at 400°C) with respect to the oil.

3. For industrial application of calcium zincate, as precursor of basic catalysts, for biodiesel production, an used frying oil was simulated by adding different amounts of oleic acid (as free fatty acid) and water to refined sunflower oil. In general, the catalyst exhibits a suitable tolerance to the presence of free fatty acids until an acidity degree of 1.1°. However, water

## Capítulo VII

reduces the effectiveness of the catalyst, decreasing the FAME yield until 20% with a water content of only 0.2 wt.%.

4. The CaO-ZnO catalyst can be used for three catalytic cycles of 60 min, reaching FAME yields higher than 85%, thus revealing that the catalyst is reusable in the methanolysis reaction.

5. The evaluation of the catalytic performance of this CaO-ZnO catalyst for the production of biodiesel by ethanolysis has evidenced the need of more drastic experimental conditions to attain high FAEE yields. Moreover, in the presence of ethanol, leaching of CaO in the reaction medium was observed.

6. It has been evaluated the introduction of an esterification step for removing free fatty acids of low grade vegetable oils, before the transesterification process in the presence of CaO-ZnO. A commercial Amberlyst-15 resin has shown excellent properties in the esterification of oleic acid with methanol, at 65°C, with a methanol:oleic acid molar ratio of 35 and 600 rpm of stirring rate, being stable at least during six catalytic runs of 24 h, with conversion higher than 95%. However, this sulfonic resin is not active in the transesterification process.

### Sugar platform

1. Mesoporous metal phosphates of niobium, zirconium and titanium have been synthesized to be used as solid acid catalysts in the dehydration of D-xylose to furfural. All materials have shown suitable textural and acidic properties for carrying out this catalytic reaction, obtaining the best performance (FF yield of 60.8%) with mesoporous niobium phosphate, by using a D-xylose:catalyst weight ratio of 3:1, 1000 rpm of stirring rate, after 90 min of reaction at 170°C. Furthermore, this catalyst exhibited the best

## *Conclusions*

performance in the reusing studies, although undergoes progressive deactivation, mainly due to the adsorption of by-products on the active sites. The catalytic activity is well correlated with the textural properties of mesoporous metal phosphates, since in all cases the concentration of acid sites is enough to assure a high conversion of furfural.

2. In the acetalization of furfural with ethanol to produce furfural diethyl acetal, as a protecting method of the carbonyl group, the textural properties of the zeolites used has an influence on the catalytic behaviour stronger than the acid properties. The H-USY (6) zeolite reached the highest FDA yield (79%) in acetalization of furfural, after one hour of reaction with ethanol at room temperature. Moreover, this zeolite exhibited excellent regeneration properties, which allow it to be reused for 5 catalytic cycles, without decreasing its catalytic activity.

## Capítulo VII

## 8.- CAPÍTULO VIII. ANEXOS





**Anexo 1.- Biorrefinerías en la Unión Europea**

<b>Empresa</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Materia Prima</b>	<b>Productos</b>	<b>Tecnología</b>	<b>Capacidad</b>
<i>ALEMANIA</i>					
Crop Energies Ag	·Plat. Azúcares	·Cereales (trigo, maíz, cebada, triticale) ·Azúcares	·Bioetanol ·Electricidad ·Pienso (“ProtiGrain”)	·Hidrólisis enzimática ·Fermentación	360.000 m <sup>3</sup>
Choren	·Plat. Syngas	·Madera	·Biocombustibles sintéticos(*1) ·Electricidad y calor	·Gasificación ·Síntesis Fischer-Tropsch ·Proceso Carbo-V	Planta prueba 15.000 t/a BTL
Zellstoff Stendal GmbH	·Plat. Lignina	·Coníferas ·Pequeños troncos ·Residuos aserraderos	·Biomateriales (*2) ·Electricidad y calor	·Digestor de celulosa	620.000 t
<i>NORUEGA</i>					
Borregaard	·Plat. Azúcares ·Plat. Lignina	·Madera de abeto	·Bio-etanol ·Vanilina ·Lignina	·Procesos termo-químico	72 Mill l/a EtOH
<i>SUECIA</i>					
Domsjö Fabriker	·Plat. Azúcares	·Madera blanda	·Bio-etanol, lignina ·Ácido carbónico	·Procesos Bio-químicos	15.000 t/a

HOLANDA					
Avantium Furanics	·Plat. Azúcares ·Plat. Lignina	·Celulosa ·Hemicelulosa ·Almidón ·Sacarosa	·Biocombustibles ·Productos químicos y polímeros(*5) ·Electricidad y calor	·Hidrólisis enzimática ·Deshidratación catalítica ·Esterificación catalítica	En proyecto
European Bio-Hub Rotterdam	·Plat. Syngas	·Lignocelulosa	·Bio-combustibles ·Productos químicos ·Biogas	·Gasificación	En proyecto
WUR Biorefinería Micro-algas	·Plat. Oleoquímica ·Plat. Solución Orgánica	·Micro-algas	·Biocombustibles (Biodiesel) ·Biogas ·Electricidad ·Calor		Planta piloto
Core Bio-MCN	·Plat. Syngas	·Glicerol ·Lignocelulosa	·Bio-metanol ·Biodiesel ·Bio-DME ·Bio-gas ·Electricidad y calor	·Gasificación	Planta prueba 200 kt/a
Greenmills	·Plat. Oleoquímica	·Aceites usados, grasas ·Residuos orgánicos	·Biodiesel, Bioetanol ·Glicerina, Compost	·Esterificación FFA ·Transesterif. TG	Planta piloto 200 MI/a Biod

	·Plat. Azúcares	biodegradables	·Bio-gas	·Fermentación	·25 Mm <sup>3</sup> /a Biog
<i>ESPAÑA</i>					
Abengoa	·Plat. Azúcares	·Paja de trigo y cebada	·Bio-etanol	·Catálisis ácida ·Hidrólisis enzimática	4.000 t/a
<i>AUSTRIA</i>					
Green Biorefinery	·Plat. Biogas ·Plat. Solución Orgánica	·Mezcla de hierba y alfalfa	·Ácido láctico ·Mezcla de aminoácidos ·Biomateriales ·Fertilizante ·Bio-metano ·Electricidad y calor	·Digestor Anaeróbico ·Nano-filtración ·Electro diálisis ·Intercambio iónico	En proyecto
M-real Hallein AG	·Plat. Azúcares	·Madera de abeto	·Bio-metanol ·Biomateriales (*2) ·Electricidad y calor	·Digestor de celulosa ·Fermentación	En proyecto
Lenzing AG	·Plat. Azúcares ·Plat. Lignina	·Madera de haya	·Alimentos(*3) ·Productos Químicos (Furfural) ·Biomateriales ·Electricidad y calor	·Hidrólisis	En proyecto
<i>FRANCIA</i>					
SICA Atlantique	·Plat.	·Aceite de colza	·Biodiesel (FAEE)		Planta prueba

	Oleoquímica	·Etanol			10.000 t/a
Solvay	·Plat. Oleoquímica	·Glicerol (subproducto transesterificación)	·Epiclorhidrina		Planta prueba 10.000 t/a
Sofiproteol	·Plat. Oleoquímica	·Aceite colza ·Aceite girasol	·Biodiesel ·Glicerina ·Productos químicos y polímeros (*4) ·Pienso	·Esterificación FFA ·Transesterificación TG ·Amidación ·Condensación ·Polimerización	·2.500.000 t/a ·Biod ·250.000 t/a Glic ·2.300.000 t/a pienso
DINAMARCA					
Inbicon IBUS	·Plat. Azúcares ·Plat. Lignina	·Forraje (paja) ·Residuos agrícolas	·Bioetanol ·Pienso ·Lignina ·Electricidad y calor	·Proceso hidrotermal ·Hidrólisis enzimática ·Fermentación	Planta piloto 4300 t/a EtOH
Maxiflex	·Plat. Azúcares ·Plat. Lignina	·Forraje (paja) ·Residuos agrícolas	·Bioetanol ·Biogas ·Fertilizantes ·Biocombustibles sólidos	·Conversión bioquímica	Planta piloto 40 l/d EtOH

(\*1) Biocombustibles sintéticos: BTL diesel y BTL naphta

(\*2) Biomateriales: productos de la industria del papel

(\*3) Productos alimenticios: ácido acético grado alimenticio, edulcorantes basados en xilosa

(\*4) Productos químicos y polímeros: revestimientos, bio-lubricantes, bio-polímeros, bio-disolventes, productos químicos intermedios.

(\*5) Productos químicos y polímeros: ácido furano dicarboxílicos, furano diaminas, ácidos orgánicos, fragancias y edulcorante

## Anexo 2.- Estructura y propiedades de los ácidos grasos más comunes

Ácidos Grasos	IUPAC	Estructura x:y <sup>(a)</sup>	M <sub>r</sub>	m.p. (°C)
<b>Saturados</b>				
<i>A. Cáprico</i>	Á. decanoico	10:0	172.3	32
<i>A. Láurico</i>	Á. dodecanoico	12:0	200.3	43
<i>A. Mirístico</i>	A. tetradecanoico	14:0	228.4	54
<i>A. Palmítico</i>	A. hexadecanoico	16:0	256.4	62
<i>A. Esteárico</i>	A. octadecanoico	18:0	284.5	69
<i>A. Araquídico</i>	A. eicosanoico	20:0	312.5	75
<b>Monoinsaturados</b>				
<i>A. Palmitoleico</i>	A. 9-hexadecenoico	16:1	254.4	0
<i>A. Oleico</i>	A. 9-octadecenoico	18:1	282.5	13
<i>A. Vaccénico</i>	A. 11-octadecenoico	18:1	282.5	7

### **Poliinsaturados**

<i>A. Linoleico</i>	A. 9,12-octadecadienoico	18:2	280.5	-9
<i>A. A-linolenico</i>	A. 9,12,15-octadecatrienoico	18:3	278.4	-17
<i>A. A-linolenico</i>	A. 6,9,12-octadecatrienoico	18:3	278.4	-
<i>A. Araquidónico</i>	A. 5,8,11,14-eicosatetraenoico	20:4	304.5	-50

---

**Anexo 3.-** Composición porcentual de los aceites más empleados en la producción de biodiesel

<b>Aceite o Grasa</b>	<b>Ácido Mirístico</b>	<b>Ácido Palmítico</b>	<b>Ácido Esteárico</b>	<b>Ácido Oleico</b>	<b>Ácido Linoleico</b>
<b>Semilla del Algodón</b>	0.8-1.5	22-24	2.6-5	19	50-52.5
<b>Maíz</b>	-	7-13	2.5-3	30.5-43	39-52
<b>Cánola</b>	-	4-5	1-2	55-63	20-31
<b>Oliva</b>	-	11	2.2	67	8.9
<b>Palma</b>	0.6-2.4	32-46.3	4-6.3	37-53	6-12
<b>Cacahuete</b>	0.5	6-12.5	2.5-6	37-61	13-41
<b>Colza</b>	0.1	5.1	2.1	57.9	24.7
<b>Cártamo</b>	-	4.8	2.3-8	73.6-79	11-19
<b>Soja</b>	-	2.3-11	2.4-6	22-30.8	49-53
<b>Girasol</b>	-	3.5-6.5	1.3-5.6	14-43	44-68.7
<b>Mantequilla</b>	12.8	26.6	8.5	17.0	1.5
<b>Manteca</b>	1.7	27.9	13.5	46.7	10.2
<b>Sebo</b>	3.0	33.0	24.0	36.0	2.0

**Anexo 4.-** Especificaciones para biodiésel B100 (ASTM 6751-02 y EN 14214)

<b>Propiedades</b>	<b>AST 6751-02</b>	<b>EN 14214</b>
<i>Densidad a 15°C</i>	870-890 kg/m <sup>3</sup>	860-900 kg/m <sup>3</sup>
<i>Punto de inflamación (flash point)</i>	130°C (mínimo)	>101°C (mínimo)
<i>Viscosidad a 40°C</i>	1.9-6.0 mm <sup>2</sup> /s	3.5-5.0 mm <sup>2</sup> /s
<i>Cenizas sulfatadas</i>	0.02% m/m (máximo)	0.02% m/m (máximo)
<i>Punto de niebla (Cloud point)</i>		
<i>Lámina de cobre a la corrosión</i>	Clase 3 (máximo)	Clase 1 (máximo)
<i>Número de cetano</i>	47 (mínimo)	51 (mínimo)
<i>Contenido en agua y sedimentos</i>	0.050 vol% (máximo)	500 mg/kg (máximo)
<i>Acidez</i>	0.50 mg KOH/g (máximo)	0.50 mg KOH/g (máximo)
<i>Contenido en glicerol</i>	0.24% m/m (máximo)	0.25% m/m
<i>Contenido en metanol</i>	0.20% m/m (máximo)	0.20% m/m (máximo)
<i>Contenido en fósforo</i>	10 mg/kg (máximo)	10 mg/kg (máximo)
<i>Temperatura de destilación</i>	360°C	-
<i>Contenido en sodio y potasio</i>	5.00 ppm (máximo)	5.00 mg/kg (máximo)
<i>Estabilidad oxidativa</i>	3 h (mínimo)	6 h (mínimo)
<i>Residuo de carbón</i>	0.05 peso% (máximo)	0.30 m/m % (máximo)
<i>Contenido en calcio y magnesio</i>	5 ppm (máximo)	5 ppm (máximo)
<i>Índice de yodo</i>	-	120 g <sub>yodo</sub> /100g (máximo)



## 9.- CAPÍTULO IX. PUBLICACIONES





Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)

## Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions

Juan Miguel Rubio-Caballero, José Santamaría-González, Josefa Mérida-Robles, Ramón Moreno-Tost, Antonio Jiménez-López, Pedro Maireles-Torres\*

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 17 March 2009  
Received in revised form 26 May 2009  
Accepted 30 May 2009  
Available online 10 June 2009

**Keywords:**  
Calcium zincate  
Biodiesel  
Transesterification  
Sunflower oil  
Soybean oil  
Reutilization

### ABSTRACT

This work investigates the use of calcined calcium zincate as solid base catalyst for the methanolysis of sunflower oil to FAME (biodiesel). The precursor and catalyst were characterized by XRD, XPS, SEM, EGA-MS, FTIR and N<sub>2</sub> adsorption. The thermal treatment at temperatures as low as 400 °C leads to a base catalyst which is very active and stable in biodiesel production from different vegetable oils (sunflower and soybean). The presence of carbonate on the calcium zincate, used as precursor, is negligible after remaining in contact with air for two weeks. The catalyst obtained at 400 °C shows FAME yields higher than 90% after 45 min of reaction, and the kinetic of the heterogeneous process (60 °C, methanol:sunflower oil molar ratio of 12, 3 wt.% of catalyst) is very close to that observed under homogeneous conditions (KOH dissolved in methanol). Under these experimental conditions, the catalyst is stable against leavitation since it can be reutilized for three catalytic runs of 1 h, reaching yields higher than 85%. Moreover, by increasing the acidity of the oil until 1.1° (typical value of fried oils), the catalytic performance is maintained. The presence of water has a negative influence on the catalytic activity, since the addition of a 0.2 wt.% of water into the reaction medium decreases the FAME yield until 80% after 3 h of reaction, although this yield is still higher than 60% after adding a 1 wt.% of water. This catalyst is also very active in the transesterification of soybean oil.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

We are probably approaching the peak-high rate in consuming petroleum for energy and chemicals. Although new reservoirs may continue to emerge, the eventual ending point of natural supplies and the growing concern about environmental quality are driving an unprecedented worldwide search for alternative sources of energy and raw materials. Currently, industrial production of bioethanol and biodiesel from biorenewable resources, power generation from nuclear reactors, sunlight, or wind are also becoming increasingly efficient and affordable.

Transesterification of vegetable oils or fats for biodiesel production can be catalyzed by both acid and base catalysts [1,2]. Industrially, homogeneous base catalysts are used, including sodium or potassium hydroxides or alkoxides. Basic catalysis is preferred to the use of acid catalysis due to the corrosive character and lower activity of acid catalysts, such as sulfuric or sulfonic acids. However, removal of the base after reaction is problematic,

since the current practice of aqueous quenching with acid results in some degree of saponification (i.e., hydrolysis of the ester and formation of the corresponding sodium carboxylate), as well as the formation of emulsions which make ester separation difficult. Further, an alkaline wastewater stream is generated, which must be treated before its disposal. In order to circumvent these problems, the use of heterogeneous catalysis is of interest. In principle, this approach eliminates the need for an aqueous quench and largely eliminates the formation of metal salts, thereby simplifying downstream separation steps. Consequently, production costs should be reduced, albeit the cost of the triglyceride starting material represents the majority of the total production cost. Furthermore, the process should be rendered more environmentally friendly.

For biodiesel production, different solid catalysts have been evaluated, mainly based on alkaline and alkaline earth compounds [3–12], acid solids [13–15] and enzymes [16,17]. Moreover, the transesterification of vegetable oils can also be accomplished in supercritical methanol without catalyst [18,19]. Thus, Gryglewicz has tested the catalytic behaviour of a series of catalysts based on alkaline earth metal oxides, hydroxides and methoxides, for the methyl ester production from rapeseed oil and methanol [3],

\* Corresponding author. Tel.: +34 952131873; fax: +34 952137534.  
E-mail address: [maireres@uma.es](mailto:maireres@uma.es) (P. Maireles-Torres).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

## Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis

Juan Miguel Rubio-Caballero<sup>a</sup>, José Santamaría-González<sup>a</sup>, Josefa Mérida-Robles<sup>a</sup>, Ramón Moreno-Tost<sup>a</sup>, Manuel L. Alonso-Castillo<sup>b</sup>, Elisa Vereda-Alonso<sup>b</sup>, Antonio Jiménez-López<sup>a</sup>, Pedro Maireles-Torres<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain  
<sup>b</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

### HIGHLIGHTS

- Calcium zincate treated at 400 °C is active in the ethanolysis of sunflower oil.
- By using a 3 wt.% of catalyst at 78 °C, FAEF yields higher than 95 wt.% are reached after 3 h.
- The catalytic activity is maintained even in the presence of free fatty acids (until 1.1° acidity) in the sunflower oil.
- The addition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to the catalyst allows removing Ca and Na from biodiesel (<5 ppm).

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 16 June 2012  
 Received in revised form 18 September 2012  
 Accepted 19 September 2012  
 Available online 11 October 2012

**Keywords:**  
 Biodiesel  
 Ethanolysis  
 Calcium zincate  
 Sunflower oil  
 Heterogeneous

### ABSTRACT

The transesterification reaction of sunflower oil with ethanol to produce fatty acid ethyl esters (FAEEs) was studied by using calcined calcium zincate as solid base catalyst. The effect of experimental parameters, such as catalyst loading, ethanol:oil molar ratio, free fatty acid and water contents, and stability in the ethanolysis of sunflower oil in the presence of calcium zincate thermally treated at temperatures as low as 400 °C are reported. Thus, by using a 3 wt.% of catalyst at 78 °C, FAEE yields higher than 95 wt.% after 3 h of reaction time, can be reached. The addition of FFA (until 1.1° of acidity) does not affect the catalytic activity, with yields values higher than 95 wt.%, but water brings about a negative effect. However, the catalyst has demonstrated to be less resistant to the reutilization in the ethanolysis process due to the leaching of calcium species, but addition of sodium carbonate to the catalyst before the catalytic process allows obtaining, after washing with water, a biodiesel with concentrations of Ca and Na lower than 5 ppm.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The petroleum fuels are limited and depleting day by day due to the increasing of the consumption and the society is really concerned about the environmental issues related to their outrageous consumption during the last century. For ecological and economic reasons, biofuels obtained from biomass are considered as a feasible alternative since they can be integrated into the existing industrial plants. Biodiesel is one of the most world-wide used biofuels, and it is derived from vegetable oils, animal fats, and used waste cooking oil. Its combustion emits fewer pollutants over the whole range of air–fuel ratio in comparison with diesel. Transesterification of vegetable oils and animal fats is the most common industrial method for producing biodiesel. Many studies have been carried out using different vegetable oils, such as those derived

from cotton [1], soybean [2,3], rapeseed [4–6], sunflower [7] and winter rape [8], as well as frying oils [9–11]; different alcohols such as methanol [12], ethanol [13] and butanol [14], and different catalytic systems, mainly homogeneous ones such as alkaline hydroxides [13,15,16], sulfuric acid [17], and supercritical fluids or enzymes such as lipases [2,18,19]. However, biodiesel production, under heterogeneous conditions, in the presence of solid catalysts instead of homogeneous ones, has emerged as an attractive route which could potentially lead to decrease the overall cost production, because of the recovery and reuse of catalysts [20] and the possibility of carrying out simultaneously both transesterification and esterification reactions [21], if acid solids are employed. The use of heterogeneous catalysts for biodiesel production has been reviewed by different authors [22–25], and mechanistic and kinetic aspects have been also discussed. Among the different types of solid catalysts, much attention has been paid to calcium oxide since it possesses relatively high basic strength, a less environmental impact due to its low solubility in methanol and it can be obtained

\* Corresponding author. Tel.: +34 952137534; fax: +34 952131870.  
 E-mail address: [maireres@uma.es](mailto:maireres@uma.es) (P. Maireles-Torres).



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)

## Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions



Juan Miguel Rubio-Caballero<sup>a</sup>, Shunmugavel Saravanamurugan<sup>b</sup>,  
Pedro Maireles-Torres<sup>a</sup>, Anders Riisager<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071 Málaga, Spain

<sup>b</sup> Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry, Department of Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 November 2013  
Received in revised form 2 March 2014  
Accepted 6 March 2014  
Available online 28 March 2014

#### Keywords:

Furfural  
Zeolites  
H-USY (6)  
Furfural diethyl acetal  
Ethanol

### ABSTRACT

Acetalization is a viable method to protect carbonyl functionalities in organic compounds and offers a potential synthetic strategy for synthesizing derived chemicals. In this work, several families of commercial zeolites have been employed as solid acid catalysts in the acetalization of furfural to form furfural diethyl acetal at room temperature using ethanol as a renewable solvent. Among the tested catalysts, H-USY (6) provided the highest catalytic activity (79% acetal yield), excellent selectivity and reusability in five consecutive reaction runs. Process parameters such as, e.g. reaction time, catalyst loading and applicability of different lower alcohols were evaluated and optimized.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Production of fuels, energy and chemicals from renewable feedstocks are attracting worldwide attention in order to minimize the large dependence on fossil reserves. Development of alternative technology based on sustainable resources will counteract increased fossil energy prices resulting from the depletion as well as environmental concerns caused by global warming. Lignocellulose, the second most abundant component of biomass, is positioned as the most feasible renewable source of organic non-fossil carbon, available for the production of value-added chemicals and fuels [1–3].

Furfural (FUR) can be derived from lignocellulosic biomass and is a versatile industrial chemical with a wide range of applications [4]. Accordingly, it has been considered a platform molecule for the production of fuels (methyltetrahydrofuran – a gasoline additive), as well as important chemicals such as, e.g. furfuryl alcohol and tetrahydrofuran [2]. FUR is comprised of a heteroaromatic furan ring with an aldehyde group which is a useful handle for further chemical synthesis. In this connection, acid catalyzed acetalization of the formyl functionality (to make acetals) can be a

versatile synthetic tool to make new chemicals, integrated in the so-called biorefinery concept, or may serve as a convenient method of protection. The stability of acetals under basic conditions and in the presence of oxidizing and reducing agents, make acetals suitable intermediates in multistep organic synthesis [5–7]. Dimethyl, diethyl and cyclic acetals are the most frequent acetals obtained through acetalization. Moreover, acetals also present industrial applications in pharmaceutical, polymer, fragrance and flavour industries, and they have been used as additive in ethanol fuel to decrease the autoignition temperature [8].

Acetalization is traditionally carried out with homogeneous catalysis using strong Brønsted mineral acids such as, e.g. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl, which lead to a series of problems associated to product separation, catalyst recovery and equipment corrosion. To overcome these drawbacks focus has recently shifted to the development of renewable and environmentally benign heterogeneous catalyst system instead [9–12]. Many solid catalysts have been used in the acetalization of carbonyl groups, such as lanthanum (III) nitrate hexahydrate [13], bismuth oxynitrate [14], anhydrous cerium(III) chloride [15], phosphotungstic acid [16], sulfated zirconia and titania [17], Ce-exchanged montmorillonite or mesoporous silica [18], Filtrol-24, Amberlyst-15, dodecatungstophosphoric acid (DTPA) supported on both ZSM-5 and K-10 clay [19] and melamine-formaldehyde based polymer [20]. Bhaskar et al. have further reported the use of zeolites as efficient catalysts for the protection of active groups in the synthesis of *o*-isopropylidene acetals

\* Corresponding author. Tel.: +45 45252233.  
E-mail address: [ar@kemi.dtu.dk](mailto:ar@kemi.dtu.dk) (A. Riisager).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.004>  
0920-5861/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 345 866**

② Número de solicitud: 200900932

⑤ Int. Cl.:

**C07C 67/02** (2006.01)

**C07C 67/03** (2006.01)

**C10G 3/00** (2006.01)

**B01J 37/08** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑲ Fecha de presentación: **01.04.2009**

⑳ Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2010**

㉑ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**04.10.2010**

㉒ Solicitante/s: **Universidad de Málaga**  
**Plaza de El Ejido, s/n**  
**29071 Málaga, ES**

㉓ Inventor/es: **Maireles Torres, Pedro Jesús;**  
**Santamaría González, José;**  
**Moreno Tost, Ramón;**  
**Rubio Caballero, Juan Miguel;**  
**Mérida Robles, Josefa María;**  
**Rodríguez Castellón, Enrique y**  
**Jiménez López, Antonio**

㉔ Agente: **No consta**

㉕ Título: **Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea empleando un cincato metálico como precursor de catalizadores sólidos.**

㉖ Resumen:

Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea empleando un cincato metálico como precursor de catalizadores sólidos.

La presente invención describe el empleo de catalizadores sólidos, obtenidos por calcinación de un cincato de un metal alcalinotérreo o de un metal de transición divalente, para la producción de biocarburantes (biodiésel) mediante transesterificación en condiciones suaves de temperatura y presión atmosférica, de aceites o grasas vegetales o animales, con alcoholes de bajo peso molecular. Ventajas, además de las propias de la catálisis heterogénea:

- Simplicidad, reproducibilidad y fácil escalado de la síntesis.
- El precursor del catalizador activo es estable en aire.
- La temperatura de descomposición o activación del catalizador es inferior a la de otros catalizadores sólidos básicos.
- La cinética de la reacción es similar a la descrita en reacciones de catálisis homogénea, y significativamente más rápida que en el caso de otros catalizadores sólidos.

ES 2 345 866 A1

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 - 28071 Madrid