

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Ingeniería Química y Textil**

---



**VNiVERSiDAD**  
**DE SALAMANCA**

---

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE**  
**MATERIAS PRIMAS DE BAJO COSTE UTILIZANDO**  
**ÁCIDO 4-DODECILBENCENOSULFÓNICO COMO**  
**CATALIZADOR**

---

**BODIESEL PRODUCTION FROM LOW COST RAW MATERIALS USING**  
**4-DODECYLBENZENESULFONIC ACID AS A CATALYST**

**Alexandra Alegría Sánchez**

**Tesis Doctoral**

**Salamanca 2020**

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Ingeniería Química y Textil**

---



**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE  
MATERIAS PRIMAS DE BAJO COSTE UTILIZANDO  
ÁCIDO 4-DODECILBENCENOSULFÓNICO COMO  
CATALIZADOR**

---

**BIODIESEL PRODUCTION FROM LOW COST RAW MATERIALS USING  
4-DODECYLBENZENESULFONIC ACID AS A CATALYST**

Memoria que, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, Programa de Doctorado "Ciencia y Tecnología Químicas (RD 99/2011)", por la Universidad de Salamanca presenta:

**Alexandra Alegría Sánchez**

A handwritten signature in blue ink that reads 'Sandra' with a stylized flourish below it.

Salamanca, 25 de Octubre de 2020



# VNiVERSIDAD D SALAMANCA

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

**D. Jorge Cuéllar Antequera**, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Salamanca,

**Informa:**

Que la memoria titulada ***“Producción de biodiésel a partir de materias primas de bajo coste utilizando ácido 4-dodecylbencenosulfónico como catalizador/Biodiesel production from low cost raw materials using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as a catalyst”***, que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, Programa de Doctorado “Ciencia y Tecnología Químicas (RD 99/2011)”, presenta Doña **Alexandra Alegría Sánchez**, ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Textil de la Universidad de Salamanca y que, considerando que constituye un trabajo de Tesis Doctoral,

**Autoriza:**

Su presentación ante la Escuela de Doctorado de la Universidad de Salamanca.

Y para que así conste, firmo la presente autorización en Salamanca, a 25 de octubre de 2020.

Fdo: Jorge Cuéllar Antequera

## AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis Doctoral no habría sido posible sin la incansable labor de D. Jorge Cuéllar Antequera, director de este trabajo de investigación. Quisiera expresar mi profundo agradecimiento por todo lo aprendido bajo su dirección, por su dedicación, sus ideas y sus innumerables contribuciones a esta tesis, por sus consejos, por su paciencia y por todo lo compartido a nivel personal.

Me gustaría hacer extensivo este agradecimiento a todas aquellas personas que en algún momento han sido miembros del grupo de investigación, así como al Departamento de Ingeniería Química y Textil de la Universidad de Salamanca. Asimismo, agradecer a Joaquín Rodríguez Morán y a Ángel Luis Fuentes de Arriba del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Salamanca y a César Raposo Funcia del Servicio de Espectrometría de masas, por sus ideas y aportaciones que, de una manera u otra, ayudaron a sacar adelante este trabajo.

Quisiera agradecer también a Adam P. Harvey y a Valentine Eze de la Escuela de Ingeniería Química y Materiales Avanzados de la Universidad de Newcastle, por su ayuda y la atención recibida durante mi estancia de investigación en Newcastle.

Por último, agradecer a Elsa y a Rocío por acompañarme en el esfuerzo y animarme a seguir adelante, y a mi familia, en especial a mi padre y a mi hermano, por su apoyo y su comprensión.

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una Ayuda para la formación de personal investigador de la Universidad de Salamanca, financiada por el Banco Santander, entre los años 2012-2016. La estancia de investigación en la Universidad de Newcastle en 2015 se financió con una ayuda de movilidad de personal investigador de la Universidad de Salamanca.

La investigación realizada se ha financiado mediante los proyectos MCYT CTQ2010-19906 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, SA223A11-2 de la Junta de Castilla y León, KBG0/463AC01 de la Universidad de Salamanca y PC\_ TCUE\_2015/16\_012 de la Fundación General de la Universidad de Salamanca.

## PRÓLOGO

Esta memoria de tesis doctoral recoge el trabajo de investigación realizado en la **síntesis de biodiésel a partir de materias primas de bajo coste utilizando ácido 4-dodecibencenosulfónico como catalizador**.

La memoria se ha escrito casi completamente en español y en inglés con la intención inicial de optar a la mención de “Doctor internacional”, pero circunstancias de diferentes tipos han llevado a desistir de esta idea. Sin embargo, se ha mantenido su presentación en los dos idiomas para facilitar su lectura y comprensión por investigadores de habla no hispana.

La memoria se ha estructurado en los capítulos que se describen a continuación:

*Capítulo 1: **Introducción.*** En la introducción se intenta fundamentar la necesidad de cambiar al uso de energías procedentes de fuentes renovables. Dentro de las fuentes de energía renovables están los biocarburantes. En este capítulo se relacionan sus diferentes tipos de ventajas, así como legislación que regula su calendario de implementación de acuerdo con la legislación.

*Capítulo 2: **Revisión de la bibliografía.*** Se hace un repaso muy extenso a la ciencia y tecnología relacionada con el objetivo de este trabajo: métodos de obtención de biodiésel; ventajas y desventajas del biodiésel; especificaciones legales de su calidad; evolución de la regulación, comunitaria y española, de la implementación de su uso y sobre aspectos técnicos; consumo y comercio mundial y en España; diferentes tipos de materias primas para la producción de biodiésel; mecanismos de reacción; velocidad de reacción; factores que afectan a la cinética y al equilibrio de reacción; diferentes tecnologías para la producción de biodiésel; procesos comerciales; y finalmente, aspectos económicos.

*Capítulo 3: **Oportunidad de la Investigación.*** En este capítulo se justifica la oportunidad de la investigación realizada basándose en que: a) el biodiésel va a seguir utilizándose durante muchos años; b) que, para que sea competitivo con el petrodiesel, se han de utilizar materias primas de bajo coste para su obtención; c) que, para ello, se necesitan catalizadores diferentes a los actuales, y d) que una buena alternativa es el uso del **ácido 4-dodecibencenosulfónico como catalizador**.

*Capítulo 4: **Objetivos de la investigación.*** En este capítulo se enumeran los objetivos de la investigación, generales y específicos. Cada uno de los objetivos se ha desarrollado en uno de los capítulos siguientes.

*Capítulo 5: **Producción de biodiésel a partir de aceite de girasol utilizando ácido 4-dodecibencenosulfónico como catalizador.*** En este capítulo se describe el trabajo realizado para determinar la **influencia de las condiciones de operación** en la **conversión** y la **cinética** de la reacción cuando se utiliza este catalizador.

*Capítulo 6: **Esterificación de ácido oleico para la producción de biodiésel.*** En este capítulo se describe el trabajo realizado para conseguir **información sobre la cinética y**

**el equilibrio de la reacción de esterificación** para la obtención de biodiésel a partir de materias primas con un cierto contenido de ácidos grasos libres y agua.

*Capítulo 7: Producción de biodiésel a partir de materias primas no comestibles.* Se describe el trabajo realizado para determinar **los límites de validez de este catalizador**, es decir, **la eficacia del uso del DBSA** utilizando **materias primas con proporciones relativamente altas de ácidos grasos libres (FFAs) y/o agua**.

*Capítulo 8: Separación de las fases biodiésel y glicerina.* Se describe la experimentación realizada para determinar la **influencia**, en la **cinética y en el equilibrio de la separación de fases**, de la **proporción molar metanol/aceite** utilizada en la reacción de transesterificación y de la **temperatura de sedimentación**.

*Capítulo 9: Purificación del biodiésel.* Se describe el estudio realizado sobre la **purificación del biodiésel** con el objetivo de determinar **el procedimiento más efectivo** en cuanto al **número y orden de realización** de las **etapas de tratamiento** y en cuanto a **calidad del producto final**.

*Capítulo 10: Producción de biodiésel en un “oscillatory baffled reactor” con ácido 4-dodecibencenosulfónico como catalizador.* Se describe el trabajo realizado **para sintetizar biodiésel, utilizando DBSA como catalizador, en un reactor tubular continuo con flujo oscilante, con el objetivo** de generar información relacionada con el desarrollo de un **proceso continuo** de producción de biodiésel que **utilice el DBSA como catalizador**.

#### **Apéndices:**

*Apéndices A.1 y A.2.* En el **apéndice A.1** se comprueba que las medidas de conversiones obtenidas a través de  $^1\text{H}$  RMN son comparables a las obtenidas mediante cromatografía HPLC y CG. En el **apéndice A.2** se muestra un procedimiento original, a partir del espectro de  $^1\text{H}$  RMN, para calcular el rendimiento de la reacción de transesterificación cuando hay FFAs en la materia prima, distinguiendo entre biodiésel producido a partir de ácidos grasos y a partir de triglicéridos, así como las concentraciones de TGs, DGs, MGs y FAME.

*Apéndices A3, A4, A5, A6 y A7.* Estos apéndices describen detalladamente los procedimientos experimentales y desarrollos de ecuaciones para la determinación de propiedades del biodiésel tales como: **Acidez, Densidad, Viscosidad, Índice de Yodo, y Contenido en FAME del Biodiésel**.

**ÍNDICE**

---

**CONTENTS**



## ÍNDICE/CONTENTS

<b>Prólogo</b> .....	i
<b>Índice de tablas/List of tables</b> .....	xxi
<b>Índice de figuras/List of figures</b> .....	xxix
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Summary</b> .....	43
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	85
1.1 La energía en España.....	87
1.2 Energías renovables.....	89
1.3 Biocarburantes.....	91
1.4 Ámbito de este trabajo.....	94
1.5 Bibliografía.....	95
<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	97
1.1 Energy in Spain .....	99
1.2 Renewable energies .....	101
1.3 Biofuels.....	103
1.4 Scope of this work .....	106
1.5 References .....	107
<b>Chapter 2. Literature review on the production and use of biodiesel</b> .....	109
2.1 Alternative diesel fuels .....	111
2.1.1 Vegetable oil as fuel .....	112
2.1.2 Derivatives of vegetable oil as fuel .....	112
2.1.2.1 Blending .....	112
2.1.2.2 Microemulsification .....	112
2.1.2.3 Pyrolysis .....	113
2.1.2.4 Hydrogenation .....	113
2.1.2.5 Transesterification .....	114
2.2 Biodiesel .....	115
2.2.1 Advantages of biodiesel.....	116
2.2.2 Disadvantages of biodiesel .....	117
2.2.3 Biodiesel uses .....	118

## Índice/Contents

2.2.4 Properties of biodiesel .....	118
2.2.5 Biodiesel standard specifications .....	122
2.2.6 European Union regulatory framework for biofuels .....	127
2.2.6.1 Promotion of use and sustainability .....	127
2.2.6.2 Technical specifications .....	130
2.2.6.3 Deployment of infrastructures .....	131
2.2.6.4 Anti-dumping regulation .....	132
2.2.6.5 Taxation .....	135
2.2.7 Legislación española.....	135
2.2.7.1 Fomento de uso y sostenibilidad .....	135
2.2.7.2 Especificaciones técnicas .....	141
2.2.7.3 Implantación de infraestructuras .....	142
2.2.7.4 Certificación de biocarburantes .....	143
2.2.7.5 Fiscalidad.....	145
2.2.8 World biodiesel production and consumption.....	146
2.2.8.1 World.....	146
2.2.8.2 European Union.....	149
2.2.8.3 Situación del biodiésel en España .....	152
2.2.8.4 Prospects for the use of biofuels.....	160
2.2.8.4.1 Production in key biofuel markets.....	160
2.2.8.4.2 Biofuels in aviation and marine transport.....	161
2.2.8.4.3 Novel advanced biofuels production .....	162
2.2.9 Raw materials for biodiesel production.....	163
2.2.9.1 Edible vegetable oils.....	164
2.2.9.2 Non-edible vegetable oils .....	165
2.2.9.3 Animal fats .....	165
2.2.9.4 Waste vegetable oils .....	165
2.2.9.5 Microalgae .....	165
2.2.10 Transesterification mechanism and kinetics .....	167
2.2.10.1 Transesterification reaction mechanism .....	167
2.2.10.2 Transesterification kinetics.....	170
2.2.11 Variables affecting transesterification reaction .....	172
2.2.11.1 Reaction temperature.....	172
2.2.11.2 Type of alcohol.....	173

2.2.11.3 Ratio of alcohol to triglyceride.....	173
2.2.11.4 Mixing of the reactants.....	174
2.2.11.5 Free fatty acids and water.....	174
2.2.11.6 Type of catalyst.....	176
2.2.11.7 Proportion of catalyst.....	176
2.2.12 Technologies for the production of biodiesel: types of catalyst.....	177
2.2.12.1 Homogeneous base catalyzed transesterification.....	177
2.2.12.2 Homogeneous acid catalyzed transesterification.....	179
2.2.12.3 Two-step biodiesel production.....	181
2.2.12.4 Heterogeneous catalytic transesterification.....	182
2.2.12.5 Heterogeneous base catalyzed transesterification.....	183
2.2.12.6 Heterogeneous acid catalyzed transesterification.....	184
2.2.12.7 Heterogeneous catalysts for the two-step biodiesel production.....	186
2.2.12.8 Bifunctional heterogeneous catalysts.....	187
2.2.12.9 Enzymatic catalyzed transesterification.....	187
2.2.12.10 Non-catalytic supercritical transesterification.....	190
2.2.13 Technologies for the production of biodiesel: separation of phases and purification.....	192
2.2.13.1 Technologies of separation of phases.....	192
2.2.13.2 Technologies of biodiesel purification.....	194
2.2.13.3 Purification of glycerol.....	198
2.2.14 Technologies for the production of biodiesel: intensification of the process.....	198
2.2.14.1 Ultrasound assisted transesterification.....	199
2.2.14.2 Microwave assisted transesterification.....	199
2.2.14.3 Co-solvent for transesterification.....	200
2.2.14.4 Membrane reactors for transesterification.....	200
2.2.14.5 Reactive distillation technology for transesterification.....	201
2.2.14.6 Microreactor technology for transesterification.....	201
2.2.14.7 Static mixers for transesterification.....	202
2.2.14.8 Oscillatory baffled reactors for transesterification.....	202
2.2.15 Commercial processes of biodiesel production.....	205
2.2.15.1 Lion Corporation process.....	206
2.2.15.2 Henkel processes.....	206
2.2.15.3 CD process.....	207

2.2.15.4 Lurgi process .....	208
2.2.15.5 BIOX process .....	209
2.2.15.6 BDI process .....	210
2.2.15.7 Energea process .....	211
2.2.15.8 Esterfip-H process .....	213
2.2.15.9 Desmet-Ballestra process .....	213
2.2.16 Economic aspects of biodiesel production .....	215
2.3 References .....	217
<b>Chapter 3. Justification for this research .....</b>	<b>235</b>
3.1 Problems obtaining biodiesel when using current technology .....	237
3.2 Alkylbenzenesulfonic acids as new catalysts .....	239
3.3 4-Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) .....	240
3.4 References .....	244
<b>Capítulo 4. Objetivo de la investigación .....</b>	<b>249</b>
4.1 Objetivos generales y específicos .....	251
<b>Chapter 4. Aim of the research .....</b>	<b>255</b>
4.1 Overall and specific objectives .....	257
<b>Capítulo 5. Producción de biodiésel a partir de aceite de girasol utilizando ácido 4-dodecylbencenosulfónico como catalizador .....</b>	<b>259</b>
5.1 Introducción .....	261
5.2 Materiales y métodos .....	262
5.2.1 Materiales .....	262
5.2.2 Procedimiento para la síntesis de biodiésel .....	262
5.2.3 Análisis del biodiésel mediante <sup>1</sup> H RMN .....	266
5.2.4 Diseño de experimentos .....	268
5.2.4.1 Identificación de la respuesta y los factores .....	269
5.2.4.2 Identificación de los niveles de los factores .....	270
5.2.4.3 Selección del diseño experimental .....	271
5.3 Resultados y discusión .....	274
5.3.1 Actividad catalítica del DBSA .....	274
5.3.2 Análisis de los resultados del Diseño I .....	276
5.3.2.1 Estimación de los efectos de los factores del Diseño I y ANOVA aplicado a los resultados .....	276

5.3.2.2 Ajuste de un modelo de superficie de respuesta a la conversión .....	277
5.3.2.2.1 Fiabilidad del modelo .....	280
5.3.2.3 Discusión de los efectos de los factores en la respuesta.....	281
5.3.2.3.1 Efecto de la temperatura .....	283
5.3.2.3.2 Efecto del catalizador .....	286
5.3.2.3.3 Efecto del metanol.....	287
5.3.2.3.4 Efecto de la interacción temperatura-catalizador .....	289
5.3.2.3.5 Efecto de la interacción temperatura-metanol.....	290
5.3.2.3.6 Efecto de la interacción catalizador-metanol.....	290
5.3.2.4 Optimización .....	291
5.3.3 Resultados del Diseño II.....	291
5.3.3.1 Discusión de las curvas cinéticas.....	292
5.3.3.1.1 Efecto del factor <i>Cat</i> en las curvas cinéticas .....	292
5.3.3.1.2 Efecto del factor <i>Met</i> en las curvas cinéticas.....	293
5.3.3.1.3 Efecto del factor <i>T</i> en las curvas cinéticas.....	293
5.3.4 Efecto del agua y los FFAs.....	296
5.4 Conclusiones.....	298
5.5 Bibliografía.....	300
<b>Chapter 5. Biodiesel production from sunflower oil using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as a catalyst .....</b>	<b>305</b>
5.1 Introduction .....	307
5.2 Materials and methods.....	308
5.2.1 Materials .....	308
5.2.2 Procedure for the synthesis of biodiesel .....	308
5.2.3 Analysis of biodiesel by <sup>1</sup> H NMR.....	311
5.2.4 Design of experiments .....	313
5.2.4.1 Response and factors identification.....	314
5.2.4.2 Identification of the levels of the factors .....	314
5.2.4.3 Selection of the experimental design.....	316
5.3 Results and discussion.....	318
5.3.1 Catalytic activity of DBSA.....	318
5.3.2 Analysis of the results of Design I .....	320

## Índice/Contents

5.3.2.1 Estimation of the effects of the factors of Design I and ANOVA applied to the results.....	320
5.3.2.2 Fitting of a response surface model to the conversion .....	321
5.3.2.2.1 Reliability of the model .....	324
5.3.2.3 Discussion of the effects of the factors on the response.....	325
5.3.2.3.1 Effect of temperature .....	327
5.3.2.3.2 Effect of catalyst.....	330
5.3.2.3.3 Effect of methanol .....	331
5.3.2.3.4 Effect of the temperature-catalyst interaction .....	333
5.3.2.3.5 Effect of the temperature-methanol interaction.....	333
5.3.2.3.6 Effect of the catalyst-methanol interaction.....	334
5.3.2.4 Optimization .....	334
5.3.3 Results of the Design II experimental plan .....	335
5.3.3.1 Discussion of the kinetic curves .....	336
5.3.3.1.1 Effect of the <i>Cat</i> factor on the kinetic curves.....	336
5.3.3.1.2 Effect of the <i>Met</i> factor on the kinetic curves .....	336
5.3.3.1.3 Effect of the <i>T</i> factor on the kinetic curves .....	336
5.3.4 Effect of water and FFAs.....	339
5.4 Conclusions .....	341
5.5 References .....	343
<b>Capítulo 6. Esterificación de ácido oleico para la producción de biodiésel .....</b>	<b>347</b>
6.1 Introducción.....	349
6.2 Materiales y métodos.....	350
6.2.1 Materiales .....	350
6.2.2 Procedimiento para la esterificación de ácido oleico .....	350
6.2.3 Planificación experimental .....	352
6.3 Resultados y discusión .....	355
6.3.1 Actividad catalítica del DBSA en la esterificación de ácido oleico .....	355
6.3.2 Efecto de la velocidad de agitación .....	358
6.3.3 Efecto del valor de <i>Cat</i> en el equilibrio y la cinética.....	358
6.3.4 Efecto del valor de <i>Met</i> en el equilibrio y la cinética .....	360
6.3.5 Efecto del agua en el equilibrio y la cinética.....	362
6.3.6 Efecto de la temperatura en el equilibrio y la cinética .....	364

6.3.6.1 Modelo cinético .....	368
6.3.6.1.1 Cálculo de los coeficientes cinéticos .....	373
6.3.6.1.1.1 Determinación de $k_1$ .....	373
6.3.6.1.1.2 Determinación de $k_{-1}$ .....	377
6.3.6.1.1.3 Determinación de la energía de activación y el factor preexponencial .....	377
6.3.6.1.2 Determinación del valor del parámetro $p$ .....	379
6.3.6.1.3 Predicción de la conversión de ácido oleico a partir del modelo cinético desarrollado en este trabajo .....	381
6.3.7 Efecto de la presencia de triglicéridos en la esterificación de ácido oleico .....	381
6.4 Conclusiones.....	384
6.5 Bibliografía.....	385
<b>Chapter 6. Esterification of oleic acid for biodiesel production.....</b>	<b>391</b>
6.1 Introduction .....	393
6.2 Materials and methods.....	394
6.2.1 Materials .....	394
6.2.2 Procedure for the esterification of oleic acid.....	396
6.2.3 Experimental planning.....	396
6.3 Results and discussion .....	399
6.3.1 Catalytic activity of DBSA in oleic acid esterification .....	399
6.3.2 Effect of stirring speed .....	401
6.3.3 Effect of the $Cat$ value on equilibrium and kinetics .....	401
6.3.4 Effect of the $Met$ value on the equilibrium and kinetics.....	403
6.3.5 Effect of water on the equilibrium and kinetics .....	405
6.3.6 Effect of temperature on the equilibrium and kinetics .....	407
6.3.6.1 Kinetic model .....	411
6.3.6.1.1 Calculation of kinetic coefficients .....	416
6.3.6.1.1.1 Determination of $k_1$ .....	416
6.3.6.1.1.2 Determination of $k_{-1}$ .....	420
6.3.6.1.1.3 Determination of the activation energy and preexponential factor .....	420
6.3.6.1.2 Determination of the value of the $p$ parameter .....	422
6.3.6.1.3 Prediction of oleic acid conversion from the kinetic model developed in this work.....	424
6.3.7 Effect of the presence of triglycerides on the esterification of oleic acid .....	424

6.4 Conclusions .....	426
6.5 References .....	428
<b>Capítulo 7. Producción de biodiésel a partir de materias primas no comestibles .....</b>	<b>433</b>
.....	433
7.1 Introducción.....	435
7.2 Materiales y métodos.....	437
7.2.1 Materiales .....	437
7.2.2 Procedimiento experimental .....	437
7.2.3 Diseño de experimentos .....	439
7.2.3.1 Identificación de factores y respuestas .....	439
7.2.3.2 Identificación de los niveles de los factores y selección del diseño experimental ..	441
.....	441
7.3 Resultados y discusión .....	443
7.3.1 Producción de biodiésel a partir de aceite de jatropha y de aceite de cocina usado...	443
.....	443
7.3.2 Producción de biodiésel a partir de aceites de bajo coste simulados.....	444
7.3.2.1 Rendimiento de TG a FAME en el equilibrio después de un tiempo de reacción de 24 horas.....	444
7.3.2.2 Efecto de los factores en el rendimiento de TG a FAME después de un tiempo de reacción de 2 horas .....	445
7.3.2.2.1 Efecto del factor <i>Water</i> en la respuesta $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ .....	449
7.3.2.2.2 Efecto del factor <i>FFA</i> en la respuesta $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ .....	450
7.3.2.2.3 Efecto del factor <i>MeOH</i> en la respuesta $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ .....	451
7.3.2.3 Efecto de los factores en el índice de acidez del biodiésel en el equilibrio.....	451
7.3.2.3.1 Efecto del factor <i>Water</i> en la respuesta AV .....	457
7.3.2.3.2 Efecto del factor <i>FFA</i> en la respuesta AV .....	457
7.3.2.3.3 Efecto del factor <i>MeOH</i> en la respuesta AV .....	458
7.3.2.3.4 Efecto de proporciones muy altas de metanol en la acidez del biodiésel obtenido en el equilibrio de la reacción.....	458
7.3.2.4 Optimización de la proporción de metanol .....	460
7.4 Conclusiones.....	461
7.5 Bibliografía.....	463

<b>Chapter 7. Biodiesel production from inedible raw materials</b> .....	465
7.1 Introduction .....	467
7.2 Materials and methods .....	468
7.2.1 Materials .....	468
7.2.2 Experimental Procedure .....	469
7.2.3 Design of experiments .....	470
7.2.3.1 Factors and Responses identification .....	471
7.2.3.2 Factor levels identification and selection of the experimental design .....	472
7.3 Results and discussion .....	474
7.3.1 Biodiesel production from Jatropha oil and from used cooking oil .....	474
7.3.2 Biodiesel production from low-cost simulated oils .....	475
7.3.2.1 Yield of TG to FAME at the equilibrium after a reaction time of 24 hours.....	475
7.3.2.2 Effect of the factors on the yield of TG to FAME after a reaction time of 2 hours .....	476
7.3.2.2.1 Effect of the <i>Water</i> factor on the $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ response .....	480
7.3.2.2.2 Effect of the <i>FFA</i> factor on the $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ response .....	480
7.3.2.2.3 Effect of the <i>MeOH</i> factor on the $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ response.....	481
7.3.2.3 Effect of the factors on the biodiesel acid value.....	481
7.3.2.3.1 Effect of the <i>Water</i> factor on the AV response .....	487
7.3.2.3.2 Effect of the <i>FFA</i> factor on the AV response .....	487
7.3.2.3.3 Effect of the <i>MeOH</i> factor on the AV response .....	488
7.3.2.3.4 Effect of very high proportions of methanol on the acidity of the biodiesel obtained at the reaction equilibrium .....	488
7.3.2.4 Optimization of the proportion of methanol.....	490
7.4 Conclusions .....	491
7.5 References .....	492
<b>Capítulo 8. Separación de las fases biodiésel y glicerina</b> .....	495
8.1 Introducción.....	497
8.2 Materiales y métodos.....	500
8.2.1 Materiales .....	500
8.2.2 Procedimiento para la síntesis de biodiésel .....	501
8.2.3 Procedimiento para la sedimentación de la mezcla de reacción.....	501

## Índice/Contents

8.2.4 Procedimiento para la determinación de la eficacia en el equilibrio y de la cinética de la separación de la glicerina.....	502
8.3 Análisis del proceso de separación de fases .....	503
8.3.1 Formación de la fase hidrofílica .....	505
8.3.2 Sedimentación de la fase hidrofílica.....	505
8.3.3 Análisis de las fuerzas que influyen en la separación de fases.....	509
8.4 Resultados y discusión .....	513
8.4.1 Eficacia de la separación de las fases en el equilibrio.....	516
8.4.1.1 Efecto de la proporción de metanol en la eficacia de la separación en el equilibrio .....	517
8.4.1.1.1 Efecto de la variación de la polaridad de los glóbulos hidrofílicos.....	517
8.4.1.1.1.1 Modificación de la polaridad de los glóbulos y efecto sobre su tamaño.....	518
8.4.1.1.1.2 Efecto de la disminución de la densidad de los glóbulos hidrofílicos.....	521
8.4.1.1.1.3 Efecto de la disminución de la viscosidad del medio.....	524
8.4.1.2 Efecto de la temperatura en la eficacia de la separación en el equilibrio.....	524
8.4.1.2.1 Efecto de la modificación de la polaridad de los glóbulos hidrofílicos.....	525
8.4.1.2.2 Efecto de la disminución de la densidad de los glóbulos hidrofílicos.....	527
8.4.1.2.3 Efecto de la disminución de la viscosidad del medio.....	528
8.4.1.2.4 Efecto de la variación de la energía de las moléculas .....	528
8.4.1.3 Conclusión sobre los efectos en la eficacia de la separación en el equilibrio .....	530
8.4.2 Cinética de la separación de fases .....	530
8.4.2.1 Resultados experimentales en relación con la cinética de la separación de fases ...	531
8.4.2.1.1 Efecto de la proporción de metanol.....	532
8.4.2.1.2 Efecto de la temperatura.....	532
8.4.2.2 Discusión de resultados en relación con la cinética de la separación de fases.....	533
8.4.2.2.1 Efecto de la adaptación de la temperatura de la mezcla a la temperatura de sedimentación.....	533
8.4.2.2.2 Efecto de la temperatura y de la proporción de metanol en la cinética de la sedimentación.....	534
8.5 Conclusiones.....	536
8.6 Bibliografía.....	538

<b>Capítulo 9. Purificación del biodiésel</b> .....	541
9.1 Introducción.....	543
9.1.1 Purificación del biodiésel cuando se utiliza DBSA como catalizador .....	544
9.2 Materiales y métodos.....	547
9.2.1 Materiales .....	547
9.2.2 Procedimiento para la síntesis de biodiésel .....	547
9.2.3 Procedimientos para la purificación del biodiésel.....	548
9.2.3.1 Separación de fases.....	550
9.2.3.2 Neutralización.....	552
9.2.3.2.1 Análisis teórico de las reacciones de neutralización de la acidez.....	554
9.2.3.2.1.1 Conclusiones del estudio teórico de la neutralización de la acidez.....	576
9.2.3.2.2 Procedimiento experimental para la neutralización .....	576
9.2.3.3 Destilación a vacío .....	577
9.2.3.4 Intercambio iónico.....	579
9.2.3.5 Lavado con agua.....	582
9.2.4 Análisis del biodiésel final .....	583
9.3 Resultados y discusión .....	584
9.3.1 Discusión de resultados .....	585
9.3.1.1 Purificación de biodiésel con la separación de fases previa a cualquier otra etapa de purificación .....	585
9.3.1.1.1 Lavados del biodiésel sin neutralización del catalizador.....	585
9.3.1.1.2 Neutralización con Carbonato Sódico .....	586
9.3.1.1.3 Neutralización con Carbonato Cálcico .....	589
9.3.1.1.4 Neutralización con agentes neutralizantes que incluían Hidróxido Sódico .....	590
9.3.1.1.5 Purificación con Resinas Intercambiadoras de Aniones.....	592
9.3.1.1.6 Purificación mediante Destilación a Vacío .....	593
9.3.1.2 Purificación de biodiésel con la separación de fases después de una etapa de neutralización .....	594
9.3.1.2.1 Neutralización con Carbonato Sódico .....	595
9.3.1.2.2 Neutralización con Carbonato Cálcico .....	596
9.3.1.2.3 Neutralización con Hidróxido Sódico .....	596
9.3.1.2.4 Purificación mediante neutralización con hidróxido sódico seguida de destilación.....	598

9.3.1.2.5 Neutralización con Hidróxido Potásico.....	598
9.3.1.3 Aplicación y resultados del mejor procedimiento de purificación encontrado .....	599
9.4 Conclusiones.....	601
9.5 Bibliografía.....	604
<b>Capítulo 10. Producción de biodiésel en un “oscillatory baffled reactor” con ácido 4-dodecilbencenosulfónico como catalizador .....</b>	<b>607</b>
10.1 Introducción.....	609
10.2 Materiales y métodos.....	610
10.2.1 Materiales .....	610
10.2.2 Procedimiento para la síntesis de biodiésel .....	610
10.2.3 Análisis del biodiésel por cromatografía gaseosa.....	613
10.2.4 Planificación experimental .....	614
10.3 Resultados y discusión .....	616
10.3.1 Efecto de la proporción molar metanol/aceite en el rendimiento de la reacción.....	616
10.3.2 Efecto de la proporción molar catalizador/aceite en el rendimiento de la reacción.	617
10.3.3 Efecto del tiempo de residencia en el rendimiento de la reacción.....	617
10.3.4 Efecto del caudal en el rendimiento de la reacción .....	618
10.3.5 Efecto de la temperatura en el rendimiento de la reacción.....	619
10.4 Conclusiones.....	620
10.5 Bibliografía.....	621
<b>Chapter 10. Biodiesel production using oscillatory baffled reactors with 4-dodecylbenzenesulfonic acid as a catalyst .....</b>	<b>623</b>
10.1 Introduction .....	625
10.2 Materials and methods.....	626
10.2.1 Materials .....	626
10.2.2 Procedure for the synthesis of biodiesel .....	626
10.2.3 Analysis of biodiesel by gas chromatography .....	629
10.2.4 Experimental planning.....	629
10.3 Results and discussion .....	631
10.3.1 Effect of the methanol/oil molar ratio on the reaction yield.....	631

10.3.2 Effect of the catalyst/oil molar ratio on the reaction yield .....	632
10.3.3 Effect of the residence time on the reaction yield .....	633
10.3.4 Effect of the flow rate on the reaction yield .....	633
10.3.5 Effect of the temperature on the reaction yield .....	634
10.4 Conclusions .....	635
10.5 References .....	636
<b>Conclusiones</b> .....	637
<b>Conclusions</b> .....	663
<b>Apéndices</b> .....	689
<b>Apéndice 1. Evaluación de la aplicabilidad de la <sup>1</sup>H RMN en el análisis de biodiésel</b> .....	691
A1.1 Resultados obtenidos a partir de <sup>1</sup> H RMN y de cromatografía .....	691
A1.2 Bibliografía.....	695
<b>Apéndice 2. Determinación, mediante <sup>1</sup>H RMN, del rendimiento de la reacción de transesterificación y de las concentraciones de varios compuestos involucrados en la producción de biodiésel</b> .....	696
A2.1 Rendimiento de la reacción .....	697
A2.2 Desplazamientos químicos y compuestos químicos.....	698
A2.3 Determinación del número de moles de FAME, TG, DG y MG.....	701
A2.4 Determinación de los porcentajes en peso de FAME, TGs, DGs y MGs en la fase biodiésel.....	706
A2.5 Bibliografía.....	707
<b>Apéndice 3. Determinación de la acidez del biodiésel</b> .....	708
A3.1 Preparación de la solución de hidróxido potásico y normalización con biftalato potásico.....	708
A3.2 Procedimiento para la valoración de una muestra de biodiésel con la disolución de hidróxido potásico .....	709
A3.3 Cálculos relacionados con la acidez del biodiésel.....	709
A3.3.1 Determinación de la acidez del oleato de metilo en el Capítulo 6.....	710
A3.3.2 Determinación del índice de acidez del biodiésel en el Capítulo 7 .....	710
A3.3.3 Determinación del índice de acidez del biodiésel en el Capítulo 9 .....	711
A3.4 Bibliografía.....	712

<b>Apéndice 4. Determinación de la densidad del biodiésel</b> .....	713
A4.1 Procedimiento para la determinación de la densidad a 15°C del biodiésel .....	713
A4.2 Bibliografía .....	713
<b>Apéndice 5. Determinación de la viscosidad del biodiésel</b> .....	714
A5.1 Procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C del biodiésel.....	714
A5.2 Bibliografía .....	715
<b>Apéndice 6. Determinación del índice de yodo del biodiésel</b> .....	716
A6.1 Método para la determinación del índice de yodo.....	716
A6.2 Bibliografía .....	719
<b>Apéndice 7. Determinación del contenido en FAME del biodiésel</b> .....	720
A7.1 Condiciones del análisis de cromatografía de gases.....	720
A7.2 Cálculo del contenido en FAME .....	720
A7.3 Bibliografía .....	721
<b>Appendices</b> .....	723
<b>Appendix 1. Evaluation of the applicability of <sup>1</sup>H NMR in the analysis of biodiesel...</b> .....	725
A1.1 Results obtained from <sup>1</sup> H NMR and chromatography.....	725
A1.2 References.....	729
<b>Appendix 2. Determination, by means of <sup>1</sup>H NMR, of the yield of the transesterification reaction and of the concentrations of several compounds involved in the production of biodiesel</b> .....	730
A2.1 Yield of the reaction .....	731
A2.2 Chemical shifts and chemical compounds.....	732
A2.3 Determination of the number of moles of FAME, TG, DG and MG .....	735
A2.4 Determination of the percentages in weight of FAME, TGs, DGs and MGs in the biodiesel phase.....	739
A2.5 References.....	741
<b>Appendix 3. Determination of the acidity of biodiesel</b> .....	742
A3.1 Preparation of the potassium hydroxide solution and standardization with potassium biphthalate .....	742
A3.2 Procedure for the titration of a biodiesel sample with the potassium hydroxide solution .....	743

A3.3 Calculations related to the acidity of biodiesel.....	743
A3.3.1 Determination of the acidity of methyl oleate in Chapter 6 .....	744
A3.3.2 Determination of the acid value of biodiesel in Chapter 7 .....	744
A3.3.3 Determination of the acid value of the biodiesel in Chapter 9 .....	745
A3.4 References.....	745
<b>Appendix 4. Determination of the density of biodiesel .....</b>	<b>746</b>
A4.1 Procedure for the determination of density at 15 °C of biodiesel.....	746
A4.2 References.....	746
<b>Appendix 5. Determination of the viscosity of biodiesel .....</b>	<b>747</b>
A5.1 Procedure for the determination of kinematic viscosity at 40 °C of biodiesel .....	747
A5.2 References.....	748
<b>Appendix 6. Determination of the iodine value of biodiesel .....</b>	<b>749</b>
A6.1 Method for the determination of the iodine value .....	749
A6.2 References.....	752
<b>Appendix 7. Determination of the FAME content of biodiesel .....</b>	<b>753</b>
A7.1 Conditions of the gas chromatography analysis .....	753
A7.2 Calculation of the FAME content.....	753
A7.3 References.....	754
<b>Publicaciones derivadas de la tesis.....</b>	<b>755</b>
Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst.....	757
Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid.....	771



# **ÍNDICE DE TABLAS**

---

## **LIST OF TABLES**



**ÍNDICE DE TABLAS/LIST OF TABLES**

Tabla R.1. Condiciones de operación del Diseño II y valores de las respuestas.....	10
Tabla R.2. Coeficientes cinéticos efectivos y energía de activación aparente para la transesterificación de aceite de girasol con DBSA como catalizador .....	13
Table R.1. Operation conditions of the Design II experimental plan and values of the responses.....	52
Table R.2. Effective kinetic coefficients and apparent activation energy for the transesterification of sunflower oil with DBSA as catalyst.....	55
Table 2.1. UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2018 Standard. Generally applicable requirements and test methods .....	123
Table 2.2. UNE-EN 590:2014+A1:2017 Standard. Generally applicable requirements and test methods .....	124
Table 2.3. UNE-EN 16734:2017 Standard. Generally applicable requirements and test methods.....	125
Table 2.4. UNE-EN 16709:2016 Standard. Generally applicable requirements and test methods for high FAME diesel fuel (B20).....	126
Table 2.5. UNE-EN 16709:2016 Standard. Generally applicable requirements and test methods for high FAME diesel fuel (B30).....	127
Tabla 2.6. Objetivos del Plan de Energías Renovables 2011-2020 de consumo de biodiésel. Miles de toneladas equivalentes de petróleo.....	137
Tabla 2.7. Objetivos anuales de uso de biocarburantes en España .....	139
Tabla 2.8. Plantas de producción de biodiésel en España a 31 de diciembre de 2018.....	157
Table 2.9. Forecast production growth vs. growth required to meet SDS in 2030 .....	161
Table 2.10. Homogeneous basic catalysts for biodiesel production .....	179
Table 2.11. Homogeneous acid catalysts for biodiesel production .....	181
Table 2.12. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production.....	184
Table 2.13. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production .....	186
Table 2.14. Enzymatic catalysts for biodiesel production.....	189

## Índice de tablas/List of tables

Table 2.15. Supercritical transesterification of vegetable oils.....	191
Table 2.16. Comparison of the different technologies for biodiesel production.....	192
Tabla 5.1. Matriz del diseño experimental Diseño I: niveles de los factores y valores de las respuestas .....	264
Tabla 5.2. Condiciones de operación del Diseño II y valores de las respuestas .....	273
Tabla 5.3. Efectos de los factores e interacciones en el valor de la conversión a las tres horas de reacción, $X_{3h}$ , y ANOVA aplicado al análisis de estos resultados.....	277
Tabla 5.4. ANOVA aplicado al modelo cuadrático dado por la Ec. (5.3).....	279
Tabla 5.5. Efectos de los factores para cada condición experimental, calculados a partir de las Ecs. (5.5), (5.6) y (5.7) .....	284
Tabla 5.6. Coeficientes cinéticos efectivos y energía de activación aparente para la transesterificación de aceite de girasol con DBSA como catalizador .....	294
Table 5.1. Experimental design matrix (Design I): levels of the factors and values of the responses.....	309
Table 5.2. Operation conditions of the Design II experimental plan and values of the responses.....	318
Table 5.3. Effects of the factors and interactions on the conversion value at three hours of reaction, $X_{3h}$ , and ANOVA applied to the analysis of these results.....	321
Table 5.4. ANOVA applied to the quadratic model given by Eq. (5.3).....	323
Table 5.5. Effects of the factors for each experimental condition, calculated from Eqs. (5.5), (5.6) and (5.7) .....	328
Table 5.6. Effective kinetic coefficients and apparent activation energy for the transesterification of sunflower oil with DBSA as catalyst.....	338
Tabla 6.1. Condiciones de operación en la planificación experimental para la esterificación de ácido oleico con metanol.....	355
Tabla 6.2. Comparación de los resultados obtenidos en la esterificación de ácidos grasos usando diferentes catalizadores sólidos con grupos sulfónicos con los obtenidos utilizando DBSA .....	358
Tabla 6.3. Entalpías de formación estándar de los compuestos implicados en la reacción de esterificación de ácido oleico.....	365

Tabla 6.4. Coeficientes cinéticos para la esterificación de ácido oleico con DBSA como catalizador.....	377
Tabla 6.5. Valores de la energía de activación y el factor preexponencial para la esterificación de ácido oleico con DBSA como catalizador.....	379
Tabla 6.6. Comparación de las energías de activación para la esterificación de ácidos grasos con diferentes catalizadores ácidos .....	379
Tabla 6.7. Valores del parámetro $p$ para diferentes proporciones iniciales de metanol .....	380
Table 6.1. Operation conditions of the experimental plan for the esterification of oleic acid with methanol .....	398
Table 6.2. Comparison of the results obtained in the esterification of fatty acids using different solid catalysts with attached sulfonic groups with those obtained using DBSA .....	401
Table 6.3. Standard enthalpies of formation of the compounds involved in the esterification reaction of oleic acid.....	408
Table 6.4. Kinetic coefficients for the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst.....	420
Table 6.5. Values of the activation energy and preexponential factor for the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst.....	421
Table 6.6. Comparison of activation energies for the esterification of fatty acids with different acid catalysts.....	422
Table 6.7. Values of the $p$ parameter for different initial proportions of methanol ...	423
Tabla 7.1. Matriz del diseño de experimentos: niveles de los factores y valores de las respuestas.....	442
Tabla 7.2. Efectos de los factores e interacciones en el rendimiento de TG a FAME después de 2 horas de reacción, $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ , y ANOVA aplicado al análisis de estos resultados.....	446
Tabla 7.3. ANOVA aplicado al modelo dado por la Ec. (7.3) .....	447
Tabla 7.4. Efectos de los factores e interacciones en el índice de acidez del biodiésel, AV, y ANOVA aplicado al análisis de estos resultados .....	452

## Índice de tablas/List of tables

Tabla 7.5. Significación estadística de los coeficientes de regresión.....	453
Tabla 7.6. ANOVA aplicado al modelo dado por la Ec. (7.5) .....	454
Table 7.1. Experimental design matrix: levels of the factors and values of the responses.....	473
Table 7.2. Effects of the factors and interactions on the yield of TG to FAME after 2 hours of reaction, $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ , and ANOVA applied to the analysis of these results .....	477
Table 7.3. ANOVA applied to the model given by Eq. (7.3).....	478
Table 7.4. Effects of the factors and interactions on the biodiesel acid value, AV, and ANOVA applied to the analysis of these results .....	482
Table 7.5. Statistical significance of the regression coefficients.....	483
Table 7.6. ANOVA applied to the model given by Eq. (7.5).....	484
Tabla 8.1. Condiciones de sedimentación de la mezcla de reacción y tiempos a los que se analizaron las muestras .....	502
Tabla 8.2. Cálculo de la velocidad límite de descenso de los glóbulos a partir de la Ec. (8.11) .....	522
Tabla 9.1. Índice de acidez y contenido en azufre de las muestras purificadas de acuerdo con el Esquema 1 .....	584
Tabla 9.2. Índice de acidez y contenido en azufre de las muestras purificadas de acuerdo con el Esquema 2.....	585
Tabla 9.3. Propiedades del biodiésel final y comparación con la norma EN 14214.....	600
Tabla 10.1. Condiciones de operación de la planificación experimental para el estudio de la producción de biodiésel con OBRs utilizando DBSA como catalizador .....	615
Table 10.1. Operation conditions of the experimental plan for the study of biodiesel production with OBRs using DBSA as a catalyst .....	631
Tabla A2.1. Intervalos de desplazamientos químicos de las señales de $^1\text{H}$ RMN de diferentes tipos de protones en TGs, DGs, MGs y FAME, de acuerdo con Anderson y Franz (2012) y Samios <i>et al.</i> (2009).....	699
Tabla A7.1. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de biodiésel.....	720

Table A2.1. Intervals of chemical shifts of the $^1\text{H}$ NMR signals of different types of protons in TGs, DGs, MGs and FAME, according to Anderson and Franz (2012) and Samios <i>et al.</i> (2009).....	733
Table A7.1. Chromatographic conditions used for the analysis of the biodiesel samples .....	753



# **ÍNDICE DE FIGURAS**

---

## **LIST OF FIGURES**



## ÍNDICE DE FIGURAS/LIST OF FIGURES

Fig. R.1. Conversión de triglicéridos vs. tiempo de reacción a 70°C y $Met = 6:1$ .....	6
Fig. R.2. Gráficas de contorno que muestran los valores de conversión a las tres horas de reacción calculados a partir de la Ec. (R.2) en función de los valores de la proporción molar catalizador/aceite y de la temperatura, manteniendo constante el valor de la proporción molar metanol/aceite .....	8
Fig. R.3. Cinética de la reacción de transesterificación para los valores de los factores $T$ , $Cat$ y $Met$ del Diseño II. ....	11
Fig. R.4. Cinética de transesterificación a 60-90°C, con $Cat = 0,06:1$ y $Met = 6:1$ .....	13
Fig. R.5. Actividad catalítica de DBSA, p-TSA y $H_2SO_4$ en la esterificación de ácido oleico .....	15
Fig. R.6. Efecto de: (a) la proporción de catalizador, (b) la proporción en peso agua/ácido oleico y (c) la temperatura, en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador.....	16
Fig. R.7. Efecto del factor $Met$ en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador, en la conversión de equilibrio .....	16
Fig. R.8. Comparación de la cinética de la transesterificación, catalizada por DBSA, de aceite de girasol, aceite de jatropha y aceite de cocina usado .....	20
Fig. R.9. Evolución de la eficacia en la separación de glicerina con el tiempo, en función de la temperatura de sedimentación, para las proporciones metanol/aceite de: a) 4:1, b) 6:1 y c) 8:1 .....	29
Fig. R.10. Esquema 1 de los procedimientos de purificación .....	35
Fig. R.11. Esquema 2 de los procedimientos de purificación .....	36
Fig. R.1. Conversion of triglycerides vs. reaction time at 70°C and $Met = 6:1$ .....	48
Fig. R.2. Contour plots showing the conversion values at three reaction hours calculated from Eq. (R.2) as a function of the values of the catalyst/oil molar ratio and temperature, holding the value of the methanol/oil molar ratio constant .....	50
Fig. R.3. Kinetics of the transesterification reaction for the values of the $T$ , $Cat$ and $Met$ factors in Design II... ..	53

## Índice de figuras/List of figures

Fig. R.4. Kinetics of transesterification at 60-90°C, with $Cat = 0.06:1$ and $Met = 6:1$ . ....	55
Fig. R.5. Catalytic activity of DBSA, p-TSA and $H_2SO_4$ in the esterification of oleic acid .....	57
Fig. R.6. Effect of: (a) the catalyst proportion, (b) the water/oleic acid weight ratio and (c) the temperature, on the esterification of oleic acid using DBSA as catalyst .....	58
Fig. R.7. Effect of the $Met$ factor on the esterification of oleic acid, using DBSA as catalyst, on the equilibrium conversion.....	58
Fig. R.8. Comparison of the transesterification kinetics of sunflower oil, jatropha oil and used cooking oil catalyzed by DBSA.....	62
Fig. R.9. Evolution of glycerol separation efficacy over time, as a function of settling temperature, for methanol/oil ratios of: a) 4:1, b) 6:1 and c) 8:1 .....	70
Fig. R.10. Scheme 1 of the purification procedures .....	76
Fig. R.11. Scheme 2 of the purification procedures .....	77
Fig. 1.1. Consumo de energía primaria en España en 2019 .....	87
Fig. 1.2. Grado de dependencia energética del exterior por países en la Unión Europea en 2018 .....	88
Fig. 1.3. Consumo de energía final por sectores en España en 2018 .....	88
Fig. 1.4. Coste y volumen de las importaciones de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) en España y precio del barril de petróleo Brent .....	92
Fig. 1.5. Cumplimiento de la Directiva 2009/28/CE.....	94
Fig. 1.1. Primary energy consumption in Spain in 2019 .....	99
Fig. 1.2. Percentage of external energy dependence by countries in the European Union in 2018.....	100
Fig. 1.3. Final energy consumption by sector in Spain in 2018 .....	100
Fig. 1.4. Cost and volume of imports of fossil fuels (oil, gas and coal) in Spain and price of Brent crude oil barrel.....	104
Fig. 1.5. Compliance of Directive 2009/28/EC .....	106
Fig. 2.1. Possible reaction pathways of triglycerides over hydrotreating catalyst .....	114
Fig. 2.2. Transesterification reaction of an ester with an alcohol.....	115

Fig. 2.3. Transesterification reaction of triglycerides with methanol to produce biodiesel and glycerol .....	115
Fig. 2.4. World biodiesel production.....	147
Fig. 2.5. Main biodiesel producer countries in 2016.....	147
Fig. 2.6. World biodiesel consumption .....	148
Fig. 2.7. Main biodiesel consumer countries in 2016.....	149
Fig. 2.8. Biodiesel production and biodiesel production capacity of the European Union .....	150
Fig. 2.9. Main biodiesel producer countries in the European Union in 2016 and production capacities .....	150
Fig. 2.10. Biodiesel consumption in the European Union.....	151
Fig. 2.11. Main biodiesel consumer countries in the European Union in 2016 .....	151
Fig. 2.12. Producción, importaciones, exportaciones y consumo de biodiésel en España.....	152
Fig. 2.13. Producción de biodiésel y capacidad de producción de biodiésel de España.....	153
Fig. 2.14. Objetivos globales y cumplimiento global de consumo de biocarburantes y consumo de biodiésel en España .....	154
Fig. 2.15. Consumo de biodiésel y diésel en España.....	154
Fig. 2.16. Consumo de biodiésel en España por procedencia .....	155
Fig. 2.17. País de fabricación del biodiésel consumido en España en 2018 .....	158
Fig. 2.18. Materias primas utilizadas para la producción del biodiésel consumido en España en 2018.....	159
Fig. 2.19. País de origen de la materia prima utilizada para la producción del biodiésel consumido en España en 2018.....	159
Fig. 2.20. Global biofuel production 2010-2024 vs. SDS biofuel consumption in 2025 and 2030 .....	160
Fig. 2.21. Biofuel production in 2018 compared with SDS consumption in 2030 .....	161
Fig. 2.22. IEA's advanced biofuels forecast for 2017-2023 .....	163
Fig. 2.23. Transesterification reaction of glycerides with methanol .....	168

## Índice de figuras/List of figures

Fig. 2.24. Mechanism of base catalyzed transesterification .....	169
Fig. 2.25. Mechanism of acid catalyzed transesterification .....	170
Fig. 2.26. a) Effect of stirring speed on the overall conversion to methyl esters at 50°C, b) effect of temperature on the overall conversion to methyl esters at $N_{Re} = 3100$ .....	171
Fig. 2.27. Saponification reaction of free fatty acids.....	175
Fig. 2.28. Biodiesel hydrolysis reaction .....	175
Fig. 2.29. Esterification reaction of free fatty acids with methanol .....	175
Fig. 2.30. Overall process flowsheet of homogeneous base catalyzed transesterification .....	178
Fig. 2.31. Overall process flowsheet of homogeneous acid catalyzed transesterification .....	180
Fig. 2.32. Overall process flowsheet of heterogeneous catalytic transesterification.....	183
Fig. 2.33. Overall process flowsheet of enzymatic catalyzed transesterification.....	188
Fig. 2.34. Overall process flowsheet of supercritical transesterification.....	191
Fig. 2.35. Schematic of reactive distillation reactor system.....	201
Fig. 2.36. Oscillatory flow reactor with orifice baffles .....	203
Fig. 2.37. Sketch of eddy formation in oscillatory flow in a baffled tube.....	204
Fig. 2.38. Mesoscale baffle configurations: (a) integral baffles, (b) central axial baffles, (c) round-edged helical baffles, (d) sharp-edged helical baffles, (e) sharp-edged helical baffles with a central insert, (f) wire wool baffles.....	204
Fig. 2.39. Flow diagram of Henkel process developed by Assmann <i>et al.</i> (1991).....	207
Fig. 2.40. CD process flow diagram. Key: supply vessels (SV), column reactors (CR), stirring reactors (SR), heat exchangers (HE), separators (S), stripping column (SC), dryer (D), cooler (C), filter (F), mixing pumps (MP) .....	208
Fig. 2.41. Lurgi process flowsheet .....	209
Fig. 2.42. Flow diagram of the Biox process .....	210
Fig. 2.43. BDI process scheme .....	211
Fig. 2.44. Energea process flow sheet .....	212
Fig. 2.45. Simplified flowsheet of the Esterfip-H process .....	213

Fig. 2.46. Desmet-Ballestra process flow chart.....	214
Fig. 2.47. Average annual prices of biodiesel, diesel and several raw materials .....	215
Fig. 3.1. Alkylbenzenesulfonic acid .....	239
Fig. 3.2. General estructura of 4-dodecylbenzenesulfonic acid .....	240
Fig. 3.3. Appearance of 4-dodecylbenzenesulfonic acid.....	241
Fig. 3.4. Illustration of esterification reaction in the presence of DBSA in water .....	242
Fig. 5.1. Dispositivo experimental para la producción de biodiésel formado por calefactor-agitador con control de temperatura, recipiente con fluido de termostatación y reactores de 50 mL .....	265
Fig. 5.2. Detalle de los reactores (matraces Erlenmeyer de 50 mL con tapón de rosca) durante la producción de biodiésel .....	265
Fig. 5.3. Evolución de los espectros de $^1\text{H}$ RMN en una reacción de transesterificación de acuerdo con el progreso de la reacción: (a) aceite (triglicéridos); (b) espectro de la mezcla de reacción con triglicéridos parcialmente convertidos; (c) conversión completa de triglicéridos.....	268
Fig. 5.4. Región tridimensional de la experimentación (Diseño I + Diseño II) que muestra los valores reales de los tres factores para los que se estudió su influencia en la conversión .....	274
Fig. 5.5. Conversión de triglicéridos vs. tiempo de reacción a $70^\circ\text{C}$ y $Met = 6:1$ .....	275
Fig. 5.6. Gráficas de contorno que muestran los valores de conversión a las tres horas de reacción calculados a partir de la Ec. (5.4) en función de los valores de dos de los factores, manteniendo el valor del tercer factor constante .....	282
Fig. 5.7. (a) Variación del efecto del factor $T$ en la conversión a tres horas de tiempo de reacción en función del valor del factor $T$ . (b) Variación del efecto del factor $Cat$ en la conversión en función del valor del factor $Cat$ . (c) Variación del efecto del factor $Met$ en la conversión en función del valor del factor $Met$ . .....	286
Fig. 5.8. Cinética de la reacción de transesterificación para los valores de los factores $T$ , $Cat$ y $Met$ del Diseño II. ....	292
Fig. 5.9. Cinética de transesterificación a $60-90^\circ\text{C}$ , con $Cat = 0,06:1$ y $Met = 6:1$ . ....	293
Fig. 5.10. Representación de $\ln k$ vs. $1/T$ para la transesterificación de aceite de girasol con DBSA como catalizador a $60-90^\circ\text{C}$ , con $Cat = 0,06:1$ y $Met = 6:1$ .....	295

Fig. 5.11. Cinética de la reacción de transesterificación de:  aceite de girasol puro sin agua ni FFAs,  aceite con un 15% en volumen de ácido oleico,  aceite con un 1% en volumen de agua basado en el volumen de aceite y  aceite con un 5% en volumen de agua basado en el volumen de aceite .....297

Fig. 5.1. Experimental setup for the production of biodiesel consisting of a temperature-controlled heater-stirrer, a vessel with thermostating fluid and 50 mL reactors .....310

Fig. 5.2. Detail of the reactors (50 mL Erlenmeyer flasks with screw cap) during biodiesel production.....310

Fig. 5.3. Evolution of the  $^1\text{H}$  NMR spectra in a transesterification reaction according to the progress of the reaction: (a) oil (triglycerides); (b) spectrum of the reaction mixture with partially converted triglycerides; (c) full conversion of triglycerides .....313

Fig. 5.4. Three-dimensional zone of the experimentation (Design I + Design II) showing the real values of the three factors whose influence on conversion was studied.....318

Fig. 5.5. Conversion of triglycerides vs. reaction time at  $70^\circ\text{C}$  and  $Met = 6:1$  .....319

Fig. 5.6. Contour plots showing the conversion values at three hours of reaction calculated from Eq. (5.4) as a function of the values of two of the factors, holding the value of the third factor constant .....326

Fig. 5.7. (a) Variation of the effect of the  $T$  factor on conversion at three hours of reaction time as a function of the value of the  $T$  factor. (b) Variation of the effect of the  $Cat$  factor on conversion as a function of the value of the  $Cat$  factor. (c) Variation of the effect of the  $Met$  factor on conversion as a function of the value of the  $Met$  factor. ....329

Fig. 5.8. Kinetics of the transesterification reaction at the values of the  $T$ ,  $Cat$  and  $Met$  factors of the Design II experimental plan. ....335

Fig. 5.9. Kinetics of transesterification at  $60-90^\circ\text{C}$ , with  $Cat = 0.06:1$  and  $Met = 6:1$  .....  
.....337

Fig. 5.10. Plot of  $\ln k$  vs.  $1/T$  for the transesterification of sunflower oil with DBSA as catalyst at  $60-90^\circ\text{C}$ , with  $Cat = 0.06:1$  and  $Met = 6:1$ .....338

Fig. 5.11. Kinetics of the transesterification reaction of:  pure sunflower oil without water or FFAs,  oil with 15 vol% of oleic acid,  oil with 1 vol% of water based on the volume of oil and  oil with 5 vol% of water based on the volume of oil.....340

Fig. 6.1. Dispositivo experimental para la esterificación de ácido oleico formado por calefactor-agitador con control de temperatura, cabeza de agitación, recipiente con fluido de termostatación y reactores de 5 mL .....351

Fig. 6.2. Detalle de los reactores de 5 mL durante la esterificación de ácido oleico ....351

Fig. 6.3. Actividad catalítica de DBSA, p-TSA y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la esterificación de ácido oleico .....357

Fig. 6.4. Efecto del valor de *Cat* en la cinética de la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador .....359

Fig. 6.5. Efecto del factor *Met* en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador: (a) en la cinética; (b) en la conversión de equilibrio.....361

Fig. 6.6. Efecto de la proporción en peso agua/ácido oleico en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador .....363

Fig. 6.7. Efecto de la temperatura en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador.....366

Fig. 6.8. Determinación del coeficiente  $k_1$  utilizando la Ec. (6.22) .....376

Fig. 6.9. Representación de  $\ln k_1$  y  $\ln (q k_{-1})$  vs.  $1/T$  para la esterificación de ácido oleico con DBSA como catalizador a temperaturas de 60, 70 y 80°C .....378

Fig. 6.10. Representación de  $p$  vs. *Met*.....380

Fig. 6.11. Cinética de la esterificación de ácido oleico, con DBSA como catalizador, en presencia de triglicéridos .....382

Fig. 6.1. Experimental setup for oleic acid esterification consisting of temperature-controlled heater-stirrer, overhead stirrer, vessel with thermostating fluid and 5 mL reactors .....395

Fig. 6.2. Detail of the 5 mL reactors during the esterification of oleic acid.....395

Fig. 6.3. Catalytic activity of DBSA, p-TSA and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the esterification of oleic acid .....400

## Índice de figuras/List of figures

Fig. 6.4. Effect of the <i>Cat</i> value on the kinetics of the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst.....	402
Fig. 6.5. Effect of the <i>Met</i> factor on the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst: (a) on the kinetics; (b) on the equilibrium conversion.....	404
Fig. 6.6. Effect of the water/oleic acid weight ratio on the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst.....	406
Fig. 6.7. Effect of temperature on the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst.....	409
Fig. 6.8. Determination of the coefficient $k_1$ using Eq. (6.22).....	419
Fig. 6.9. Plot of $\ln k_1$ and $\ln (q k_{-1})$ vs. $1/T$ for the esterification of oleic acid with DBSA as catalyst at 60-80°C.....	421
Fig. 6.10. Plot of $p$ vs. <i>Met</i> .....	423
Fig. 6.11. Kinetics of the esterification of oleic acid, with DBSA as catalyst in the presence of triglycerides.....	425
Fig. 7.1. (a) Comparación de la cinética de la transesterificación, catalizada por DBSA, de aceite de girasol, aceite de jatropha y aceite de cocina usado. Variación de la concentración de TG, DG, MG y FAME con el progreso de la reacción de transesterificación de (b) aceite de girasol, (c) aceite de jatropha y (d) aceite de cocina usado.....	444
Fig. 7.2. Valores predichos vs. valores experimentales para la respuesta $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ .....	448
Fig. 7.3. Gráficas de contorno que muestran los valores de la respuesta $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ predichos por la Ec. (7.4) en función de los valores de dos de los factores.....	449
Fig. 7.4. Valores predichos vs. valores experimentales para la respuesta AV.....	455
Fig. 7.5. Gráficas de contorno que muestran los valores de la respuesta AV predichos por la Ec. (7.6) en función de los valores de dos de los factores.....	456
Fig. 7.6. Acidez del biodiésel en función de la proporción de metanol en la mezcla de reacción inicial.....	459

Fig. 7.7. (a) Gráfica de contorno que muestra, en función de los valores de los factores <i>FFA</i> y <i>Water</i> , el valor del factor <i>MeOH</i> en la mezcla de reacción inicial para lograr la mínima acidez final posible. (b) Gráfica de contorno que muestra los valores de $AV_{min}$ del biodiésel final, en función de los valores de los factores <i>FFA</i> y <i>Water</i> en la materia prima, cuando se usa la proporción de metanol dada por la Ec. (7.7). .....	461
Fig. 7.1. (a) Comparison of the transesterification kinetics of sunflower oil, jatropha oil and used cooking oil catalyzed by DBSA. Variation of TG, DG, MG and FAME concentration with the progress of the transesterification reaction of (b) sunflower oil, (c) jatropha oil and (d) used cooking oil .....	475
Fig. 7.2. Predicted values vs. experimental values for the $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ response .....	478
Fig. 7.3. Contour plots showing the values of the $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ response predicted by Eq. (7.4) as a function of the values of two of the factors .....	479
Fig. 7.4. Predicted values vs. experimental values for the AV response .....	485
Fig. 7.5. Contour plots showing the values of the AV response predicted by Eq. (7.6) as a function of the values of two of the factors .....	486
Fig. 7.6. Acidity of the biodiesel as a function of the proportion of methanol in the initial reaction mixture .....	489
Fig. 7.7. (a) Contour plot showing the value of the <i>MeOH</i> factor in the initial reaction mixture, as a function of the values of the <i>FFA</i> and <i>Water</i> factors, to achieve the minimum possible final acidity. (b) Contour plot showing the $AV_{min}$ values of the final biodiesel as a function of the <i>FFA</i> and <i>Water</i> factor values in the raw material when using the proportion of methanol given by Eq. (7.7). .....	491
Fig. 8.1. Dispositivo para la sedimentación de las mezclas de reacción .....	502
Fig. 8.2. Evolución de la eficacia en la separación de glicerina con el tiempo en función de la temperatura de sedimentación, para las proporciones metanol/aceite de: a) 4:1, b) 6:1 y c) 8:1 .....	514
Fig. 8.3. Evolución de la eficacia en la separación de glicerina con el tiempo en función de la proporción de metanol utilizada, a las temperaturas de sedimentación: a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C .....	515
Fig. 8.4. Enlaces por puente de hidrógeno entre la glicerina y el metanol .....	519
Fig. 9.1. Representación de una molécula de DBSA .....	544

## Índice de figuras/List of figures

Fig. 9.2. Dispositivo experimental para la producción de biodiésel formado por calefactor-agitador con control de temperatura, recipiente con fluido de termostatación y reactor de 500 mL.....	548
Fig. 9.3. Esquema 1 de los procedimientos de purificación .....	551
Fig. 9.4. Esquema 2 de los procedimientos de purificación .....	552
Fig. 9.5. Esquema del equipo de destilación a vacío .....	578
Fig. 9.6. Fotografía del equipo de destilación a vacío .....	579
Fig. 9.7. Representación del proceso de fijación del DBSA sobre una resina de intercambio aniónico débil (WBAR).....	580
Fig. 9.8. Dispositivo experimental para la eliminación del DBSA del biodiésel mediante intercambio iónico, formado por cámara de termostatación, rotador y viales de 25 mL.....	581
Fig. 9.9. Detalle de rotador y viales de 25 mL durante la purificación del biodiésel en batch .....	581
Fig. 9.10. Evolución de la sedimentación de la fase acuosa durante el proceso de lavado de la fase biodiésel.....	582
Fig. 9.11. Curva de ruptura del proceso de adsorción de DBSA en la resina Amberlita IRA 93 .....	593
Fig. 10.1. Reactor con estrechamientos espaciados uniformemente para perturbar el flujo (“integral baffles”).....	611
Fig. 10.2. Dispositivo experimental para la producción de biodiésel con dos OBRs conectados en serie .....	612
Fig. 10.3. Detalle de los recipientes que contienen los reactivos en un baño de agua a temperatura constante y bombas de jeringa.....	612
Fig. 10.4. Detalle de los dos OBRs aislados conectados en serie y baño termostático que suministra el agua que circula a través de la camisa de los reactores .....	613
Fig. 10.5. Efecto de la proporción molar metanol/aceite en el contenido en FAME de la fase éster a la salida del reactor. Proporción molar catalizador/aceite: 0,24:1, tiempo de residencia: 120 min, caudal: 0,11 mL/min, temperatura: 60°C, condiciones de oscilación: 4,5 Hz, 8 mm. ....	616

Fig. 10.6. Efecto de la proporción molar catalizador/aceite en el contenido en FAME de la fase éster a la salida del reactor. Proporción molar metanol/aceite: 4:1, tiempo de residencia: 120 min, caudal: 0,11 mL/min, temperatura: 60°C, condiciones de oscilación: 4,5 Hz, 8 mm. ....	617
Fig. 10.7. Efecto del tiempo de residencia en el contenido en FAME de la fase éster a la salida del reactor. Proporción molar metanol/aceite: 4:1, proporción molar catalizador/aceite: 0,24:1, temperatura: 60°C, condiciones de oscilación: 4,5 Hz, 8 mm. Caudal: 0,43 mL/min (tiempo de residencia: 30 min), 0,22 mL/min (tiempo de residencia: 60 min), 0,14 mL/min (tiempo de residencia: 90 min) y 0,11 mL/min (tiempo de residencia: 120 min). ....	618
Fig. 10.8. Efecto del caudal en el contenido en FAME de la fase éster a la salida del reactor. Proporción molar metanol/aceite: 4:1, proporción molar catalizador/aceite: 0,24:1, tiempo de residencia: 120 min, temperatura: 60°C, condiciones de oscilación: 4,5 Hz, 8 mm. ....	619
Fig. 10.9. Efecto de la temperatura en el contenido en FAME de la fase éster a la salida del reactor. Proporción molar metanol/aceite: 4:1, proporción molar catalizador/aceite: 0,24:1, tiempo de residencia: 120 min, caudal: 0,19 mL/min, condiciones de oscilación: 4,5 Hz, 8 mm. ....	620
Fig. 10.1. Reactor with integral baffles .....	627
Fig. 10.2. Experimental setup for biodiesel production with two OBRs connected in series .....	627
Fig. 10.3. Detail of the reservoirs containing the reactants in a water bath at constant temperature and syringe pumps.....	628
Fig. 10.4. Detail of the two insulated OBRs connected in series and thermostatic bath that supplies the water that flows through the jacket of the reactors.....	628
Fig. 10.5. Effect of the methanol/oil molar ratio on the FAME content of the ester phase at the reactor outlet. Catalyst/oil molar ratio: 0.24:1, residence time: 120 min, flow rate: 0.11 mL/min, temperature: 60°C, oscillation conditions: 4.5 Hz, 8 mm.....	631
Fig. 10.6. Effect of the catalyst/oil molar ratio on the FAME content of the ester phase at the reactor outlet. Methanol/oil molar ratio: 4:1, residence time: 120 min, flow rate: 0.11 mL/min, temperature: 60°C, oscillation conditions: 4.5 Hz, 8 mm.....	632

## Índice de figuras/List of figures

Fig. 10.7. Effect of the residence time on the FAME content of the ester phase at the reactor outlet. Methanol/oil molar ratio: 4:1, catalyst/oil molar ratio: 0.24:1, temperature: 60°C, oscillation conditions: 4.5 Hz, 8 mm. Flow rate: 0.43 mL/min (residence time: 30 min), 0.22 mL/min (residence time: 60 min), 0.14 mL/min (residence time: 90 min) and 0.11 mL/min (residence time: 120 min). .....	633
Fig. 10.8. Effect of the flow rate on the FAME content of the ester phase at the reactor outlet. Methanol/oil molar ratio: 4:1, catalyst/oil molar ratio: 0.24:1, residence time: 120 min, temperature: 60°C, oscillation conditions: 4.5 Hz, 8 mm. ....	634
Fig. 10.9. Effect of the temperature on the FAME content of the ester phase at the reactor outlet. Methanol/oil molar ratio: 4:1, catalyst/oil molar ratio: 0.24:1, residence time: 120 min, flow rate: 0.19 mL/min, oscillation conditions: 4.5 Hz, 8 mm. ....	635
Fig. A1.1. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de: a) una mezcla de biodiésel, glicéridos y catalizador; b) biodiésel final. En ambos casos, la región de 7,0-8,0 ppm muestra los desplazamientos químicos en los que aparecen las señales debidas al catalizador (1 y 1'). En desplazamientos químicos entre 4,22-4,35 ppm (2) solo aparecen señales de triglicéridos, mientras que las señales debidas a triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos se solapan entre 4,07-4,22 ppm (3). La señal del biodiésel aparece a 3,67 ppm (4).....	693
Fig. A1.2. Cromatograma CG-MS de: a) una mezcla de biodiésel y glicéridos; b) biodiésel final. En ambos casos, se muestran los tiempos de retención de los ésteres metílicos (1-4, 7), monoglicéridos (5) y triglicéridos (6). ....	694
Fig. A1.3. Cromatograma HPLC-MS de: a) una mezcla de biodiésel y catalizador; b) biodiésel final. En ambos casos, se muestra el tiempo de retención del catalizador.....	694
Fig. A2.1. Expansión de la región de 3,6-5,2 ppm de los espectros de <sup>1</sup> H RMN de TG, 1,2-DG, 1,3-DG, 1-MG y 2-MG (adaptado de Anderson y Franz (2012)) e identificación de las señales A, B, C, D y E.....	699
Fig. A2.2. Grupo glicerilo .....	701
Fig. A2.3. Grupo acilo .....	702
Fig. A4.1. Densímetro para la medida de la densidad del biodiésel.....	713
Fig. A5.1. Esquema de viscosímetro de Cannon-Fenske .....	715
Fig. A6.1. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de biodiésel de <i>Jatropha</i> .....	717

Fig. A7.1. Identificación de picos en un cromatograma de una muestra de biodiésel .....	721
Fig. A1.1. <sup>1</sup> H NMR spectra of: a) a mixture of biodiesel, glycerides and catalyst; b) final biodiesel. In both cases, the 7.0-8.0 ppm region shows the chemical shifts in which signals due to the catalyst appear (1 and 1'). Only triglyceride signals appear at chemical shifts between 4.22-4.35 ppm (2), while signals due to triglycerides, diglycerides and monoglycerides overlap between 4.07-4.22 ppm (3). The biodiesel signal appears at 3.67 ppm (4). .....	727
Fig. A1.2. GC-MS chromatogram of: a) a mixture of biodiesel and glycerides; b) final biodiesel. In both cases, retention times of methyl esters (1-4, 7), monoglycerides (5) and triglycerides (6) are shown. ....	728
Fig. A1.3. HPLC-MS chromatogram of: a) a mixture of biodiesel and catalyst; b) final biodiesel. In both cases, the retention time of the catalyst is shown. ....	728
Fig. A2.1. Expansion of the 3.6-5.2 ppm region of the <sup>1</sup> H NMR spectra of TG, 1,2-DG, 1,3-DG, 1-MG and 2-MG (adapted from Anderson and Franz (2012)) and identification of signals A, B, C, D and E .....	733
Fig. A2.2. Glyceryl group.....	735
Fig. A2.3. Acyl group.....	736
Fig. A4.1. Hydrometer for measuring the density of biodiesel .....	746
Fig. A5.1. Scheme of a Cannon-Fenske viscometer.....	748
Fig. A6.1. <sup>1</sup> H NMR spectrum of <i>Jatropha</i> biodiesel.....	750
Fig. A7.1. Peak identification in a chromatogram of a biodiesel sample.....	754



# **RESUMEN**



## RESUMEN

La **sustitución de fuentes de energía fósiles por fuentes de energía renovables** se considera **necesaria** por razones medioambientales y socioeconómicas: las primeras relacionadas con la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, y las segundas con la garantía de suministro, la disminución de la dependencia energética del exterior y la creación de empleo. En particular, el **transporte de personas o mercancías** requiere el uso de un **alto porcentaje de la energía total** que se consume en el mundo y, por ello, los **biocarburantes** juegan un papel importante en la transición al uso de energías renovables. Un **biocarburante importante es el biodiésel**, que es un compuesto líquido obtenido a partir de fuentes renovables, que se puede utilizar como un sustituto del diésel procedente del petróleo. La producción y el consumo de biodiésel se han incrementado significativamente desde el año 2000, de forma paralela al desarrollo de políticas regulatorias destinadas a promover el uso de biocarburantes.

La **síntesis de biodiésel** a escala industrial se lleva a cabo **generalmente** mediante la **transesterificación de triglicéridos con metanol**, utilizando **catalizadores básicos** homogéneos, tales como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico. El principal **inconveniente** de estos catalizadores básicos es que **las materias primas no pueden contener agua ni ácidos grasos libres**. El **agua facilita la hidrólisis del biodiésel** produciendo ácidos grasos y los **ácidos grasos** reaccionan con el catalizador produciendo **jabones**, lo que provoca una disminución en el rendimiento de la reacción y dificulta la separación de la fase glicerina. Esto implica que, para la producción de biodiésel con un catalizador básico, se tengan que utilizar **materias primas de alta calidad** y, con ello, de alto precio que, además, **suelen ser productos aptos para la alimentación humana**. Con ello, el **precio del biodiésel** obtenido de esta manera **no** puede ser **competitivo con respecto al del petrodiésel**, ya que se considera que en torno a un 80% del coste de producción del biodiésel se debe al precio de las materias primas.

Una **solución a la falta de rentabilidad económica** del proceso usual de obtención de biodiésel y también a la baja aceptación social del uso de productos comestibles para la obtención de biocarburantes, es la **utilización de productos de bajo coste**, tales como

## Resumen

aceites y grasas usadas o no comestibles (jatropha, karanja, mahua, camelina, cardo, linaza, algodón, etc.). El precio de estas **materias primas alternativas** es entre 2 y 3 veces inferior al coste de las materias primas comestibles.

Sin embargo, presentan el **problema** de que suelen contener **elevadas proporciones de ácidos grasos libres y de agua**, por lo que **no** se puede llevar a cabo su transesterificación directa usando **hidróxidos metálicos como catalizadores**. Para utilizar materias primas con altos contenidos de ácidos grasos libres y de agua, es más adecuado utilizar **catalizadores ácidos** que, además de no formar jabones, son capaces de catalizar simultáneamente la esterificación de los ácidos grasos y la transesterificación de los triglicéridos.

Pero **no todos los ácidos son útiles** como catalizadores para este tipo de reacciones. Algunos **ácidos minerales inorgánicos**, tales como el sulfúrico, el fosfórico o el ácido clorhídrico, se han probado en reacciones de transesterificación y se ha encontrado que tienen la ventaja de que **no** hay problemas derivados de la **formación de jabón** o de separación de fases debido a la formación de emulsiones, **pero** tienen el inconveniente de que la **cinética** del proceso de transesterificación es **mucho más lenta** que cuando el proceso es catalizado por un catalizador básico. La **lenta velocidad de reacción** que se consigue con los **catalizadores ácidos inorgánicos** parece deberse al hecho de que, en este caso, la **reacción se produce en la fase alcohólica** y en esta fase la concentración de aceite es muy baja debido a la baja solubilidad del aceite en el alcohol. Esto implica que la velocidad de reacción global esté controlada por la lenta velocidad de transferencia de masa entre las fases oleosa y alcohólica. La consecuencia de esta baja velocidad de reacción es que **estos catalizadores ácidos no** se puedan considerar una **solución completa para la producción de biodiésel** a partir de materias primas con contenidos significativos de agua o de ácidos grasos. Por ello, se propusieron varios **métodos alternativos** para la transformación de estas materias primas de bajo coste en biodiésel.

El método más difundido es un **proceso en dos etapas** en el que, en primer lugar, se lleva a cabo la **esterificación de los ácidos grasos** con metanol utilizando un catalizador ácido y, en una segunda etapa, se realiza la **transesterificación de los triglicéridos** con un catalizador básico.

Sin embargo, **todos los procedimientos alternativos** propuestos, incluyendo el proceso en dos etapas, **suponen un coste adicional** debido a que incrementan el número de

etapas del proceso global y/o a que requieren condiciones de operación más extremas y, con ello, **más costosas**.

Existe, no obstante, **una vía alternativa** que no está suficientemente explorada. Esta vía es la de la utilización de **ácidos orgánicos de tipo alquilbencenosulfónico** como catalizadores para las reacciones de transesterificación. Los ácidos alquilbencenosulfónicos, además de contener **un grupo ácido de tipo sulfónico**, contienen en su molécula una **porción hidrofóbica** compuesta por un anillo aromático unido a una cadena alquílica, es decir, **son compuestos anfífilos**. Esta **porción hidrofóbica** les permite ser, al menos parcialmente, **miscibles con la fase oleosa** y, en consecuencia, en lugar de ser en la fase alcohólica, **la reacción de transesterificación se produce principalmente en la fase oleosa**. En este caso, dado que la solubilidad del alcohol en la fase oleosa es significativamente mayor que la de los triglicéridos en la fase alcohólica, la velocidad de reacción es mucho más rápida que en el caso de los catalizadores ácidos inorgánicos. De acuerdo con esto, los **catalizadores de tipo alquilbencenosulfónico evitan**, o al menos reducen, los inconvenientes de los catalizadores ácidos inorgánicos, como son su **cinética lenta** o la corrosión de los equipos.

En consecuencia, teniendo en cuenta la **falta de investigación sobre el uso de los catalizadores de tipo alquilbencenosulfónico en esta clase de reacciones** y su potencial aplicabilidad, se decidió **estudiar el comportamiento del ácido 4-dodecibencenosulfónico (DBSA) en la síntesis de biodiésel a partir de materias primas de bajo coste**. Se eligió este catalizador porque, al realizar pruebas preliminares, se encontró que se lograban **conversiones muy altas** en un tiempo de reacción razonablemente corto y también porque es un producto comercial de **bajo coste** y, por lo tanto, fácilmente asequible.

El estudio realizado sobre la obtención de biodiésel a partir de materias primas de baja calidad ha requerido un extenso trabajo que se ha adentrado en las particularidades de las diferentes reacciones y procesos de separación implicados en el proceso global. Por ello, el **trabajo realizado en esta investigación se presenta a continuación desglosado en secciones** que describen cada una de ellas la investigación llevada a cabo en las diferentes etapas a través de las cuales ha progresado la investigación global realizada.

## 1) Producción de biodiésel a partir de aceite de girasol utilizando ácido 4-dodecibencenosulfónico como catalizador

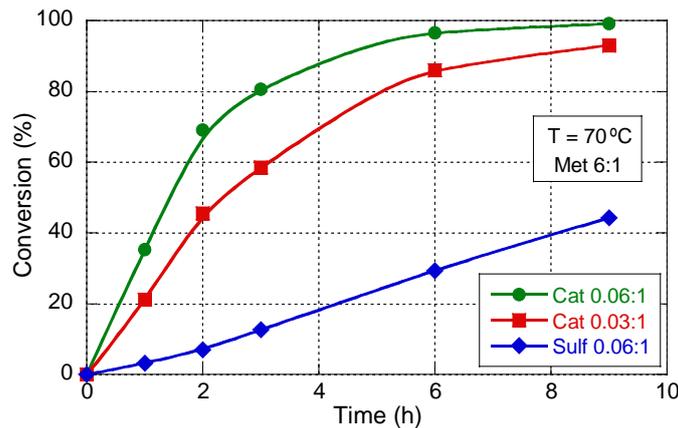
### *Objetivo de la investigación*

Teniendo en cuenta el carácter **anfifílico** del ácido 4-dodecibencenosulfónico, se **decidió estudiar** su **comportamiento como catalizador** en la reacción de **transesterificación** de triglicéridos para la **obtención de biodiésel**. Para ello, se llevó a cabo la **síntesis de biodiésel** mediante la **transesterificación con metanol de los triglicéridos del aceite de girasol utilizando DBSA como catalizador**. El objetivo de esta investigación fue estudiar la **influencia de las condiciones de operación** en la **conversión** y la **cinética** de la reacción cuando se utiliza este catalizador.

Como materia prima fuente de triglicéridos se utilizó **aceite refinado de girasol**, con un **contenido de ácidos grasos libres despreciable**.

### *Parte experimental, resultados y conclusiones*

Comparando la **actividad catalítica del ácido 4-dodecibencenosulfónico** con la del **ácido sulfúrico**, en la reacción de **transesterificación de triglicéridos con metanol**, se ha encontrado que el **DBSA tiene una actividad catalítica muy superior**, ya que, a 70°C y con una proporción molar metanol/aceite de 6:1, consigue una conversión mayor que el 96% en 6 horas de reacción, mientras que con el ácido sulfúrico solo se llega al 30%, tal como se muestra en la Fig. R.1. Este **efecto se atribuye** a que, al ser el DBSA un **catalizador anfifílico**, puede **catalizar la reacción en la fase hidrofóbica** (aceite). Esto favorece su mayor actividad, ya que en la **fase hidrofóbica la concentración de metanol es mayor** que la concentración de aceite en la fase hidrofílica (metanol), que es donde ocurre la reacción cuando se usa un catalizador hidrofílico, como es el caso del ácido sulfúrico.



**Fig. R.1.** Conversión de triglicéridos vs. tiempo de reacción a 70°C y  $Met = 6:1$

Por otra parte, se encontró que, a una **temperatura de 80°C**, el uso del DBSA permite lograr **conversiones** de los triglicéridos **próximamente al 100%** en **3 horas** de reacción, utilizando una proporción molar **catalizador/aceite de 0,06:1** y una proporción molar **metanol/aceite de tan solo 4:1**.

Para el **estudio** más a fondo de la **influencia de las condiciones de operación** sobre la **conversión de los triglicéridos** se realizó en primer lugar un conjunto de experimentos, que se planificaron en forma de un **diseño factorial de experimentos compuesto central**, al que se denominó **Diseño I**, con tres factores a dos niveles, es decir, un diseño  $2^3$  (ocho experimentos en los puntos factoriales), con cinco puntos centrales y seis puntos axiales. La variable respuesta seleccionada fue la **conversión** lograda a las **tres horas de reacción** y los **factores** cuya influencia sobre la conversión se estudió fueron la **temperatura**, la **proporción molar catalizador/aceite** y la **proporción molar metanol/aceite**. Los valores seleccionados de los **factores** fueron 64°C, como el nivel inferior, y 76°C, como el nivel superior del diseño experimental, para el factor de la **temperatura**; 0,03:1 y 0,09:1, como valores inferior y superior respectivamente para la **proporción molar catalizador/aceite**; y 3:1 y 9:1, como valores inferior y superior para la **proporción molar metanol/aceite**. A partir de los resultados de los experimentos del Diseño I, y utilizando **regresión lineal múltiple**, se pudo obtener un **modelo** matemático empírico que **relaciona cuantitativamente** los valores de la **conversión**, a las **tres horas de reacción**, y los **valores** de los **factores** que tienen influencia en la conversión: **temperatura, proporción molar catalizador/aceite y proporción molar metanol/aceite**. La Ec. (R.1) muestra el modelo obtenido, en donde los coeficientes que multiplican a cada uno de los factores, o interacción entre factores, reflejan la influencia relativa de cada fuente de variación sobre la conversión.

## Resumen

$$\hat{X}_{3h} = 81,87 + 10,52 T + 18,28 Cat - 7,20 Met - 1,15 T^2 - 15,70 Cat^2 + 2,91 Met^2 - 4,15 T \times Cat + 5,18 T \times Met + 3,97 Cat \times Met \quad (R.1)$$

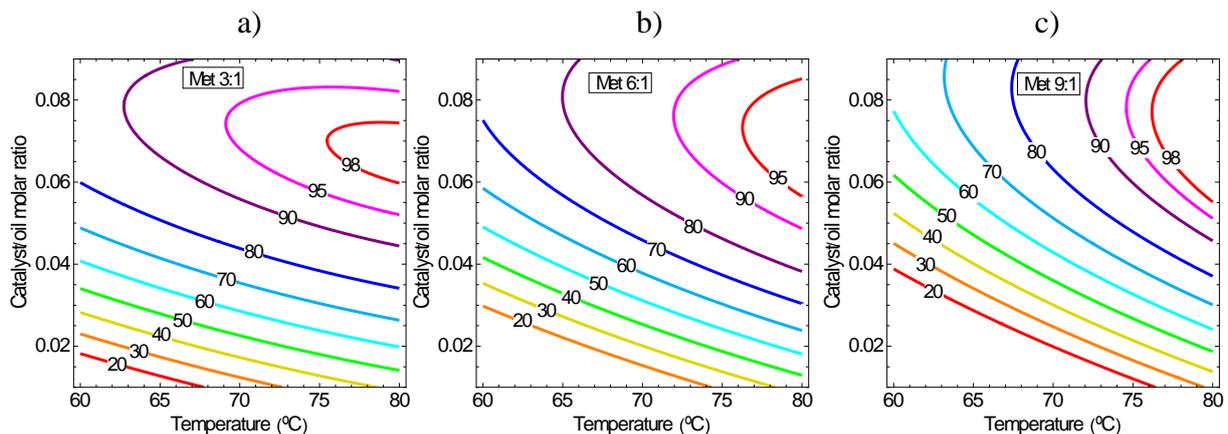
donde  $\hat{X}_{3h}$  representa el valor predicho de la conversión a las tres horas de reacción, y  $T$ ,  $Cat$  y  $Met$  son los valores codificados de los factores. La **codificación** de los valores de los factores consiste en asignar los valores +1 y -1 al valor superior y al valor inferior respectivamente de cada uno de los factores dentro del diseño factorial  $2^3$ .

El modelo dado por la Ec. (R.1) también se puede expresar en términos de los valores reales de los factores, como se muestra en la Ec. (R.2):

$$\hat{X}_{3h} = -231,61 + 5,90 T + 4055,05 Cat - 29,05 Met - 0,03 T^2 - 17466,4 Cat^2 + 0,32 Met^2 - 23,06 T \times Cat + 0,29 T \times Met + 44,09 Cat \times Met \quad (R.2)$$

La importancia tanto de la Ec. (R.1) como de la Ec. (R.2) es que permiten calcular el **efecto cuantitativo de los factores en la conversión a tres horas de reacción y, con ello, el poder predecir la conversión en función del valor de los factores**, siempre dentro del rango de valores en los que se ha experimentado.

A partir de estos modelos es posible realizar una representación gráfica de curvas de nivel, denominada gráfica de contorno, que permite una rápida apreciación visual de los efectos de los factores sobre las respuestas. La Fig. R.2 muestra varias de estas representaciones:



**Fig. R.2.** Gráficas de contorno que muestran los valores de conversión a las tres horas de reacción calculados a partir de la Ec. (R.2) en función de los valores de la proporción molar catalizador/aceite y de la temperatura, manteniendo constante el valor de la proporción molar metanol/aceite

Los resultados de los experimentos realizados indican que los **factores temperatura y proporción molar catalizador/aceite, tienen un efecto** (variación del valor de la respuesta/variación del valor del factor) **positivo** sobre la **conversión de los triglicéridos** a las **tres horas** de reacción, lo que significa que cuanto **mayor** es el **valor de estos factores, mayor** es el valor de la respuesta, que en este caso es la **conversión**. El que exista un efecto significativo de estos factores sobre la conversión indica que **no se ha llegado al equilibrio de la reacción** en todas las condiciones en las que se ha experimentado y que, por tanto, estas condiciones son adecuadas para mostrar el efecto de los factores en el avance de la reacción. El **efecto positivo** observado sobre la **conversión a tres horas** de tiempo de reacción se puede atribuir, en el caso de la **temperatura**, al **incremento en la velocidad de reacción al incrementarse la temperatura**, en concordancia con la **ecuación de Arrhenius** sobre el coeficiente cinético, y, en el caso del **catalizador**, al **aumento en la velocidad de formación de los compuestos intermedios** y, por lo tanto, de la velocidad global de reacción, cuando se **incrementa la proporción de catalizador**.

Se ha encontrado también que el **efecto** positivo de los factores **temperatura y proporción molar catalizador/aceite** sobre la conversión **se atenúa a conversiones próximas al 100%**, por la misma razón por la que disminuye el efecto de estos factores sobre la cinética a altas conversiones, tal como se explicará después. En cualquier caso, se ha de tener en cuenta que cuando el valor de una respuesta se acerca a un máximo, la pendiente de todas las curvas de efectos de los factores disminuye hasta hacerse nula.

Por otra parte, las **altas conversiones logradas** (>90% en casi todas las condiciones experimentales) indican que, aunque la reacción de transesterificación es reversible, **el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha**. Una alta conversión en una reacción química puede deberse a que la constante de equilibrio de la reacción sea muy alta, a que haya un gran exceso de uno de los reactivos, o a que alguno de los productos de la reacción se separe de la mezcla reaccionante. En este caso, se usa un exceso de metanol y, además, un producto de la reacción es la glicerina que, además de ser inmisible con el aceite y con el biodiésel, tiene una densidad mayor. El exceso de metanol tiene influencia en la conversión, pero el mayor efecto sobre el **desplazamiento hacia la derecha del equilibrio de esta reacción** se puede atribuir a la **formación por la glicerina de una fase hidrofílica separada de la fase hidrofóbica**, que es donde ocurre la reacción. En relación con esta conclusión, se ha de resaltar que cuando en una

## Resumen

reacción los productos son inmiscibles con los reactivos, no es posible obtener experimentalmente el verdadero valor de la constante de equilibrio.

En cuanto al **efecto de la temperatura**, para los valores de este **factor** que se han utilizado en la experimentación **no** se ha encontrado en ningún caso una **disminución** de la **conversión** al **aumentar la temperatura**, lo que indica que, teniendo en cuenta las conclusiones anteriores, **un incremento de la temperatura, dentro del rango en el que se ha experimentado, no mejora la miscibilidad entre la glicerina y la mezcla reaccionante** a un nivel suficiente como para que la **reacción inversa** ocurra en un grado apreciable.

También se ha encontrado que la **influencia** de la **proporción molar metanol/aceite** sobre la conversión es **negativa para conversiones bajas** y que se hace ligeramente **positiva en las condiciones de experimentación en las que se logran conversiones altas**. El efecto del metanol en la conversión **en el equilibrio a tres horas de reacción** es una consecuencia de la cinética y se puede justificar por las mismas razones que se exponen más adelante para explicar su efecto sobre la cinética de la reacción.

El objetivo final usual de cualquier investigación orientada a determinar relaciones cuantitativas causa-efecto entre factores y respuestas, es la **optimización del proceso**. Por ello, una vez calculados los efectos de los factores sobre la conversión, obtenido el modelo cuantitativo causa-efecto y realizada la representación gráfica de las curvas de nivel (gráficas de contorno), se **determinaron los valores de los factores que maximizaban el valor de la respuesta, es decir, la conversión**. A través de esta optimización se concluyó que se pueden conseguir conversiones superiores al 95%, usando una temperatura de 76°C, proporciones molares catalizador/aceite entre 0,06:1 y 0,08:1 y proporciones molares metanol/aceite por debajo de 5:1.

Después de analizados los resultados de los experimentos incluidos en el Diseño I, se decidió realizar un **nuevo conjunto de experimentos**, con el fin principal de investigar el efecto de la temperatura en la cinética de la reacción. Las condiciones de operación de este nuevo plan experimental, llamado **Diseño II**, y los valores de las respuestas, que en este caso son las conversiones de los triglicéridos a diferentes tiempos de reacción, se recogen en la tabla siguiente:

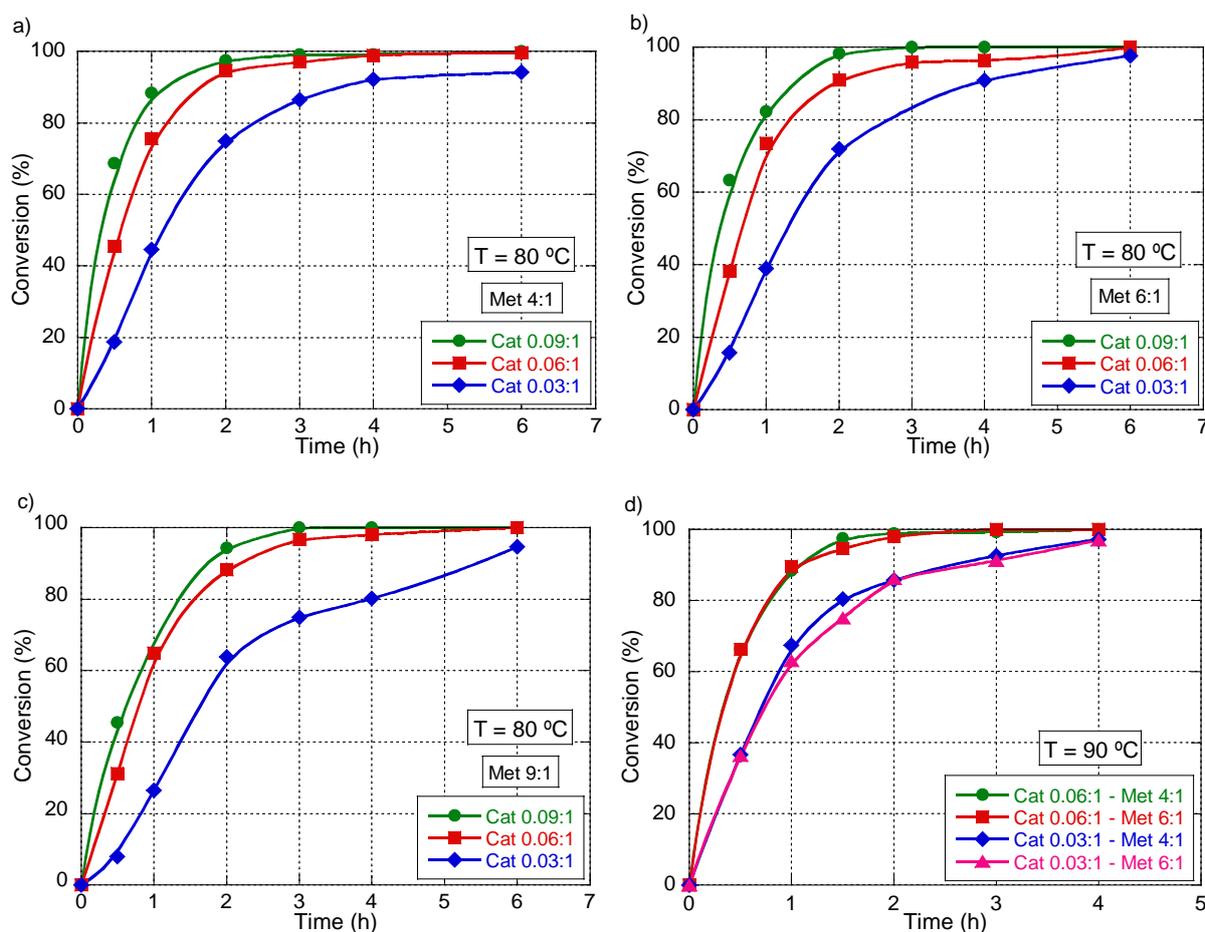
**Tabla R.1.** Condiciones de operación del **Diseño II** y valores de las respuestas

Experimentos n <sup>o</sup>	Niveles de los factores (Valores reales)			Valores de la respuesta a varios tiempos de reacción (%) <sup>a</sup>						
	<i>T</i> (°C)	<i>Cat</i>	<i>Met</i>	X <sub>0,5h</sub>	X <sub>1h</sub>	X <sub>1,5h</sub>	X <sub>2h</sub>	X <sub>3h</sub>	X <sub>4h</sub>	X <sub>6h</sub>
1	80	0,03	4	18,8	44,6		74,9	86,5	92,2	94,2
2	80	0,03	6	15,7	39,0		71,9	n.d. <sup>a</sup>	90,8	97,6
3	80	0,03	9	8,0	26,5		63,9	74,9	80,1	94,7
4	80	0,06	4	45,4	75,5		94,6	97,0	98,9	>99,5
5	80	0,06	6	38,3	73,5		91,0	95,8	96,4	>99,5
6	80	0,06	9	31,2	64,9		88,2	96,7	98,0	>99,5
7	80	0,09	4	68,7	88,3		97,4	99,1	99,1	>99,5
8	80	0,09	6	63,4	82,3		98,3	>99,5	>99,5	>99,5
9	80	0,09	9	45,5	n.d. <sup>b</sup>		94,4	>99,5	>99,5	>99,5
10	90	0,03	4	36,7	67,4	80,4	85,7	92,6	97,3	
11	90	0,03	6	36,4	63,1	75,1	86,2	91,3	97,0	
12	90	0,06	4	66,4	88,5	97,5	98,9	99,3	>99,5	
13	90	0,06	6	66,2	89,6	94,6	98	>99,5	>99,5	

<sup>a</sup>X<sub>ih</sub> representa el valor de la respuesta, es decir, de la conversión, a *i* horas de reacción

<sup>b</sup>No Determinado

Los resultados se muestran en la Fig. R.3.



**Fig. R.3.** Cinética de la reacción de transesterificación para los valores de los factores *T*, *Cat* y *Met* del Diseño II. Los valores de los factores a los que se realizaron los experimentos se dan en cada gráfica.

A la vista de los resultados mostrados en la Fig. R.3, se puede concluir que a 90°C es posible obtener conversiones superiores al 98% en menos de dos horas. El efecto encontrado de los factores en la cinética en el Diseño II es similar al descrito en el Diseño I para la conversión y su explicación semejante.

Los resultados experimentales muestran que los **factores temperatura y proporción molar catalizador/aceite, tienen un gran efecto positivo** sobre la **cinética** de la reacción de **transesterificación** de los **triglicéridos**, en condiciones de reacción en las que se utilizan **bajas temperaturas y/o proporciones de catalizador**, pero este **efecto disminuye y llega a desaparecer** cuando se utilizan temperaturas más altas y mayores proporciones de catalizador.

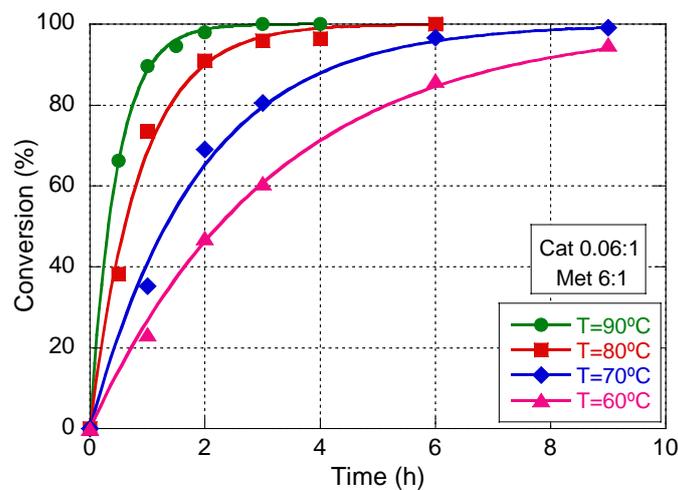
Este efecto se puede justificar teniendo en cuenta que un aumento de **temperatura** produce un **aumento** en la **velocidad de reacción** de acuerdo con la **ecuación de Arrhenius** para el coeficiente cinético. También es posible que la temperatura influya en la velocidad de reacción porque a **mayor temperatura menor es la viscosidad** de los reactivos y, con ello, mayor su miscibilidad. El **aumento** de la proporción de **catalizador aumenta la velocidad de reacción** porque una mayor proporción de catalizador **aumenta la velocidad de formación de los compuestos intermedios** y, por lo tanto, la velocidad global de la reacción.

Teniendo en cuenta que con **altas temperaturas y/o proporciones de catalizador** se consiguen **altas conversiones** muy rápidamente, la **disminución del efecto**, tanto de **la temperatura como del catalizador**, para los valores más altos de temperatura y catalizador puede deberse, en principio, al **agotamiento de los reactivos** o al **incremento** de la cinética de la reacción inversa, ya que la transesterificación es una reacción reversible. Sin embargo, debido a la separación de la glicerina en una fase diferente, la disminución de la velocidad neta de reacción se puede atribuir principalmente al agotamiento de los reactivos.

En cuanto al **efecto del metanol en la cinética** de la reacción, **a bajas conversiones**, es posible apreciar una cierta **influencia negativa** de la **proporción molar metanol/aceite** en la **cinética**. La interpretación de este resultado es compleja ya que el efecto observado puede deberse a diferentes causas. Sin embargo, la más probable, y que encaja con la evolución del efecto del metanol, es que, puesto que **inicialmente el metanol y el aceite no son totalmente miscibles**, el **metanol mantiene, en una fase hidrofílica** separada de la mezcla de reacción hidrofóbica, **una proporción de aceite y**

**catalizador mayor cuanto mayor es la proporción de metanol** y, por tanto, la velocidad de la reacción sería menor al aumentar la cantidad de metanol. El **efecto negativo del metanol en la cinética va disminuyendo** al crecer la proporción metanol/aceite y llega a hacerse **positivo** para valores muy altos de la proporción de metanol, en el caso de que las **conversiones sean muy superiores al 80%**, lo que se corresponde con el uso de altas temperaturas y/o altas proporciones de catalizador. Esta **evolución del efecto** se puede atribuir a que, en estos casos, el **alto valor de la temperatura favorece la miscibilidad entre metanol y aceite** y/o a que las **altas proporciones de catalizador** favorecen una rápida formación del **biodiésel** en la mezcla reaccionante que, al ser un **cosolvente, favorece la presencia** de metanol, y con ello del **catalizador**, en la **fase hidrofóbica**, que es donde ocurre la reacción de transesterificación.

Finalmente, **se ajustó con éxito un modelo cinético de pseudo primer orden**, al total de los resultados experimentales obtenidos en los diseños experimentales, Diseño I y Diseño II.



**Fig. R.4.** Cinética de transesterificación a 60-90°C, con  $Cat = 0,06:1$  y  $Met = 6:1$ . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas representan la predicción del modelo (Ec. (5.8)).

En un reactor discontinuo, la conversión para una reacción entre reactivos líquidos con cinética de orden uno se puede calcular por medio de la Ec. (R.3):

$$X = 100 [1 - \exp(-k t)] \quad (R.3)$$

donde  $X$  es la conversión, en %, de triglicéridos a biodiésel, a tiempo  $t$ , y  $k$  es el coeficiente cinético efectivo en  $h^{-1}$ . El ajuste de este modelo a los datos de las cinéticas

de las cuatro temperaturas estudiadas proporcionó los coeficientes cinéticos dados en la Tabla R.2. Con estos resultados, la ecuación de Arrhenius ( $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ ) permitió calcular la energía de activación que se recoge en la Tabla R.2 para la reacción de transesterificación.

**Tabla R.2.** Coeficientes cinéticos efectivos y energía de activación aparente para la transesterificación de aceite de girasol con DBSA como catalizador

$T$ (K)	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)
333	0,31	0,998	66,3
343	0,53	0,993	
353	1,15	0,992	
363	2,17	0,999	

Teniendo en cuenta que el mecanismo de la reacción de transesterificación es complejo porque pueden ocurrir varias reacciones simultáneas y consecutivas, el **buen ajuste de un sencillo modelo cinético de orden uno a las conversiones experimentales** es concordante con la suposición de que la **etapa más lenta** (la etapa controlante de la velocidad global del proceso), de entre las reacciones y procesos de transferencia de materia que pueden estar involucrados en el proceso de transesterificación, sea la **reacción entre el triglicérido y el catalizador** para formar un compuesto intermedio.

La conclusión global de la investigación recogida en este Apartado 1, es que el **ácido 4-dodecibencenosulfónico es un catalizador adecuado para la síntesis de biodiésel a partir del aceite de girasol**, ya que a 90°C fue posible obtener conversiones de los triglicéridos superiores al 98% en menos de dos horas.

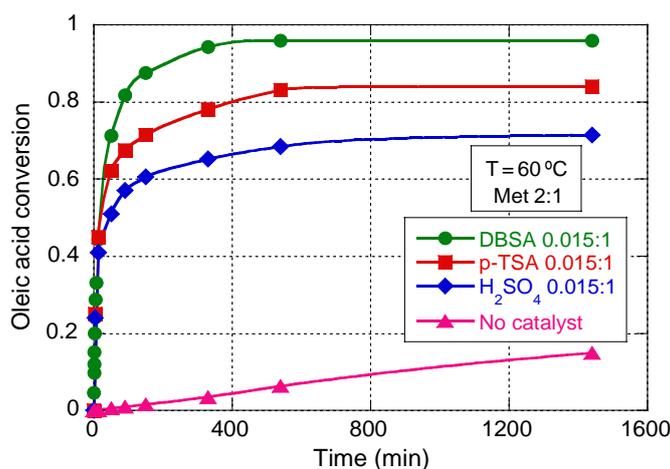
## 2) Esterificación de ácido oleico para la producción de biodiésel

### *Objetivo de la investigación*

Teniendo en cuenta que los resultados de la investigación descrita en la sección anterior indicaron que el DBSA es un excelente catalizador en reacciones de transesterificación y que, dado su carácter anfifílico, tiene una potencial capacidad para catalizar simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación, la siguiente etapa de la investigación fue el estudio del comportamiento del DBSA en reacciones de esterificación de ácidos grasos. El **objetivo** de esta nueva etapa de la investigación fue conseguir **información sobre la cinética y el equilibrio de la reacción de esterificación** que contribuya a facilitar el diseño de procesos de obtención de biodiésel a partir de materias primas con altos contenidos de ácidos grasos libres y agua. Para ello, se llevó a cabo la **esterificación de ácido oleico con metanol**, utilizando **DBSA como catalizador**, en un amplio rango de condiciones experimentales.

### *Parte experimental, resultados y conclusiones*

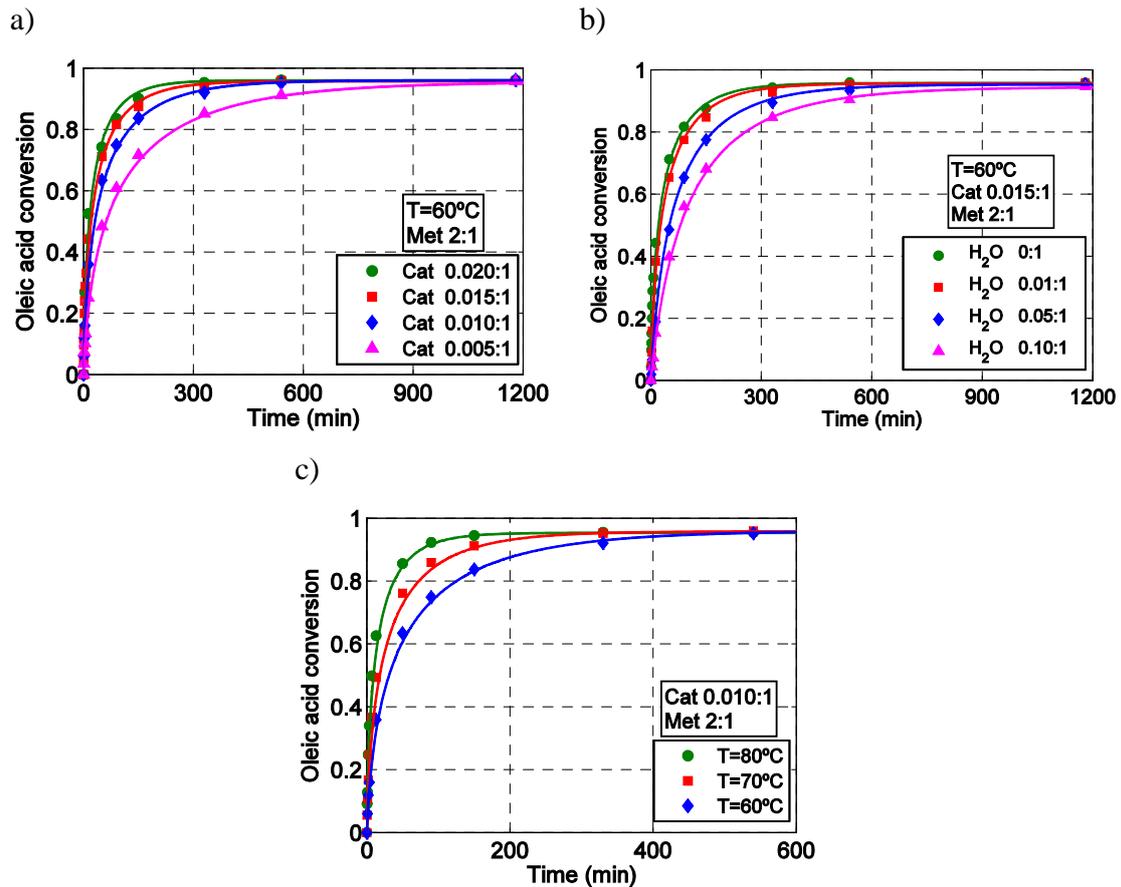
En primer lugar, se realizó un **estudio comparativo** de la **actividad catalítica del DBSA y otros catalizadores** que se han utilizado en la esterificación de ácidos grasos, tales como el ácido sulfúrico y el ácido p-toluensulfónico. La **conclusión** fue que la **velocidad de reacción aumenta** con el **aumento de la hidrofobicidad del catalizador**, lo que indica que el **DBSA** no solo tiene una **actividad catalítica mucho mayor** que la de otros catalizadores ácidos en la transesterificación de triglicéridos, sino que **también** presenta una mayor actividad catalítica en la **esterificación** de ácidos grasos. La Fig. R.5 muestra los resultados de esta comparación.



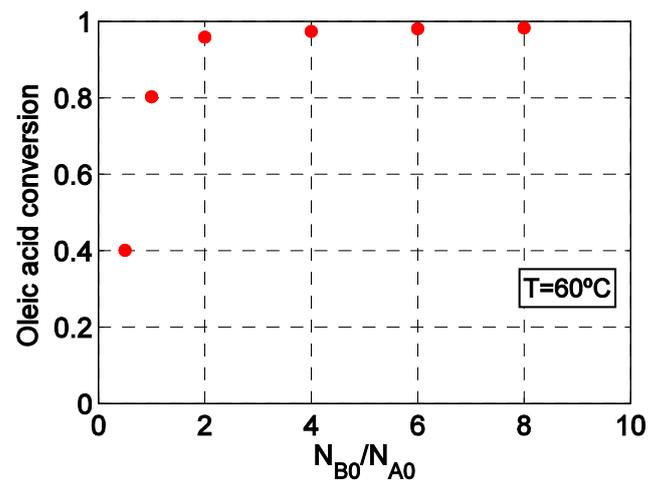
**Fig. R.5.** Actividad catalítica de DBSA, p-TSA y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la esterificación de ácido oleico (los puntos representan datos experimentales, y las líneas continuas se han dibujado interpolando entre cada par de puntos)

En segundo lugar, se estudió la **eficacia del DBSA** como catalizador para la **esterificación de ácido oleico** con metanol a través de la determinación de los **efectos**, en la **cinética** y en el **equilibrio** de la **reacción de esterificación**, de **variables** tales como: la **proporción molar catalizador/ácido graso (Cat)**, la **proporción molar metanol/ácido graso (Met)**, la **proporción inicial en peso agua/ácido graso (H<sub>2</sub>O)**, la **temperatura (T)**, la **velocidad de agitación** y el efecto de la **presencia de triglicéridos**. Para estudiar el efecto de la **proporción molar catalizador/ácido graso**, los valores de esta variable fueron 0,005:1, 0,010:1, 0,015:1 y 0,020:1. El estudio de la influencia de la **proporción molar metanol/ácido graso** se realizó con valores de esta variable de 2:1, 4:1, 6:1 y 8:1. En cuanto al **agua**, para el estudio de su efecto sobre la esterificación se utilizaron **proporciones iniciales en peso agua/ácido graso** de 0:1, 0,01:1, 0,05:1 y 0,10:1. La influencia de la **temperatura** se estudió realizando la esterificación a tres temperaturas diferentes: 60, 70 y 80°C. Con respecto a la **velocidad de agitación**, en experimentos preliminares se observó que la cinética apenas se veía afectada por el valor de este factor, por lo que se decidió realizar todos los experimentos de este estudio con una velocidad de agitación de 600 rpm.

Algunos de los resultados obtenidos en esta investigación se recogen en las Figs. R.6 y R.7.



**Fig. R.6.** Efecto de: (a) la proporción de catalizador, (b) la proporción en peso agua/ácido oleico y (c) la temperatura, en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador (las líneas continuas representan la conversión de ácido oleico predicha por el modelo desarrollado en la Sección 6.3.6.1 de esta tesis y los puntos representan los datos experimentales)



**Fig. R.7.** Efecto del factor  $Met$  en la esterificación de ácido oleico utilizando DBSA como catalizador, en la conversión de equilibrio ( $N_{B0}$  es el número inicial de moles de metanol y  $N_{A0}$  es el número inicial de moles de ácido oleico)

A la vista de los resultados experimentales, las principales **conclusiones** con respecto a la **cinética** de la reacción son:

La **temperatura** y la **proporción molar catalizador/ácido graso** tienen un **efecto positivo en la cinética**. El **aumento de temperatura** produce un aumento en la velocidad de reacción de acuerdo con la **ecuación de Arrhenius** para el coeficiente cinético. El **aumento** de la proporción de **catalizador aumenta la velocidad de reacción** porque una mayor proporción de catalizador **aumenta la velocidad de formación de los compuestos intermedios** y, por lo tanto, la velocidad global de conversión del ácido oleico. Este efecto positivo de ambos factores es más importante en los primeros momentos de la reacción y se va atenuando con el paulatino agotamiento de los reactivos hasta llegar al equilibrio termodinámico de la reacción reversible de esterificación.

La **proporción molar metanol/ácido graso** tiene un pequeño efecto **positivo** en la **cinética** que **va disminuyendo** progresivamente conforme **crece la proporción de metanol**, de manera que, por encima de la proporción 4:1, su **efecto** es prácticamente **despreciable**. Un efecto positivo significa que, al incrementarse el exceso de la proporción de metanol, la velocidad de reacción aumenta. La disminución del efecto positivo de la proporción de metanol se puede atribuir, en principio, a **dos causas**: a) a que al incrementarse el metanol en exceso **crece la dilución del ácido graso**, y por esta razón la velocidad de reacción podría disminuir; b) a que el **agua formada** por la reacción reversible de esterificación, además de ralentizar en alguna medida la velocidad de reacción global de esterificación por incrementar la velocidad de reacción de hidrólisis del biodiésel, **se separa de la mezcla de reacción en una fase hidrofílica que extrae el metanol y el catalizador de la fase hidrofóbica**, formada inicialmente por el ácido graso y, casi exclusivamente por el biodiésel, al final de la reacción. Teniendo en cuenta este último efecto, el metanol disponible para la reacción de esterificación en la fase hidrofóbica sería mucho menor que el añadido. Además, cuanto más metanol, menor cantidad de catalizador disponible en la fase hidrofóbica para catalizar la reacción. En consecuencia, **la posible escasa variación de la concentración efectiva de metanol y la posible disminución de la proporción de catalizador en la fase hidrofóbica serían las principales razones que justificarían el escaso efecto del incremento de la proporción de metanol sobre la cinética de la**

**reacción de esterificación** cuando se usan grandes excesos de metanol por encima de la proporción estequiométrica.

La **proporción inicial en peso agua/ácido graso** tiene un **efecto negativo en la cinética**, esto es, cuanto mayor es la proporción inicial de agua en el ácido oleico, más lenta es la velocidad de reacción. Este efecto se puede atribuir no solo a la existencia de una **reacción inversa** que ralentiza la velocidad neta de esterificación sino principalmente a la formación de una **fase acuosa hidrofílica**, que **retira parte del metanol y del catalizador de la fase hidrofóbica en la que tiene lugar la reacción de esterificación**, disminuyendo de esta manera la velocidad de reacción.

Con respecto al **equilibrio** de la reacción, se encontró que:

La **proporción de catalizador no influye** en la **conversión** en el equilibrio, conforme a lo que es usual en las reacciones catalizadas.

Un **aumento** en la **temperatura disminuye**, aunque muy ligeramente, la **conversión en el equilibrio**, lo que sugiere que la reacción es **levemente exotérmica**. Teóricamente se ha calculado que la reacción es exotérmica, con un calor de reacción:

$$\Delta H_r^0 = -9,17 \text{ kJ/mol}$$

El uso de la **proporción estequiométrica metanol/ácido oleico** conduce a conversiones bajas y es necesario utilizar un exceso de metanol para incrementar la conversión por encima del 90%. Cuanto **mayor** es la **proporción inicial de metanol**, **mayor** es la **conversión en el equilibrio hasta superar el 95%**, pero el **aumento** de la **conversión** llega a ser despreciable cuando las **proporciones de metanol son superiores a 2:1**. Una primera conclusión sería, por tanto, que **no es necesaria la adición de altas proporciones de metanol para desplazar el equilibrio de la reacción hasta obtener conversiones cercanas al 100%**.

Las **altas conversiones** en el equilibrio logradas con valores de **la proporción inicial de metanol** mayores o iguales a 2:1 y las **pequeñas diferencias** encontradas entre los valores de la conversión para las diferentes proporciones de metanol, pueden explicarse si se considera que: a) el **agua generada**, aunque sea un producto de reacción, **desplaza solo ligeramente a la izquierda el equilibrio de la reacción** por estar, en su mayoría, formando una **fase hidrofílica separada de la fase orgánica en la que ocurre la reacción**; b) la composición de la mezcla reaccionante en el equilibrio se comporta como si el exceso del metanol estuviese mayoritariamente en la fase

**hidrofílica y esta fase contuviese también la mayor parte del agua y algo de ácido graso**, ya que no parece posible conseguir conversiones del 100%.

La **proporción en peso inicial agua/ácido graso** tiene un **efecto despreciable en la conversión** de equilibrio. Esto se puede atribuir al hecho de que la **mayor parte del agua generada, o la añadida, termina en una segunda fase hidrofílica separada** de la mezcla de reacción hidrofóbica.

Al igual que en el caso de la transesterificación, los **resultados experimentales se usaron para determinar una ecuación cinética de la reacción de esterificación**. Para ello se supuso, en primer lugar, una cinética de reacción de **primer orden** con respecto a **cada uno de los reactivos y productos**, es decir, de segundo orden para las reacciones directa e inversa. En segundo lugar, teniendo en cuenta que la reacción de esterificación es compleja, ya que no solo es una reacción reversible sino que en ella intervienen dos fases, se consideró necesario que el **modelo** construido para **representar la cinética de la reacción incluyese el efecto de la formación de una fase acuosa en la mezcla de reacción y su separación de ésta** y, por lo tanto, **también la disminución progresiva de la concentración de catalizador y de metanol, y del volumen de la mezcla de reacción**. Con estas consideraciones se **consiguió obtener un modelo capaz de predecir adecuadamente la conversión de ácido oleico** en un amplio rango de condiciones de operación, incluyendo diferentes temperaturas de reacción y proporciones iniciales de catalizador, metanol y agua. No se ha encontrado en la bibliografía ningún modelo de este tipo.

A través del modelo cinético ajustado a los datos experimentales, se ha obtenido una **energía de activación para la reacción directa de 58,5 kJ/mol y de 63,4 kJ/mol para la reacción inversa**. Estas energías son similares a las obtenidas por otros investigadores en otras reacciones de esterificación de ácidos grasos. Según estos resultados, el calor de reacción experimental sería  $\Delta H_r^0 = E_{af} - E_{ab} = 58,5 - 63,4 = -4,9$  kJ/mol. Este resultado no es muy diferente del calculado teóricamente.

Finalmente se decidió **probar la validez del modelo** en un entorno más complejo, realizando la **esterificación de ácido oleico en una mezcla con triglicéridos**. Se pueden considerar resultados destacables de este nuevo experimento los siguientes: a) la **esterificación** de los ácidos grasos tiene lugar en un **tiempo considerablemente más corto que la transesterificación de los triglicéridos**; b) la **conversión de equilibrio**

alcanzada en la **esterificación** de ácido oleico es **independiente de la presencia de triglicéridos**; c) el **modelo cinético** obtenido para la esterificación de ácido oleico puro **también se puede aplicar cuando la esterificación del ácido oleico tiene lugar en presencia de triglicéridos.**

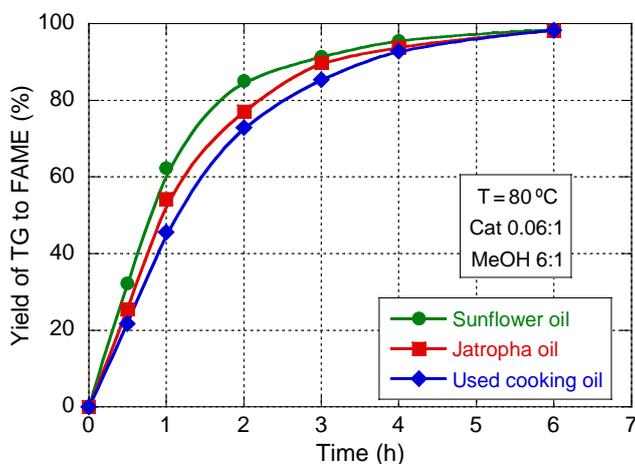
### 3) Producción de biodiésel a partir de materias primas no comestibles

#### *Objetivo de la investigación*

A la vista de los resultados de las investigaciones descritas en las dos secciones anteriores, en la **siguiente etapa de la investigación**, se realizó un **estudio más extenso de la eficacia del uso del DBSA como catalizador utilizando, en esta ocasión, materias primas con proporciones relativamente altas de ácidos grasos libres (FFAs) y/o agua, con el objetivo de comprobar los límites de validez de este catalizador** a través del uso de materias primas de muy baja calidad.

#### *Parte experimental, resultados y conclusiones*

En primer lugar, se estudió la **eficacia del DBSA como catalizador** para la producción de biodiésel a partir de **dos materias primas de bajo coste reales**. Para ello, se usaron como materias primas, **aceite de jatropha**, con un contenido de FFAs de un 2,7% en peso y un contenido de agua de un 0,08% en peso, y **aceite de cocina usado**, con un contenido de FFAs de un 4% en peso y un contenido de agua de un 0,15% en peso. Como se muestra en la Fig. R.8, en ambos casos, el **rendimiento de triglicéridos (TG) a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME)** fue **superior al 98%**, lo que demuestra que es posible producir biodiésel a partir de materias primas reales de bajo coste utilizando este catalizador.



**Fig. R8.** Comparación de la cinética de la transesterificación, catalizada por DBSA, de aceite de girasol, aceite de jatropha y aceite de cocina usado

A continuación, se investigó la **obtención de biodiésel**, utilizando DBSA como catalizador, a partir de materias **primas de bajo coste**, simuladas mezclando diferentes proporciones iniciales de ácido oleico y agua con aceite de girasol. El **objetivo** de esta parte de la investigación fue determinar el **efecto** del contenido de **metanol**, de **ácidos grasos libres** y de **agua** existentes en la **mezcla de reacción inicial**, sobre la **acidez** del biodiésel producido y sobre la **cinética** y equilibrio de la **reacción de transesterificación**. El conocimiento de estos efectos es necesario para llegar a diseñar procesos de producción de biodiésel más rentables.

Esta investigación se planificó mediante la metodología del **diseño factorial de experimentos**. El diseño experimental se planificó inicialmente como un **diseño factorial completo 2<sup>3</sup>** con ocho experimentos factoriales y **cinco experimentos replicados en el punto central del diseño**. Las variables (**factores**) elegidas para este estudio fueron: el contenido de **FFAs** en el aceite en **porcentaje en peso** (*FFA*), el contenido de **agua** en el aceite en **porcentaje en peso** (*Water*) y la **proporción molar metanol/aceite** (*MeOH*). Las variables que se eligieron como **respuestas** a estudiar fueron el **rendimiento** de TG a FAME después de 2 horas de reacción ( $Y_{2h(TG \rightarrow FAME)}$ ), el **rendimiento** de TG a FAME después de 24 horas de reacción ( $Y_{24h(TG \rightarrow FAME)}$ ) y el **índice de acidez del biodiésel** en el equilibrio (**AV**). Los niveles de los factores *FFA* y *Water* se seleccionaron teniendo en cuenta el rango de acidez y de contenido de agua de varias materias primas de bajo coste. Así, en una primera planificación de los experimentos a realizar, se seleccionó, para el factor *FFA* en las muestras de aceite estudiadas, un valor de un 5% en peso para el nivel inferior, y un valor de un 15% en peso para el nivel superior. Los valores elegidos para el factor *Water* en el aceite fueron de un 0,3% en peso, para el nivel inferior, y un 0,9% en peso para el nivel superior. Por último, los valores seleccionados para el factor *MeOH* fueron 4:1 y 8:1.

Para el **estudio** del efecto de los factores en la **respuesta AV**, el diseño experimental anterior se amplió con **seis puntos axiales**. Se añadieron también **experimentos adicionales** con valores del factor *FFA* aproximadamente entre un 1 y un 3% en peso y del factor *Water* entre un 0,08 y un 0,15% en peso.

En el **estudio** realizado sobre la **reacción de transesterificación**, las **altas conversiones** conseguidas (>98%) para **todas las condiciones experimentales**, en el **equilibrio final** de la reacción (medido por seguridad a las 24 horas de reacción), permiten concluir que, dentro de esas condiciones experimentales, **la presencia de**

**FFAs o de agua** en la mezcla reaccionante no afecta al rendimiento de la transformación de TG a FAME ( $Y_{24h(TG \rightarrow FAME)}$ ). Teniendo en cuenta que la reacción de transesterificación es reversible, y que con estas materias primas también existen reacciones reversibles de esterificación de FFAs y de hidrólisis del biodiésel, **este alto rendimiento** obtenido **se puede atribuir** a la **separación de algunos componentes de la reacción en una fase hidrofílica**, permitiendo de esta manera que, en la **fase hidrofóbica**, el equilibrio de la reacción de transesterificación se desplace sin impedimentos hacia la derecha y, con ello, que la reacción progrese hasta casi completarse. Este es un hallazgo importante porque **demuestra que, cuando se usa DBSA** como catalizador para la producción de biodiésel a partir de triglicéridos, la **presencia de FFAs y/o agua en la mezcla de reacción no tiene un efecto significativo sobre la conversión en el equilibrio** y que, por ello, **es posible alcanzar rendimientos cercanos al 100%**.

En relación con la **cinética de la transesterificación**, el **rendimiento** de TG a FAME después de **2 horas de reacción** fue la **variable respuesta** utilizada para el estudio del efecto de los factores en esta respuesta. En este estudio se encontró que la **presencia de FFAs y agua disminuye la velocidad** de la reacción de **transesterificación**. **En principio** se podría suponer que la **disminución de la cinética** global de la reacción de transesterificación podría ser debido al **incremento** de la velocidad de **hidrólisis del biodiésel** al **incrementarse la concentración del agua** preexistente o la producida en la esterificación. **Sin embargo**, considerando este resultado concreto junto con los efectos de otros factores y la insolubilidad del agua en el biodiésel, se puede suponer que **la ralentización de la cinética de la transesterificación** con el incremento de la proporción de agua **no sería debida a la hidrólisis del biodiésel** sino al **aumento de la solvatación de protones del catalizador** por el agua existente en la mezcla de reacción. Esta solvatación llevaría al **catalizador a la fase hidrofílica**, disminuyendo su concentración en la fase oleosa, que es la fase en la que tiene lugar la reacción y, en consecuencia, disminuyendo, la velocidad de reacción. Con respecto al **efecto de los FFAs** en la cinética, cuanto **mayor sea la presencia de FFAs más agua se forma** y esta agua se lleva los protones del catalizador a la fase hidrofílica. Por otra parte, la presencia de FFAs en la mezcla de reacción aumenta la solubilidad de la glicerina y del agua en la fase oleosa, lo que produce un aumento en las velocidades de las reacciones inversas.

Además, se encontró que **mayores proporciones molares iniciales metanol/aceite** producen una **disminución en la velocidad de reacción** al igual que ocurría en el caso de la transesterificación de aceites puros y la justificación de este efecto sería la misma que se ha expuesto en el caso de la transesterificación del aceite de girasol.

En relación con la investigación realizada sobre la **acidez del producto final**, se ha encontrado que cuanto **mayores** son las proporciones de **FFAs y agua** en la materia prima, **mayor es la acidez del producto final**, es decir, **mayor es la concentración de FFAs en la mezcla de reacción final en el equilibrio**. Este efecto puede explicarse por diferentes causas concurrentes: a) la existencia de un **equilibrio** en la reacción de esterificación por el que, **cuanto mayor** es la **concentración inicial de FFAs**, **mayor** es su **concentración en la mezcla de reacción final**; b) la **presencia de agua**, ya sea la existente inicialmente o la formada por la esterificación de FFAs, puede mantener parte del **metanol y de los ácidos grasos fuera de la fase hidrofóbica**, que es donde **ocurren las reacciones catalizadas de esterificación y transesterificación, con lo que la reacción de esterificación no llegaría a completarse**; y c) el **agua en contacto con la fase hidrofóbica** puede **hidrolizar el biodiésel** producido por las reacciones de esterificación y transesterificación y, en ambos casos, la consecuencia es la formación de ácidos grasos y, con ello, un aumento del valor de la acidez.

Con respecto al **efecto del metanol sobre la acidez**, se encontró que **es curvo** e interacciona con los efectos de las proporciones de agua y FFAs. Para **bajas proporciones de metanol**, el efecto es **negativo**, es decir, un **aumento en el valor de este factor** da como resultado una **disminución en el valor de la acidez**. Este efecto es contrario al observado sobre la cinética de la transesterificación, pero se ha de tener en cuenta que la acidez se mide en el equilibrio de las reacciones de esterificación y transesterificación. La **disminución de la acidez** al incrementarse la proporción de metanol se puede **justificar** por varias razones: a) una **mayor concentración de metanol mueve el equilibrio de la reacción reversible de esterificación de izquierda a derecha**, disminuyendo la concentración de los FFAs; b) una mayor concentración de metanol produce una **fase hidrofílica más abundante, que al contener más agua podría llegar a disminuir la reacción de hidrólisis del biodiésel en la fase hidrofóbica**. Sin embargo, **existe una interacción** del factor *MeOH* con los factores *Water* y *FFA* y, cuando las proporciones de **agua y FFAs** son muy **bajas**, al **incrementarse** la proporción de **metanol se incrementa** el valor de la **acidez**. En este

caso el agua total existente es muy poca y, con ello, el efecto protector de la existencia de una fase hidrofílica es menor. El efecto neto es, más bien, un incremento de la facilidad de contacto entre el agua y el biodiésel provocado por la presencia de más metanol y, con ello, se favorece la hidrólisis del biodiésel formando FFAs.

**Proporciones de metanol superiores a 8:1 no logran reducir la acidez** en mayor medida que proporciones menores. El **incremento de la proporción de metanol mueve el equilibrio de las reacciones de esterificación y transesterificación hacia la derecha**, pero cuanto mayor es la proporción de metanol **mayor es la cantidad de fase hidrofílica que se forma y esta fase extrae metanol, agua, ácidos grasos y catalizador de la fase hidrofóbica**. En esta situación: a) el contacto del agua con el biodiésel en la fase hidrofóbica es menor, y con ello es menor la hidrólisis en esta fase; b) la concentración de metanol en la fase hidrofóbica es relativamente menor y con ello la esterificación; c) **los ácidos grasos que pasen a la fase hidrofílica no se esterificarán debido a la existencia de agua, siendo esta la causa más probable de la no disminución de la acidez**. La consecuencia de esta complicada situación es que no parece poderse eliminar totalmente la acidez por la simple adición de más metanol.

## 4) Separación de las fases biodiésel y glicerina

### *Introducción*

Cuando la **reacción de síntesis de biodiésel finaliza**, la **mezcla de reacción contiene biodiésel y glicerina** como productos principales y, en mayor o menor proporción, **metanol, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y catalizador** que, en el caso de este trabajo, es el ácido 4-dodecylbencenosulfónico. La siguiente etapa en el proceso de obtención del biodiésel es la **separación de los productos de la reacción** que, en principio, es aparentemente **fácil** gracias a las **diferentes densidades y miscibilidades de los componentes de la mezcla de reacción final**. Las diferencias en estas propiedades permiten que, mediante sedimentación gravitatoria o centrifugación, los productos de la reacción se separen en dos fases: una fase pesada e hidrofílica, o fase glicerina, y una fase ligera e hidrofóbica, o fase biodiésel.

Esta **separación de fases tiene una cinética y un equilibrio**, que dependen de las condiciones en las que se realice la separación. La **determinación de las condiciones de operación** que permitan conseguir la **mejor cinética y la mayor eficacia de la separación** fue el **objetivo** de esta nueva etapa de la investigación y en esta sección se describe el trabajo realizado para conseguirlo.

### *Fundamentos de la separación*

En la separación de las fases glicerina y biodiésel intervienen **varios tipos de fuerzas**. La **principal fuerza** que conduce a la unión o separación de las especies químicas que componen la mezcla de reacción es la debida a su **polaridad**. Las moléculas polares se atraen entre ellas, por lo que se unen entre sí y se separan de las moléculas no polares. El **biodiésel** y los **triglicéridos** son sustancias **hidrofóbicas o apolares**, el **metanol** y la **glicerina** son compuestos **hidrofilicos o polares** y el **catalizador**, los **monoglicéridos** y los **diglicéridos** tienen **propiedades intermedias**. En consecuencia, las **interacciones de tipo eléctrico inducen a las moléculas de glicerina y metanol a agruparse entre sí y, con ello, a separarse del biodiésel por ser éste hidrofóbico**.

Por otra parte, las **fuerzas gravitatorias**, en el caso de realizarse la separación por sedimentación, o las fuerzas centrífugas si la separación se realiza por centrifugación, son fuerzas que **conducen a la separación** de las especies químicas en función del valor de su **densidad**. En el caso de las mezclas procedentes de la reacción de formación del biodiésel, la mayor densidad la tiene la glicerina ( $\rho=1,26 \text{ g/cm}^3$ ), después se encuentran los triglicéridos ( $\rho=0,92 \text{ g/cm}^3$ ), seguidos por el biodiésel ( $\rho=0,88 \text{ g/cm}^3$ ), y la más baja es la del metanol ( $\rho=0,79 \text{ g/cm}^3$ ). La densidad de los monoglicéridos y diglicéridos es intermedia entre la de los triglicéridos y la de la glicerina ( $\rho=0,92-1,26 \text{ g/cm}^3$ ). En consecuencia, las **fuerzas gravitatorias**, o centrífugas, tenderán a mover las **moléculas más densas** de la mezcla, en este caso la fase **hidrofílica**, hacia el **fondo del recipiente** que contiene la mezcla.

Además, todas las moléculas o especies químicas de la mezcla están en **continuo movimiento** y, por tanto, tienen una **energía cinética** cuya magnitud depende de su **temperatura**. Esa energía (traslacional) se transmite de unas moléculas a otras mediante choques, originando **movimientos netos de difusión** en la dirección de concentraciones menores que **pueden llegar a mantener las moléculas más densas en suspensión**.

Teniendo en cuenta el efecto de estas fuerzas, el **proceso** por el que ocurre la **separación** de la glicerina y el biodiésel en dos fases estratificadas, se puede **describir** de la manera siguiente. Sobre los **compuestos químicos** procedentes de la reacción de formación de biodiésel actúan **tres clases de fuerzas**: las debidas a los distintos tipos de **polaridades** de las moléculas, las debidas a las **fuerzas gravitatorias** y las **transmitidas** entre las moléculas que componen la mezcla a través de los **choques** entre ellas. Al principio, las moléculas que forman la mezcla se agrupan, debido a sus diferentes polaridades, en dos fases diferentes. El **biodiésel** es el principal componente de la **fase hidrofóbica**, mientras que la **fase hidrofílica** está compuesta principalmente por **glicerina y metanol**. Debido a que la **densidad de la fase hidrofílica es mayor que la densidad de la fase hidrofóbica**, las moléculas de la fase hidrofílica van a tender a moverse hacia el fondo del recipiente por acción de las fuerzas gravitatorias. Sin embargo, inicialmente, la fase hidrofílica se encuentra formando glóbulos de diámetro muy pequeño, que permanecen dispersos en la fase continua hidrofóbica, de menor densidad, debido a los choques de los glóbulos con otras especies químicas presentes en la mezcla, que provocan en los glóbulos movimientos de tipo browniano.

Estos glóbulos hidrofílicos aumentan progresivamente su tamaño por captura de otros glóbulos y, **cuando alcanzan un determinado tamaño, empiezan a descender debido a que las fuerzas gravitatorias que los impulsan hacia el fondo del recipiente son mayores que las fuerzas que los mantienen suspendidos en la fase biodiésel debido a los movimientos brownianos.** La velocidad de descenso de los glóbulos crece hasta que las fuerzas de fricción (que están relacionadas con los choques entre moléculas) contrarrestan las fuerzas gravitatorias y, a partir de ese momento, alcanzan una velocidad de caída límite que es constante.

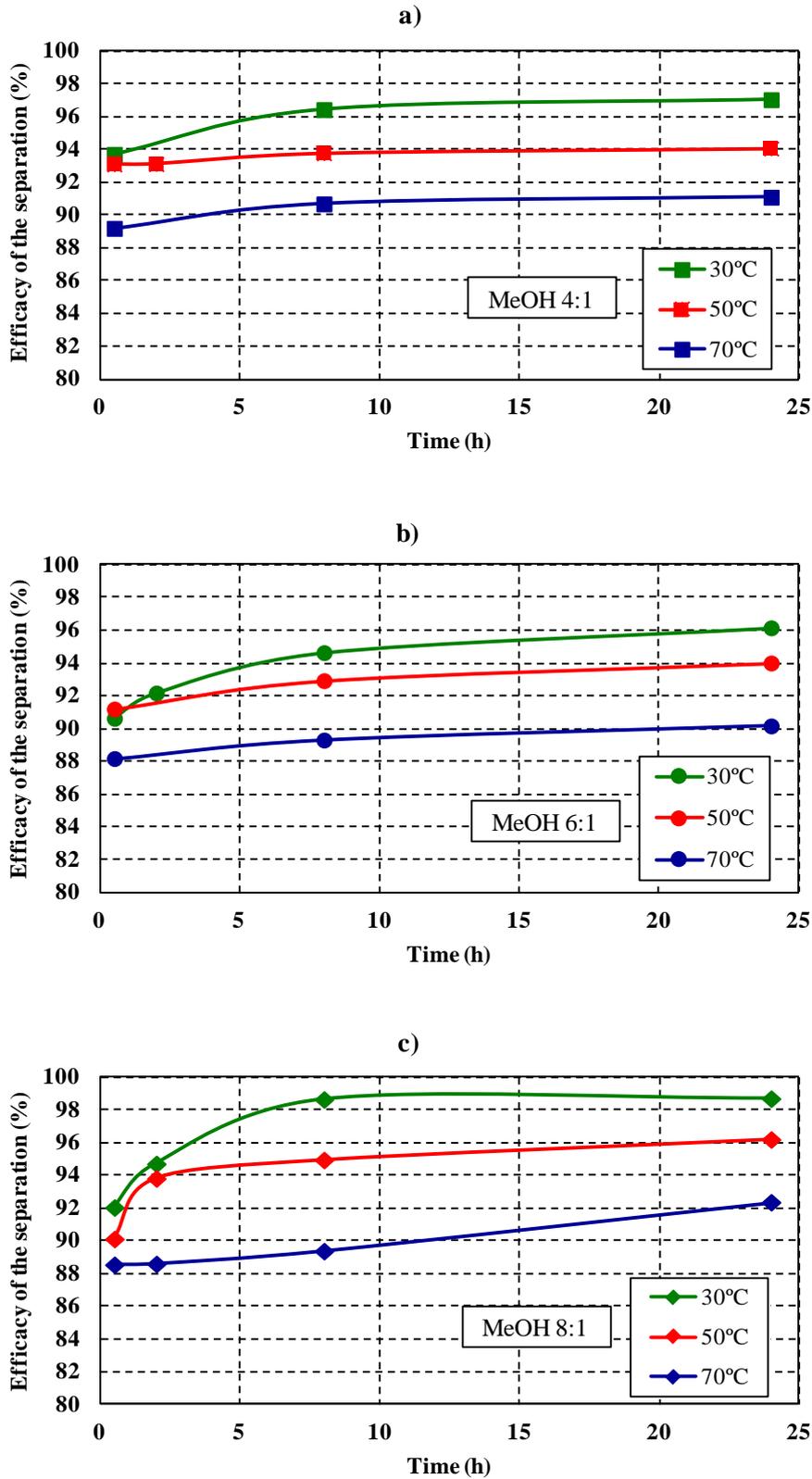
### *Objetivo de la investigación*

Considerando que **en la magnitud de estos tres tipos de fuerzas tienen influencia las condiciones en las que se realice la separación,** esta etapa de la investigación se orientó a estudiar la **influencia de las condiciones de operación** en la **cinética** y en el **equilibrio** de la **separación**, mediante sedimentación, de los **componentes de la mezcla reaccionante** al final de la reacción de obtención del biodiésel utilizando DBSA como catalizador. El **objetivo concreto** fue estudiar la **influencia** en la **cinética** y en el **equilibrio de la separación de fases** de la **proporción molar metanol/aceite** utilizada en la reacción de transesterificación y de la **temperatura de sedimentación.**

### *Parte experimental, resultados y conclusiones*

Para lograr el objetivo propuesto, se han realizado **experimentos de separación** de las fases hidrofílica e hidrofóbica a **tres temperaturas de sedimentación** (30, 50 y 70°C), utilizando **mezclas finales de reacción** que contenían **proporciones de metanol diferentes** por haberse obtenido mediante reacciones de transesterificación en las que se habían utilizado **tres diferentes proporciones molares metanol/aceite** (4:1, 6:1 y 8:1). En estos experimentos, lo que se ha medido es la **eficacia de la separación de la glicerina a distintos tiempos de sedimentación**, para cada una de las condiciones experimentales. Como eficacia de la sedimentación se considera el peso de glicerina obtenido en la fase pesada dividido entre el peso de glicerina teórico formado en la reacción.

En la Fig. R.9 se muestran los resultados experimentales de esta etapa de la investigación.



**Fig. R.9.** Evolución de la eficacia en la separación de glicerina con el tiempo, en función de la temperatura de sedimentación, para las proporciones metanol/aceite de: a) 4:1, b) 6:1 y c) 8:1

Establecidos estos fundamentos, se van a usar ahora para justificar los resultados experimentales. La experimentación realizada ha permitido encontrar que la **mayor eficacia en la separación de las fases** se da para **proporciones metanol/aceite de 8:1** y la **menor eficacia**, para proporciones de **6:1**. Este efecto se **puede explicar** asumiendo la existencia de **diferente polaridad de los glóbulos hidrofílicos en función de su contenido en metanol**. El **metanol** puede llegar a **anular la polaridad** de los grupos hidrofílicos de la glicerina a través de la formación de **puentes de hidrógeno entre la molécula de metanol y de glicerina**. Por estequiometría, para llegar al mayor grado de anulación de la polaridad de la glicerina serían teóricamente necesarias tres moléculas de metanol por cada una de glicerina. Si en la síntesis del biodiésel se ha utilizado una proporción inicial metanol/aceite de 8:1, y se han gastado en la reacción de transesterificación tres moléculas de metanol por cada una de aceite, quedarían, como remanente en la mezcla de reacción final, cinco moléculas de metanol por cada una de aceite inicial. Ese metanol en exceso podría llegar a anular la polaridad de todos los grupos hidroxilo de la glicerina y aun sobraría metanol. En este caso, ese exceso de metanol aportaría una cierta polaridad a los glóbulos hidrofílicos. En el caso de que la proporción inicial de metanol sea 6:1, al final de la reacción de transesterificación quedarían tres moléculas de metanol libres por cada molécula inicial de aceite y ese metanol en exceso sería el justo para llegar a formar un glóbulo hidrofílico con la menor polaridad posible porque todo el metanol remanente se podría enlazar por puentes de hidrógeno con los tres grupos hidroxilo de la glicerina. En el caso de que la proporción metanol usada haya sido de 4:1, solo queda una molécula de metanol sin reaccionar por cada molécula de aceite inicial y, por ello, ese metanol solo puede anular como máximo un tercio del total de grupos hidroxilo de la glicerina. Según esto los **glóbulos con mayor polaridad** serían los formados cuando la **proporción de metanol es 8:1**, seguidos por los formados con la **proporción 4:1**, y los **menos polares** serían los formados con la **proporción de metanol 6:1**. Esto justificaría la **mayor eficacia de la separación** de las fases hidrofílica e hidrofóbica cuando se utiliza la **proporción entre metanol y aceite 8:1**, ya que la **mayor abundancia de metanol** produce los siguiente efectos: a) facilita la formación de **glóbulos más hidrofílicos** y, con ello, **menos miscibles** con la fase hidrofóbica y de **mayor tamaño**, ya que les será más fácil la coalescencia, y b) facilita que **toda la glicerina** pueda llegar a formar **glóbulos lo suficientemente grandes** que, **aunque no sean muy densos, sedimentarían** en su mayoría en el tiempo de los experimentos. En el caso de esta

proporción de metanol, también existirá una dispersión del tamaño de los glóbulos, pero los glóbulos con una combinación de tamaño-densidad que no son capaces de sedimentar estarán formados mayoritariamente por metanol por su mayor facilidad para romperse por efecto de los choques entre glóbulos.

Cuando se utiliza la **proporción de metanol 6:1** las asociaciones entre el metanol y la glicerina producen **asociados poco polares** que tienen menos tendencia a agruparse entre ellos que cuando los glóbulos son muy hidrofílicos y, por esta razón, los glóbulos que se forman **serían más pequeños** que en el caso de la proporción de metanol 8:1. Sin embargo, serían **más densos** por contener una mayor proporción de glicerina. En este caso también existiría una distribución del tamaño de los glóbulos y unos sedimentarían y otros no, siendo el resultado experimental que la eficacia de la separación de la glicerina es menor que en el caso de la proporción de metanol 8:1. Esta menor eficacia se puede atribuir, por un lado, a que los glóbulos, **por ser menos hidrofílicos**, son más pequeños y, con ello, **más estables en el medio hidrofóbico** y, por otro lado, a que los **glóbulos con la combinación tamaño-densidad que no sedimentan tienen mayor proporción de glicerina** que en el caso de la proporción de metanol 8:1. También contribuye a la no sedimentación de los glóbulos el que la menor proporción de metanol hace que el medio continuo sea más viscoso.

En el caso de la **proporción 4:1**, con la que se forman glóbulos más hidrofílicos y con mayor proporción de glicerina también existiría una distribución de tamaños pero, en este caso, los glóbulos con la combinación de tamaño-densidad que no sedimentan contendrían un porcentaje de glicerina mayor que en el caso de la proporción 8:1.

En cuanto a la **influencia de la temperatura en el equilibrio de la separación**, se ha encontrado que, para las tres proporciones metanol/aceite utilizadas, **cuanto menor es la temperatura de sedimentación, mayor es la eficacia de la separación**. Este efecto se puede atribuir al **incremento de energía traslacional** de los glóbulos que tiene lugar al **aumentar la temperatura**. **Mayor temperatura** conduce a **glóbulos de menor tamaño** y con **más energía traslacional debida a movimientos brownianos**, por lo que una mayor proporción de la glicerina puede mantenerse suspendida en la fase biodiésel.

Con respecto a la **cinética de la separación**, lo que se ha analizado es el **tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio**, es decir, en llegar a la máxima eficacia, en cada una de

las condiciones experimentales, ya que ese tiempo es el que va a tener influencia en el coste de la operación.

Los resultados experimentales muestran que **para la proporción de metanol 8:1 a 30°C se alcanza la mayor velocidad de sedimentación** y que **para la proporción de metanol 4:1 el equilibrio se alcanza para todas las temperaturas con gran velocidad**. Por el contrario, las **menores velocidades de sedimentación se dan para la proporción de metanol 6:1**. De forma similar a la justificación dada para el equilibrio de la sedimentación, este efecto puede atribuirse principalmente a la variación de la polaridad de los glóbulos de glicerina al variar la proporción de metanol. Los **glóbulos más hidrofílicos se forman con las proporciones de metanol 8:1 y 4:1 y, al ser más inmiscibles con el medio hidrofóbico, alcanzan un tamaño mayor en menos tiempo y sedimentan más rápidamente cuanto menor es la temperatura**. Los glóbulos **más densos** serían los formados con la proporción de **metanol 4:1** y esa podría ser la explicación de que en este caso se llegue al equilibrio con la mayor velocidad. Esto no quiere decir que con esta proporción de metanol se logre la mayor eficacia, ya que siempre existirá una distribución de tamaños de glóbulos y, en este caso, **los glóbulos muy pequeños que no sedimentan estarían formados en su mayor parte por glicerina**.

En cuanto al **efecto de la temperatura en la cinética de la sedimentación**, se ha encontrado que, entre las proporciones de metanol utilizadas, **cuanto mayor es la temperatura más lenta es la cinética de sedimentación**, aunque este efecto únicamente **se pone de manifiesto de forma clara para la proporción 8:1**. Este resultado se puede atribuir a que **cuanto mayor es la temperatura**, mayor es la energía de los choques entre especies químicas, por lo que **los glóbulos crecen menos y su tamaño es más disperso** y, como con la **proporción 8:1 la densidad de los glóbulos es menor**, su velocidad de sedimentación está más influenciada por la temperatura que en el caso de otras proporciones de metanol. De este modo, se puede ver en la Fig. R.9c, que solo se llega al equilibrio en el tiempo de experimentación a la temperatura de 30°C para esta proporción de metanol. Con la **proporción de metanol 4:1** se forman glóbulos bastante **hidrofílicos**, pero en menor cantidad que en el caso anterior por haber menos metanol y, probablemente, con una dispersión de tamaños más estrecha. Estos glóbulos, al ser **más densos, muestran una mayor velocidad de sedimentación y que la temperatura no tiene un efecto apreciable**, tal como se aprecia en la Fig. R.9a. En

## Resumen

el caso de la proporción de **metanol 6:1** se aprecia que no se llega al equilibrio y esto se puede atribuir a la existencia de una gran dispersión de tamaños y de densidades de los glóbulos, de manera que estos van consiguiendo lentamente la combinación de propiedades que les permite sedimentar, que principalmente es el tamaño adecuado. La velocidad más lenta le corresponde a la temperatura de 70°C, de acuerdo a lo que cabe esperar según se ha explicado anteriormente.

## 5) Purificación del biodiésel

### *Introducción*

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, al finalizar la reacción de obtención del biodiésel, la mezcla reaccionante contiene biodiésel, glicerina, metanol, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y catalizador. También puede contener ácidos grasos libres y agua. Por lo tanto, la **siguiente etapa del proceso global de obtención del biodiésel es su purificación**, es decir, su separación del resto de los componentes de la mezcla de reacción. El proceso de **purificación de biodiésel es conocido** y está establecido cuando se utilizan los **catalizadores básicos usuales o los catalizadores ácidos inorgánicos**. En estos casos, en primer lugar se lleva a cabo la **separación de las fases** biodiésel y glicerina, por sedimentación o centrifugación. A continuación se **elimina el metanol** remanente en el biodiésel, que se puede hacer mediante evaporación, y, por último, se **lava** repetidamente el biodiésel **con agua** para eliminar todas las impurezas con alguna miscibilidad con este disolvente. Cuando se utiliza un **catalizador básico**, es común realizar un primer lavado con agua acidificada de manera que se neutralice el catalizador y, con ello, se evite la hidrólisis del biodiésel en las siguientes etapas de lavado con agua. Los ácidos más utilizados para la neutralización son el fosfórico, el sulfúrico, el clorhídrico y el cítrico. Cuando se utiliza un **catalizador ácido inorgánico** como el ácido sulfúrico, generalmente se neutraliza con óxido de calcio produciendo sulfato de calcio, que precipita y se suele eliminar mediante sedimentación gravitatoria.

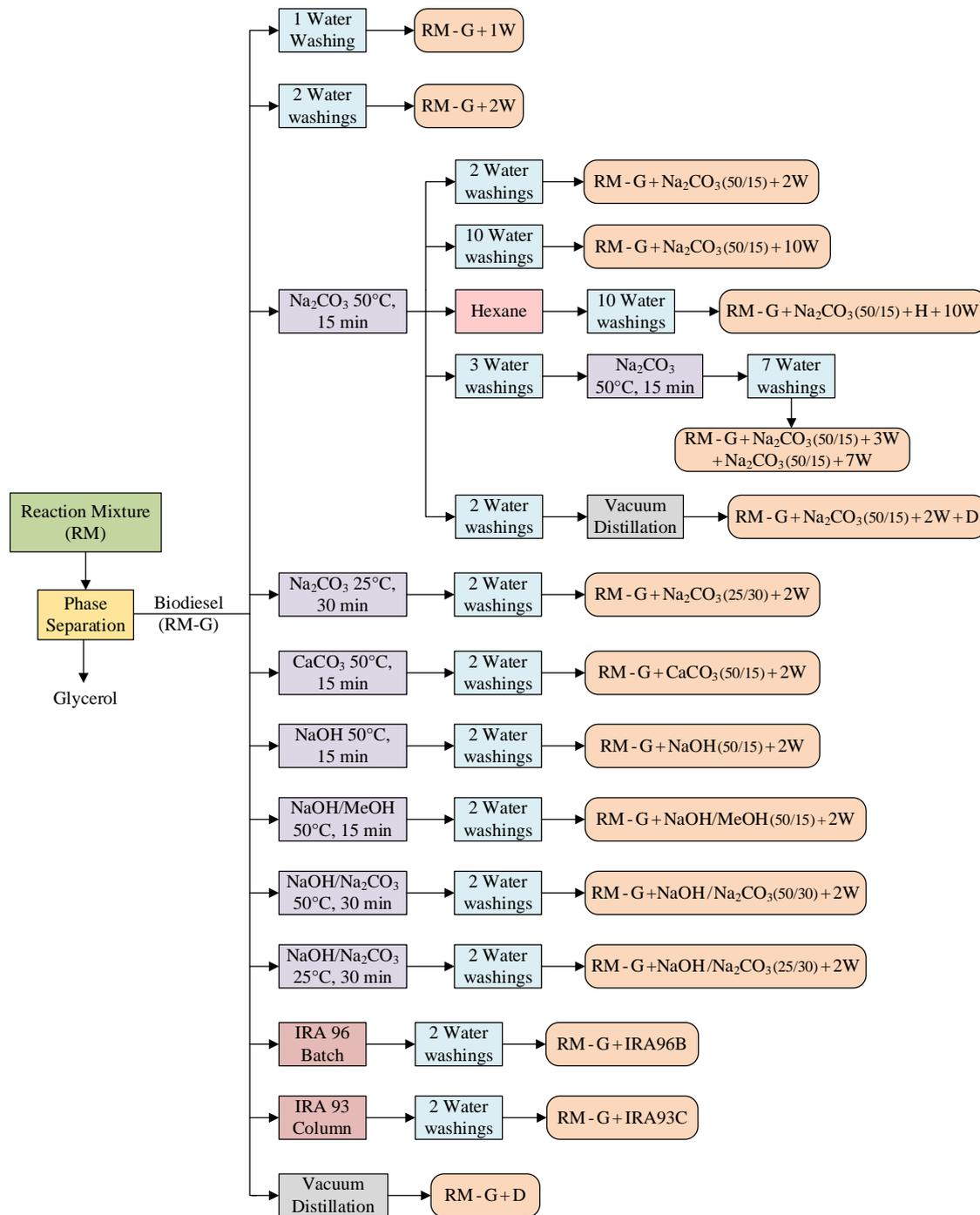
Sin embargo, **en este trabajo se ha utilizado un catalizador ácido anfílico** como es el ácido 4-dodecylbencenosulfónico, con **propiedades diferentes a las de los catalizadores antes mencionados**, por lo que los procedimientos de purificación aplicados cuando se utilizan catalizadores básicos o ácidos inorgánicos podrían no ser válidos. En la bibliografía no se ha encontrado ningún trabajo que describa el proceso de purificación del biodiésel cuando se utiliza un catalizador de este tipo.

*Objetivo de la investigación*

Como una etapa más dentro de la investigación global orientada a generar conocimiento en el campo de la fabricación de biodiésel, se **estudió el proceso de purificación del biodiésel** obtenido mediante la transesterificación de aceite de girasol con metanol, utilizando ácido 4-dodecilsulfónico como catalizador, con la finalidad de obtener un biodiésel que cumpliera con las especificaciones dadas por la norma europea EN 14214. La planificación de la investigación incluyó una variedad muy amplia de tratamientos, con el **objetivo de determinar el procedimiento más efectivo en cuanto al número y orden de realización de las etapas de tratamiento y en cuanto a calidad del producto final.**

*Parte experimental, resultados y conclusiones*

Las Figs. R.10 y R.11 muestran de manera esquemática la planificación experimental.



**Identification of the samples:**

**RM:** Reaction mixture

**-G:** Separation of glycerol

**+xW:** Water washing, *x* indicates the number of washings

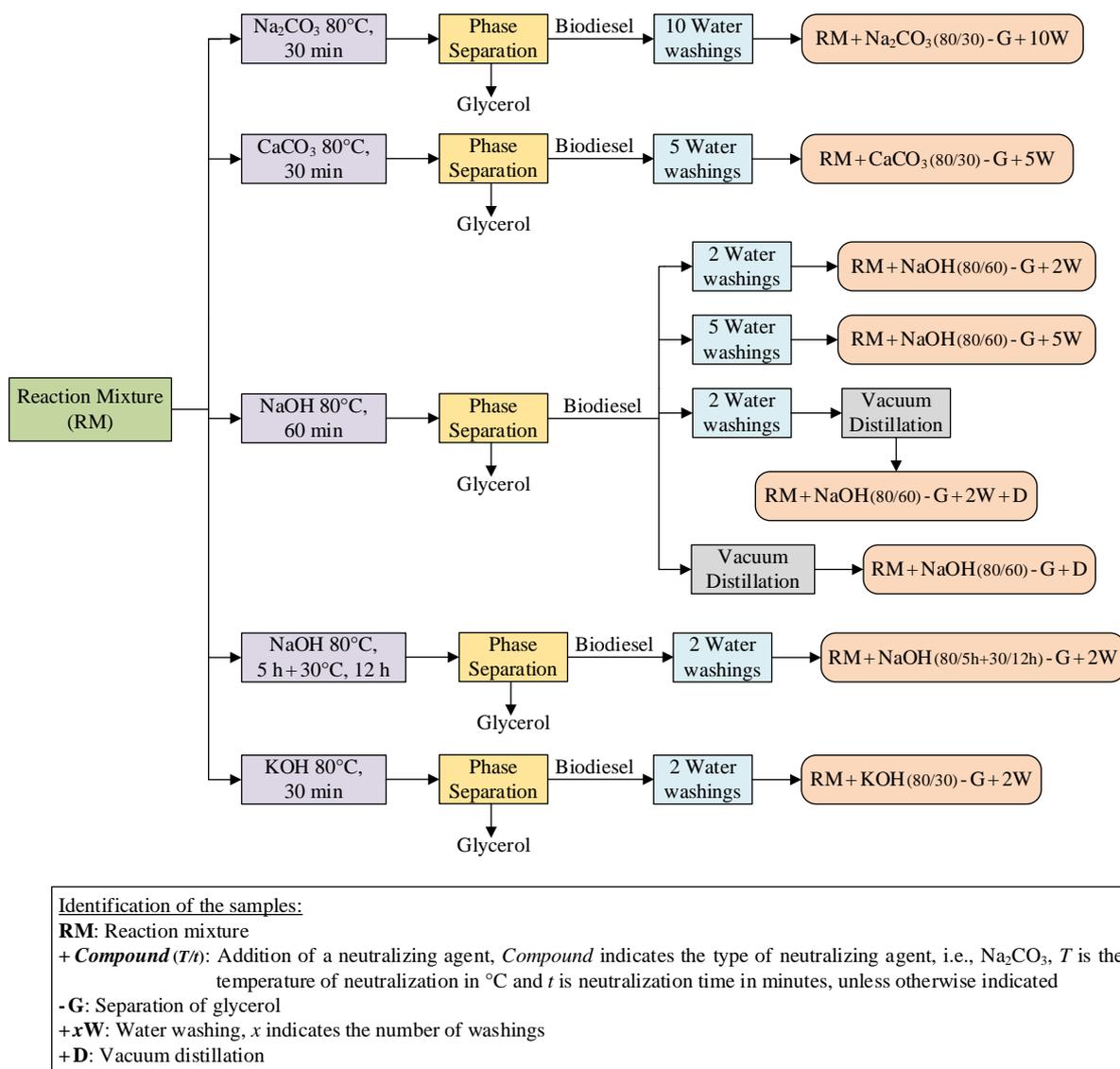
**+Compound (T/t):** Addition of a neutralizing agent, *Compound* indicates the type of neutralizing agent, i.e.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , *T* is the temperature of neutralization in °C and *t* is neutralization time in minutes

**+H:** Addition of hexane

**+D:** Vacuum distillation

**+IRA96B/+IRA93C:** Ion exchange with an Amberlite IRA resin, B indicates that the exchange takes place in batch and C indicates that the exchange is performed in a column

**Fig. R10.** Esquema 1 de los procedimientos de purificación



**Fig. R.11.** Esquema 2 de los procedimientos de purificación

La mayoría de los procesos de purificación probados incluyeron **una etapa de neutralización del catalizador**. De este modo, no solo se consigue **desactivar su capacidad catalítica** sino también **formar la sal del catalizador**, que es **más soluble en agua** que el catalizador en forma ácida y, por ello, **más fácil de eliminar mediante un posterior lavado con agua**. Por otra parte, dado que **la experimentación se orientó principalmente a la eliminación del catalizador**, el **análisis del biodiésel purificado** mediante los diferentes tratamientos se centró en dos parámetros, el **índice de acidez** y el **contenido en azufre del biodiésel**, para los que la norma EN 14214 establece unos límites máximos de 0,5 mg KOH/g y 10 mg/kg, respectivamente.

En un primer conjunto de tratamientos que se esquematizan en la Fig. R.10, la **primera etapa** de la purificación consistió en la **separación de las fases biodiésel (o fase hidrofóbica) y glicerina (o fase hidrofílica) mediante centrifugación**. A esta separación le siguieron **etapas de lavado de la fase biodiésel con agua, la neutralización del catalizador seguida del lavado del biodiésel, el intercambio iónico o la destilación directa** de la fase hidrofóbica obtenida en la etapa de separación.

Los **resultados** y conclusiones obtenidos en este **primer bloque de experimentos** se resumen a continuación:

-El **lavado** con agua de la **fase biodiésel sin neutralización previa del catalizador redujo la acidez del biodiésel**, pero de manera **insuficiente**, ya que el índice de acidez obtenido estaba muy por encima del máximo permitido por la norma EN 14214. Además, el incremento del número de lavados no supuso ninguna mejora, por lo que el simple lavado con agua no puede considerarse como un método de purificación útil. Este resultado se puede atribuir a una elevada solubilidad del DBSA en medios hidrofóbicos.

-Todos los procedimientos en los que se llevó a cabo la **neutralización** de la fase biodiésel con **carbonato sódico** condujeron a resultados similares: **valores bajos de acidez**, muy por debajo del máximo permitido por la norma EN 14214, pero **valores de contenido en azufre superiores al máximo** permitido por las especificaciones.

-En el experimento en el que se neutralizó la fase biodiésel con **carbonato cálcico** se formaron **emulsiones** durante el posterior lavado con agua y se obtuvo un índice de acidez superior al permitido por las especificaciones, por lo que se descartó el procedimiento.

-La utilización de **hidróxido sódico** como agente neutralizante **de la fase biodiésel** produjo una considerable formación de **jabones**. Estos jabones, durante las etapas de lavado del biodiésel, forman emulsiones que dificultan la separación de fases y, con ello, dificultan la purificación del biodiésel. Esto llevó a **descartar el uso de hidróxido sódico en exceso para la neutralización de la fase biodiésel**. La formación de jabones puede atribuirse a que, al haber un medio básico, en presencia de agua, **se favorece la reacción de hidrólisis del biodiésel produciendo ácidos grasos y metanol**, y estos ácidos grasos pueden reaccionar con el hidróxido sódico dando lugar a los aniones de los ácidos grasos (jabones).

-El empleo de **hidróxido sódico** en una **proporción inferior a la estequiométrica** necesaria para neutralizar todo el catalizador presente en la fase biodiésel, junto con una cantidad adicional de **carbonato sódico** para poder neutralizar todo el catalizador, evitó una formación apreciable de jabones y permitió utilizar hidróxido sódico como agente neutralizante. Sin embargo, este procedimiento **no supuso ninguna mejora** con respecto al uso de carbonato sódico como único agente neutralizante, ya que los resultados en cuanto a índice de acidez y en cuanto a contenido en azufre fueron similares.

-Con la purificación del biodiésel mediante **resinas de intercambio aniónico débiles** se obtuvo una **acidez muy baja** y un **contenido en azufre inferior** al obtenido con los procedimientos anteriores, aunque superior al permitido por la norma EN 14214.

-Con la **destilación a vacío** se consiguió una **drástica mejora en el contenido de azufre** en el biodiésel, por lo que este procedimiento se consideró como el más prometedor en este primer bloque de experimentos.

En un **segundo grupo de tratamientos**, esquematizados en la Fig. R.11, la **primera etapa** del proceso de purificación consistió en **la adición de un agente neutralizante a toda la mezcla de reacción**. A **continuación**, se realizó **la separación de las fases** biodiésel y glicerina y, finalmente, la fase biodiésel fue sometida a varios tratamientos que incluyeron **lavados con agua y/o destilación**. Realizar la **neutralización antes de la separación de fases** presenta la **ventaja** de que el **catalizador** se lleva a la **forma de sal** y con ello es **más soluble en la fase glicerina** que si estuviese en su forma ácida. De esta manera se facilita que una gran proporción de **catalizador se separe en la fase glicerina** y quede una menor cantidad en la fase biodiésel. En contraste, en el caso del procedimiento de neutralizar únicamente la fase biodiésel después de la separación de fases, la mayor parte del catalizador se encuentra en la fase biodiésel y la extracción de la sal del catalizador se realiza solamente mediante lavados con agua de esta fase.

Por otra parte, al **neutralizar estando presente metanol en exceso** en la mezcla de reacción, **se anula, o al menos se atenúa, la hidrólisis del biodiésel**, ya que el metanol desplaza el equilibrio de la reacción de hidrólisis hacia la formación de biodiésel y agua a partir de ácidos grasos y metanol. Además, en caso de que se produzca formación de jabones, estos se situarían mayoritariamente en la fase glicerina durante la separación de fases.

Los resultados obtenidos en este segundo bloque de experimentos son los siguientes:

-La **neutralización** de la **mezcla de reacción** con **carbonato sódico** condujo a un biodiésel con una **acidez muy baja** y un contenido en azufre ligeramente inferior al obtenido en la neutralización de la fase biodiésel con carbonato sódico, pero todavía **superior al máximo** permitido por la norma EN 14214.

-En el experimento en el que se **neutralizó la mezcla de reacción** con **carbonato cálcico** se obtuvo una acidez inferior a la obtenida en el caso de la neutralización únicamente de la fase biodiésel con este mismo neutralizante, pero mayor que la obtenida al utilizar carbonato sódico, lo que llevó a descartar este procedimiento.

-En la **neutralización de la mezcla de reacción** con **hidróxido sódico** no hubo formación de jabones, a diferencia de lo ocurrido en la neutralización de la fase biodiésel con hidróxido sódico. Además, el **biodiésel obtenido presentó una acidez muy baja y un contenido en azufre inferior al conseguido al neutralizar la mezcla de reacción con carbonato sódico**, por lo que se continuó experimentando con hidróxido sódico como neutralizante.

-En la neutralización con **hidróxido potásico** de la mezcla de reacción se formaron **más emulsiones durante el lavado** que en la neutralización con hidróxido sódico, por lo que se descartó el uso de hidróxido potásico como neutralizante.

-El procedimiento consistente en **neutralizar la mezcla de reacción** con **hidróxido sódico**, **separar las fases** biodiésel y glicerina, **lavar la fase biodiésel dos veces** con agua y someter al biodiésel a **destilación a vacío**, permitió obtener un **biodiésel dentro de especificaciones**, tanto en **índice de acidez como en contenido en azufre**.

Después de considerar los resultados de todos los procedimientos utilizados se llegó a la conclusión de que el **procedimiento más adecuado para la purificación del biodiésel** cuando se utiliza DBSA como catalizador consiste en **neutralizar con hidróxido sódico toda la mezcla de reacción, de manera previa a la separación de las fases glicerina y biodiésel, realizar a continuación dos lavados de la fase biodiésel con agua y, por último, someter al biodiésel a una destilación a vacío**.

Como colofón de los experimentos orientados a conseguir la purificación del biodiésel, y teniendo en cuenta que la razón de utilizar como catalizador el ácido 4-dodecilmecanosulfónico es el poder obtener biodiésel en una sola etapa de reacción utilizando materias primas de bajo coste, **se validó el procedimiento de purificación**

**del biodiésel estimado como el más adecuado, mediante su aplicación a una mezcla de reacción obtenida a partir de una materia prima que contenía ácidos grasos libres y agua, para simular un aceite de bajo coste.** En este experimento se consiguió un **biodiésel con una acidez y un contenido en azufre dentro de especificaciones**, por lo que se puede concluir que el procedimiento de purificación utilizado es válido cuando se utilizan materias primas de bajo coste.

## 6) Producción de biodiésel en un “oscillatory baffled reactor” con ácido 4-dodecylbencenosulfónico como catalizador

### *Introducción*

En etapas anteriores de la investigación, se estudió la eficacia del uso del DBSA como catalizador en la **transesterificación** de **triglicéridos**, en la **esterificación** de **ácidos grasos** y en la **transesterificación y esterificación simultáneas**. La experimentación correspondiente a esas etapas se realizó en **reactores discontinuos**, que es generalmente el tipo de reactor utilizado para este tipo de estudios. Sin embargo, el utilizar un **reactor continuo tubular** podría permitir un proceso más ventajoso desde el punto de vista económico.

### *Objetivo de la investigación*

En esta **última etapa** de la investigación se llevó a cabo la **síntesis de biodiésel, utilizando DBSA como catalizador, en un reactor tubular continuo con flujo oscilante y con una estructura interna capaz de producir turbulencias (Oscillatory Baffled Reactor, OBR)**, con el **objetivo** de generar información relacionada con el desarrollo de un **proceso continuo** de producción de biodiésel que **utilice el DBSA como catalizador**. La experimentación de esta etapa se realizó durante una estancia de investigación de tres meses en la Universidad de Newcastle, en el grupo de investigación dirigido por el profesor Adam Harvey (Grupo de Intensificación de Procesos).

### *Parte experimental, resultados y conclusiones*

Para estudiar el comportamiento del DBSA en la síntesis de biodiésel a partir de aceite de colza y metanol, en OBRs, se analizó el **efecto en la reacción de transesterificación** de los siguientes **factores: condiciones de oscilación, proporción molar metanol/aceite, proporción molar catalizador/aceite, tiempo de residencia, caudal y temperatura**.

En primer lugar, se realizó un conjunto de **experimentos preliminares**, en los que se investigó el **efecto de las condiciones de oscilación**. Se investigaron varias **combinaciones de frecuencias y amplitudes**, con frecuencias de entre 2 y 7 Hz y amplitudes de entre 2 y 8 mm, manteniendo constantes el resto de condiciones de operación, y se encontró que solo con la máxima amplitud (8 mm) y la máxima frecuencia posible para esa amplitud (4,5 Hz) era posible conseguir una mezcla de reactivos aparentemente adecuada, por lo que se decidió trabajar con las mencionadas condiciones de oscilación de 4,5 Hz y 8 mm.

En un **segundo conjunto** de experimentos, se estudió la **influencia del resto de variables de operación en el rendimiento de la reacción de formación de biodiésel**. El estudio de la influencia de la **proporción molar metanol/aceite** se realizó con un rango de proporciones molares entre 3:1 y 10:1, mientras que para el estudio de la influencia de la **proporción molar catalizador/aceite** se probó un rango entre 0,06:1 y 0,35:1. El efecto del **tiempo de residencia** se investigó utilizando un solo reactor con un volumen fijo. Por lo tanto, para tener diferentes tiempos de residencia, fue necesario utilizar diferentes caudales. Se experimentó con tiempos de residencia de 30, 60, 90 y 120 minutos, correspondientes a 0,43, 0,22, 0,14 y 0,11 mL/min respectivamente. Para estudiar el **efecto del caudal** para un tiempo de residencia fijo (120 minutos), se comparó el resultado obtenido con un solo reactor con el obtenido con dos reactores conectados en serie. A 120 minutos de tiempo de residencia, el caudal en un solo reactor fue de 0,11 mL/min mientras que para los dos reactores en serie fue de 0,19 mL/min. Finalmente, para estudiar el efecto de la **temperatura**, la reacción se realizó a 50, 60 y 70°C.

Las principales conclusiones del estudio de la influencia de las condiciones de operación en el rendimiento de la reacción fueron: (a) la proporción de catalizador, el tiempo de residencia, el caudal y la temperatura tienen un **efecto positivo** en la reacción de transesterificación, es decir, un aumento en los valores de cualquiera de estos factores conduce a un **aumento en el contenido en FAME**. El aumento de la cantidad de biodiésel producido al aumentar el caudal y mantener el tiempo de residencia se puede atribuir a un aumento de las turbulencias que conducen a una mejor mezcla y con ello a una mayor conversión; (b) La proporción de metanol tiene un efecto prácticamente despreciable en la cinética, siempre que se utilice una proporción de metanol mayor que la estequiométrica, sugiriendo de nuevo que la etapa controlante de

la reacción es la cinética de la formación de un compuesto intermedio entre el catalizador y el triglicérido; (c) a 60°C y 120 minutos de tiempo de residencia, se obtuvo un contenido en FAME del 82%.

### **Conclusión final**

En cada una de las secciones en las que se ha dividido la descripción del trabajo realizado ya se han indicado los resultados de la investigación que en ellos se describe y las conclusiones extraídas a partir de esos resultados.

Como **conclusión global final** se puede decir que los resultados obtenidos indican que **el DBSA puede ser un excelente catalizador para obtener biodiésel en una única etapa a partir de materias primas con un amplio rango de contenidos de FFAs y/o de agua**. Además, sometiendo la mezcla de reacción al **proceso de purificación adecuado**, es posible conseguir que el biodiésel obtenido **cumpla con la normativa legal**. Por otra parte, considerando que el DBSA es un producto comercial fácilmente disponible, se puede concluir también que el uso de este catalizador podría proporcionar una **forma de llevar a cabo reacciones de transesterificación a partir de materias primas no comestibles, más económica** que los procedimientos usuales.