



OBTENCIÓN DE ADITIVOS OXIGENADOS CON GLICERINA COMO VÍA DE VALORIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO DEL BIODIÉSEL

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN
INGENIERÍA AMBIENTAL

Diciembre, 2014

AUTORA: TAMARA CORTÉS BRACHI

Tutor: Dr. José Morillo Aguado

OBTENCIÓN DE ADITIVOS OXIGENADOS CON GLICERINA COMO VÍA DE
VALORIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO DEL BIODIÉSEL

Trabajo presentado para el Título de Máster en Ingeniería Ambiental.

Fdo. Tamara Cortés Brachi

El tutor: Dr. José Morillo Aguado

Profesor Titular de Universidad

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental

Sevilla, 2014

CONTENIDO

1	Introducción y antecedentes.....	10
1.1	Descripción del proceso de fabricación de biodiésel	16
1.2	La glicerina	19
1.2.1	Glicerina: subproducto del biodiésel.....	21
1.3	Aditivos oxigenados	25
1.4	Síntesis de acetatos de glicerina	27
1.5	Resinas de intercambio iónico	29
2	Resumen y objetivos.....	36
3	Procedimiento experimental.....	38
3.1	Reactivos empleados	38
3.2	Sistema de reacción y procedimiento experimental	39
3.2.1	Instalación Experimental	39
3.2.2	Síntesis.....	40
3.3	Estudio de la conversión del ácido acético en la reacción	41
3.4	Limpieza y regeneración del catalizador	42
3.5	Técnica de análisis.....	45
3.5.1	Análisis de los productos de reacción	46
3.5.2	Análisis de la glicerina cruda	52
3.6	Purificación de la glicerina cruda.....	53
3.7	Separación agua-ácido acético para su reutilización en el proceso.....	57
4	Resultados y discusión.....	60
4.1	Resultados de los análisis de los productos de reacción.....	60
4.1.1	Evolución con el tiempo de la formación de los distintos compuestos... ..	63
4.1.2	Análisis del producto de la reacción con glicerina cruda, 9:1 a 100 °C....	64

4.2	Discusión de los resultados de los análisis	67
4.2.1	Optimización de la reacción	80
4.3	Resultado del estudio de la conversión del ácido acético.....	81
4.4	Resultado del análisis de la glicerina cruda	83
4.5	Cálculo del rendimiento molar de la reacción 9:1 a 100 °C	86
4.6	Discusión de los resultados de la actividad del catalizador.....	87
5	Conclusiones.....	90
6	Recomendaciones para futuros trabajos	93
7	Bibliografía.....	94
8	Apéndice.....	98
8.1	Espectros de masas.....	98
8.2	curvas de calibración	100
8.3	Gráficas	101
8.4	Cálculos de las cantidades absolutas.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Cifras poblaciones futuras basadas en las predicciones de la ONU.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2. Representación del agotamiento que sufre la tierra por ser el recurso de una creciente población.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 3. Esquema de las diferentes vías de producción de biocombustibles.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4. Evolución que se prevé de la producción de biodiésel por la FAO.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 5. Reacción de transesterificación.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 6. Ácido carboxílico (R es una cadena de hidrocarburo).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 7. Reacción de saponificación.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8. Hidrólisis de los triglicéridos.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9. Reacción de esterificación.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10. Evolución del precio de la glicerina en las últimas décadas y con la introducción de la glicerina técnica.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11. Procesos de transformación de la glicerina (Fuente: Zheng y col., 2008).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 12. Esquema reacción de esterificación.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 13. Esquema de reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 14. Representación esquemática de resinas intercambiadoras de cationes y de aniones.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 15. Variación del volumen en las perlas de los diferentes tipos de resinas.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16. Dispositivo experimental para la síntesis.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 17. Estructura de una resina sulfónica macroporosa de intercambio iónico.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 18. Hinchamiento del catalizador con el disolvente (Hu X. et al., 2013).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 19. Esquema de la regeneración de una perla de Amberlyst-15 con ácido sulfúrico.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 20. Imágenes con microscopio electrónico de barrido (SEM) de diferentes estados de una resina de intercambio iónico a) nueva, b) sucia, c) lavada, d) regenerada.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 21. Sistema acoplado de cromatógrafo y espectrómetro de masas del CITUIS..</i>	<i>46</i>
<i>Figura 22. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 23. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 24. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 25. Esquema de una columna de rectificación discontinua.</i>	<i>54</i>

Figura 26. Esquema de una instalación con una columna con controlador de reflujo y 50 cm de relleno. 55

Figura 27. Cabeza de columna con controlador de relación de reflujo. 55

Figura 28. Instalación experimental para la purificación de la glicerina cruda. 57

Figura 29. Instalación experimental para la separación agua-ácido acético..... 59

Figura 30. Cromatograma del producto de reacción 6:1, 90 °C, 1,5 horas. Obtenido con el primer método de análisis. 62

Figura 31. Cromatograma del producto de reacción 6:1, 90 °C, 1,5 horas. Obtenido con el segundo método para la cuantificación de cada acetato de glicerina..... 61

Figura 32. Cromatograma del producto de reacción 9:1, 100 °C, 9 horas. Obtenido con el primer método de análisis. 63

Figura 33. Gráfica que muestra la evolución de los compuestos durante las 9 horas de reacción. 64

Figura 34. Cromatograma del producto de reacción con glicerina sucia..... 66

Figura 35. Matriz de experimentos de DesignExpert9. 67

Figura 36. Tabla del análisis ANOVA para los MAG. 67

Figura 37. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los MAG. 68

Figura 38. Ecuación del modelo para MAG en términos de factores codificados. 69

Figura 39. Superficie de respuesta MAG: relación molar vs temperatura (tiempo medio). 71

Figura 40. Tabla del análisis de las varianzas (ANOVA) para los DAG. 72

Figura 41. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los DAG. 72

Figura 42. Ecuación del modelo para DAG en términos de factores codificados. 72

Figura 43. Superficie de respuesta DAG: temperatura vs tiempo (relación molar media). 75

Figura 44. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los TAG. 76

Figura 45. Superficie de respuesta TAG: relación molar vs temperatura (tiempo medio). 79

<i>Figura 46. Tabla resumen del diseño de experimentos con DesignExpert9.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 47. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 48. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 49. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 50. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 3:1 a 100 °C.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 51. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 6:1 a 100 °C.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 52. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 9:1 a 100 °C.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 53. Cromatograma de la glicerina cruda.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 54. Fotografía que muestra las diferencias en el aspecto del catalizador en cada etapa del proceso.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 55. Fotografía de la resina Amberlyst-15 sin usar.</i>	<i>89</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Composiciones de los diferentes estados en los que se puede encontrar la glicerina (Posada et al. 2010).</i>	22
<i>Tabla 2. Formas iónicas de entrega usuales y una gama de las variaciones de volumen.</i>	33
<i>Tabla 3. Relaciones molares y condiciones de operación de los experimentos.</i>	40
<i>Tabla 4. Aplicaciones para las diferentes Amberlyst-15.</i>	43
<i>Tabla 5. Propiedades para las diferentes Amberlyst-15.</i>	43
<i>Tabla 6. Resumen de ensayos para la determinación de las condiciones en el análisis del grado de ensuciamiento del catalizador.</i>	45
<i>Tabla 7. Listado de experimentos realizados (sin contar las réplicas). AA=Ácido acético, G=Glicerina, GC=Glicerina Cruda.</i>	47
<i>Tabla 8. Puntos de calibración.</i>	49
<i>Tabla 9. Tabla resumen de los calibrados de los compuestos a cuantificar.</i>	50
<i>Tabla 10. Resumen de las 3 separaciones realizadas.</i>	58
<i>Tabla 11. Resumen de las 3 valoraciones de la disoluciones de cola.</i>	58
<i>Tabla 12. Concentraciones (media±desviación estándar) de cada compuesto en los diferentes productos de reacción. Tiempo de reacción: 1,5 h.</i>	60
<i>Tabla 13. Concentraciones (media±desviación estándar) de cada compuesto en los diferentes productos de reacción. Tiempo de reacción: 9 y 3 horas.</i>	60
<i>Tabla 14. Tiempos de retención de todos los compuestos que salen en la biblioteca para el primer método de análisis.</i>	62
<i>Tabla 15. Valores de las áreas de los compuestos formados frente al tiempo.</i>	63
<i>Tabla 16. Resultados del análisis hecho al producto de reacción con glicerina cruda por el primer método.</i>	64
<i>Tabla 17. Resultados de la espectrometría de masas hecha al producto de reacción con glicerina cruda.</i>	84
<i>Tabla 18. Distribución del área en el cromatograma de la glicerina cruda.</i>	84
<i>Tabla 19. Valores de los resultados de las pruebas que se han realizados en el catalizador nuevo y el catalizador regenerado.</i>	88

1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La población mundial está creciendo de forma exponencial en las últimas décadas. Este exagerado incremento de población no sólo es preocupante por la demanda que conlleva de materias primas y recursos naturales, sino porque además, la mayor parte de la población vive concentrada en las grandes urbes del planeta y esto crea un desequilibrio medioambiental enorme.

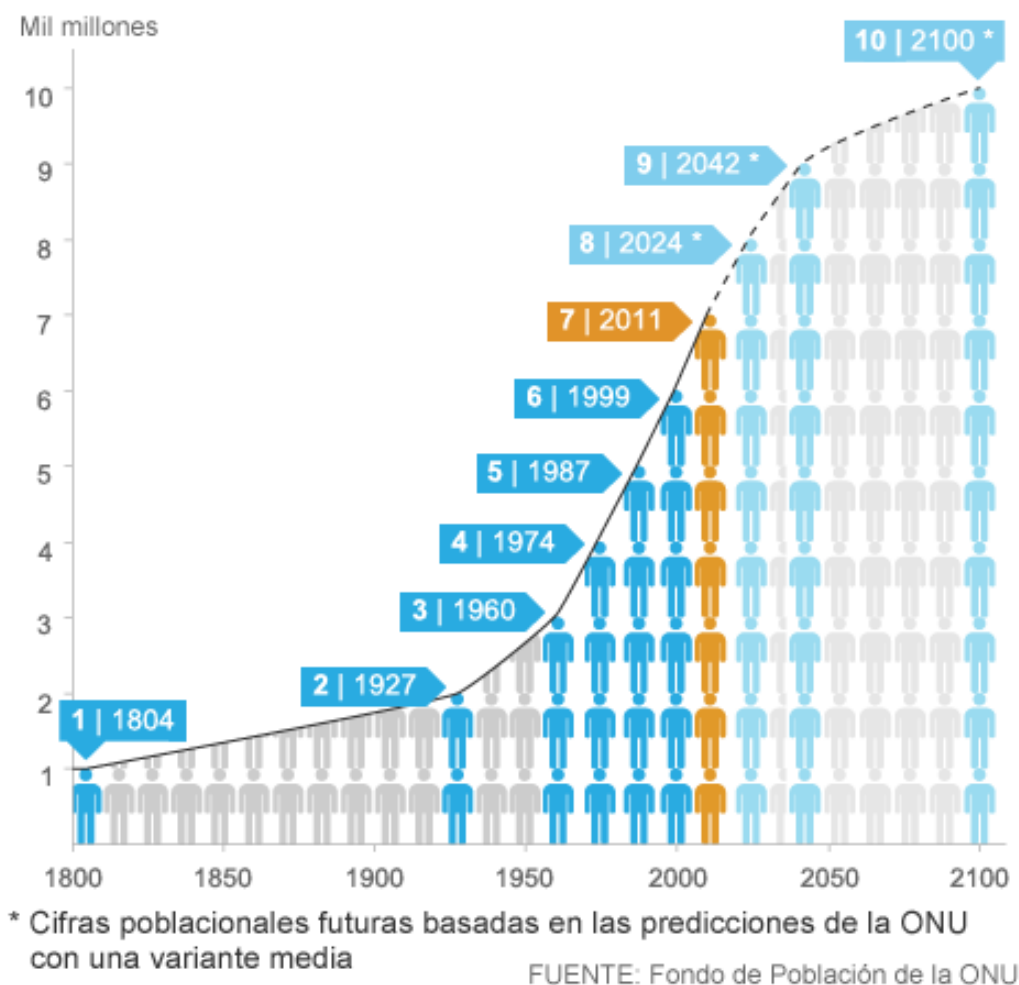


Figura 1. Cifras poblacionales futuras basadas en las predicciones de la ONU.

Por otro lado, la sociedad actual es una sociedad mayoritariamente consumista donde el uso del vehículo propio se considera indispensable. Este estilo de vida, que nace con el primer coche hace apenas un siglo, trae consigo el uso desmedido de los recursos

naturales que nos ofrece la tierra y por tanto el agotamiento de estos. Por ello, hoy día nos encontramos en la inevitablemente búsqueda de otras alternativas a los combustibles fósiles.

Es importante resaltar también que el consumo, como definición, lleva implícito la destrucción de materia y la generación de residuos que al final acaban siendo depositados en cualquier lugar de la Tierra y, por tanto, creando otro grave problema de sostenibilidad medioambiental.



Figura 2. Representación del agotamiento que sufre la tierra por ser el recurso de una creciente población.

Adaptarse a este sistema social, haciendo compatible el progreso y el avance tecnológico con la mejora de la calidad de nuestro ecosistema más próximo sería en gran medida la tendencia que debemos seguir en los próximos años si queremos hacer sostenible la vida en este planeta. Ya que como se define desde la perspectiva de la prosperidad humana y según el Informe Brundtland de 1987, la sostenibilidad consiste en satisfacer las necesidades de la actual generación sin sacrificar la capacidad de futuras generaciones de satisfacer sus propias necesidades.

A partir de estas premisas y el estudio de las alternativas a los combustibles fósiles, se desarrollaron los primeros biocombustibles. Muchos de ellos, fruto de largas investigaciones, hoy día no han prosperado y siguen siendo una utopía. Algunos por falta de inversiones y otros, sencillamente, por acabar en una calle sin salida que con la

tecnología existente actualmente no puede resolverse. En otros casos, se dan cuellos de botellas donde se centran los mayores esfuerzos, hay que llegar tanto a una eficiencia productiva como a una rentabilidad económica para hacer competitivo al combustible renovable frente al fósil, puesto que no sólo el hecho de la mejora ambiental vende.

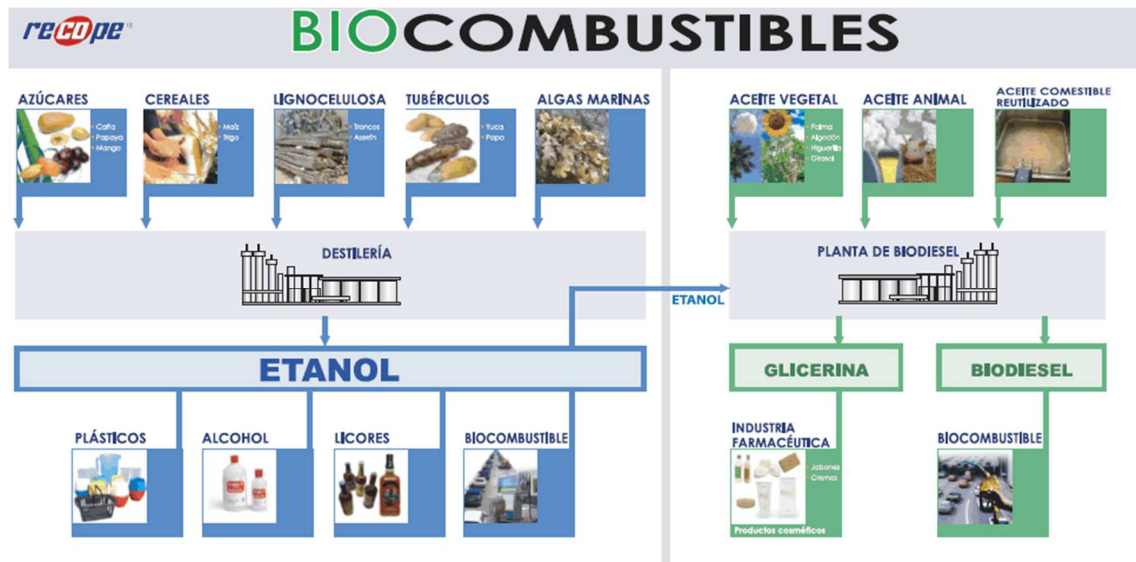


Figura 3. Esquema de las diferentes vías de producción de biocombustibles.

En concreto hablando del gasóleo o, más popularmente conocido como diésel, podemos señalar que está compuesto fundamentalmente por las parafinas del petróleo (hidrocarburos de cadena lineal) y que éstas se pueden asemejar de manera significativa a las largas cadenas de los aceites vegetales. Sin embargo, para los motores diésel actuales los aceites vegetales no presentan las características deseables: la viscosidad cinemática de éstos es, aproximadamente, un orden de magnitud mayor que la del combustible diésel convencional. La alta viscosidad causa una mala atomización del combustible en las cámaras de combustión del motor y en última instancia puede provocar problemas operativos, tales como, depósitos en el motor.

Como opción, se investigó en la de conversión del aceite vegetal extraído de plantas (principalmente compuesto de triglicéridos) en un fluido menos viscoso y más ligero, ésteres metílicos (biodiésel), que parece ser mucho más similar al diésel y todavía mantiene un alto potencial de energía en su estructura molecular.

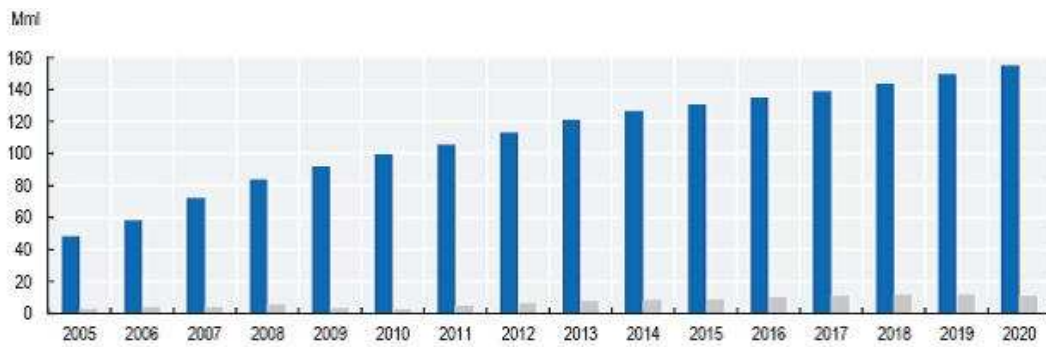
Hay varios (y muy diferentes) procesos para convertir el aceite vegetal en biodiésel. Estos incluyen micro-emulsificación, craqueo térmico y otros (Fangrui M. et al. 1999). Sin embargo, el más ampliamente utilizado se basa en la reacción química llamada transesterificación. Este es un proceso por el cual los lípidos (aceites vegetales o grasas animales) reaccionan químicamente con un alcohol, normalmente metanol, en presencia de un catalizador ácido o básico (por lo general una base tal como hidróxido de sosa o de potasio) para dar ésteres del aquilos.

Mientras que el interés comercial por la transesterificación ha crecido significativamente en los últimos años, la base química de este proceso es bien conocida desde hace varias décadas. Por ejemplo, una patente belga concedida a G. Chavanne (de la Universidad de Bruselas) en 1937 constituye el primer informe sobre lo que hoy se conoce como biodiésel. En él se describe el uso de ésteres metílicos de aceite de palma (aunque se mencionan otros ésteres metílicos procedentes de otros aceites) como combustible para motores diésel. Estos ésteres se obtienen por transesterificación catalizada por ácido a partir del aceite vegetal. Parece ser que el primer autobús que circuló con biodiesel es el que hizo la línea comercial de pasajeros entre Bruselas y Lovaina en 1938.

Mientras que la base científica de la producción de biodiésel se ha conocido desde hace bastante tiempo (se remonta a las obras de E. Duffy y J. Patrick en 1853), el actual reto tecnológico de hoy es llevar a cabo las reacciones químicas correspondientes de manera efectiva y más eficiente, con costos ambientales y económicos lo más bajos posible.

Además, la tecnología en la práctica, tiene que ser capaz de tratar con materia prima procedente de desechos de la vida real como el aceite de cocina usado, que traen impurezas (residuos de harinas y alimentos) y componentes químicos diferentes de los triglicéridos (tales como los ácidos grasos libres y “gomas” como los fosfolípidos o fosfoglicéridos).

Según el informe de la OCDE-FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) sobre las Perspectivas Agrícolas para 2011-2020, la producción de biodiésel continuara incrementándose si bien con una tasa de crecimiento en descenso.



Fuente: Secretariados de la OCDE y la FAO.


StatLinks  <http://dx.doi.org/10.1787/888932426467>

Figura 4. Evolución que se prevé de la producción de biodiésel por la FAO.

En las plantas donde la materia prima es el aceite de cocina usado, la energía y el coste requeridos para su producción se reducen significativamente, ya que no existen los costes por terrenos para la producción de los cultivos de las semillas oleaginosas o los costes de alimentar a los animales en el caso del uso de las grasas de origen animal. Además, el reciclaje del aceite de fritura elimina la necesidad de gestionarlo como residuo (que sería un gasto energético añadido), disminuyendo considerablemente las emisiones de gases de efecto invernadero y el balance global de emisiones de CO₂ a la atmósfera.

La UE a través de la Directiva Marco Europea de Residuos (Directiva 2008/98/CE) y en sus antecesoras jurídicas, obligó a los estados miembros a desarrollar planes sobre residuos que sirviesen como instrumentos jurídicos y de planificación. En la Ley 10/1998, de Residuos, se establece la obligación de elaborar y aprobar Planes Nacionales de Residuos, confeccionados por integración de los respectivos Planes Autonómicos. Asimismo, la citada Directiva abrió la posibilidad a las Entidades locales de elaborar sus propios Planes de Gestión de Residuos Urbanos, de acuerdo con los planes nacionales o autonómicos correspondientes y la legislación vigente en materia de competencias municipales. En estos planes, la primera etapa y prioritaria, es la prevención, es decir, la reducción de la cantidad del residuo generado y de su toxicidad. Dentro de esta línea se encuentra la consideración de los aceites de fritura como un subproducto más que como un residuo, para lo que resulta imprescindible disponer de una infraestructura o cadena de valor, generada a partir de dicho recurso, que esté adecuadamente desarrollada y

operativa. En caso contrario, ya sea por tecnología, logística, mercado de los productos resultantes, etc., si el sistema no es capaz de tratar adecuadamente ese subproducto pasará a convertirse en un residuo, que habrá que tratar con los mecanismos habituales de gestión de residuos. En el sector HORECA (Hoteles, Restaurantes y Catering) de España se producen aproximadamente 400.000 t/año de aceites de fritura. Según datos de la Agencia Andaluza de la Energía (Los Biocarburantes en Andalucía, 2011), el potencial de producción de aceites de fritura en Andalucía es de unas 58.000 t/año y en la provincia de Sevilla unas 13.000 t/año. La cantidad de aceites de fritura procedentes casi exclusivamente del sector HORECA recogidos por gestores autorizados en Andalucía está en torno a 20.000 t/año, lo que da una idea del potencial desarrollo que puede existir en este ámbito en el futuro y el problema medioambiental que supone el tratamiento como residuo de las 38.000 t/año no recogidas.

En cuanto al problema de la dependencia energética de los combustibles fósiles y en relación con el fomento del uso de energías procedentes de fuentes renovables, la UE dispone de una legislación clara. Así la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo establece para el sector transporte que la cuota de energía procedente de fuentes renovables para el año 2020 será como mínimo equivalente al 10 % de su consumo final de energía en el transporte, objetivo que previsiblemente se cumplirá casi en un alto grado por el uso de biocarburantes. Para ello los biocarburantes empleados deberán cumplir criterios de sostenibilidad que garantizarán sus beneficios medioambientales. La Directiva 2009/30/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, aumenta el contenido de etanol en las gasolinas hasta el 10% en volumen y el contenido de biodiesel en gasóleos de automoción hasta el 7% en volumen. En el ámbito del fomento de los biocombustibles existe legislación complementaria de carácter nacional y autonómico. Según el Decreto 169/2011, de 31 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de Fomento de las Energías Renovables, el Ahorro y la Eficiencia Energética en Andalucía, se imponen obligaciones de uso de biocarburantes en el transporte para autobuses de transporte público regular de viajeros y vehículos de titularidad de la Junta de Andalucía y sus entidades instrumentales. El objetivo para 2020 es que el 20% del combustible total utilizado por los autobuses de transporte público regular sea biocarburantes, ascendiendo al 30%

para los autobuses que presten sus servicios en zonas de protección de los espacios naturales protegidos y vehículos de titularidad de la Junta de Andalucía y sus entidades instrumentales.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE BIODIÉSEL

El aceite vegetal está constituido principalmente por triglicéridos. Estos se definen normalmente como un éster formado a partir de glicerol y tres ácidos grasos. La transesterificación es el proceso mediante el cual se rompen los triglicéridos en glicerol y una mezcla de ésteres de alquilo. La reacción necesita un alcohol y un catalizador. Hay varias razones, una de ellas es la económica, que explica de por qué se utiliza metanol, y no otro alcohol de cadena más larga. El catalizador que se usa normalmente es una base, hidróxido de sodio, aunque el proceso también puede llevarse a cabo utilizando un catalizador ácido (normalmente a expensas de un tiempo de reacción más largo). La reacción de transesterificación se representa en la **Figura 5**.

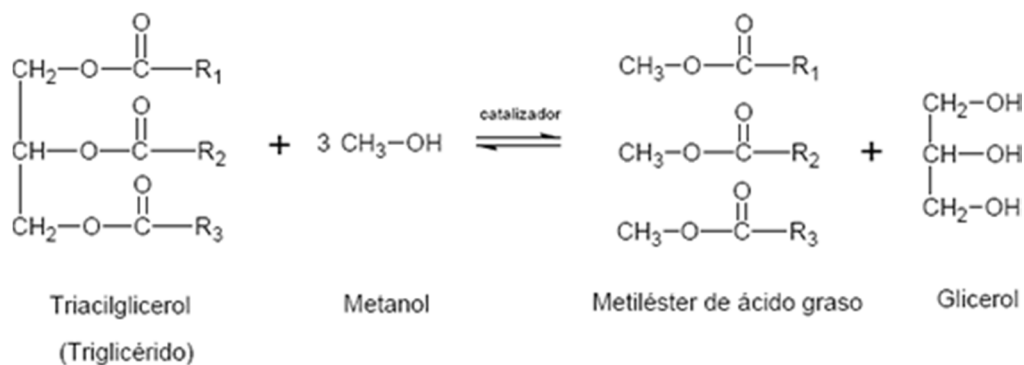


Figura 5. Reacción de transesterificación.

R1, R2 y R3 se refieren a cadenas de ácidos grasos idénticos o diferentes, por ejemplo, la cadena correspondiente al ácido palmítico que está presente en los triglicéridos de aceite de palma es R = -(CH₂)₁₄-CH₃.

La reacción representada en la **Figura 5**, es una reacción reversible, donde los reactivos y de productos resultantes llegarían a unas condiciones de equilibrio. Sin embargo, en la aplicación práctica el interés es desplazar la reacción hacia la derecha. Para ello, el alcohol se echa en exceso lográndose desplazar el equilibrio, hacia la derecha hasta llegar casi al 100%.

Una complicación práctica surge porque la mayoría de los aceites vegetales y aceites de usados de fritura (AUF) no sólo contienen triglicéridos, sino también los ácidos grasos libres (FFA) y agua (contenido de ácidos grasos libres en la AUF puede ser de hasta el 7%). Los ácidos grasos libres están constituidos por cadenas de carbono largas unidos a un grupo carboxílico, que están desconectados de la estructura del glicerol. Su estructura química se representa en la **Figura 6**.

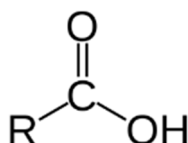


Figura 6. Ácido carboxílico (R es una cadena de hidrocarburo).

Si un aceite o grasa que contiene ácidos grasos libres y se utiliza para producir biodiesel, el catalizador alcalino, usado típicamente para acelerar la reacción reaccionará con este ácido para formar agua y jabón (**Figura 7**). Debido a esta reacción, en la que el catalizador se une al ácido, se pierde parte de este en la reacción. El exceso de jabón en los productos puede inhibir el proceso posterior de producción de biodiesel, incluyendo la separación de glicerol y lavado con agua.

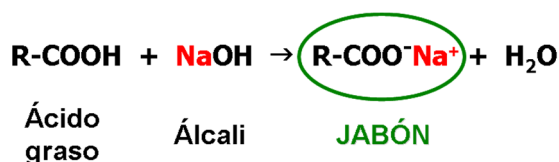


Figura 7. Reacción de saponificación.

Esta reacción no es deseable, debido a que el jabón reduce el rendimiento del biodiesel e inhibe la separación de los ésteres de la glicerina. Además, se une con el catalizador lo que significa que más catalizador del que se necesita y por lo tanto el proceso implicará un mayor costo. Los jabones de ácidos grasos saturados, tienden a solidificarse a temperatura ambiente para una mezcla de jabón con excesiva cantidad de agua pueden gelificar y formar una masa semi-sólida que es muy difícil de recuperar.

Por otra parte, el agua originada durante la reacción de saponificación, retarda la reacción de transesterificación, por medio de la hidrólisis de los tri-glicéridos. La hidrólisis del tri-glicéridos, di-glicéridos y mono-glicéridos formarían más FFA. La reacción de hidrólisis típica se muestra en la **Figura 8**.

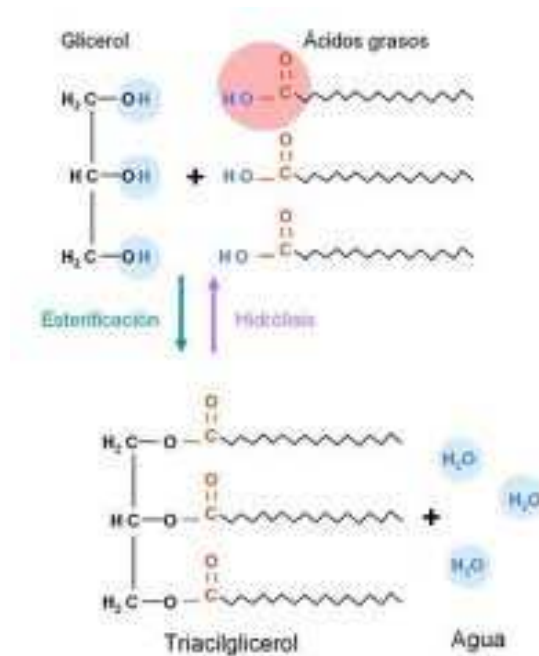


Figura 8. Hidrólisis de los triglicéridos.

Una manera de resolver este problema es llevar a cabo un proceso de esterificación antes de la transesterificación reacción. Una reacción de esterificación puede eliminar una gran parte de los ácidos grasos libres presentes en el materia prima convirtiéndolos en ésteres metílicos utilizables. Una reacción de esterificación es similar la reacción de transesterificación en la que se hace el ácido graso libre para reaccionar con alcohol para producir el éster metílico. La **Figura 9** representa este tipo de reacción

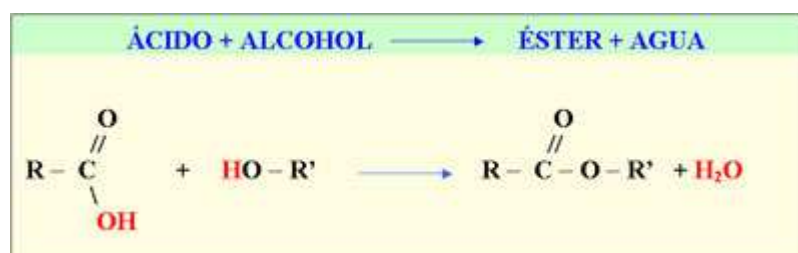


Figura 9. Reacción de esterificación.

Al igual que en el caso de la transesterificación, la esterificación también se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En este caso, se utiliza un catalizador ácido, como ácido sulfúrico. Además, la reacción puede ser desplazada hacia la derecha mediante la adición de un exceso de alcohol y la eliminación del agua producida (ya sea por un agente deshidratante o por destilación), que de otro modo desencadenar la producción de nuevos FFA y los correspondientes jabones a lo largo del proceso si no se elimina.

1.2 LA GLICERINA

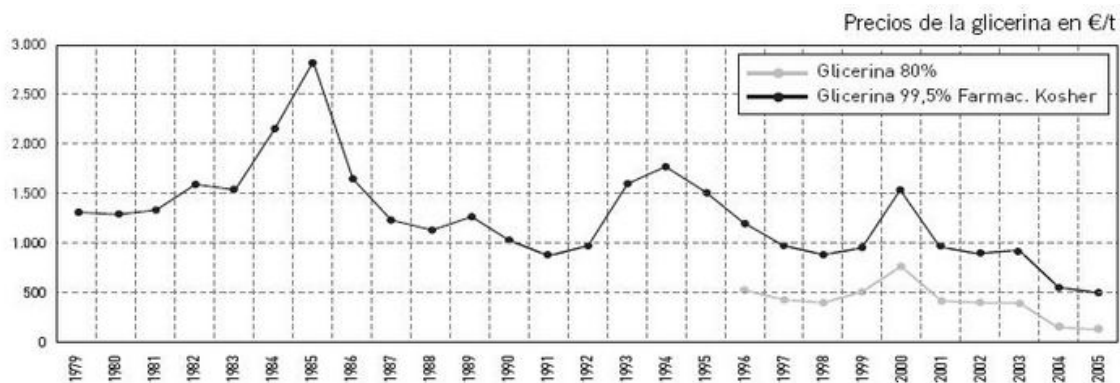
Alrededor del año 600 a. C., los fenicios divulgaron el conocimiento alquímico de cómo hacer jabón, unos siglos más tarde, tuvo su difusión a través de Marsella, en los galos y en los pueblos germánicos. Anteriormente este compuesto orgánico no se llamaba "glicerina" o "glicerol", porque estos nombres se crearon en el siglo XX. En el siglo XIV durante el reinado de Carlos I, la corona inglesa monopolizaba el comercio y la fabricación de jabón. En el siglo siguiente, este conocimiento se tomó de la alquimia para la química, un ejemplo histórico estaría en el del químico inglés Claude Joseph Geoffroy (1741), que intensificó sus estudios sobre la naturaleza de las grasas, lo que le llevó al descubrimiento de la glicerina. Menos de 40 años después, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele fue el primero en aislar este compuesto en 1779, calentando una mezcla de litargirio (PbO) con aceite de oliva. Fue él quien formalizó el descubrimiento de que las grasas y aceites naturales contienen glicerina...

El glicerol está presente en todos los aceites, grasas animales y vegetales en forma combinada, es decir, vinculado a los ácidos grasos como el ácido esteárico, oleico, palmítico y ácido láurico para formar una molécula de triglicéridos. Los aceites de coco y de palma contienen una cantidad elevada (70 - 80 por ciento) de ácidos grasos de cadena de carbono 6 a 14 átomos de carbono. Estos producen más moléculas de glicerol en los aceites que contienen ácidos grasos de 16 a 18 átomos de carbono, como las grasas, el aceite de semilla de algodón, el aceite de soja, el aceite de oliva y el aceite de palma. El glicerol combinado también está presente en todas las células animales y vegetales como parte de su membrana celular en forma de fosfolípidos.

Dentro de los principales usos se encuentran:

- ✓ La elaboración de cosméticos como por ejemplo, jabones de tocador. La glicerina aumenta su detergencia, da blancura a la piel y la suaviza. Se puede encontrar entre un 8-15% de glicerina en la composición de estos jabones.
- ✓ En el área de la medicina se utiliza en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes (como excipiente; como antiséptico para prevenir infecciones en heridas; como inhibidor de cambios enzimáticos durante la fermentación de ungüentos, pastas o cremas; como disolvente de iodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides y cloruro de mercurio). También es utilizado para lubricantes y humectantes oftalmológicos.
- ✓ Además, se utiliza formando parte de los supositorios de glicerina, que tienen acción laxante. El mecanismo de acción de estos supositorios se basa en dos propiedades de la glicerina: es higroscópico y ligeramente irritante de mucosas;
- ✓ Puede ser uno de los excipientes de los líquidos empleados en los cigarrillos electrónicos.
- ✓ Como baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C.
- ✓ Lubricación de maquinarias específicas. Por ejemplo, de producción de alimentos y medicamentos (por no ser tóxica), de petróleo, etc.
- ✓ En disciplinas militares para la fabricación de explosivos, como la nitroglicerina así como para enfriar los cañones de las armas de fuego.
- ✓ Anticongelante (baja el punto de fusión del agua, por el descenso crioscópico).
- ✓ Elaboración de productos de consumo. Principalmente, se utiliza para preparar extractos de té, café, jengibre y otros vegetales; fabricación de refrescos; aditivo (tipo tensioactivo comestible) para mejorar la calidad del producto.
- ✓ Elaboración de resinas alquídicas, que se utilizan como aislantes.
- ✓ Fluido separador en tubos capilares de instrumentos.
- ✓ Industria de lacas y pinturas. Componente clave de los barnices que se utilizan para acabados. En algunos casos, se utiliza glicerina al 98% para preparar barnices electroaislantes.

- ✓ Industria tabacalera. Debido a la elevada capacidad higroscópica de la glicerina, es posible regular la humedad con el fin de eliminar el sabor desagradable e irritante del humo de tabaco.
- ✓ Industria textil. Proporciona elasticidad y suavidad a las telas.
- ✓ Industria del cuero. Se añade a disoluciones acuosas de cloruro de bario con el fin de preservar las pieles. También se añade a emulsiones de cera para curtirlas.
- ✓ El glicerol es reconocido como seguro para el consumo humano desde 1959. Puede ser utilizado en diversos productos alimenticios para diferentes propósitos. Los niveles de la DL50 en ratas son de 12.600 mg por kg, en conejillos de Indias de 18.700 mg por kg. Varios estudios han demostrado que una gran cantidad de glicerol (sintético o natural) se puede administrar sin la aparición de efectos adversos para la salud.



Fuente: Elaboración propia con datos de CTVO-Workshop, Michael Heming, P.D.G. HB International, y de Lurgi. Los datos anteriores a la entrada en vigor del Euro han sido convertidos conforme al cambio de introducción de esta moneda.

Figura 10. Evolución del precio de la glicerina en las últimas décadas y con la introducción de la glicerina técnica.

1.2.1 Glicerina: subproducto del biodiésel

La glicerina se genera en grandes cantidades como subproducto del proceso de fabricación de biodiésel. Actualmente, una de las preocupaciones más importantes es como dar salida a este subproducto que está causando un gran impacto a nivel económico y medioambiental en la biorrefinería industrial.

En el proceso de producción de biodiesel la glicerina se genera en una proporción de aproximadamente 10% en peso. La glicerina cruda así obtenida posee muy poco valor económico puesto que presenta una elevada concentración de impurezas.

Tabla 1. Composiciones de los diferentes estados en los que se puede encontrar la glicerina (Posada et al. 2010).

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina técnica	Glicerina refinada
Contenido de glicerol	40%-88%	98% mín.	99,7%
Ceniza	2% máx.	NA	NA
Contenido de humedad	NA	2% máx.	0,3% máx.
Cloruros	NA	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1,262 (a 25 °C)	1,2612 mín.
Sulfato	NA	NA	20 ppm máx.
Análisis	NA	NA	99%-101% (base seca)
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Componentes clorados	NA	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Residuos de ignición	NA	NA	100 ppm máx.
Ácidos grasos y esterres	NA	1 máx.	1.000 máx.
Agua	12% máx.	5% máx.	0,5% máx.
pH (solución 10%)	4-9	4-9,1	NA
Residuos orgánicos	2% máx.	2% máx.	NA

Los tratamientos y procesos de refinado a los que es sometida la glicerina cruda dependen del rendimiento o grado de pureza comercial requerido. La glicerina empleada en los mercados cosméticos y farmacéuticos debe presentar un elevado grado de pureza (superior al 99,7%), por lo que muchos productores de biodiesel a pequeña o mediana escala no pueden hacer frente a los costes de purificación de la glicerina a través de procesos de destilación.

Adicionalmente a los elevados costos que supone la purificación de la glicerina, durante la última década la producción de biodiesel ha crecido de forma exponencial dando lugar a un excedente de glicerina que en un futuro cercano, los usos tradicionales no podrán absorber.

La recesión económica de estos últimos años ha tenido un efecto devastador en la industria química de manera que los planes de construcción de nuevas plantas en Asia, Europa y USA para conversión catalítica en otros productos no se han cumplido. En USA, la producción de biodiesel en 2009 ha sido un 50% menor que en 2008. A pesar de eso, en ese mismo periodo, la fabricación global de biodiesel alcanzó los 40 millones de toneladas debido a la entrada de nuevos países fabricantes, Argentina, India, Las Filipinas, Brasil y países del continente africano. En opinión de algunos expertos en temas de biodiesel, la glicerina puede resultar ser “el nuevo biodiesel” ya que en Europa la producción de biodiesel en el año 2010 fue de 9 millones de toneladas y, en consecuencia, la producción de glicerina por esta vía sería de 900.000 toneladas.

Ante esta situación y las perspectivas de futuro, son varias las sustancias en las que la glicerina tanto cruda como pura se puede transformar en:

- ✓ Hidrogeno, gas de síntesis e hidrocarburos mediante procesos de pirolisis, gasificación con vapor y reacciones de reformado catalítico.
- ✓ Acroleína, ácido acrílico y acrilonitrilo mediante deshidratación.
- ✓ Dihidroxiacetona por oxidación selectiva.
- ✓ 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y etilenglicol por hidrogenólisis.
- ✓ 1,3-propanodiol mediante fermentación enzimática.
- ✓ Carbonato de glicerina por carboxilación empleando monóxido de carbono y oxígeno a presión en presencia de un catalizador.

- ✓ Emulsionantes para industrias cosméticas, farmacéuticas y alimentos mediante esterificación o transesterificación.
- ✓ Aditivos para combustibles mediante eterificación con olefinas ligeras o con alcoholes alquílicos.
- ✓ Éteres de cadena C₈ empleados en la industria de tensioactivos mediante telomerización con 1,3-butadieno.
- ✓ Epiclorhidrina mediante hidroclicación.
- ✓ Y el que será estudio en este proyecto, aditivos oxigenados para combustibles mediante acetilación con ácido acético en presencia de catalizador.

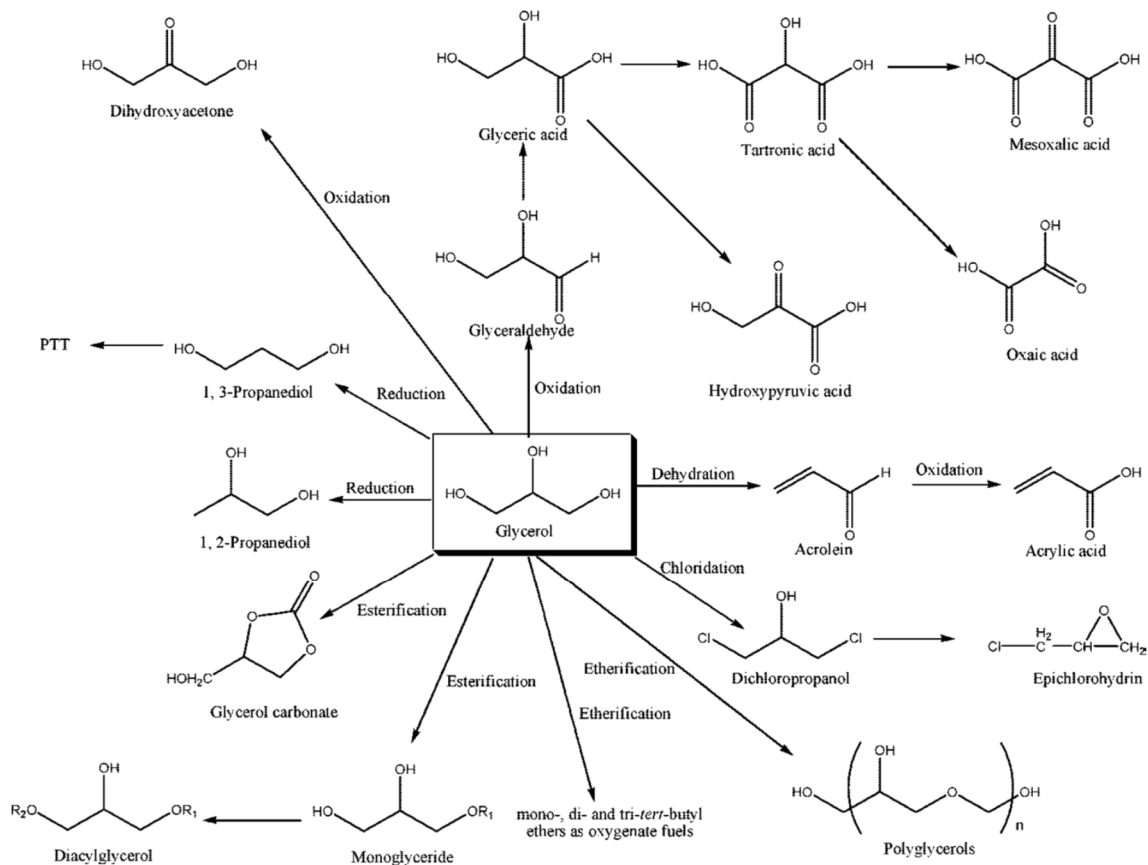


Figura 11. Procesos de transformación de la glicerina (Fuente: Zheng y col., 2008).

Los acetatos de glicerina mejoran las propiedades en frío de los combustibles y reducen la viscosidad del diésel. El triacetilglicerol es considerado como aditivo para los combustibles por reducir las emisiones contaminantes.

1.3 ADITIVOS OXIGENADOS

Se toma como referencia un estudio para evaluar la influencia de la utilización de compuestos oxigenados como aditivos para el combustible diésel en el proceso de combustión interna. Se comparan los siguientes parámetros: el consumo específico de combustible, la eficiencia efectiva y las emisiones, el número y la distribución de tamaños, especialmente las de partículas en el rango de 5,6 a 560 nm, en un motor diésel. Los compuestos oxigenados utilizados fueron EtilTerbutilEter (ETBE) y Diglima que se añadieron a Diésel Comercial (7% FAME). El banco de pruebas se realizó con 7 mezclas aditivo/combustible en diferentes proporciones, 5%, 10% y 15% de aditivo oxigenado añadido a la base de diésel. Las pruebas se realizaron en un motor diésel TDI 2.0 VW Euro 4, en nueve condiciones de operación estacionarias (1500, 2250 y 3000 min^{-1} a 15%, 30%, 45% de carga).

Los resultados experimentales muestran que la proporción de mezcla aditivo/combustible es el parámetro que mayor influencia tiene sobre la emisión de partículas. Por otro lado, las emisiones de NOx no tienen una relación tan directa y dependen, además de la cantidad de aditivo en la mezcla, de la velocidad del motor, de la recirculación del gas de escape y de la carga. También se observa que hay una disminución drástica en la concentración total de partículas con la adición de aditivos oxigenados, especialmente cuando la relación llega al 15%. Finalmente, el diámetro medio geométrico (GMD) de las partículas, presenta importantes tendencias con la variación de la velocidad y de la carga, por lo tanto, se estudiaron las mezclas con 15% de aditivo en todas las condiciones de funcionamiento del motor mantuvieron tamaños de partículas más pequeños que con el Diésel Comercial. El GMD no muestra una clara dependencia del tipo de aditivo usado, sin embargo la proporción de aditivo sí tiene influencia significativa en el GMD. Una mayor proporción de aditivo, baja el GMD (Barrios C. C. et al., 2014).

Con los combustibles oxigenados, el porcentaje de carbono disminuye y el contenido de oxígeno aumenta, causando una reducción de núcleos de carbono elemental,

disminuyendo entonces la aparición de fenómenos de acumulación y aglomeración y por lo tanto la disminución del GMD.

La emisión total de concentración de partículas depende de la mezcla utilizada, la condición de funcionamiento del motor y la interacción entre ellos. Para todos los experimentos con mezclas de aditivos oxigenados, la media de la emisión total de partículas es significativamente menor que la concentración de partículas de diésel comerciales en cualquier condición de funcionamiento del motor. Cuando la proporción de oxígeno en el aditivo aumenta la mezcla, disminuye la emisión del número total de partículas

La eficiencia térmica del motor es inversamente proporcional al consumo específico de combustible y poder calorífico inferior (LHV). En el caso de mezclas oxigenadas, aumentando el porcentaje de aditivo en la mezcla, aumenta el consumo específico de combustible y disminuye la LHV de la mezcla. Dependiendo de la proporción de aditivo añadido, estos dos parámetros se contrarrestan entre sí y causan cambios en la eficiencia térmica del motor.

El consumo específico de combustible (SFC) se observó que se daba al emplear sólo Diésel Comercial. Cuando se añade un aditivo oxigenado, se observa un aumento en el consumo específico de combustible, debido principalmente a la disminución del poder calorífico inferior de la mezcla aditivo/diésel.

Destacados

- Cuando la proporción de oxígeno en la mezcla de aditivos aumenta, disminuye el número total de partículas emitidas.
- No se observa que al aumentar en proporción el aditivo haya aumento en el consumo específico de combustible.
- En comparación con el Diésel Comercial, sólo las mezclas con Diglima al 10% y al 15% producen un aumento en la eficiencia térmica.
- La emisión de partículas es particularmente baja en el caso de la mezcla con ETBE al 15%.

1.4 SÍNTESIS DE ACETATOS DE GLICERINA

La reacción estudiada durante el presente proyecto de investigación consiste en la síntesis de acetatos de glicerina, mediante una reacción de esterificación en presencia de un catalizador ácido.

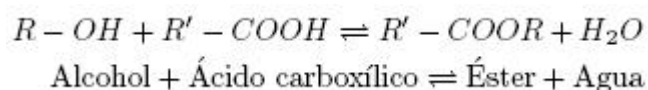


Figura 12. Esquema reacción de esterificación.

En este caso la glicerina se hace reaccionar con ácido acético, dando lugar a la formación de acetatos de glicerina, monoacetilglicerol (MAG), diacetilglicerol (DAG) y triacetilglicerol (TAG) además de agua. Desde el punto de vista de la producción de compuestos susceptibles de ser mezclados con biodiésel el producto más interesante es el TAG, mientras que el MAG debido a su elevada solubilidad en agua constituye un producto indeseable de la reacción de esterificación, para su mezcla con biodiésel. Por tanto, cualquier proceso que permita mejorar la selectividad al derivado trisustituido tendrá un especial interés, siendo ese el objetivo del presente proyecto de investigación.

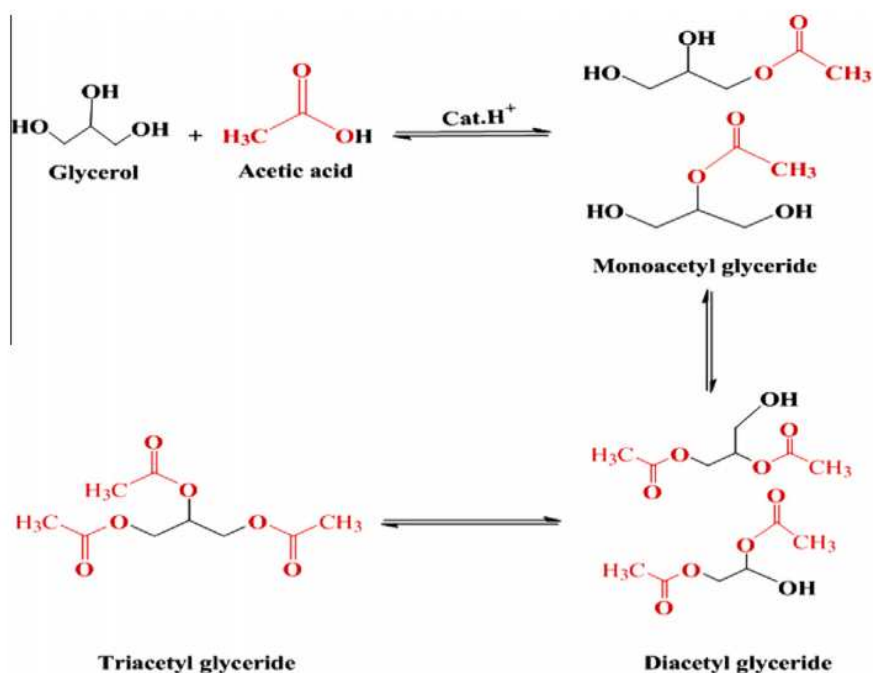


Figura 13. Esquema de reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.

Actualmente la reacción de esterificación de ácidos grasos con alcohol se lleva a cabo comercialmente mediante el uso de catalizadores ácidos líquidos, como el ácido sulfúrico, clorhídrico o para-toluensulfónico. Sin embargo el uso de estos catalizadores homogéneos conlleva una serie de inconvenientes derivados del peligro de su manipulación, su elevada corrosividad o la dificultad de separarlos del producto final de reacción. Esto unido a las crecientes restricciones medioambientales ha provocado la necesidad de búsqueda de nuevos catalizadores. Durante los últimos años han surgido multitud de estudios científicos basados en el uso de catalizadores ácidos heterogéneos en la reacción de esterificación. Los catalizadores heterogéneos más utilizados han sido las resinas orgánicas de intercambio iónico como Amberlyst-15, zeolitas y heteroátomos ácidos soportados sobre sílice, sin embargo estos catalizadores han mostrado ciertas limitaciones debido a la baja estabilidad térmica de las resinas, a la elevada resistencia a la transferencia de masa de las zeolitas, o la pérdida de actividad ácida de los heteroátomos debido a la elevada solubilidad que presentan en medios polares. Además la presencia de agua en el medio supone un inconveniente adicional al comportamiento de estos catalizadores, debido al carácter hidrofílico que presentan.

El mecanismo de la reacción de esterificación transcurre a través de un ataque nucleófilo del oxígeno de la molécula de alcohol al carbono del grupo carboxílico, deficiente en electrones. El catalizador aumenta la actividad carboxílica (carga parcial positiva sobre el átomo de carbono) por protonación de uno de los oxígenos del ácido.

Estudio de marketing del triacetín

El Triacetín es un excelente aditivo ecológico para el diesel y el Biodiesel ya que mejora las propiedades de flujo a baja temperatura, el Cloud Point, el Pour Point y el POFF. También mejora el índice de cetano del gasóleo. El empleo del triacetín en esta aplicación incrementaría enormemente su actual mercado. En el año 2002 las ventas de aditivos para Diesel en Europa superaron las 65.000 toneladas. Las perspectivas de crecimiento para este mercado son muy importantes dados los nuevos requisitos medioambientales impuestos a los combustibles por la Unión Europea. En este sentido, se espera que el mercado crezca a ritmos del 5% anual en los próximos años.

El empleo del Triacetín facilita la utilización de una mayor variedad de materias primas pues para ciertos aceites o mezclas de aceites vegetales contribuye a alcanzar los parámetros establecidos en la Norma EN14214, lo cual tiene importantes connotaciones económicas.

El uso de combustibles conteniendo oxígeno, tales como los ésteres, ayuda a la reducción de la emisión de partículas. La razón oxígeno/carbono (O/C) de un combustible afecta, significativamente, a la emisión de partículas, y para alcanzar un menor "smoke emissions" (inferior a 0,5 en el rango de Bosch), la razón O/C debe ser mayor de 0,2 (el Triacetín tiene una razón O/C de 0,888).

Como aditivo para Biodiesel y gasóleos petrolíferos, el mercado objetivo está conformado por tres grandes tipos de clientes: Compañías con refinerías de diesel petrolífero (principales clientes potenciales), productores de Biodiesel y empresas de aditivos para gasóleos petrolíferos en Europa. El tamaño europeo de los mercados citados asciende a unas 50.000 t/año (IUCLOUD DATASET 2001).

El Triacetín es un producto de alto valor añadido utilizado en la actualidad en un gran número de industrias (alimentaria, perfume, cosmética, tabaco, impresión, pesticidas, farmacéutica, explosivos).

1.5 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Son perlas de material polimérico minúsculas, con un diámetro de aproximadamente 0,6 mm. Estas bolitas son porosas y contienen agua ocluida que no se puede quitar. Esta proporción de agua se expresa como "retención de humedad". La estructura de la resina es un polímero en el cual un ion fijo ha sido inmovilizado de manera permanente. Este ion no se puede quitar o reemplazar: pertenece a la estructura de la resina. Para mantener la neutralidad eléctrica de la resina, cada uno de estos iones fijos está neutralizado por un contra-ion de carga opuesta. Este es móvil y puede entrar o salir de la resina. La **Figura 14** representa esquemáticamente perlas de resinas intercambiadoras de cationes y de aniones. Las líneas oscuras representan el esqueleto polimérico de la resina: es poroso y contiene agua. Los iones fijos de la resina intercambiadora de cationes son sulfonatos (SO_3^-) atados al esqueleto. En esta imagen, los iones móviles son

cationes sodio (Na^+). Las resinas intercambiadoras de cationes, por ejemplo la Amberlite 1000, son muchas veces suministradas en la forma sodio.

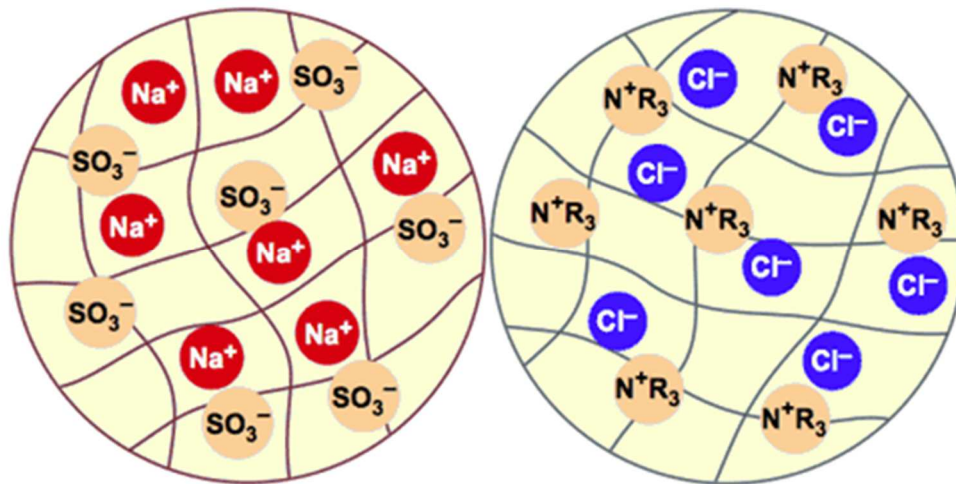


Figura 14. Representación esquemática de resinas intercambiadoras de cationes y de aniones.

La perla de resina intercambiadora de aniones tiene un esqueleto semejante. Los grupos activos son aquí amonio cuaternario, es decir cationes, representados por la fórmula N^+R_3 ; una fórmula más precisa sería $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$. Los iones móviles de la resina intercambiadora de aniones son aquí iones cloruro (Cl^-). La forma cloruro es la forma de suministro de muchas resinas intercambiadoras de aniones.

Cada ion entrando en la resina produce la salida de otro ion de misma carga para mantener la neutralidad eléctrica. Eso es lo que se llama intercambio iónico. Solo iones de la misma carga se pueden cambiar. No es posible fabricar una resina que pueda intercambiar simultáneamente cationes y aniones, porque los cationes fijos dentro de la resina neutralizarían los aniones fijos, y ningún intercambio sería posible. Luego se deben producir resinas intercambiadoras de aniones y resinas intercambiadoras de cationes separadas.

La forma iónica es muy importante. La expresión de la mayoría de las propiedades de resinas intercambiadoras de iones debe ser acompañadas por la forma iónica correspondiente, puesto que los valores medidos no son los mismos según los iones que se encuentran en la resina. Esto es crítico en particular para las propiedades siguientes:

- Capacidad
- Humedad
- Densidad
- y puede afectar también un poco la Granulometría

Capacidad de intercambio

El intercambio iónico es un proceso cíclico: las resinas eliminan los iones que se encuentran en el agua o en la solución de tratar y se agotan así de manera progresiva, hasta que no haya sitios libres para cargar los iones de la solución. Se para entonces la fase de producción y hay que regenerar las resinas para empezar un ciclo nuevo. La capacidad de intercambio corresponde a la cantidad de iones eliminados por la resina.

Capacidad total

El número de grupos activos corresponde a la capacidad total de una resina. Puesto que hay millones de millones de grupos en una sola perla de resina, la capacidad total volumétrica se expresa en equivalentes por litro de resina. Un equivalente representa $6,02 \times 10^{23}$ grupos activos. Sin embargo, no hay que acordarse de este número, llamado número de Avogadro. Una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida típica tiene una capacidad total de 1,8 a 2,2 eq/l.

Una resina intercambiadora de cationes débilmente ácida típica tiene una capacidad total de 3,7 a 4,5 eq/l. Y una resina intercambiadora de aniones, débil o fuerte típica, tiene una capacidad total de 1,1 a 1,4 eq/l.

Capacidad útil

Cuando la resina es totalmente regenerada al principio del ciclo, pero no totalmente agotada al final de la fase de producción, se puede hablar de capacidad útil, o capacidad operativa, es la diferencia entre los sitios regenerados al principio y al final del período de producción. Se expresa también en equivalentes por litro.

En operación normal, la capacidad útil de la resina es aproximadamente la mitad de la capacidad total. Los valores normales son de 40 a 70 % de la capacidad total, en función de las condiciones de operación.

Parámetros que afectan la capacidad útil

La capacidad útil depende de varios parámetros, los más importantes siendo:

- Concentración y tipos de iones que se intercambian
- Volumen de producción
- Temperatura
- Tipo, concentración y cantidad de la solución regenerante
- Tamaño de las bolas de resina

Los productores de resinas de intercambio iónico publican datos con los que el usuario pueda calcular la capacidad útil de sus resinas en las más comunes condiciones de operación. Muchos también ofrecen programas informáticos para diseñar plantas de intercambio.

Humedad

La humedad de una resina (retención de humedad) está relacionada con su *porosidad* así como con su forma iónica. Esta retención de humedad se expresa generalmente como porcentaje de la masa de una resina en una forma iónica determinada. La influencia de la porosidad en las prestaciones de una resina es:

Humedad alta

- intercambio rápido
- buena capacidad de adsorción
- capacidad total baja

Humedad baja

- capacidad total elevada
- difícil de regenerar
- no se pueden eliminar iones voluminosos
- tendencia al envenenamiento (ensuciamiento)

Aproximadamente la mitad de la masa de una resina es agua excepto cuando la resina está secada o cuando el agua de hidratación normal ha sido reemplazada por un solvente orgánico. Las moléculas de agua rodean los grupos funcionales (hidratación) y

lleen las partes vacías del esqueleto de la resina. Está claro que una resina de humedad alta tiene menos materia seca y por lo tanto lleva menos grupos activos y tiene una capacidad más baja. Por el otro lado, una resina muy porosa proporciona un acceso más fácil a los iones de gran tamaño.

En las resinas de *tipo gel*, la humedad tiene una relación inversa con la tasa de reticulación del esqueleto. Eso no vale para resinas macroporosas porque se puede ajustar su porosidad artificial sin depender de la tasa de reticulación.

En general, las resinas de baja humedad tienen una cinética más lenta y padecen de un riesgo de envenenamiento.

Forma iónica y variaciones de volumen

El volumen de una muestra de resina cambia según los iones cargados en la resina. Por ejemplo, una resina de tipo gel fuertemente básica puede hincharse de más de 25 % por conversión total de la forma cloruro (forma de entrega) a la forma hidróxido (completamente regenerada).

Tabla 2. Formas iónicas de entrega usuales y una gama de las variaciones de volumen.

<i>Tipo de resina</i>	<i>Forma iónica de entrega</i>	<i>Cambio total de volumen</i>	<i>De... a</i>	<i>Ejemplo</i>
<i>SAC (ácida fuerte)</i>	Na, H	6 - 10 %	Na a H	Amberjet 1000
<i>SBA (básica fuerte)</i>	Cl, OH, SO ₄	15 - 30 %	Cl a OH	Amberjet 4200
		6 - 10 %	Cl a SO ₄	
<i>WBA (básica débil)</i>	Base libre (BL)	10 - 25 %	BL a Cl	Amberlite IRA96
<i>WAC (ácida débil)</i>	H	15 - 40 %	H a (Ca+Mg)	Amberlite IRC86
		60 - 100 %	H a Na	

Valores más precisos del cambio de volumen de una resina particular se encuentran muchas veces en las hojas técnicas publicadas por los fabricantes.

Este cambio de volumen procede de los varios estados de hidratación de los iones contenidos en la resina. Por ejemplo, las resinas de funcionalidad débil (WAC y WBA) son muy poco disociadas en su forma regenerada, de manera que casi no hay iones libres

en las bolas de resina. En cambio, después de cargar iones de una solución, estos iones son hidratados.

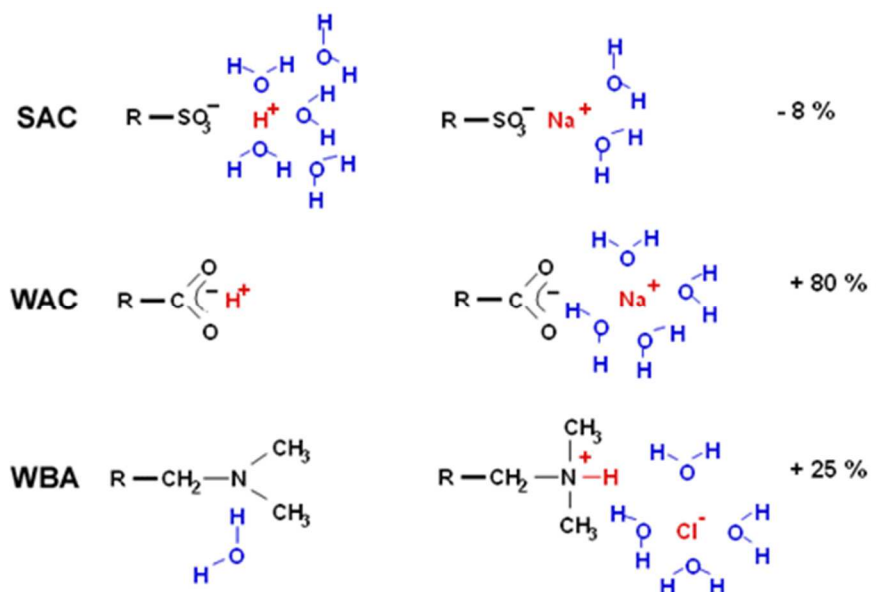


Figura 15. Variación del volumen en las perlas de los diferentes tipos de resinas.

La conversión total entre una resina 100 % regenerada y una forma 100 % agotada es muy rara en práctica, de manera que el cambio de volumen máximo teórico no se produce.

Regeneración

Ácidos fuertes, por ejemplo el ácido clorhídrico (HCl) o el ácido sulfúrico (H₂SO₄) son totalmente disociados en solución y pueden proporcionar los iones H⁺ necesarios para reemplazar los iones cargados durante la fase de agotamiento de la resina que ahora ocupan los sitios activos.

Catálisis

Un catalizador es un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción química hasta su equilibrio sin ser consumido durante la reacción. La mayoría de las reacciones químicas, especialmente en la industria petroquímica, donde se solía emplear un ácido inorgánico como catalizador, se catalizan hoy con resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas en forma H⁺. Estas resinas funcionan en condiciones difíciles,

especialmente a temperaturas altas (130 – 170 °C), y deben tener la acidez más elevada posible.

2 RESUMEN Y OBJETIVOS

El objetivo del presente proyecto de investigación radica en la síntesis de acetatos de glicerina, mediante la reacción de glicerina con ácido acético. Debido al excedente de glicerina asociado al fuerte desarrollo experimentado por la industria del biodiésel, surge la necesidad de dar salida a este subproducto, en este sentido la síntesis de acetatos de glicerina, susceptibles de ser utilizados en la formulación de biodiésel, resulta una alternativa muy interesante que permitiría aumentar la rentabilidad del sector del biodiésel a la vez que se mejora las propiedades en frío del biocarburante.

(Se ha propuesto el uso como aditivo para el gasóleo, donde aumenta la lubricidad y el número de cetano, disminuyendo ligeramente la emisión de partículas durante la combustión. Por otro lado, aunque en general, los compuestos oxigenados incrementan el número de octano, su elevado punto de ebullición unido al bajo P.C.I. no lo hacen especialmente atractivo en gasolinas. Recientemente se ha comprobado que mejora las propiedades de frío y la viscosidad del biodiésel, habiéndose presentado patentes que amparan esta nueva aplicación.)

A continuación, se muestran los objetivos del presente proyecto de investigación a modo de resumen:

- ✓ Estudio de la composición del aditivo obtenido en las reacciones con las relaciones molares a 3:1, 6:1 y 9:1 para 80, 90 y 100 °C con tiempos de reacción desde 1,5 hasta 9 horas. Se hará mediante análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Al final se llevará a cabo un análisis del diseño de experimentos mediante la herramienta de análisis estadístico *DesignExpert9* para averiguar que parámetros afectan más a la selectividad de cada compuesto oxigenado. Además se realizará una optimización de las variables estudiadas.

- ✓ Estudio de la conversión del ácido acético en la reacción de acetilación mediante valoraciones ácido-base para un serie de muestras tomadas durante las reacciones.

- ✓ Estudio de la evolución en la formación de los diferentes derivados oxigenados a partir de la toma de muestras y el posterior análisis de en una serie de intervalos de tiempo de reacciones durante 9 horas y con distinta relación molar.
- ✓ Estudio de la regeneración del catalizador a partir del intercambio de protones en los centros activos con motivo de las investigaciones en las que se habla de la reutilización de las resinas intercambiadoras de iones.
- ✓ Estudio del comportamiento de la glicerina cruda en la producción del aditivo a través del análisis cualitativo de su producto de reacción. Y también con el cálculo del rendimiento molar aproximado de las reacciones con glicerina farmacéutica y glicerina cruda como criterio comparativo para del posible desarrollo del mercado de la glicerina como subproducto de la producción de biodiésel.
- ✓ Purificación de la glicerina cruda para ver si es una alternativa eficiente ante las limitaciones que conlleva el uso de la glicerina cruda.
- ✓ Separación del agua, producto de la reacción de acetilación, del acético que no reacciona para su reutilización en el proceso. Es importante tener en cuenta este paso para conseguir la rentabilidad del proceso global ya que las el ácido acético siempre tiene que estar en exceso en la reacción de acetilación si se pretende conseguir buenas selectividades a los derivados más sustituidos.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de forma detallada el procedimiento experimental seguido durante la realización de este trabajo de investigación, desde la fabricación del aditivo hasta la comprobación del ensuciamiento del catalizador y su limpieza o regeneración; así como las distintas técnicas empleadas para la caracterización del producto obtenido y las diferentes instalaciones experimentales implicadas en este estudio.

Se incluye además una lista pormenorizada de todos los materiales y materias primas utilizadas durante las distintas etapas del proyecto.

Finalmente se detalla el método de análisis de los productos de reacción obtenidos así como los parámetros de reacción estudiados.

3.1 REACTIVOS EMPLEADOS

A continuación se detallan las materias primas empleadas durante el presente proyecto de investigación:

- Glicerina farmacéutica o analítica ($C_3H_8O_3$). Pureza 86-89% (SIGMA-ALDRICH).
- Ácido acético (CH_3COOH). Riqueza $\geq 99\%$ (J.T. BAKER).
- Amberlyst 15 hydrogen form (SIGMA-ALDRICH).
- Cloroformo ($CHCl_3$). Pureza 99,25% (J.T. BAKER).
- Metanol (CH_3OH). Pureza 99,8% (PANREAC).
- Etanol (CH_3CH_2OH). Pureza 96-96,6% (PANREAC).
- Acetona ($CH_3(CO)CH_3$). Pureza 99,5% (PANREAC).
- Hidróxido de sodio (NaOH, Pellets). Pureza 98% (PANREAC).
- Ácido clorhídrico (HCl). Concentración del 36,5-39% (PANREAC).
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Pureza 95-98% (PANREAC).

3.2 SISTEMA DE REACCIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Instalación Experimental

Las reacciones que fueron llevadas a cabo durante el presente trabajo han sido realizadas en una instalación experimental que a continuación se describe de forma detallada.



Figura 16. Dispositivo experimental para la síntesis.

La instalación consiste en un reactor de vidrio de fondo redondo conectado a una columna de reflujo, donde se produce la condensación de los compuestos evaporados del medio de reacción. Este tipo de instalación tiene como objetivo evitar que se pierda el ácido acético y que la reacción transcurra desde el principio al final con la misma relación AA:G.

El calor aportado a la reacción se realiza mediante un baño de agua, en el que se sumerge el matraz de 2 litros, con el medio de reacción. Hay un agitador de palas que mantiene una agitación continua durante el tiempo de reacción. El agitador de palas tiene la función de mantener homogéneo el medio, consiguiendo de esta manera un efecto beneficioso sobre el equilibrio de la reacción (véase la [Figura 16](#)).

3.2.2 Síntesis

En primer lugar, la Amberlyst 15 se secó durante 12 horas a 110 °C para evitar posibles poros obstruidos por la humedad del ambiente (Serafim, H. et al., 2011).

La síntesis del aditivo, se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado de 2 litros de capacidad, atemperado en un baño de agua con termostato. En la [Figura 16](#) se muestra el reactor utilizado para la síntesis de los acetatos de glicerina. La agitación utilizada fue de 600 rpm, para obtener una buena transferencia de materia. El tipo de aditivo va a depender de la composición de la mezcla reaccionante, es decir, de la relación molar ácido acético/glicerina (AA:G) y de las condiciones de operación. En la [Tabla 3](#), se muestran las diferentes variables y los niveles del diseño de experimentos realizado con la ayuda del software *DesignExpert9*.

Tabla 3. Relaciones molares y condiciones de operación de los experimentos.

<i>Relación molar AA:G</i>	<i>Condiciones de operación</i>		
	<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Velocidad de agitación</i>
3:1	80 °C	1,5 horas	600 rpm
6:1	90 °C	3 horas	
9:1	100 °C	9 horas	

Nomenclatura: AA, Ácido acético; G, glicerol; MAG, monoacetilglicerol; DAG, diacetilglicerol; TAG, triacetilglicerol.

La cantidad de catalizador añadida de 2,645 g de Amberlyst 15 por cada 150 ml de la mezcla reaccionante (Zhou, Y. et al. 2012). El tiempo de reacción se varió desde 1,5 horas a 9 horas. Después de la reacción se eliminó el exceso de ácido acético y el agua formada, por evaporación a vacío.

El mecanismo de reacción del glicerol con el ácido acético, para producir el aditivo, tiene lugar a través de tres etapas (Rahmat, N. et al., 2010). Consiste en la protonación del grupo hidroxilo de la molécula de glicerina, en caliente y en presencia de un catalizador (Amberlyst 15) por una molécula donadora de protones, en este caso el ácido acético.

3.3 ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO EN LA REACCIÓN

Para estudiar la conversión de la reacción de forma cualitativa se pueden tener en cuenta varios mecanismos. En este proyecto de investigación ya que la transformación de la glicerina se hace mediante la reacción con ácido acético, es fácil evaluar dicha conversión mediante un simple muestreo de la disolución reaccionante durante el tiempo de reacción y su inmediata valoración con una base como puede ser el hidróxido sódico que se ha estado empleando en otros apartados de la experimentación.

El procedimiento seguido simplemente consta de la toma de una serie de muestras de 5 ml de la solución de reacción cada 5 minutos y su valoración con NaOH 0,4 M. Para ello se empleó una pipeta de 5 ml y una bureta con depósito de 25 ml, como indicador se usa la fenolftaleína de fórmula ($C_{20}H_{14}O_4$), un indicador de pH que en disoluciones ácidas permanece incoloro, pero en presencia de bases toma un color rosado con un punto de viraje entre pH=8,0 (incoloro) a pH=9,8 (magenta o rosado).

En cada experimento que se llevó a cabo con diferentes las relaciones molares y temperaturas se realizó el mismo procedimiento y se fueron rellenando unas tablas *Excel* para calcular la disminución en la concentración de AA y por tanto la evolución con el tiempo, ya que la cinética de esta reacción es muy compleja y entraría dentro de un proyecto de mayor envergadura.

3.4 LIMPIEZA Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

Amberlyst-15 es una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida, SAC (Strong Acid Cation), macroreticular y basada en una matriz de poliestireno-divinilbenceno (PS-DVB) teniendo como grupo funcional al grupo sulfónico (-SO₃H), véase en la **Figura 17**.

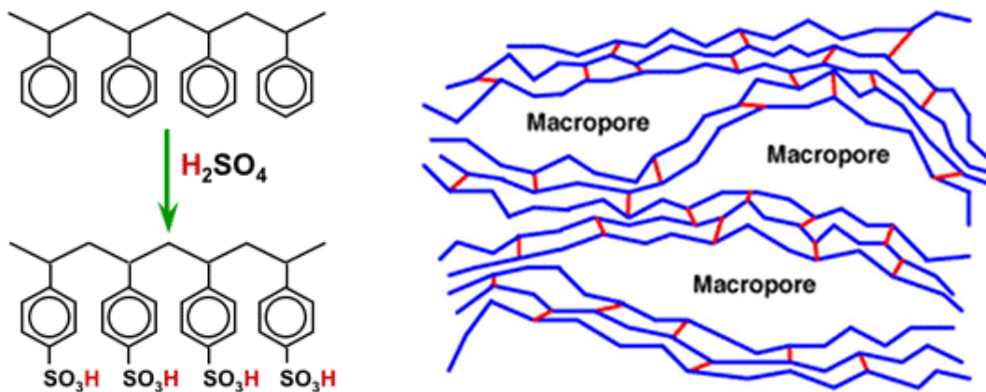


Figura 17. Estructura de una resina sulfónica macroporosa de intercambio iónico.

En disolventes polares como el agua, el metanol o el ácido acético, esta resina aumenta significativamente su área superficial y su tamaño de poro medio debido al hinchamiento con el disolvente. Como resultado, el grupo-SO₃H en la superficie interior será accesible por los reactivos. Los iones de hidrógeno se pueden mover libremente en la superficie local del catalizador, como se muestra en la **Figura 18**.

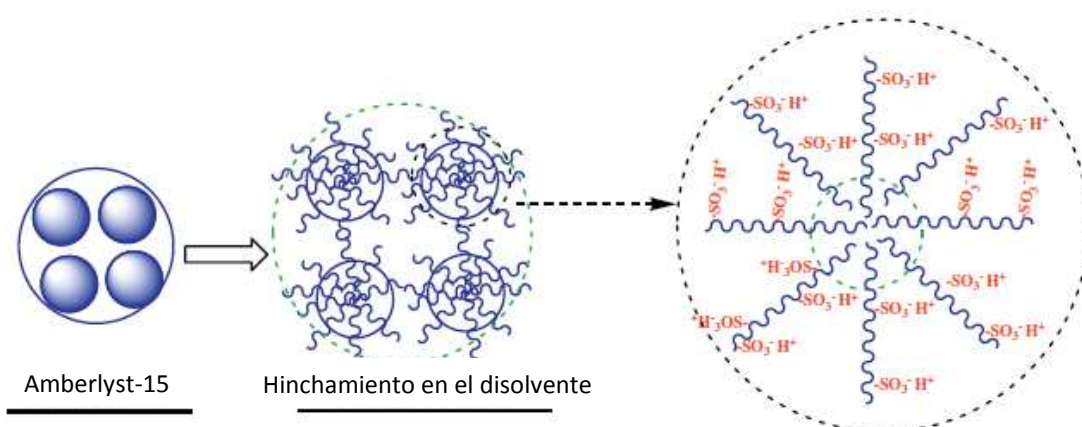


Figura 18. Hinchamiento del catalizador con el disolvente (Hu X. et al., 2013).

Esta resina está diseñada para aplicaciones en soluciones acuosas. Las propiedades típicas y las aplicaciones se muestran en las **Tablas 4 y 5**.

Tabla 4. Aplicaciones para las diferentes Amberlyst-15.

Catalog Number	Grade	Functionality	Applications
216380	15	sulfonic acid (strongly acidic)	nonaqueous catalysis/ -cation exchange
216399	15 (wet)	sulfonic acid (strongly acidic)	aqueous catalysis/ cation exchange

Tabla 5. Propiedades para las diferentes Amberlyst-15.

Catalog Number	Max. operating temp. (°C)	Moisture content (%)	Surface area (m ² /g)	Porosity(%)	Ion-exchange capacity (meq/ml; meq/g)
216380	120	< 3	45	32	1.8; 4.7
216399	120	50-55	45	32	1.8; 4.7

La limpieza y regeneración del catalizador se ha realizado vía lavado con disolventes orgánicos y ácido sulfúrico concentrado (40% p/p) para la restauración del protón. El catalizador desactivado se lava primero con acetona y luego con una mezcla de cloroformo/metanol (v/v: 4/1) para eliminar los orgánicos absorbidos en la superficie del catalizador. El catalizador lavado es sumergido en 50 ml de ácido sulfúrico durante 24 horas y agitado durante otras 4 horas a temperatura ambiente.

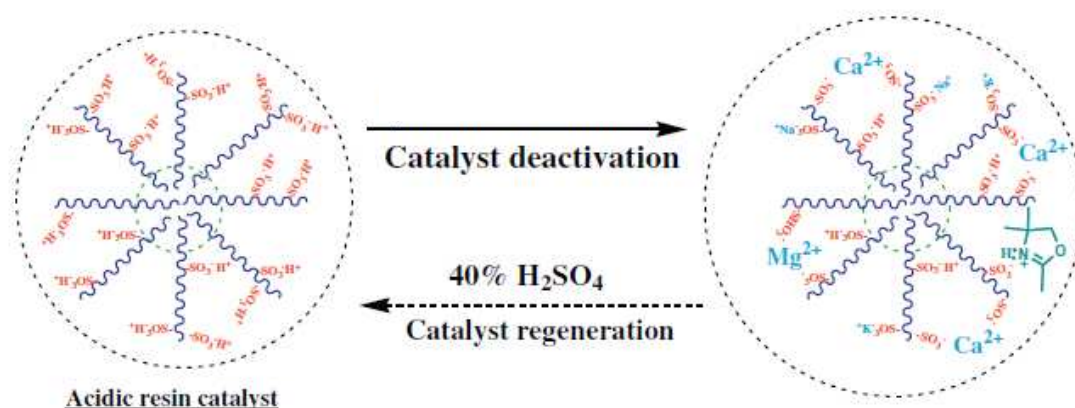


Figura 19. Esquema de la regeneración de una perla de Amberlyst-15 con ácido sulfúrico.

Para comprobar si el catalizador está gastado o no, se deben realizar una serie de valoraciones ácido-base (Serafim, H. et al., 2011). La cantidad de grupos ácidos en la resina fue medida con una valoración clásica con HCl (0,1 M). Para ello lo primero que se hace es introducir una muestra de catalizador en una cierta cantidad de una solución de NaOH para que los grupos ácidos se neutralicen con los iones OH⁻. Esto hará que posteriormente (después de 24 horas como mínimo) se pueda valorar la reducción de la alcalinidad de esta solución (los iones OH⁻ que quedan libres). La solución de NaOH tiene que estar titulada con la misma solución de HCl antes y después del contacto con el catalizador.

La valoración con HCl se llevó a cabo con fenolftaleína.

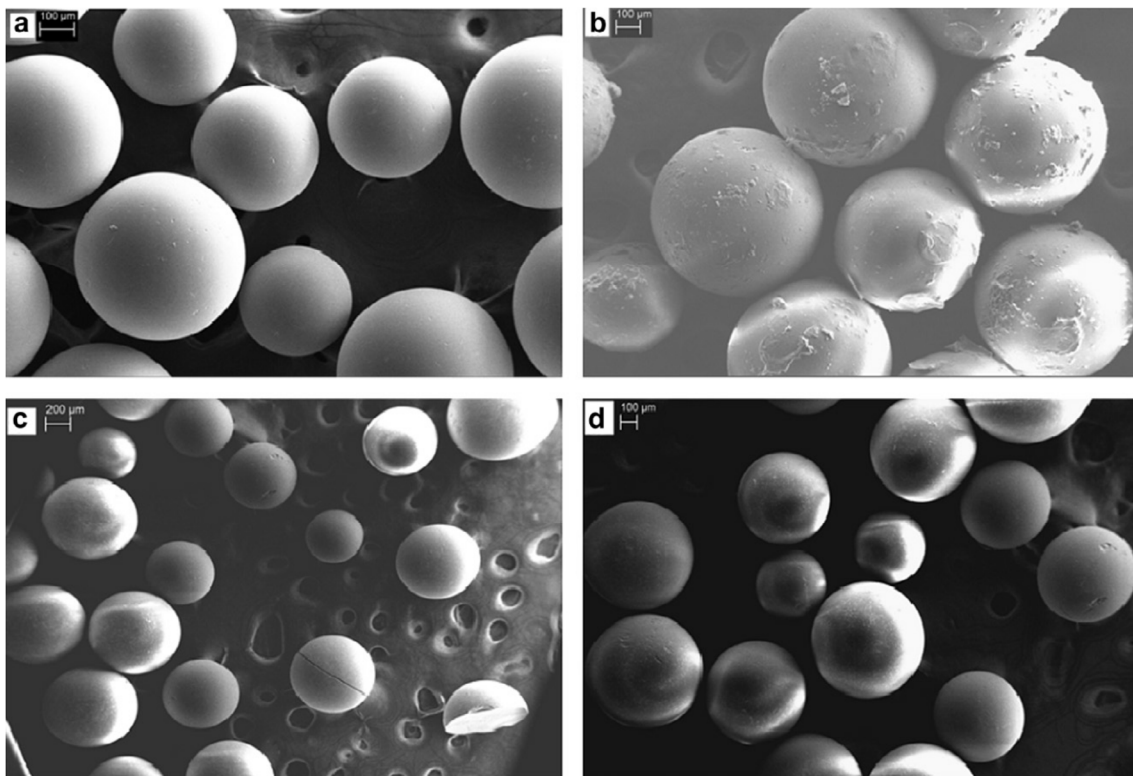


Figura 20. Imágenes con microscopio electrónico de barrido (SEM) de diferentes estados de una resina de intercambio iónico a) nueva, b) sucia, c) lavada, d) regenerada.

Se realizaron una serie de experiencias para poder analizar el grado de ensuciamiento al que llegaba la Amberlyst 15 en la presente experimentación. Además hubo que hacer diferentes ensayos para encontrar las condiciones adecuadas por falta de información

en las referencias consultadas. A continuación se muestran en la **Tabla 6** el resumen de estas diferentes pruebas.

Tabla 6. Resumen de ensayos para la determinación de las condiciones en el análisis del grado de ensuciamiento del catalizador.

Cantidad de catalizador usado (g)	Cantidad de NaOH 0,4 M (ml)	Cantidad de HCl consumido (ml)
1	10	5,6
5	50	26,4
10	50	12,8
10	100	58,7

3.5 TÉCNICA DE ANÁLISIS

Este apartado explica el método de análisis de los productos de reacción y de la muestra de glicerina cruda.

En base a otros estudios citados en la bibliografía y más concretamente al de Zhou Y. et al. (2012) se llevó a cabo por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS).

Las técnicas de cromatografía tienen la limitación de que no identifican los compuestos que han sido separados, sólo proporcionan los tiempos o volúmenes de retención; por lo que el acoplamiento entre un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas es la técnica combinada de más amplia utilización ya que reúne la enorme capacidad de separación que ofrece el cromatógrafo con la sensibilidad y capacidad de aportar información estructural del espectrómetro.

Cuando se trabaja con sistemas acoplados de GC/MS, la identificación se basa, generalmente, en utilizar el espectro de masas como una “huella química”, comparado los espectros de masas obtenidos con los espectros de compuestos patrón; en cambio hoy en día, los ordenadores que controlan a los espectrómetros de masas actuales, están dotados de sistemas muy eficaces de búsqueda en bibliotecas informatizadas.

Los análisis del presente proyecto de investigación se realizaron en el servicio de espectrometría de masas del CITIUS. La **Figura 21** corresponde al equipo TSQ8000 (espectrómetro de masas de triple cuádruplo) acoplado a un GC.



Figura 21. Sistema acoplado de cromatógrafo y espectrómetro de masas del CITIUS.

3.5.1 Análisis de los productos de reacción

Este apartado está centrado en el análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de reacción de la glicerina analítica y el ácido acético para averiguar qué acetatos de glicerina se forman y en qué cantidades se encuentran en las muestras obtenidas con las diferentes condiciones en las que hemos experimentado.

En un primer momento, el método de análisis que se probó fue el que se estaba usando para el proyecto de investigación de producción de biodiésel a partir de aceites de fritura. Es decir, se empleó la misma columna y en las mismas condiciones de operación del equipo para aprovechar la optimización del método en una primera visión de las especies que se hubieran formado. Se analizó en modo "Full Scan".

Primer método:

La identificación de los componentes que forman parte de las muestras se realizaron a través de la biblioteca de espectros de masas disponible es NIST MS Search 2.0.

Previamente se prepararon todas las muestras, filtrándose a través de un filtro de tamaño de poro de 0,45 μm y continuación se tomaron 60 μml de muestra que se diluyeron en 1ml de etanol (Zhou, Y. et al. 2012).

De este primer método de análisis se obtuvieron los cromatogramas de todas las muestras que se obtuvieron a lo largo de toda la experimentación (ver [Tabla 7](#)).

Debido a una mala resolución de los distintos picos y el conocimiento de diversos artículos y trabajos del mismo tema en la bibliografía, se optó por cambiar de método para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo más adecuado.

Tabla 7. Listado de experimentos realizados (sin contar las réplicas). AA=Ácido acético, G=Glicerina, GC=Glicerina Cruda.

	Relación molar (AA:G)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
1	3:1	80	1,5
2	3:1	90	1,5
3	3:1	100	1,5
4	6:1	80	1,5
5	6:1	90	1,5
6	6:1	100	1,5
7	9:1	80	1,5
8	9:1	90	1,5
9	9:1	100	1,5
10	3:1	80	3
11	3:1	90	3
12	3:1	100	3
13	6:1	80	3
14	6:1	90	3
15	6:1	100	3
16	9:1	80	3
17	9:1	90	3
18	9:1	100	3
19	6:1	100	9
20	9:1	100	4,5
21	9:1	100	6
22	9:1	100	7,5
23	9:1	100	9
24	9:1 (AA:GC)	100	3

La columna usada para el análisis de los productos de reacción fue:

- Columna capilar TR-CN100, longitud 60 m x diámetro 0,25 mm, espesor de película (HF) 0,20 μm .

Las condiciones en que se realizaron estos análisis fueron:

- Flujo constante (He): 1,6 ml/min
- Relación de split: 1/62,5 (entrada)
- Programa de temperatura del horno (ver **Figura 22**):
 - (1) Temperatura de inicio: 185 °C durante 50 min
 - (2) Rampa de temperatura: 5 °C/min hasta 200 °C
 - (3) Temperatura constante: 200 °C durante 7 min
- Tiempo total de análisis: 60 minutos

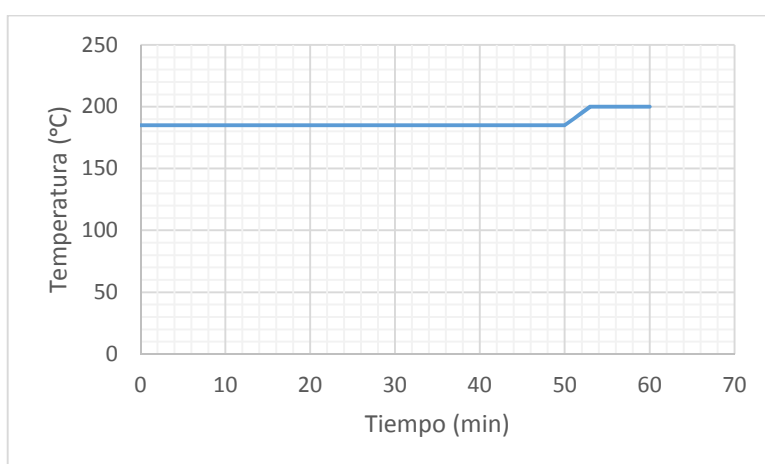


Figura 22. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.

Una vez se decidió probar con otro método diferente para conseguir cuantificar los productos de reacción correctamente, se eligió un segundo método que será explicado con detalle a continuación.

Segundo método:La identificación de los componentes:

Se determinaron los tiempos de retención característicos de cada compuesto, analizando los tres patrones de acetatos de glicerina. Los patrones fueron: Monoacetín, de ALPHA AESAR, Diacetín, de ALDRICH, y Triacetín, de ALDRICH. Por otro lado, para la cuantificación de las muestras se ha usado el método con patrón interno con 1,4-butanodiol, de SIGMA-ALDRICH, como patrón interno.

La optimización, o puesta a punto, del método:

Se llevaron a cabo una serie de análisis previos de unas mezclas de concentraciones conocidas de los patrones de los compuestos y del patrón interno para averiguar las concentraciones que consiguen la resolución adecuada de los picos en el cromatograma. Una vez conocido esto, se analizaron algunas muestras diluidas de forma aproximada para hallar el factor de respuesta de cada especie y estimar el rango de concentraciones en que se encuentran las muestras para poder realizar las curvas de calibrado que medirán la cuantificación.

Las curvas de calibrado:

Se obtuvieron tomando 8 puntos o niveles de concentraciones de los patrones (véase **Tabla 8**). Luego, en el posterior tratamiento de los resultados en el programa TraceFinder, se fue valorando el mejor ajuste a una recta de regresión y por tanto se fueron quitando algunos de estos puntos en función del coeficiente de correlación (R^2) y las salidas de rango de las concentraciones de los compuestos, consiguiéndose las definitivas curvas de calibrado de cada derivado que se presentan en la **Tabla 9**.

Tabla 8. Puntos de calibración.

	MAG (ppm)	DAG (ppm)	TAG (ppm)	Patrón interno (ppm)
Level 30	29	29	29	96
Level 50	48	48	48	96
Level 70	67	67	67	96
Level 90	86	86	86	96
Level 110	106	106	106	96
Level 150	144	136	136	96
Level 250	227	227	227	96
Level 300	273	273	273	96

Tabla 9. Tabla resumen de los calibrados de los compuestos a cuantificar.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Recta de calibrado	
		Ecuación ⁽¹⁾	R ²
MAG	4,86	y=0,01365x-0,4446	0,9973
DAG ⁽²⁾	8,22/8,30	y=0,03058x-0,9338	0,9990
TAG	10,17	y=0,05335x-0,3740	0,9916

(1) $y=(\text{Área producto}/\text{Área 1,4-butanodiol})$; $x=(\text{Concentración producto}/\text{Concentración 1,4-butanodiol})$.

(2) El Diacetín aparece en dos picos como 1,3-Diacetín y 1,2-Diacetín siendo estos sus tiempos de retención.

La preparación de las muestras:

Teniendo en cuenta el presupuesto con el que se contaba para el presente trabajo y el hecho de que ya se tenían ciertas conclusiones en el análisis previo con el primer método, se decidió analizar sólo doce del total de los veinticuatro productos que se habían obtenido.

En estos productos de reacción los tres compuestos están en concentraciones bastante diferentes y altas, por lo que se propabaron con varias diluciones distintas y se analizaron, siendo finalmente la más adecuada una dilución 1:5000 en etanol.

El análisis de las muestras:

La generación de los cromatogramas a partir de los espectros puede adquirirse de diferentes modos.

- Detección del total de iones (Full Scan o TIC=Total Ion Current): Para cada espectro, el número total de iones detectados en el rango de masas barrido es sumado y graficado en función del tiempo, generando el cromatograma.
- Monitoreo de un ion seleccionado (SIM=Single Ion Monitoring): Se selecciona un fragmento resultante de la especie de interés. Se genera el cromatograma graficando el número de iones con la masa de ese fragmento detectado en función del tiempo.

En este caso, como ya se ha explicado, se trabajó primero en modo “Full Scan” y una vez se comprobó que las muestras tienen una matriz sencilla se vio que no era necesario un

barrido por todos los picos del espectro. Así que se hizo el análisis con el modo SIM para mejorar la sensibilidad del método.

La columna usada para el análisis de los productos de reacción fue:

- Columna capilar ZB-1MS, longitud 30 m x diámetro 0,25 mm, espesor de película (HF) 0,25 μm .

Las condiciones en que se realizaron estos análisis fueron:

- Flujo constante (He): 1 ml/min
- Relación de split: 1/25 (entrada)
- Programa de temperatura del horno (ver **Figura 23**):

(1) Temperatura de inicio: 90 °C durante 5 min

(2) Rampa de temperatura: 10 °C/min hasta 150 °C

30 °C/min hasta 250 °C

(3) Temperatura constante: 250 °C durante 5 min

- Tiempo total de análisis: 20 minutos

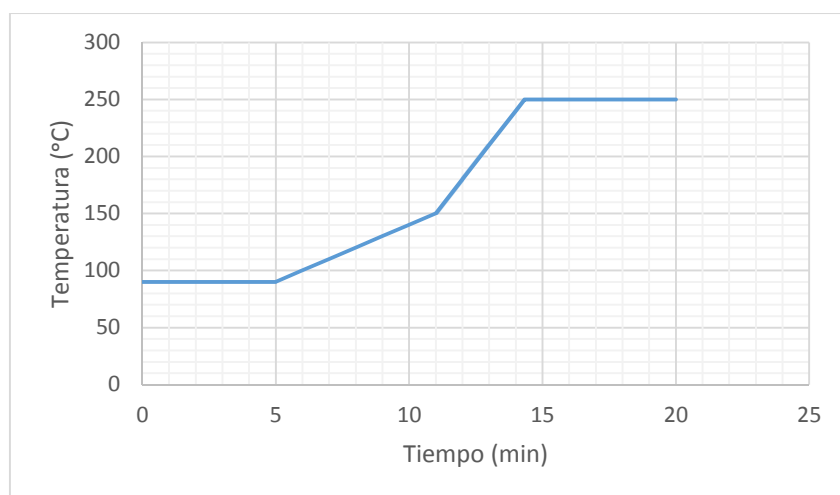


Figura 23. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.

3.5.2 Análisis de la glicerina cruda

La glicerina subproducto de la producción de biodiesel contiene una gran variedad de compuestos químicos: glicerol (40% y 88% en peso); alcoholes (metanol o etanol); sales de sodio o potasio y restos de ésteres y ácidos grasos. Además, impurezas como ceras e inquemados que se produjeron tanto en la transformación del aceite a biodiésel como en la propia utilización de ese aceite en la cocina.

Para saber la composición o, mejor dicho, parte de esa composición que nos puede interesar a la hora de trabajar con esta glicerina cruda en lo que a este trabajo respecta, la fabricación de aditivos oxigenados, se realiza una disolución en 150 g de etanol de 10 g de ésta y en GC-MS se halla el contenido en glicerina (Plank C. and Lorbeer E.; 1995).

La columna usada para el análisis de los productos de reacción fue:

- Columna capilar HP-5, longitud 30 m x diámetro 0,32 mm, espesor de película (HF) 0,25 μm .

Las condiciones en que se realizaron los análisis fueron:

- Flujo constante (He): 1,5 ml/min
- Relación de Split: 1/60 (en entrada)
- Programa de temperatura del horno (ver **Figura 24**):
 - (1) Temperatura de inicio: 50 °C durante 1 min
 - (2) Rampa de temperatura: 15 °C/min hasta 180 °C
7 °C/min hasta 230 °C
21 °C/min hasta 300 °C
 - (3) Temperatura constante: 300 °C durante 10 min
- Tiempo total de análisis: 30 minutos

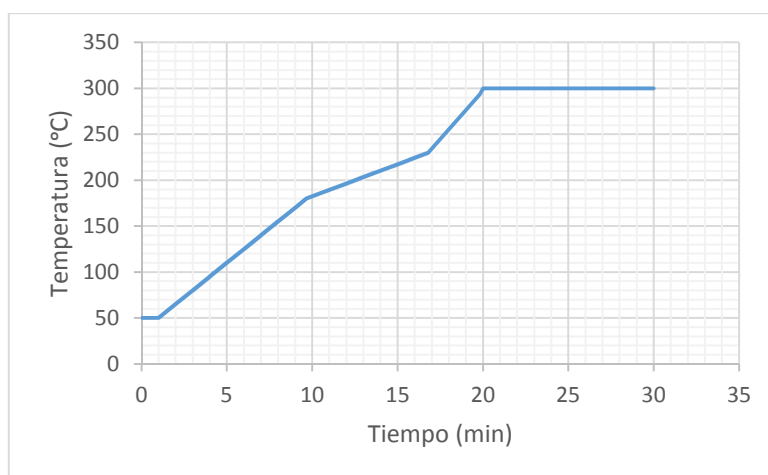


Figura 24. Programa de temperatura del horno para el análisis cromatográfico.

Más tarde, la glicerina cruda se puso a reaccionar directamente con ácido acético durante 3 horas y se analizó el producto resultante.

3.6 PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA

En nuestro caso para conseguir una glicerina con una importante cantidad de glicerol, un 80% aproximadamente, se han realizado diversas experiencias destilación. Entre las diferentes operaciones de destilación que se pueden efectuar se lleva a cabo la destilación con enriquecimiento de vapor o rectificación: Operación básica ampliamente utilizada en la industria, consiste en la separación de los componentes de una mezcla líquida mediante vaporizaciones y condensaciones sucesivas de la misma a lo largo de una columna. En dicha columna de rectificación se ponen en contacto el vapor ascendente desde el calderín con el líquido descendente desde el condensador. De esta forma, el vapor producido en el calderín se enriquece progresivamente en el componente más volátil (Posada et al. 2010).

Generalmente, el proceso de rectificación se realiza de forma continua. Sin embargo, para operaciones a pequeña escala, se puede emplear la rectificación discontinua o por cargas. En este tipo de rectificación, el alimento se introduce una sola vez en el calderín del equipo y durante la operación se retira de forma continua el destilado.

El esquema general de una columna de rectificación discontinua se ve en la [Figura 25](#).

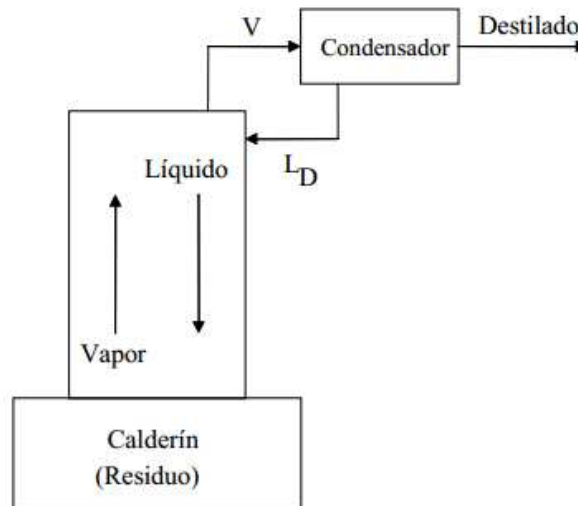


Figura 25. Esquema de una columna de rectificación discontinua.

La instalación experimental (ver [Figura 26](#)) consiste en una columna de rectificación de relleno (1) provista de un matraz o calderín con tapón esmerilado para la carga de la mezcla líquida (2). Dicho matraz está situado sobre una manta calefactora (3). En la parte superior de las columnas existe un refrigerante (4) para la condensación total del vapor generado en la caldera. Con objeto de evitar al máximo la pérdida de vapor en la extracción de destilado, existe un segundo refrigerante (5) y un embudo recolector para la obtención del destilado líquido (6). Las columnas están cubiertas por un material aislante para minimizar las pérdidas térmicas.

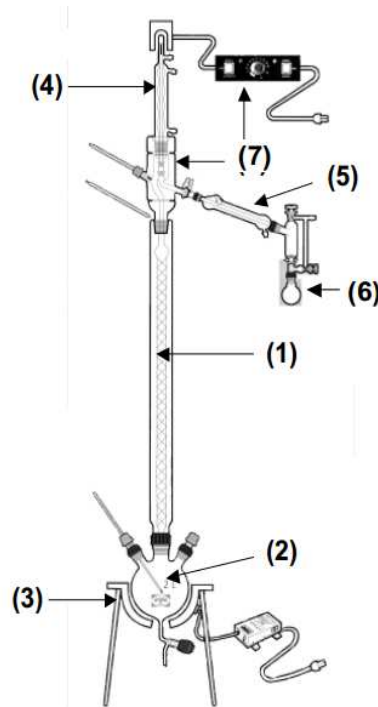


Figura 26. Esquema de una instalación con una columna con controlador de reflujo y 50 cm de relleno.

Como se puede observar en la **Figura 26**, existe un sistema automático para regular la razón de reflujo. Dicho regulador funciona dividiendo el vapor antes de ser condensado (ver **Figura 27**), mediante una válvula de vidrio que determina la proporción entre destilado y líquido recirculado.

Esta válvula es controlada mediante un temporizador electrónico que acciona un electroimán. En la posición de reposo (“cerrado”), todo el vapor es condensado en el refrigerante y devuelto como reflujo a la columna, mientras que cuando el electroimán mantiene la válvula suspendida (“abierto”), el vapor es separado como destilado.

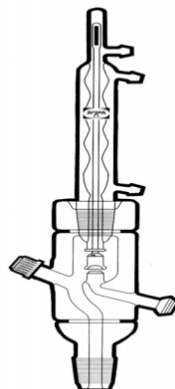


Figura 27. Cabeza de columna con controlador de relación de reflujo.

El principal problema de este proceso es que se necesita alcanzar una temperatura muy elevada y mantenerla hasta llegar a la cabeza de rectificación para poder destilar la glicerina que tiene un punto de ebullición de 290 °C. Se han estudiado varias alternativas. Una fue hacer que la columna trabajara a vacío pero para ello se necesitaba un total hermetismo en todo el montaje, lo que resultó bastante complicado por lo que al final no se conseguían buenos resultados de vacío. La otra alternativa fue conseguir un gran aislamiento del conjunto para evitar así las grandes pérdidas de calor al trabajar a tan altas temperaturas. El material empleado fue lana de cuarzo envuelta en papel de aluminio para sujetarla alrededor de todos los componentes de la instalación como se puede ver en la **Figura 28**. Para controlar las temperaturas que se alcanzan tanto en la fase vapor del calderín como en la zona alta de la columna se usan varios termopares digitales (los termómetros eran de hasta 250 °C) que muestran en pantalla las diferentes temperaturas de ebullición de los diferentes compuestos que se van destilando a temperatura constante y, por tanto, en el momento en que se esté destilando la glicerina que queremos obtener es recogida de forma separada.

De los 150 g glicerina cruda que se colocaron en el matraz, se consiguieron destilar 9,65 g de una glicerina que no fue analizada porque será objeto de un proyecto de mayor envergadura.



Figura 28. Instalación experimental para la purificación de la glicerina cruda.

3.7 SEPARACIÓN AGUA-ÁCIDO ACÉTICO PARA SU REUTILIZACIÓN EN EL PROCESO

Para la separación del agua, que se forma en la reacción de acetilación, del ácido acético (AA) sin reaccionar se ha empleado una instalación experimental tal como se muestra en la **Figura 29**. Un equipo de destilación que consiste en una columna con un relleno de anillos de 50 centímetros y que dispone de un manta calefactora que proporciona al calderín la temperatura necesaria para conseguir la evaporación del agua (100 °C) y, por consiguiente, su separación del ácido acético (cuya temperatura de ebullición es 118 °C). También se puede ver que está el controlador de reflujo ya que estaba instalado para el proceso de purificación de la glicerina y que simplemente se ha colocado en el mudo de reflujo cero o, lo que es lo mismo, destilación.

Cabe mencionar que las disoluciones de agua-ácido acético eran de distinta composición dependiendo, obviamente, de las condiciones que se tenía en la reacción de acetilación.

Para el presente proyecto se mezclaron todas esas disoluciones ya que simplemente interesaba saber qué cantidad de ácido acético se recuperaba del residuo de reacción y se fueron destilando muestras de 500 ml en unas proporciones de agua-AA de alrededor del 50% (media obtenida con las diferentes valoraciones que se realizaron en el residuo de reacción de varias de las reacciones que se llevaron a cabo).

En el proceso experimental se consiguieron riquezas de hasta un 90% aproximadamente y esto se evaluó mediante valoraciones ácido-base donde el agente valorante usado vuelve a ser una disolución de NaOH al 0,4 M y se muestran en la **Tabla 10** los resultados de las diferentes valoraciones que se realizaron.

Tabla 10. Resumen de las 3 separaciones realizadas.

<i>Muestras</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Disolución</i>	500 ml	500 ml	500 ml
<i>Agua destilada</i>	222 ml	220 ml	223 ml
<i>Disolución en cola</i>	278 ml	280 ml	277 ml

Tabla 11. Resumen de las 3 valoraciones de la disoluciones de cola.

<i>Valoraciones de las muestras de cola</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>AA</i>	249 ml	252 ml	247 ml
<i>Agua</i>	29 ml	28 ml	30 ml
<i>Riqueza en cola</i>	89,5%	90%	89,2%

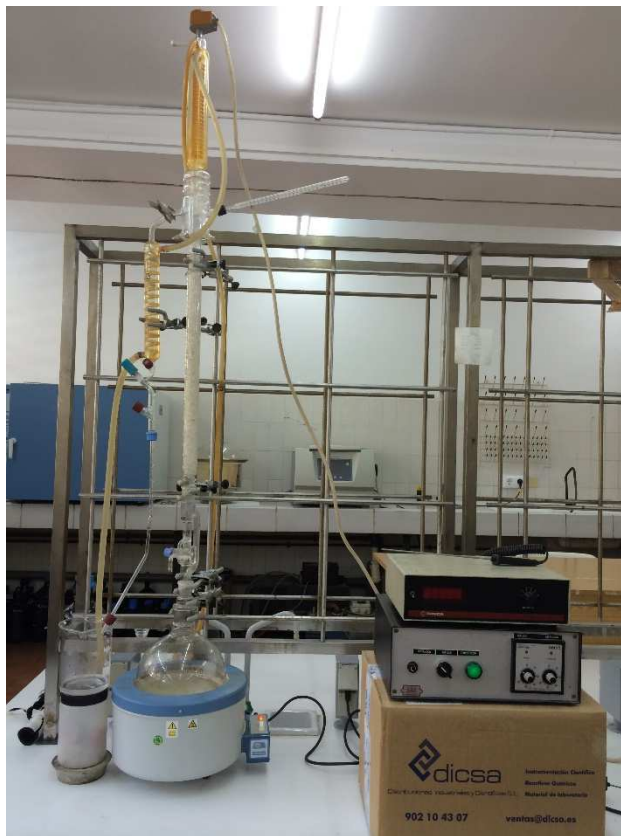


Figura 29. Instalación experimental para la separación agua-ácido acético.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de forma detallada de los análisis realizados durante el presente proyecto de investigación, así como las evaluaciones y cálculos derivados de los mismos, con el consiguiente análisis e interpretación.

4.1 RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los resultados que se obtienen del análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de reacción que se lleva a cabo con las técnicas que se detallan en el apartado 3.5.1, se presentan a la [Tabla 12](#) y la [Tabla 13](#).

Tabla 12. Concentraciones (media±desviación estándar) de cada compuesto en los diferentes productos de reacción. Tiempo de reacción: 1,5 h.

Temperatura (°C)	Relación molar	Concentraciones (ppm)		
		MAG	DAG	TAG
80	3:1	146,37±1,09	180,92±1,46	13,92±0,12
	6:1	91,82±0,08	167,46±0,25	18,62±0,12
	9:1	49,82±0,01	139,17±0,81	32,13±0,22
90	3:1	N/A	N/A	N/A
	6:1	70,39±0,76	155,24±1,08	22,29±0,19
	9:1	49,57±0,08	152,57±0,23	38,78±0,11
100	3:1	72,36±0,90	166,77±1,00	21,92±0,01
	6:1	46,12±0,11	130,62±0,92	27,41±0,22
	9:1	49,44±0,02	147,38±1,36	36,78±0,64

Tabla 13. Concentraciones (media±desviación estándar) de cada compuesto en los diferentes productos de reacción. Tiempo de reacción: 9 y 3 horas.

Temperatura (°C)	Relación molar	Concentraciones (ppm)		
		MAG	DAG	TAG
100 (9h)	6:1	40,26±0,05	97,61±0,67	26,19±0,05
	9:1	38,43±0,00	103,70±0,86	32,37±0,38
90 (3h)	3:1	65,03±0,14	139,53±0,55	19,56±0,01

De los análisis cromatográficos que se hicieron con el primer método se puede recoger información sobre la existencia de otros compuestos que, además de los acetatos de glicerina, pueden haber en los productos de reacción.

En el caso de las reacciones llevadas a cabo con glicerina analítica se muestran, a modo de ejemplo, varios cromatogramas obtenido con el primer y segundo método (véase **Figura 30**) de forma que se puedan comparar y valorar la presencia o no de esas impurezas.

Además otra de las comprobaciones que se ha hecho en todas las muestras es calcular la cantidad total de cada compuesto y corroborar que se ajusta a la cantidad de producto total. Esto ocurre en todas las muestras menos en el caso, evidente, de trabajar con la glicerina subproducto del biodiésel y en el caso de las que proceden de las reacciones durante 9 horas. En este último caso, después de ver los cromatogramas de los productos (ver **Figura 31**), no se observa presencia alguna de otras especies; por lo tanto, se puede aludir a que al mantenerse durante más tiempo la temperatura puedan haberse producido degradaciones o, simplemente, que como se produce más agua en la reacción no se haya conseguido destilar en su totalidad, posteriormente.

Las hojas de cálculo están añadidas al apartado Anexo de este trabajo.

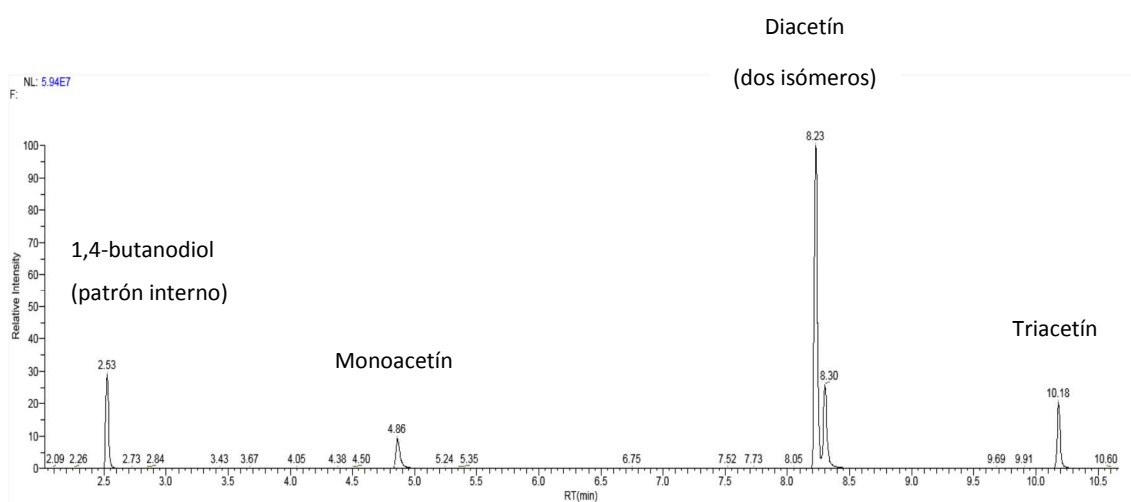


Figura 30. Cromatograma del producto de reacción 6:1, 90 °C, 1,5 horas. Obtenido con el segundo método para la cuantificación de cada acetato de glicerina.

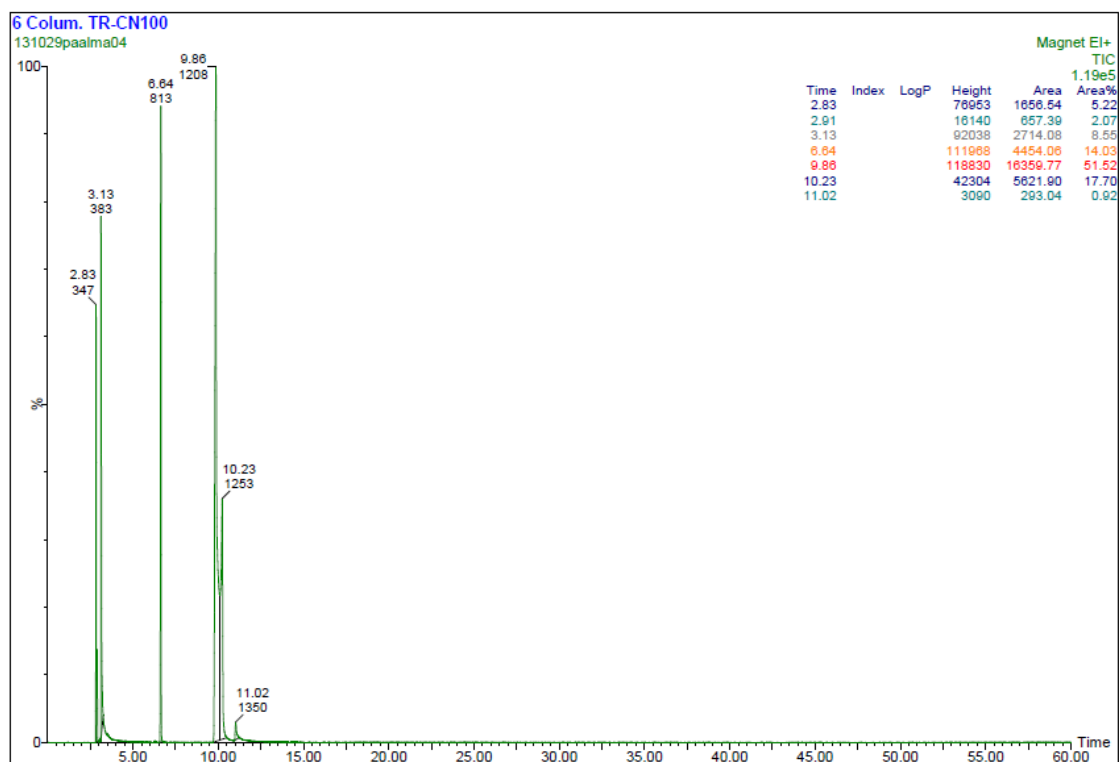


Figura 31. Cromatograma del producto de reacción 6:1, 90 °C, 1,5 horas. Obtenido con el primer método de análisis.

Como se puede observar en la Figura 30, no existen más picos que los identificados por la biblioteca de espectros y por la bibliografía (Tabla 14).

Tabla 14. Tiempos de retención de todos los compuestos que salen en la biblioteca para el primer método de análisis.

Tiempo de retención	Compuesto
2.83	Hexano (agente de limpieza)
3.12	Ácido acético
6.64	TAG
9.86	DAG isómero
10.23	DAG isómero
11.02	MAG

En la Figura 31 se ven sólo los picos de los tres derivados de glicerina y del patrón interno cuyos tiempos de retención son conocidos gracias al análisis de los patrones de cada compuesto como se indicó en el procedimiento experimental.

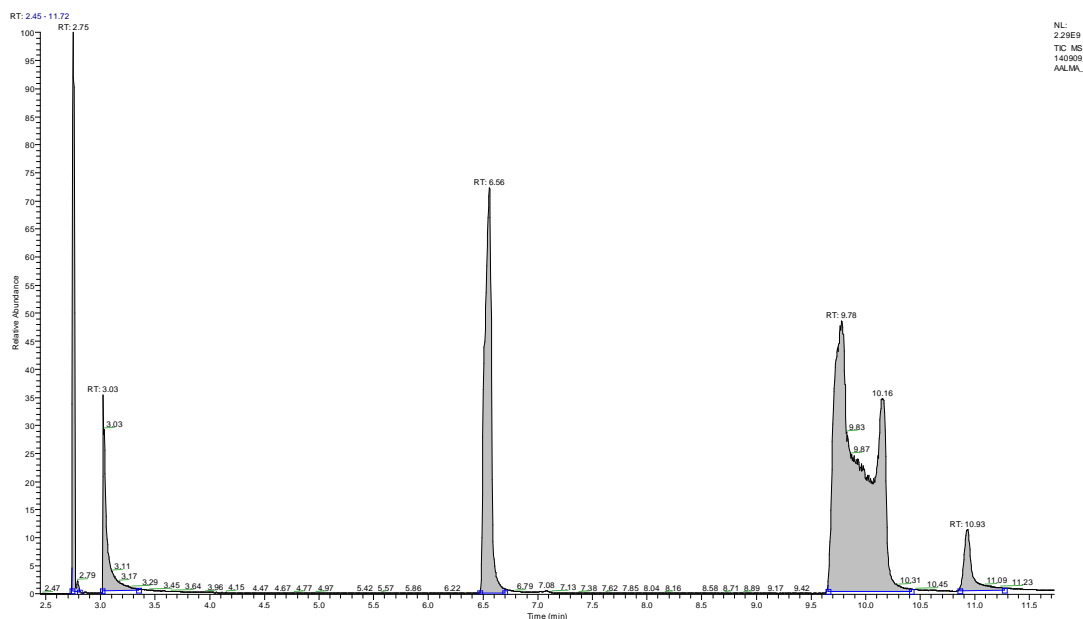


Figura 32. Cromatograma del producto de reacción 9:1, 100 °C, 9 horas. Obtenido con el primer método de análisis.

4.1.1 Evolución con el tiempo de la formación de los distintos compuestos

Para poder tener en cuenta si el tiempo de reacción es una variable relevante en el estudio de este proceso se hace un seguimiento de los compuestos que se están analizando en el presente trabajo, véase la [Tabla 15](#) y la [Figura 33](#).

Tabla 15. Valores de las áreas de los compuestos formados frente al tiempo.

Tiempo (h)	Concentraciones (ppm)		
	MAG	DAG	TAG
3	36,70	108,10	29,59
4,5	29,14	104,39	33,38
6	41,96	103,32	32,07
7,5	34,59	104,63	32,34
9	38,43	103,70	32,37

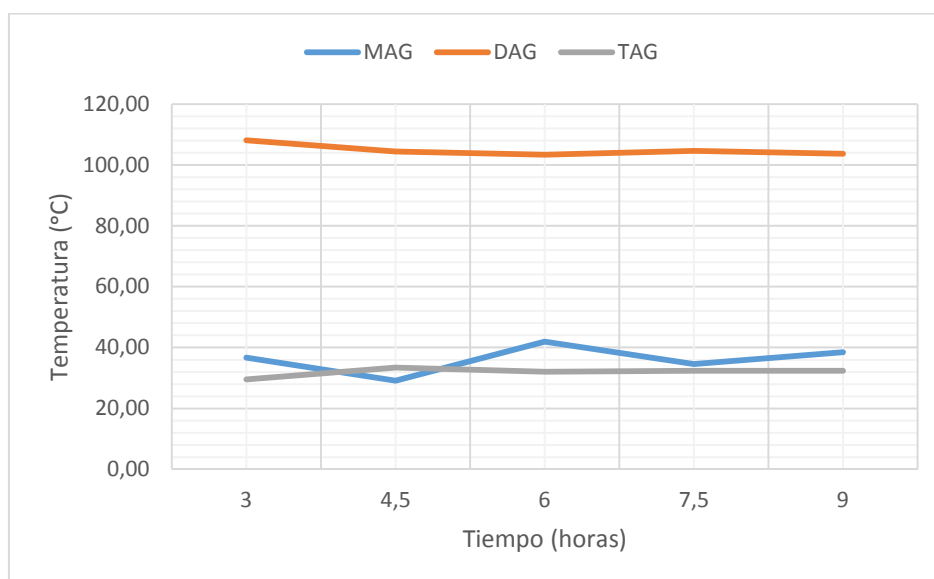


Figura 33. Gráfica que muestra la evolución de los compuestos durante las 9 horas de reacción.

No se muestra evolución con el tiempo como ya se venía viendo por los resultados de las experiencias realizadas a 1,5 y 3 horas.

4.1.2 Análisis del producto de la reacción con glicerina cruda, 9:1 a 100 °C

Como se observa en la Tabla 21 el producto que se forma en la acetilación cuando se emplea la glicerina tal y como llega del proceso de fabricación de biodiésel contiene muchos compuestos diferentes.

Para la identificación de estos compuestos se realiza la espectrometría de masas y del resultado de ella se crea una tabla resumen (Tabla 16) de los principales compuestos que la base de datos señala como posibles en cada pico (tiempo de retención en minutos).

Tabla 16. Resultados del análisis hecho al producto de reacción con glicerina cruda por el primer método.

Pico	Compuesto posible	Probabilidad	
		(PBM)	%Area
3.76	Methyl tetradecanoate	45,1 %	0,25
4.46	Hexadecanoic acid, methyl ester	88,9 %	9,52
4.85	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	33,9 %	0,85

5.66	Methyl stearate	72,6 %	4,77
6.21	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	19,3 %	26,16
6.52	Glycerol 1,2,3-triacetate	56,7 %	4,73
7.17	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	26,3 %	25,31
9.70	Glycerol 1,2-diacetate	91,4 %	9,63+2,78
10.91	Glycerol 1-monoacetate	93,5 %	3,05

Observando la **Tabla 16** se puede ver que los metiles ésteres de ácidos grasos (FAMES) de la producción del biodiésel de donde procede esta glicerina se han quedado ocluidos en ella. Se entiende entonces la formación de ácidos de éstos, en la reacción con el ácido acético, además de otros componentes derivados de los mismos. Por otro lado se encuentran los acetatos de glicerina que se deseaban obtener pero en cantidades ciertamente más bajas como muestra el cromatograma del producto de reacción, **Figura 34**. Esto es debido a la gran cantidad de compuestos indeseados que contiene la glicerina cruda y que, por lo tanto, bajan el rendimiento de la reacción de los acetatos.

NL:
1.67E9
TIC MS
140909_P
AALMA_91
S

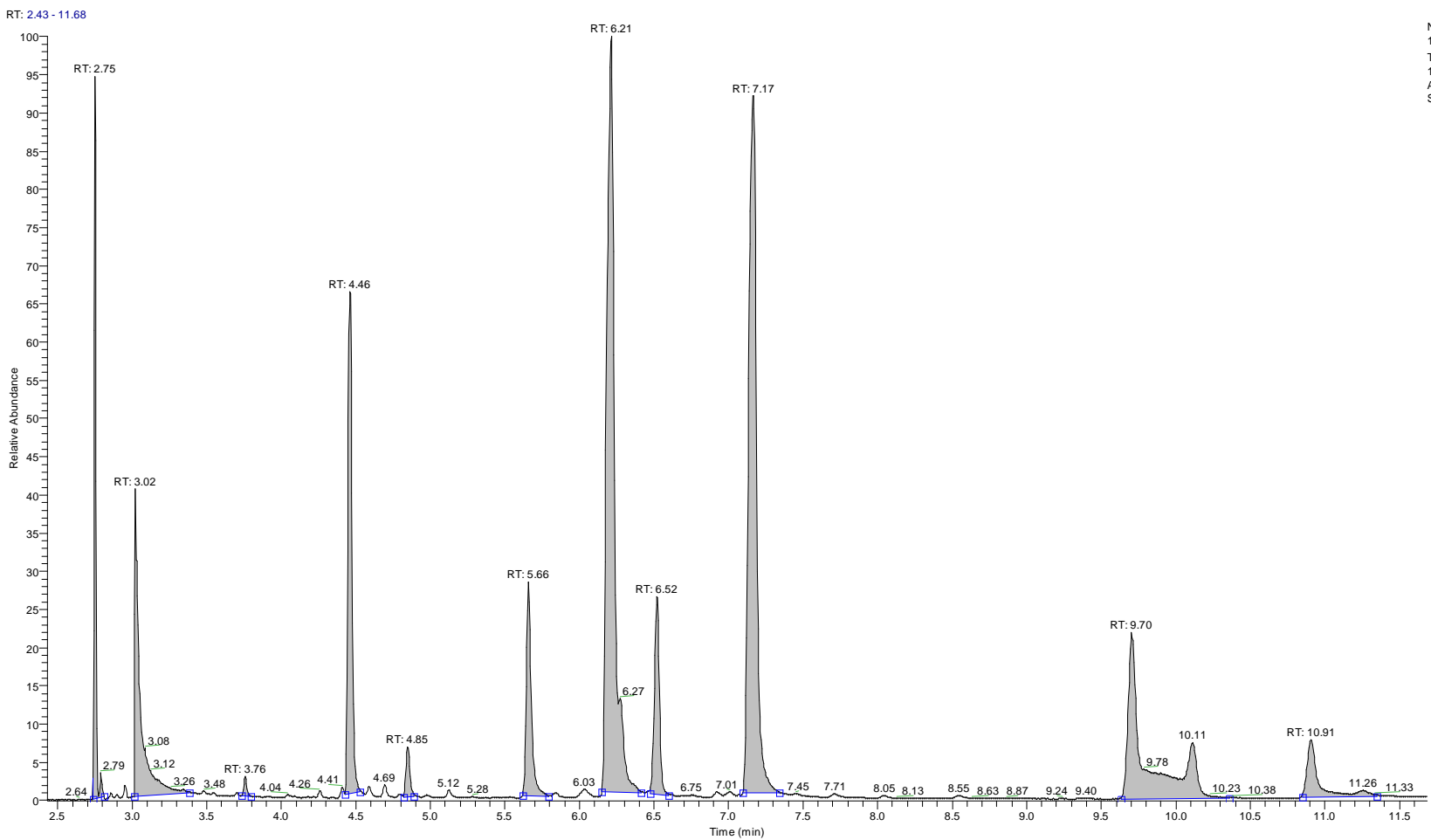


Figura 34. Cromatograma del producto de reacción con glicerina sucia.

4.2 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS

Mediante la herramienta de diseño y análisis de experimentos, *DesignExpert9*, se han estudiado los modelos de regresión para los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos de los productos de reacción.

En primer lugar se muestra la matriz de diseño con la que se ha trabajado (**Figura 35**) en *DesignExpert9*. Esta tabla nos muestra el total de experimentos que han sido analizados con sus niveles de las variables estudiadas y sus resultados en la formación de los diferentes acetatos de glicerina: MAG, DAG y TAG.

Std	Run	Factor 1 A:Rel.Molar moles de AA	Factor 2 B:Temperatura °C	Factor 3 C:Tiempo horas	Response 1 MAG ppm	Response 2 DAG ppm	Response 3 TAG Ppm
1	6	3	80	1.5	146.37	180.92	13.915
2	18	6	80	1.5	91.815	167.455	18.615
3	5	9	80	1.5	49.82	139.165	32.125
4	13	3	90	1.5			
5	12	6	90	1.5	70.385	155.235	22.285
6	10	9	90	1.5	49.57	152.57	38.775
7	1	3	100	1.5	72.355	166.77	21.915
8	7	6	100	1.5	46.12	130.62	27.405
9	3	9	100	1.5	49.435	147.375	36.775
10	17	9	100	3	36.7	108.095	29.5874
11	14	9	100	4.5	29.1402	104.391	33.3763
12	16	9	100	6	41.9589	103.325	32.0662
13	15	9	100	7.5	34.5864	104.633	32.3361
14	11	9	100	9	38.43	103.7	32.37
15	9	6	100	9	40.255	97.605	26.185
16	8	3	100	3	47.54	133.25	23.82
17	2	3	90	3	65.03	139.53	19.555
18	4	9	90	3	43.919	99.3128	35.428

Figura 35. Matriz de experimentos de DesignExpert9.

Estudio de la respuesta de MAG:

En la **Figura 36** se presenta el análisis de la varianza (ANOVA) de la respuesta que se está estudiando una vez se ha optado por un modelo cuadrático reducido.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	2.13	3	0.71	23.58	< 0.0001 significant
A-Rel. Molar	0.90	1	0.90	29.77	0.0001
B-Temperatura	0.97	1	0.97	32.12	< 0.0001
AB	0.13	1	0.13	4.35	0.0573
Residual	0.39	13	0.030		
Cor Total	2.53	16			

Figura 36. Tabla del análisis ANOVA para los MAG.

El valor F de 23,58 del modelo indica que el modelo es significativo. Sólo hay un 0,01% de posibilidad de que este valor F sea grande y podría ocurrir debido al ruido.

Los valores de "Prob > F" menor que 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso A y B son términos significativos del modelo.

Los valores superiores a 0,1000 indican que los términos de modelo no son significativos. Si hubiera muchos términos insignificantes en el modelo (sin contar los que permiten la jerarquía), la reducción del modelo podría mejorar dicho modelo.

En este análisis también hay que tener en cuenta los coeficientes de determinación del modelo para valorar si quedarte con un factor o despreciarlo.

A continuación se muestra en la **Figura 37** una tabla con los mencionados coeficientes que nos ayudan a la elección del modelo de regresión. Uno de los criterios sería que el R^2 se pareciera lo más posible a la R^2 ajustada ya que habría un compromiso entre una función respuesta muy compleja y un buen ajuste del modelo a las experiencias.

Std. Dev.	0.17	R-Squared	0.8447
Mean	3.94	Adj R-Squared	0.8089
C.V. %	4.41	Pred R-Squared	0.7003
PRESS	0.76	Adeq Precision	15.136

Figura 37. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los MAG.

Otras observaciones:

El coeficiente "Pred R-Squared" de 0,7003 concuerda de forma razonable con el coeficiente "Adj R-Squared" de 0,8089, de hecho, la diferencia es menor de 0,2. Y el término "Adeq precisión" mide la relación señal-ruido. Una ratio mayor de 4 es deseable. Nuestro ratio de 15,136 indica una señal adecuada. Este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

Finalmente la ecuación de regresión queda:

$$\begin{aligned} \text{Ln(MAG)} &= \\ &+4.13 \\ &-0.32 * A \\ &-0.32 * B \\ &+0.14 * AB \end{aligned}$$

Figura 38. Ecuación del modelo para MAG en términos de factores codificados.

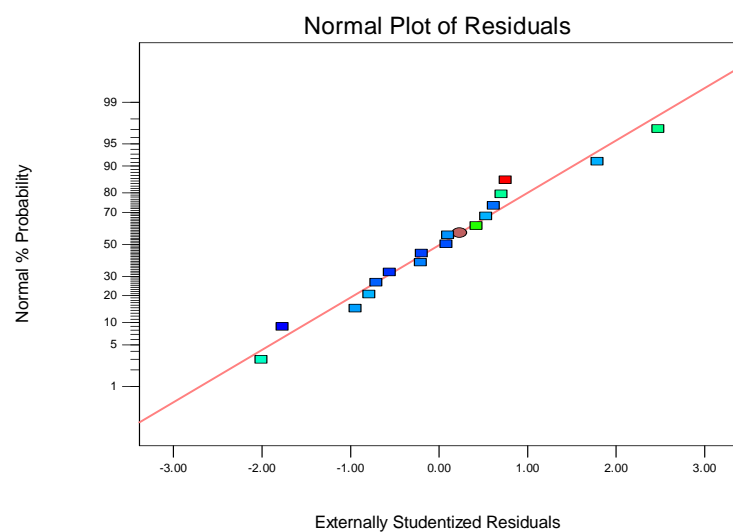
Como se puede ver la respuesta para MAG tiene una transformación de logaritmo natural en la ecuación de regresión ya que como se verá en el gráfico de diagnóstico de Box-Cox era necesaria.

La ecuación en términos de factores codificados se puede utilizar para hacer predicciones acerca de la respuesta para determinados niveles de cada factor. Por defecto, los altos niveles de los factores se codifican como 1 y los bajos niveles de los factores se codifican como -1. La ecuación codificada es útil para identificar el impacto relativo de los factores mediante la comparación de los coeficientes de los factores.

Se continúa con los gráficos de diagnóstico. Asegurándonos de observar:

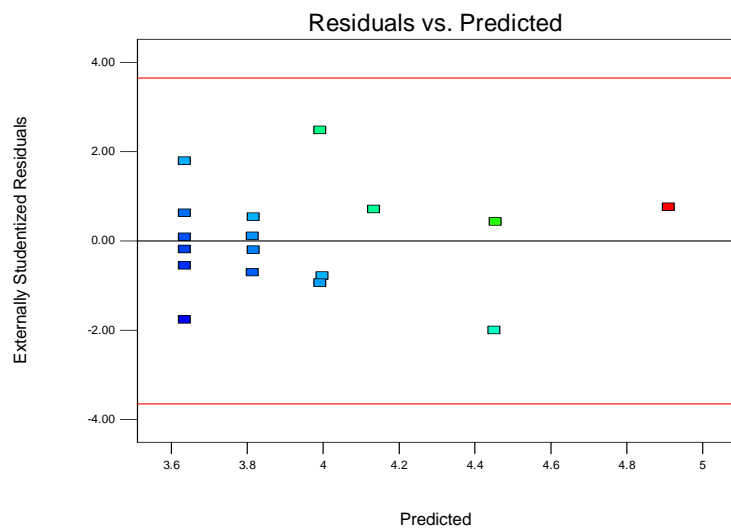
- 1) El gráfico de probabilidad normal de los residuos studentizados para comprobar la normalidad de los residuos. HIPÓTESIS DE LA NORMALIDAD DE LOS RESIDUOS.

Design-Expert® Software
Ln(MAG)
Color points by value of
Ln(MAG):
4.986
3.372



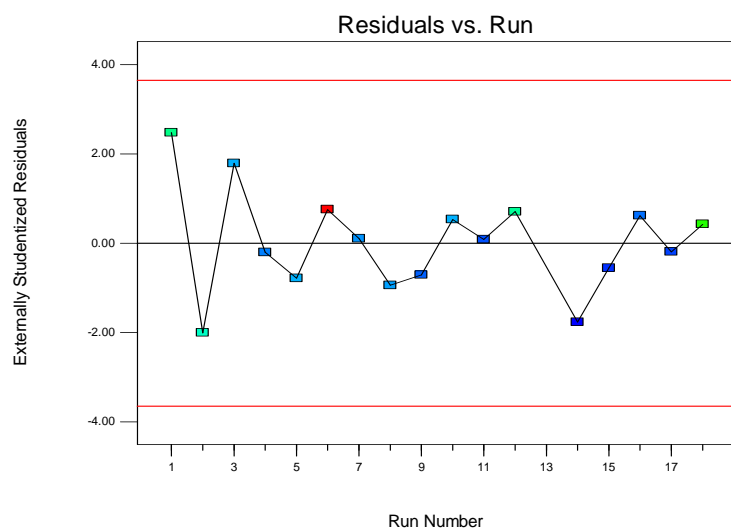
- 2) Los residuos studentizados frente a los valores previstos para verificar si hay error constante. HIPÓTESIS DE LA VARIANZA DE LOS RESIDUOS.

Design-Expert® Software
Ln(MAG)
Color points by value of Ln(MAG):
4.986
3.372



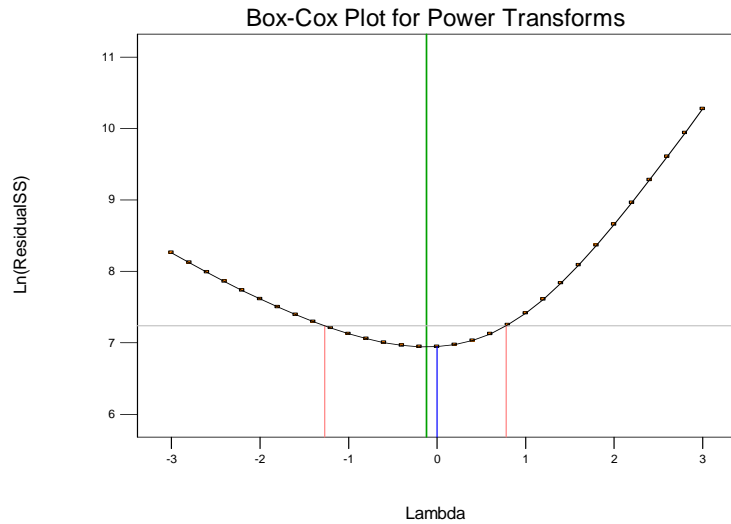
- 3) Los residuos externamente studentizados para buscar los valores extremos, es decir, valores influyentes. PARA VER SI EXISTEN OUTLIERS.

Design-Expert® Software
Ln(MAG)
Color points by value of Ln(MAG):
4.986
3.372



- 4) El gráfico Box-Cox para ver las transformaciones recomendadas.

Design-Expert® Software
 Ln(MAG)
 Lambda
 Current = 0
 Best = -0.12
 Low C.I. = -1.27
 High C.I. = 0.78
 Recommend transform:
 Log
 (Lambda = 0)



Si todas las estadísticas del modelo y los gráficos de diagnóstico están bien, se acaba presentando los gráficos del modelo (ver **Figura 53**).

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Original Scale
 MAG (ppm)
 146.37
 29.1402
 X1 = A: Rel. Molar
 X2 = B: Temperatura
 Actual Factor
 C: Tiempo = 5.25

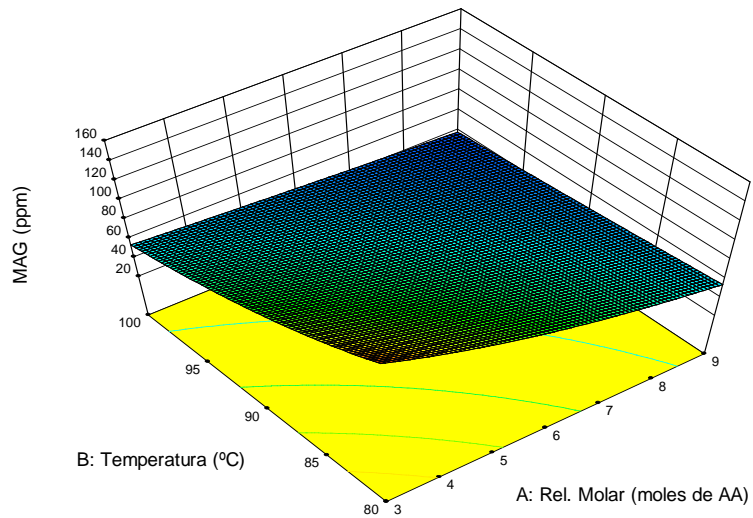


Figura 39. Superficie de respuesta MAG: relación molar vs temperatura (tiempo medio).

Estudio de la respuesta de DAG:

Se procede de la misma forma que con el anterior derivado, por lo que el procedimiento se detalla brevemente.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	3.006E+005	3	1.002E+005	274.40	< 0.0001 significant
B-Temperatura	1.362E+005	1	1.362E+005	372.97	< 0.0001
C-Tiempo	2.388E+005	1	2.388E+005	654.06	< 0.0001
BC	1.082E+005	1	1.082E+005	296.40	< 0.0001
Residual	5111.74	14	365.12		
Total	3.057E+005	17			

Figura 40. Tabla del análisis de las varianzas (ANOVA) para los DAG.

El valor F de 274,40 del modelo indica que el modelo es significativo. Sólo hay un 0,01% de posibilidad de que este valor F sea grande y podría ocurrir debido al ruido.

Los valores de "Prob > F" menor que 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso B y C son términos significativos del modelo.

Se trata, entonces, de un modelo de regresión lineal donde los coeficientes de determinación indican que el ajuste es muy bueno, **Figura 41**.

Std. Dev.	19.11	R-Squared	0.9833
Mean	131.41	Adj R-Squared	0.9797
C.V. %	14.54	Pred R-Squared	0.9770
PRESS	7045.89	Adeq Precision	8.065

Figura 41. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los DAG.

El coeficiente "Pred R-Squared" de 0,9770 concuerda de forma razonable con el coeficiente "Adj R-Squared" de 0,9797; de hecho, la diferencia es menor de 0,2. Y el término "Adeq precisión" mide la relación señal-ruido. Una ratio mayor de 4 es deseable. Nuestro ratio de 8,065 indica una señal adecuada. Este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

Finalmente la ecuación de regresión queda:

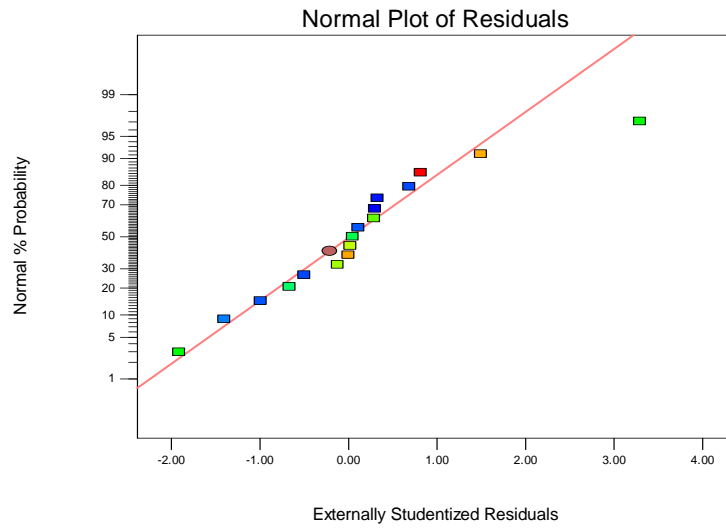
DAG =	
+117.50	* B
-154.88	* C
+130.11	* BC

Figura 42. Ecuación del modelo para DAG en términos de factores codificados.

Al igual que en caso anterior, se comprueban los gráficos de diagnóstico:

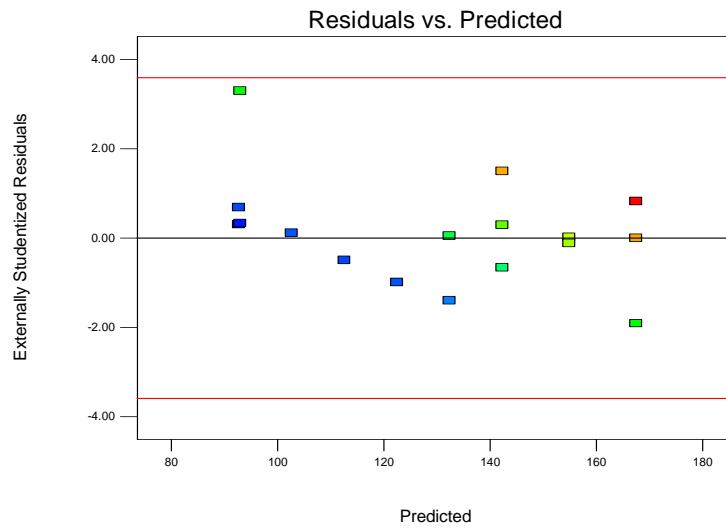
Design-Expert® Software
DAG

Color points by value of DAG:
■ 180.92
■
■ 97.605



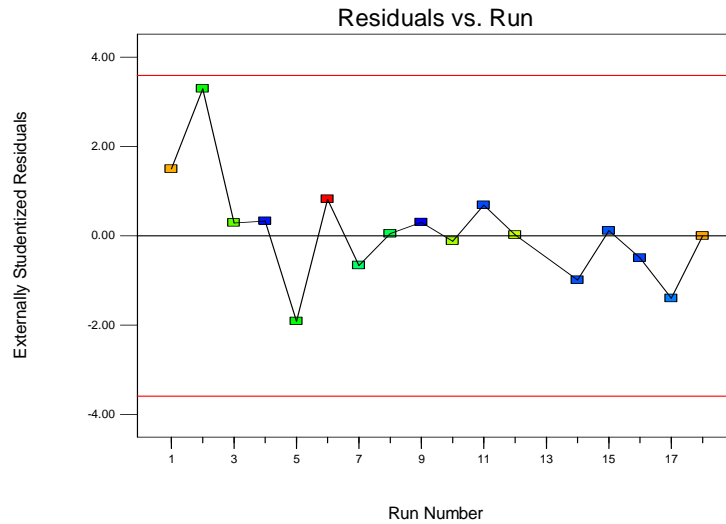
Design-Expert® Software
DAG

Color points by value of DAG:
■ 180.92
■
■ 97.605



Design-Expert® Software
DAG

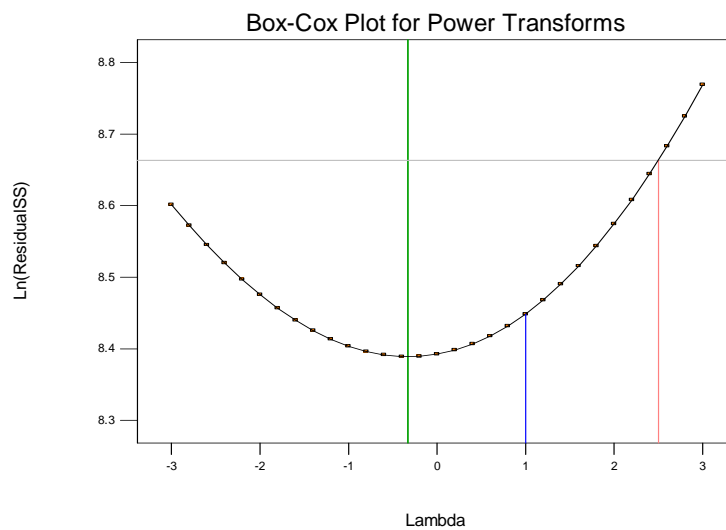
Color points by value of
DAG:
180.92
97.605



Design-Expert® Software
DAG

Lambda
Current = 1
Best = -0.33
Low C.I. = -3.39
High C.I. = 2.5

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Como todas las estadísticas del modelo y los gráficos de diagnóstico están bien, acabaremos al igual que en el caso anterior con los gráficos del modelo, véase la **Figura 43**.

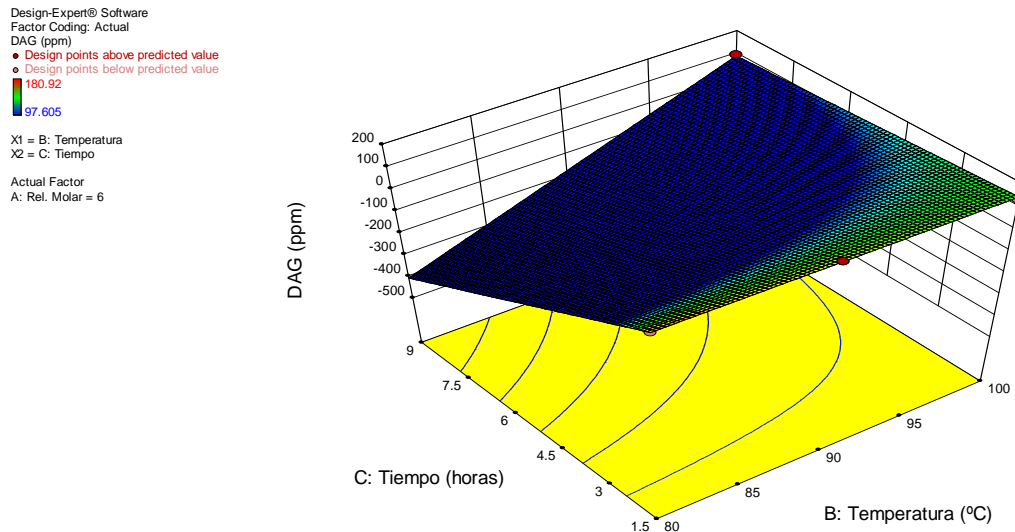


Figura 43. Superficie de respuesta DAG: temperatura vs tiempo (relación molar media).

Estudio de la respuesta de TAG:

Por última vez, se repite el procedimiento para hallar el modelo de regresión del triacetín.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	2.220E-003	3	7.401E-004	91.63	< 0.0001	significant
A-Rel. Molar	1.598E-003	1	1.598E-003	197.80	< 0.0001	
B-Temperatura	4.532E-004	1	4.532E-004	56.12	< 0.0001	
AB	3.426E-004	1	3.426E-004	42.42	< 0.0001	
Residual	1.050E-004	13	8.077E-006			
Cor Total	2.325E-003	16				

El valor F de 274,40 del modelo indica que el modelo es significativo. Sólo hay un 0,01% de posibilidad de que este valor F sea grande y podría ocurrir debido al ruido.

Los valores de "Prob > F" menor que 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso B y C son términos significativos del modelo.

Los valores de los coeficientes y parámetros estadísticos se muestran a continuación (Figura 44) para, de nuevo, cerciorarnos que efectivamente el modelo es bueno.

Std. Dev.	2.842E-003	R-Squared	0.9548
Mean	0.038	Adj R-Squared	0.9444
C.V. %	7.40	Pred R-Squared	0.9219
PRESS	1.816E-004	Adeq Precision	29.725

Figura 44. Tabla de los diferentes coeficientes de determinación del modelo de regresión para los TAG.

El coeficiente "Pred R-Squared" de 0,9219 concuerda de forma razonable con el coeficiente "Adj R-Squared" de 0,9444; de hecho, la diferencia es menor de 0,2. Y el término "Adeq precisión" mide la relación señal-ruido. Una ratio mayor de 4 es deseable. Nuestro ratio de 29,725 indica una señal adecuada. Este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

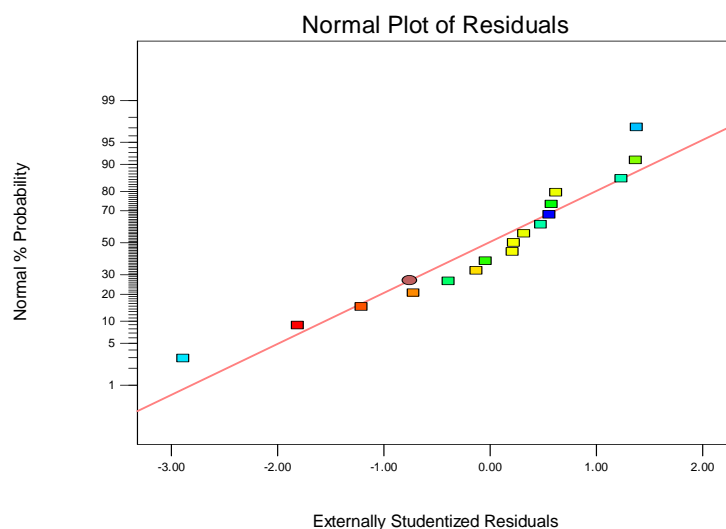
Finalmente la ecuación de regresión queda:

$$\begin{aligned}
 1/(TAG) &= \\
 &+0.044 \\
 &-0.013 * A \\
 &-6.924E-003 * B \\
 &+7.099E-003 * AB
 \end{aligned}$$

En este caso, al igual que pasó para el modelo de regresión del MAG, el gráfico de Box-Cox nos ha indicado que se debe hacer una transformación de la respuesta, concretamente aquí se ha considerado la inversa.

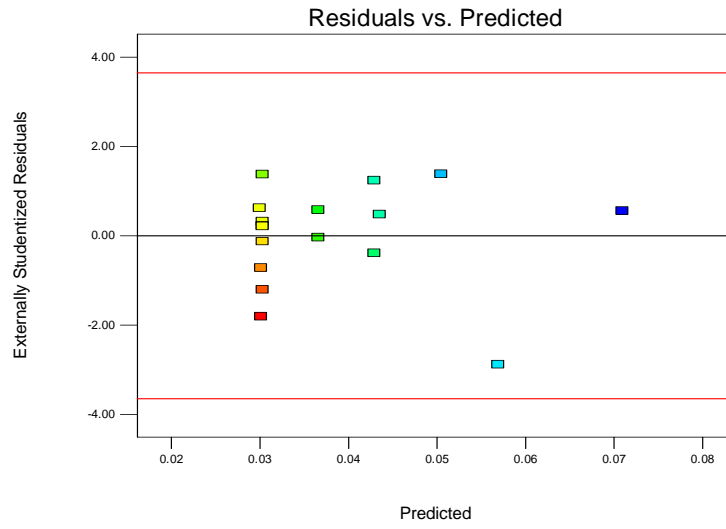
Pasamos a presentar los gráficos de diagnóstico:

Design-Expert® Software
 1/(TAG)
 Color points by value of
 1/(TAG):
 0.026
 0.072



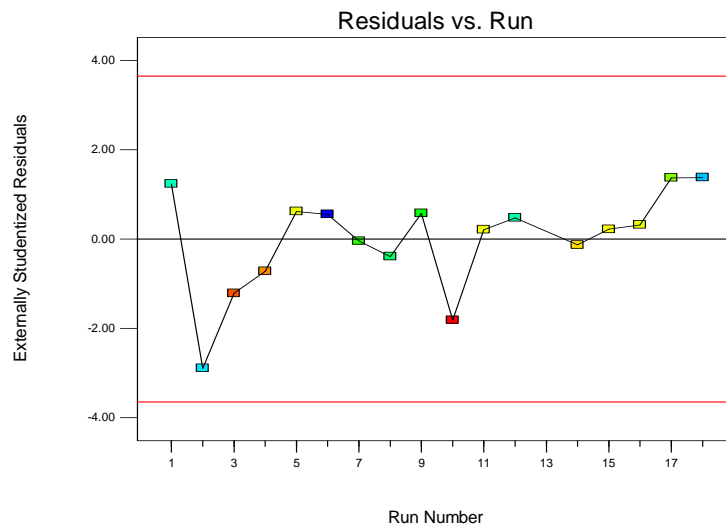
Design-Expert® Software
1/(TAG)

Color points by value of
1/(TAG):
0.026
0.072



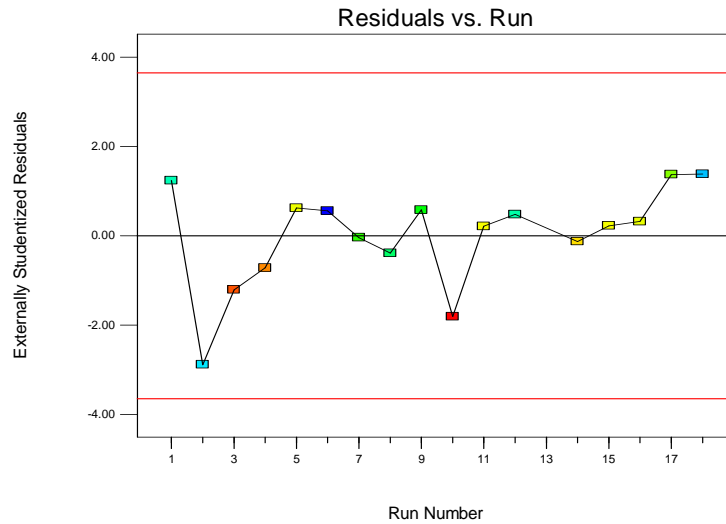
Design-Expert® Software
1/(TAG)

Color points by value of
1/(TAG):
0.026
0.072



Design-Expert® Software
1/(TAG)

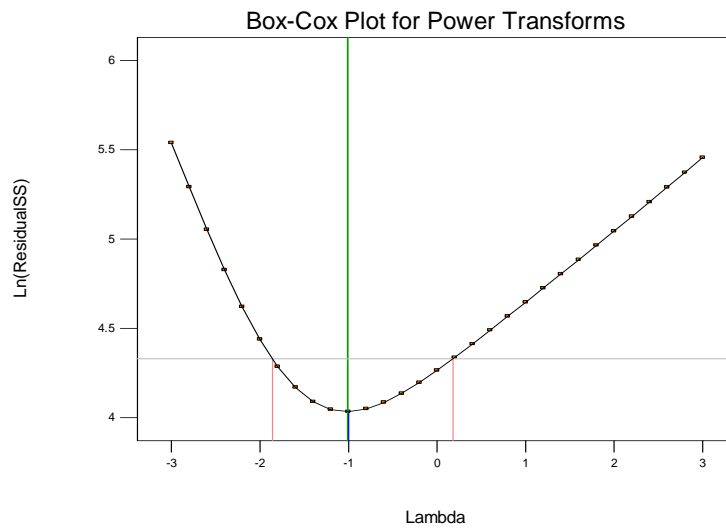
Color points by value of
1/(TAG):
0.026
0.072



Design-Expert® Software
1/(TAG)

Lambda
Current = -1
Best = -1.01
Low C.I. = -1.86
High C.I. = 0.18

Recommend transform:
Inverse
(Lambda = -1)



No se ha observado ninguna incidencia en el estudio de los residuos, por tanto, sólo quedaría mostrar el gráfico del modelo, **Figura 45**.

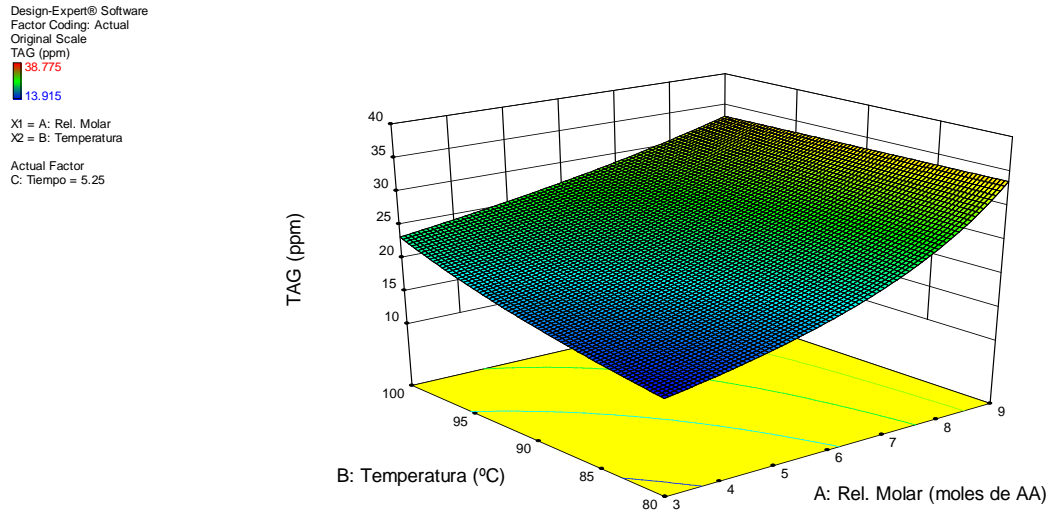


Figura 45. Superficie de respuesta TAG: relación molar vs temperatura (tiempo medio).

Para acabar, se muestra el resumen del diseño (Figura 46) que nos da el programa donde aparecen tanto los valores máximos y mínimos de todas las variables de entrada y de salida como el tipo de estudio y de diseño que se ha hecho y, finalmente, los modelos de regresión que se han elegido, indicando si existe transformación de la función respuesta.

Design Summary											
File Version		9.0.3.1									
Study Type		Response Surface		Runs		18					
Design Type		I-optimal		Point Exchange		Blocks		No Blocks			
Design Model		Quadratic		Build Time (ms)		94.00					
Factor	Name	Units	Type	Subtype	Minimum	Maximum	Coded	Values	Mean	Std. Dev.	
A	Rel. Molar	moles de AA	Numeric	Discrete	3	9	-1.000=3	1.000=9	6.66667	2.63461	
B	Temperatura	°C	Numeric	Discrete	80	100	-1.000=80	1.000=100	93.8889	7.77544	
C	Tiempo	horas	Numeric	Discrete	1.5	9	-1.000=1.5	1.000=9	3.41667	2.66375	
Response	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans	Model
R1	MAG	ppm	17	Polynomial	29.1402	146.37	56.0841	28.2282	5.02296	Natural Log	R2FI
R2	DAG	ppm	17	Polynomial	97.605	180.92	131.409	27.5243	1.85359	None	R2FI
R3	TAG	ppm	17	Polynomial	13.915	38.775	28.0314	7.06985	2.78656	Inverse	R2FI

Figura 46. Tabla resumen del diseño de experimentos con DesignExpert9.

4.2.1 Optimización de la reacción

De nuevo mediante la herramienta *DesignExpert9*, se buscarán las condiciones óptimas de reacción. Pueden darse diferentes exigencias o restricciones a la hora de conseguir el mejor aditivo, por tanto se van a presentar las tres que en este estudio se han contemplado.

Aditivo con mayor nivel respuesta en el derivado más sustituido y menor en los menos sustituidos, dentro del rango de valores que se han estudiado.

Constraints

Name	Goal	Lower	Upper	Lower	Upper	Importance
		Limit	Limit	Weight	Weight	
A:Rel. Molar	is in range	3	9	1	1	3
B:Temperatura	is in range	80	100	1	1	3
C:Tiempo	is in range	1.5	9	1	1	3
MAG	minimize	29.1402	146.37	1	1	3
DAG	minimize	97.605	180.92	1	1	3
TAG	maximize	13.915	38.775	1	1	5

Solutions for 9 combinations of categoric factor levels

Number	Rel. Molar	Temperatura	Tiempo	MAG	DAG	TAG	Desirability	
1	9.000	100.000	8.625	38.478	95.207	33.276	0.873	Selected
2	9.000	100.000	9.000	38.478	92.730	33.276	0.873	
3	9.000	100.000	8.417	38.478	96.582	33.276	0.873	

Figura 47. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.

Otras especificaciones podrían tener el nivel más alto de respuesta en todos los compuestos oxigenados, por la necesidad de conseguir unas propiedades concretas.

Constraints

Name	Goal	Lower	Upper	Lower	Upper	Importance
		Limit	Limit	Weight	Weight	
A:Rel. Molar	is in range	3	9	1	1	3
B:Temperatura	is in range	80	100	1	1	3
C:Tiempo	is in range	1.5	9	1	1	3
MAG	maximize	29.1402	146.37	1	1	3
DAG	maximize	97.605	180.92	1	1	3
TAG	maximize	13.915	38.775	1	1	5

Solutions for 9 combinations of categoric factor levels

Number	Rel. Molar	Temperatura	Tiempo	MAG	DAG	TAG	Desirability	
1	9.000	80.000	1.500	55.295	167.485	33.672	0.570	Selected

2	9.000	90.000	1.500	46.126	154.882	33.473	0.478
3	6.000	80.000	1.500	87.283	167.485	19.883	0.412

Figura 48. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.

Por último se presenta el caso de optimización donde lo único que se establece que el nivel de respuesta en los TAG sea el mayor sin importar cuando sea el nivel en los otros derivados.

Constraints

Name	Goal	Lower	Upper	Lower	Upper	Importance
		Limit	Limit	Weight	Weight	
A:Rel. Molar	is in range	3	9	1	1	3
B:Temperatura	is in range	80	100	1	1	3
C:Tiempo	is in range	1.5	9	1	1	3
TAG	maximize	13.915	38.775	1	1	5

Solutions for 9 combinations of categoric factor levels

Number	Rel. Molar	Temperatura	Tiempo*	TAG	Desirability	
1	9.000	80.000	1.500	33.672	0.795	Selected
2	9.000	80.000	6.301	33.672	0.795	
3	9.000	80.000	1.871	33.672	0.795	

*En este caso el tiempo es una variable que no influye.

Figura 49. Tablas donde se muestran las restricciones del estudio de optimización y las tres primeras soluciones.

4.3 RESULTADO DEL ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO

En este punto se van a presentar las gráficas que se obtuvieron como resultados de las reacciones a 100 °C durante 1,5 horas a modo de ejemplo de lo que sería la evolución del ácido acético durante dicho tiempo de reacción.

En los otros 6 experimentos en los que también se llevó a cabo este estudio y de los que se obtuvieron sus respectivos datos de la disminución de la concentración de AA, se comprobó que la tendencia era la misma y, por lo tanto, se considera innecesario introducir todas las gráficas en este apartado para poder llegar a las pertinentes conclusiones que más adelante se expondrán.

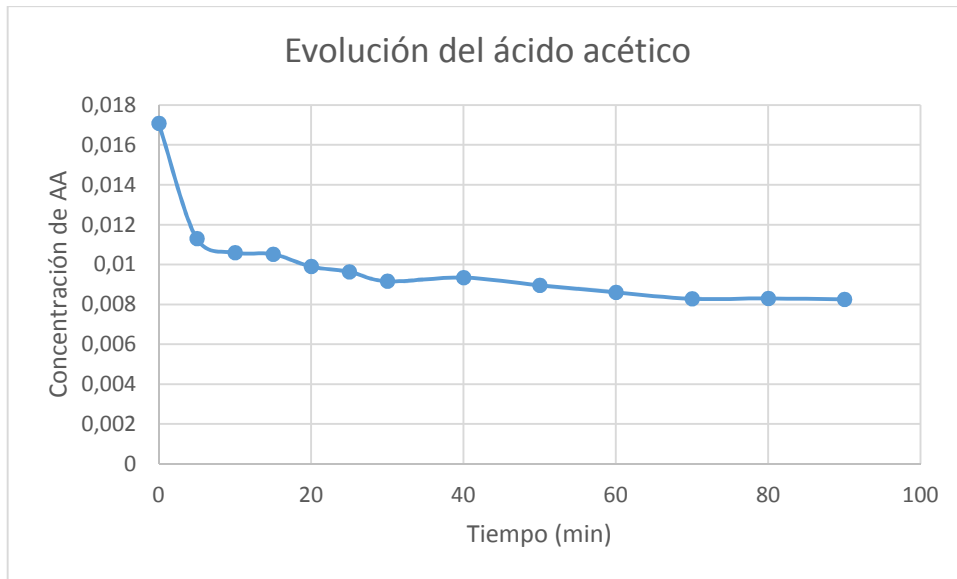


Figura 50. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 3:1 a 100 °C.

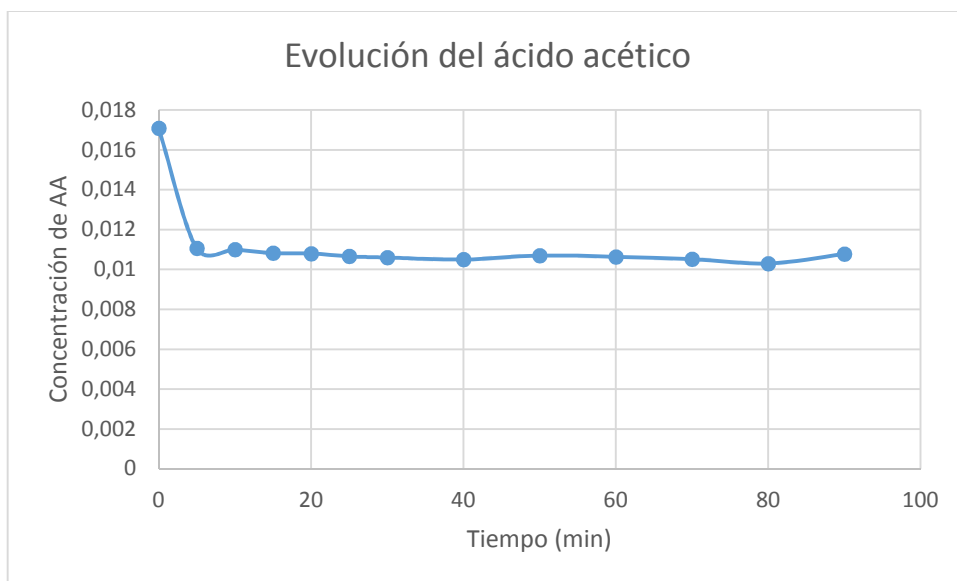


Figura 51. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 6:1 a 100 °C.

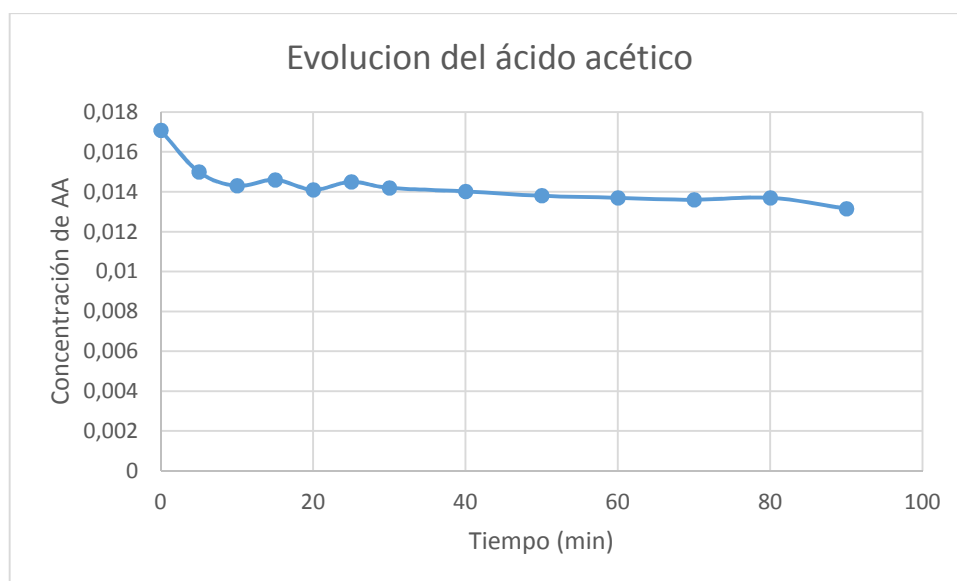


Figura 52. Gráfica de la evolución del AA en una reacción 9:1 a 100 °C.

Los gráficos muestran que la disminución en la concentración de AA se produce principalmente en los primeros compases de la reacción. Y que sigue la misma tendencia aunque vayan variando las relaciones de molaridad a la entrada, aunque lógicamente una mayor relación molar hace que haya mayor concentración en las muestras valoradas y al final de la reacción.

4.4 RESULTADO DEL ANÁLISIS DE LA GLICERINA CRUDA

Como se puede ver en la [Tabla 17](#) donde se recogen los posibles productos que la biblioteca de espectros nos da como que se encuentran en la muestra de la glicerina cruda que se llevó a analizar, la mayoría de compuestos son ésteres metílicos de ácidos grasos y algunos otros ésteres más complejos que podrían derivar del mismo biodiésel del que es subproducto esta glicerina cruda.

Por lo tanto, a la hora de obtener un peso molecular promedio de dicha sustancia, se van a valorar las áreas relativas de los acetatos de glicerol (se hallan en la [Tabla 18](#)) y las de los ésteres metílicos (con el peso molecular de un biodiésel pesado) y, por supuesto, la de la deseada glicerina.

Tabla 17. Resultados de la espectrometría de masas hecha al producto de reacción con glicerina cruda.

<i>Pico</i>	<i>Compuesto posible</i>	<i>Probabilidad (PBM)</i>
5.15	Glycerol	72,5%
5.45	1,2,3-Propanetriol, 1-acetate	94,2%
5.76	Octanoic acid, methyl ester	88,7%
6.94	1,2,3-Propanetriol, 1-acetate	91,7%
7.92	Glycerol 1,2-diacetate	51,4%
11.11	Methyl tetradecanoate	73,8%
13.08	Hexadecanoic acid, methyl ester	85,5%
14.94	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	11,9%
15.26	Methyl stearate	74,6%
16.81	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	16,4%
17.00	6,9,12,15-Docosatetraenoic acid, methyl ester	16,3%
17.17	11-Eicosenoic acid, methyl ester	15,8%
17.41	Eicosanoic acid, methyl ester	45,5%
18.51	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	13,5%
18.75	Hexadecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester	19,2%
18.87	Docosanoic acid, methyl ester	67,2%
19.74	9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	28,8%
19.91	Tetracosanoic acid, methyl ester	38,6%

Tabla 18. Distribución del área en el cromatograma de la glicerina cruda.

PEAK LIST

Number of detected peaks: 15

<i>Apex RT</i>	<i>Start RT</i>	<i>End RT</i>	<i>Area</i>	<i>%Area</i>
5.15	4.2	5.32	8.49E+09	21.36
5.45	5.43	5.52	4.42E+08	1.11
5.76	5.74	5.78	99195922	0.25
6.94	6.92	7.01	1.27E+09	3.2
7.92	7.89	7.95	8.37E+08	2.11
11.11	11.08	11.13	1.9E+08	0.48
12.87	12.8	12.93	7.94E+08	2
13.08	13.03	13.22	4.01E+09	10.1
14.94	14.86	15.18	1.81E+10	45.57
15.26	15.2	15.56	3.4E+09	8.56
17.17	17.13	17.27	3.83E+08	0.96
17.41	17.36	17.47	1.93E+08	0.49
18.87	18.84	18.95	3.58E+08	0.9
19.74	19.7	19.89	9.38E+08	2.36
19.91	19.89	20.14	2.22E+08	0.56

NL:
2.21E9
TIC MS
140909_P
AALMA_HP
5

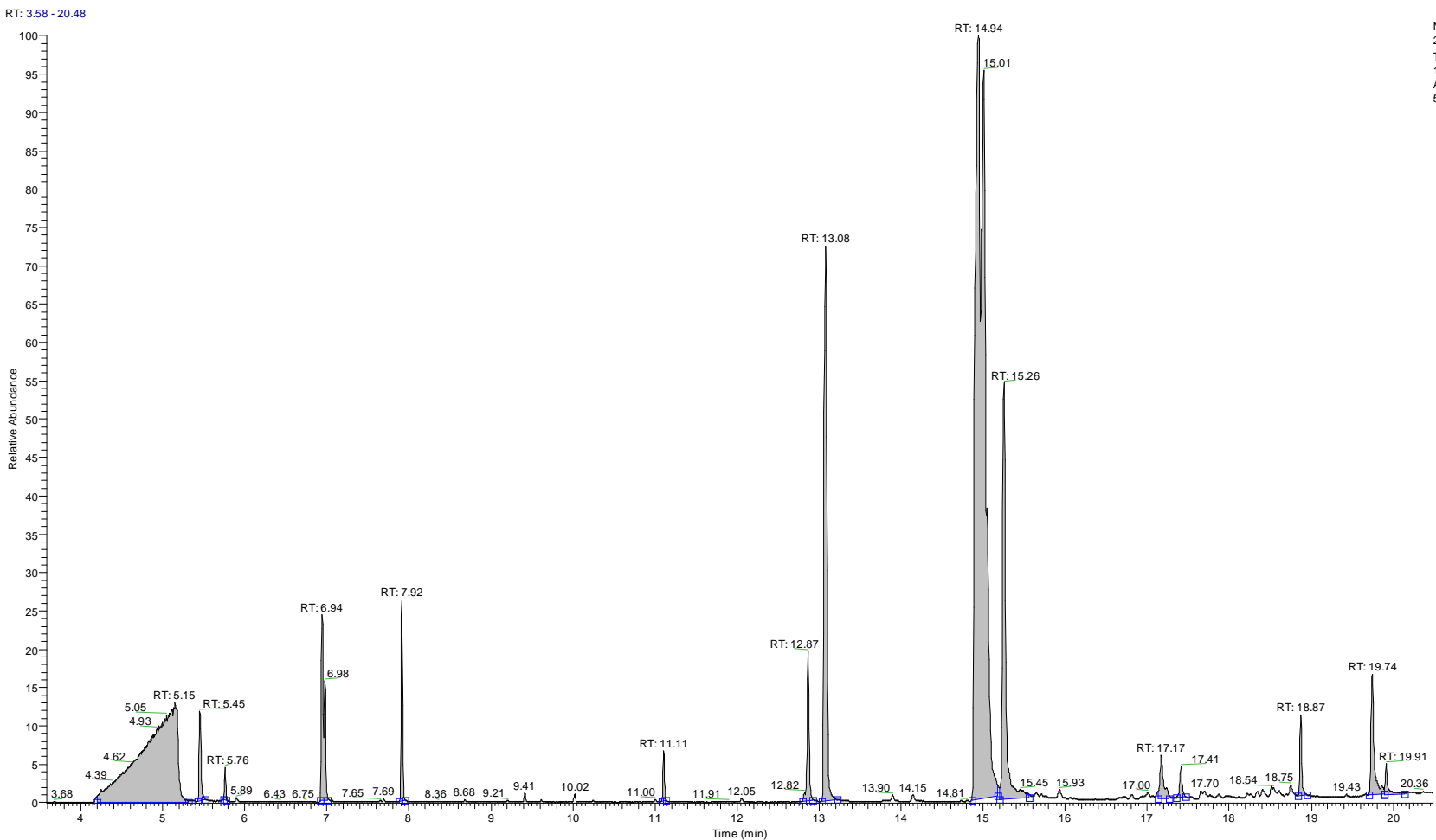


Figura 53. Cromatograma de la glicerina cruda.

4.5 CÁLCULO DEL RENDIMIENTO MOLAR DE LA REACCIÓN 9:1 A 100 °C

Con el fin de valorar la obtención de aditivo a partir de la glicerina comercial y a partir de glicerina cruda, además de que habrá que tener en cuanto otros aspectos de eficiencia del proceso, se han hallado los rendimientos molares en ambas reacciones a 3 horas y en estas condiciones de operación ya que son las que mayor rendimiento en triacetín darían.

	Glicerina	A. Acético	Agua	Triacetín
$C_3H_8O_3 + 3 CH_3-COOH \rightarrow 3 H_2O + C_9H_{14}O_6$ (Reacción ideal ajustada)				
Teórico	0,38	1,14	1,14	0,38
Real	0,38	3,42	-	0,30

- Peso Molecular (Ácido Acético) = 60 g/mol
- Peso Molecular (MAG) = 134 g/mol
- Peso Molecular (DAG) = 176 g/mol
- Peso Molecular (TAG) = 218 g/mol

A partir de glicerina farmacéutica

- Peso Molecular (Glicerina) = 92 g/mol
- Peso Molecular (Aditivo) = 21,3% · 134 g/mol + 63,1% · 176 g/mol + 15,6% · 218 g/mol ≈ 174 g/mol (calculado para un aditivo 9:1 a 100 °C)
- Glicerina farmacéutica (99% de riqueza): 35 g = 0,38 mol
- Aditivo (sin agua ni ácido acético sin reaccionar): 43,14 g = 0,25 mol

$$\text{Rendimiento Molar} = \frac{0,25 \cdot 0,156}{0,38 \cdot 0,99} \cdot 100 \cong 10\%$$

A partir de glicerina cruda

- Peso Molecular Promedio (Glicerina cruda⁽¹⁾) = $21\% \cdot 92 \text{ g/mol} + 5\% \cdot 134 \text{ g/mol} + 2\% \cdot (218 \text{ g/mol} + 176 \text{ g/mol})/2 + 72\% \cdot 900 \text{ g/mol} \approx 678 \text{ g/mol}$
- Peso Molecular (Aditivo de la glicerina cruda⁽²⁾) = $18,1\% \cdot 134 \text{ g/mol} + 17,1\% \cdot 176 \text{ g/mol} + 3,6\% \cdot 218 \text{ g/mol} + 61,2\% \cdot 300 \text{ g/mol} \approx 246 \text{ g/mol}$

(1) Suponiendo un peso molecular medio del conjunto de ésteres metílicos de 900 g/mol.

(2) Suponiendo un peso molecular medio del conjunto de los acetatos derivados de los ésteres metílicos de 300 g/mol.

- Glicerina cruda (21% de riqueza): 40 g = 0,06 mol
- Aditivo (sin agua ni ácido acético sin reaccionar): 70,22 g = 0,29 mol

$$\text{Rendimiento Molar} = \frac{0,29 \cdot 0,036}{0,06 \cdot 0,21} \cdot 100 \cong 83\%$$

4.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Finalmente se muestran los resultados de los análisis llevados a cabo en el catalizador regenerado para determinar el estado de la resina.

En la [Tabla 19](#) se puede ver los resultados al comprobar el nivel de ensuciamiento entre un catalizador nuevo y uno regenerado en cuanto a cantidad de centros ácidos se refiere. Cuantos más centros activos hay, mayor cantidad de hidróxido sódico se consume y, por lo tanto, menor cantidad de ácido clorhídrico se necesita para neutralizarlo.

Las soluciones que contienen tanto el catalizador nuevo y como el regenerado, consumieron volúmenes parecidos de ácido en la valoración. También se observa que al introducir el doble de catalizador regenerado en el doble de la disolución de sosa, los centros activos se duplican y el volumen de ácido consumido también.

Tabla 19. Valores de los resultados de las pruebas que se han realizados en el catalizador nuevo y el catalizador regenerado.

Cantidad de catalizador nuevo (g)	Cantidad de NaOH 0,4 M (ml)	Cantidad de HCl consumido (ml)
1	50	2,2
Cantidad de catalizador regenerado (g)	Cantidad de NaOH 0,4 M (ml)	Cantidad de HCl consumido (ml)
1	50	2,5
10	100	5,8

Para una mejor valoración de regeneración se puede contemplar la apariencia externa del catalizador en los diferentes estados por los que ha pasado, véase la [Figura 54](#).



Figura 54. Fotografía que muestra las diferencias en el aspecto del catalizador en cada etapa del proceso.

Si comparamos las tres muestras de la [Figura 54](#) con el aspecto del catalizador nuevo ([Figura 55](#)), se puede observar a simple vista que la apariencia del catalizador después de la regeneración es muy parecida a la original del catalizador.



Figura 55. Fotografía de la resina Amberlyst-15 sin usar.

5 CONCLUSIONES

Las conclusiones extraídas del presente trabajo de investigación se resumen en los siguientes puntos:

- I. Los factores que mayor relevancia tienen para el estudio de la composición del aditivo son: la relación molar de la reacción, es decir, los moles de ácido acético que se necesitan por cada mol de glicerol y la temperatura a la que se da la reacción. Esta conclusión es extraída del estudio con el programa DesignExpert9 y también del análisis de la evolución del ácido acético donde se observa que la mayor parte se consume en los primeros momentos de la reacción. Queda suficientemente demostrado que la influencia del tiempo de reacción en esta experimentación no es significativa.

- II. Las condiciones óptimas de operación estimadas para la obtención de aditivos oxigenados a partir de la reacción de acetilación de glicerina con ácido acético dependen de las proporciones de cada especie que se deseen.
 - i. Si el objetivo es que la composición de aditivo oxigenado sea lo más rica posible en triacetín y la mínima concentración en diacetín y monoacetín, las condiciones de reacción óptimas serían: relación molar 9:1 (ácido acético:glicerina), una temperatura de 100 °C durante 8,5 horas, puesto que el derivado disustituido decrece un poco con el tiempo.
 - ii. Por otro lado, ya que pueden existir beneficios en las propiedades del producto final si la cantidad de compuestos oxigenados que hay en él es la mayor posible, sin importar de que especie sean, las condiciones óptimas serían 9:1 de relación molar a la entrada y una temperatura de 80 °C, en reacciones con tiempo de reacción 1,5 horas.
 - iii. Por último si lo único que se tiene en cuenta para obtener un buen aditivo es el porcentaje en triacetín sin tener consecuencias la proporción de las otras dos especies, las condiciones de trabajo serían las mismas que en el caso anterior.

- III. La glicerina no sale en ningún análisis de las muestras de productos de reacción, por tanto se consume completamente en todas las reacciones.
- IV. Las conclusiones que se obtienen en el análisis de los resultados del estudio de la conversión del ácido acético, en ningún caso, son extrapolables a otras situaciones que no sean las descritas en el presente trabajo ya que son datos experimentales y como se ha comentado en varias ocasiones la cinética de la reacción de acetilación de glicerina es muy compleja.
- V. La glicerina cruda en comparación con una glicerina técnica o a la farmacéutica (a partir de un 80% en glicerol) no puede competir a la hora de producir aditivos oxigenados porque contiene demasiadas impurezas que reaccionan con el ácido acético y, como consecuencia, reducen la cantidad de éste para reaccionar con el resto y además en el producto conlleva una proporción muy grande de compuestos indeseados.
- VI. En el proceso de purificación o refinamiento de la glicerina cruda se concluye que la metodología empleada es inadecuada ya que se consiguieron destilar muy pocos gramos de glicerina empleando mucho tiempo y a costa de elevar la temperatura tanto que la instalación experimental quedó resentida ya que, por ejemplo, había material plástico en las llaves de paso y también es sabido que el material de vidrio tiene una vida que se acorta con los cambios de temperatura extremos; precisamente por ello se dejó de destilar habiendo tan poca cantidad de glicerina separada.
- VII. El ácido acético recuperado es totalmente reutilizable tanto para el proceso de obtención de aditivos oxigenados como para cualquier otro uso ya que se consiguieron purezas de hasta un 90% y ni siquiera en la experiencia de la reacción con glicerina cruda arrastró ningún otro componente que le diera color o apariencia diferente.

- VIII. En referencia al estudio del grado de ensuciamiento del catalizador empleado y después de muchas pruebas con diferentes cantidades de catalizador y diferentes molaridades de la solución de hidróxido sódico se puede concluir con que en las reacciones llevadas a cabo, la resina muestra gran pérdida de sus centros ácidos, es decir, de su actividad; por lo tanto, habría más que realizar el proceso de regeneración para poder volver a utilizarlo.
- i. Si bien es verdad que cabría tener en cuenta que se hicieron las pruebas con una mezcla de todos los catalizadores usados en los diferentes experimentos y, por consiguiente, si lo realizáramos para cada tipo de reacción puede que en ciertas condiciones el catalizador no llegase a un estado en el que tenga que regenerarse para poder ser eficiente.

6 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

A continuación se sugieren diferentes ideas a consolidar en el desarrollo de futuros trabajos relacionados con el presente proyecto:

- ✓ Analizar más detalladamente los productos de reacción para conocer todas sus impurezas.
- ✓ Estudiar en profundidad la cinética de la reacción.
- ✓ Comprobar en motores los aditivos oxigenados obtenidos tanto de la glicerina farmacéutica como de la cruda.
- ✓ Realizar la purificación de la glicerina cruda por una técnica a presión de vacío que consiga bajar la temperatura de ebullición de la glicerina bastante.
- ✓ Controlar y mejorar la economía del proceso.
- ✓ Analizar el mercado de aditivos oxigenados y sus competidores.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Barrios C.C., Martín C., Domínguez-Sáez A., Álvarez P., Pujadas M., Casanova J.; *Effects of the addition of oxygenated fuels as additives on combustion characteristics and particle number and size distribution emissions of a TDI diesel engine*. Fuel, 2014; 132: 93-100.
- Bevilacqua A., Aragao-Leoneti V., Walter S.; *Glycerol as by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol*. Renewable Energy, 2012; 45: 138-145.
- Chavannes G.; (BE patente belga 422.877 de 1937).
Boletín. Agricole du Congo Belge, vol XXXIII, p3-90, mars 1942.
- Duffy E. and Patrick J.; *Transesterification of vegetable oil*. 1853.
- DECRETO 169/2011, de 31 de mayo, por el que se aprueba el Reglamento de Fomento de las Energías Renovables, el Ahorro y la Eficiencia Energética en Andalucía. <http://www.juntadeandalucia.es/boja/2011/112/d2.pdf>
- DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:Es:PDF>
- DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:ES:PDF>

- DIRECTIVA 2009/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se modifica la Directiva 1999/32/CE del Consejo en relación con las especificaciones del combustible utilizado por los buques de navegación interior y se deroga la Directiva 93/12/CEE. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:0113:ES:PDF>
- Fangrui M., Milford A.H.; *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology*, 1999; 70(1): 1-15.
- Felizardo P., Neiva Correia M. J., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado J. M.; *Production of biodiesel from waste frying oils*. *Waste Management*, 2006; 26: 487-494.
- Galan M.I., Bonet J., et al; *From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis*. *Bioresource Technology*, 2009; 100(15): 3775-3778.
- Garcia, E., Laca, M., Pérez, E., Garrido, A. and Peinado, J.; *New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component*. *Energy & Fuels*, 2008; 22(6): p. 4274-4280.
- Gonçalves V.L.C., Pinto B.P., Silva J.C., Mota C.J.A.; *Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids*. *Catalysis Today*, 2008; 133–135: 673–677.
- Hu, X., Lievens C., Mourant, D., Wang Y., Wu L., Gunawan R., Song Y.; *Investigation of deactivation mechanisms of a solid acid catalyst during esterification of the bio-oils from malle biomass*. *Applied Energy*, 2013; 111: 94-103.

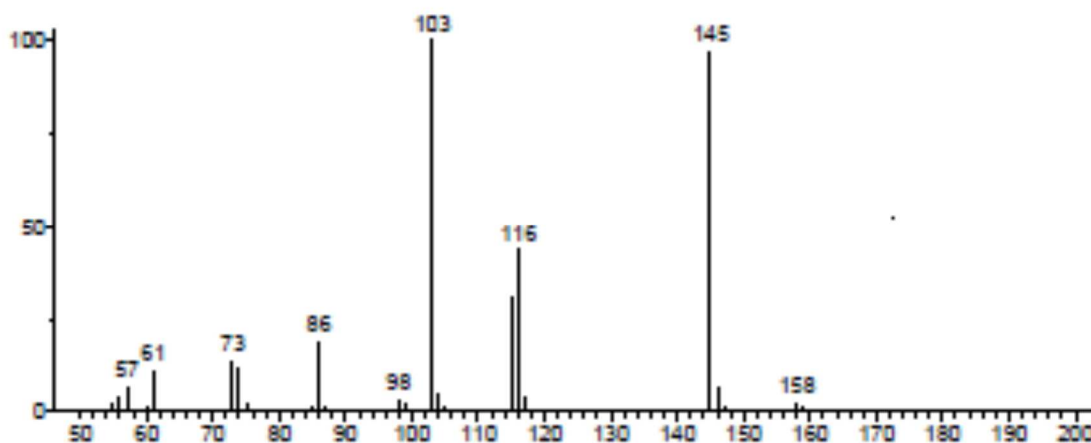
- IDAE, Biocarburantes en el transporte, 2008.
- Infinita Renovables, Biodiesel, impacto socioeconómico y medioambiental, 2009.
- Izquierdo J.F., Galán M., Jutglar L., Villarrubia M.; *Revalorización de la glicerina para producir aditivos de combustibles mediante eterificación con olefinas C5*. Real Sociedad Española de Química, An. Quím., 2012; 108(1): 40–43.
- Kerton F.; *Alternative solvents for green chemistry*. The Royal Society of Chemistry. 2009.
- Khayoon M.S., Triwahyono S., Hameed B.H., Jalil A.A.; *Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid*. Chemical Engineering Journal, 2014; 243: 473-484.
- Larosa R.J.; *Proceso para la producción de Biodiesel. Refinación de la glicerina*. 2005.
- Lu Z., Ma W.; *Studies on esterification reactions (I). Esterification of glycerine with acetic acid using ion exchange resin and drying agent as catalysts*. Guangzhou Shiyuan Xuebao, Ziran Kexueban, 1991; (2), 53–56.
- Nakamori I.; *Fundamental studies of glycerides. IV. Monoacetin in the process of the reaction between acetic acid and glycerol*. Ind. Chem, 1952; Sect. 55, 36–38.
- Norhasyimi R., Ahmad Z.A., Abdul R.M.; *Recent progres son innovate and potencial technologies for glicerol transformation into fuel additives: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010; 14: 987-1000.

- OCDE/FAO (2011), OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2011-2020, OECD Publishing y FAO. http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2011-es
- Plank C., Lorbeer E.; *Simultaneous determination of glicerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 1995; 697: 461-468.
- Posada-Duque J.A., Cardona-Alzate C.A.; *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel*. Ing. Univ. Bogotá (Colombia), 14 (1): 9-27, enero-junio de 2010.
- Rahmat N., Zuhairi Abdullah A., Rahman Mohamed A.; *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010; 14: 987-1000.
- Serafim H., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E.; *Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2011; 178: 291-296.
- Xiaoyuan L., Yulei Z., Sheng-Guang W., Hongmei C., Yongwang L.; *Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation*. Fuel Processing Technology, 2009; 90: 988-993.
- Zheng Y., Xiaolong C., Shen Y.; *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. Chem. Rev., 2008; 198: 5253-5277.
- Zhou, L., Nguyen, T., Adesina A.; *The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution*. Fuel Processing Technology, 2012; 104: 310-318.

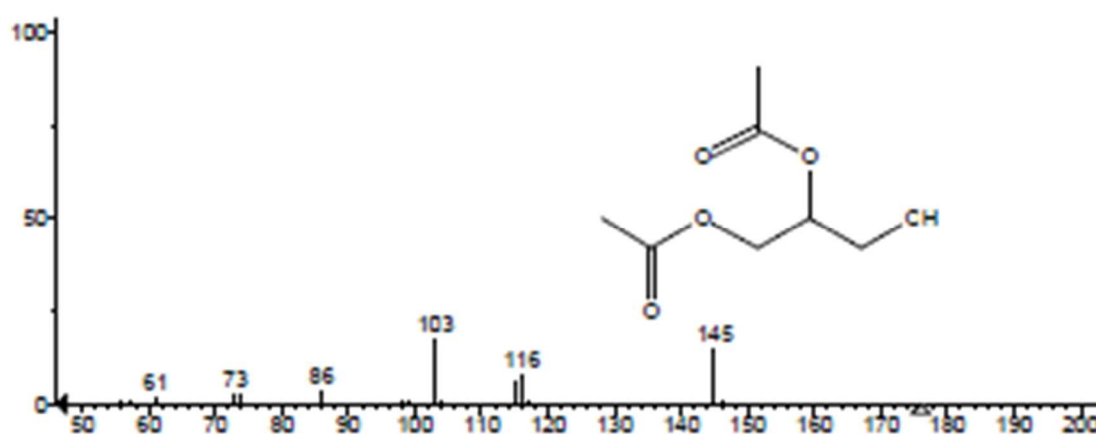
8 APÉNDICE

8.1 ESPECTROS DE MASAS

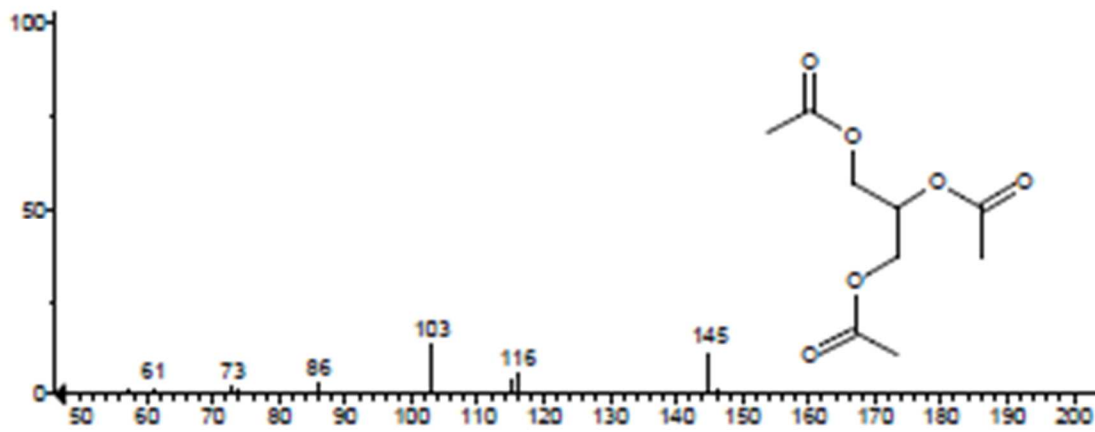
A continuación se adjuntan los espectros de masas obtenidos de los principales compuestos estudiados en el presente trabajo.



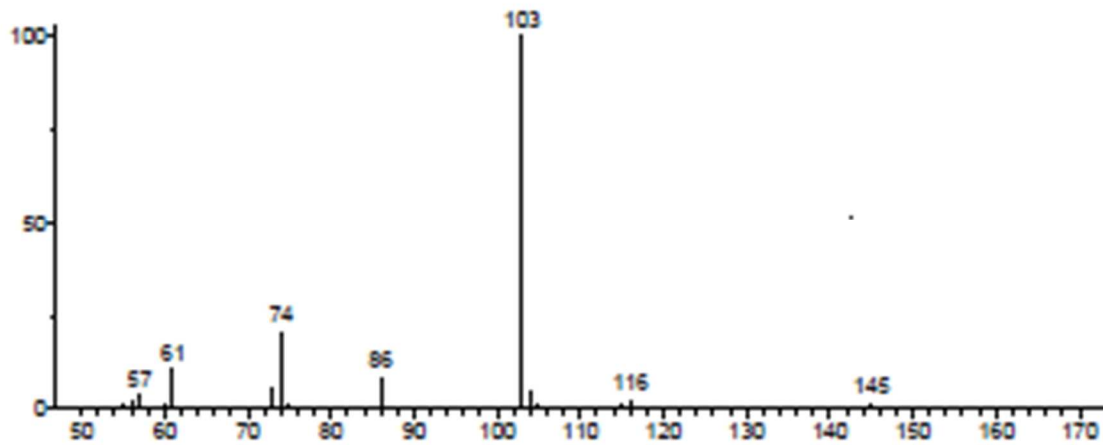
Ejemplo de uno de los espectros de los compuestos con el tiempo de retención 6.61.



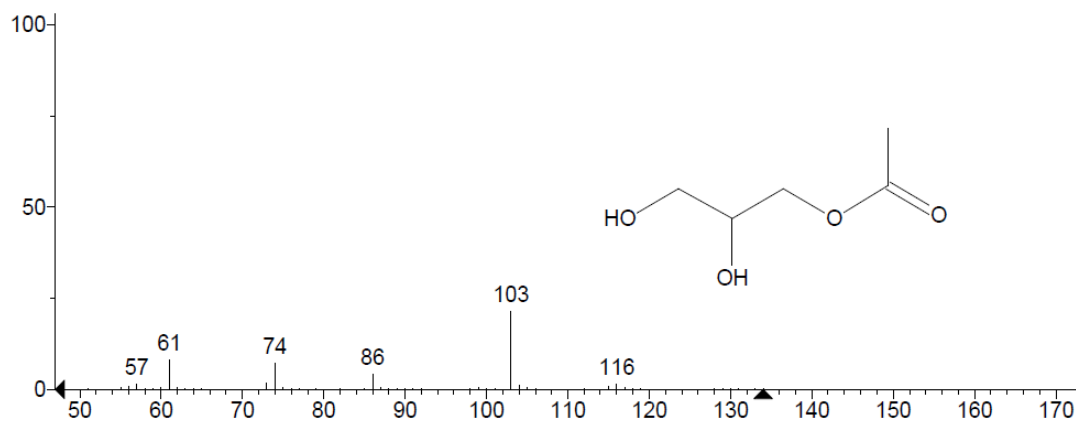
Espectro del compuesto que se compara para la identificación de los DAG.



Espectro del compuesto que se compara para la identificación de los TAG.



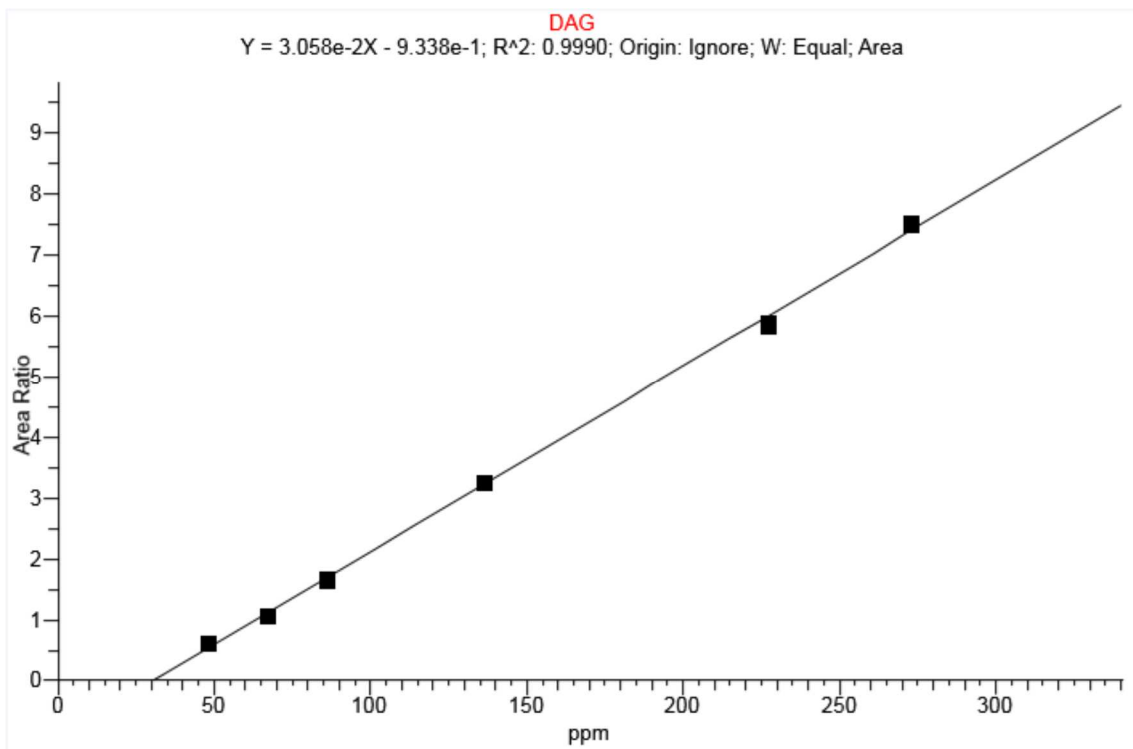
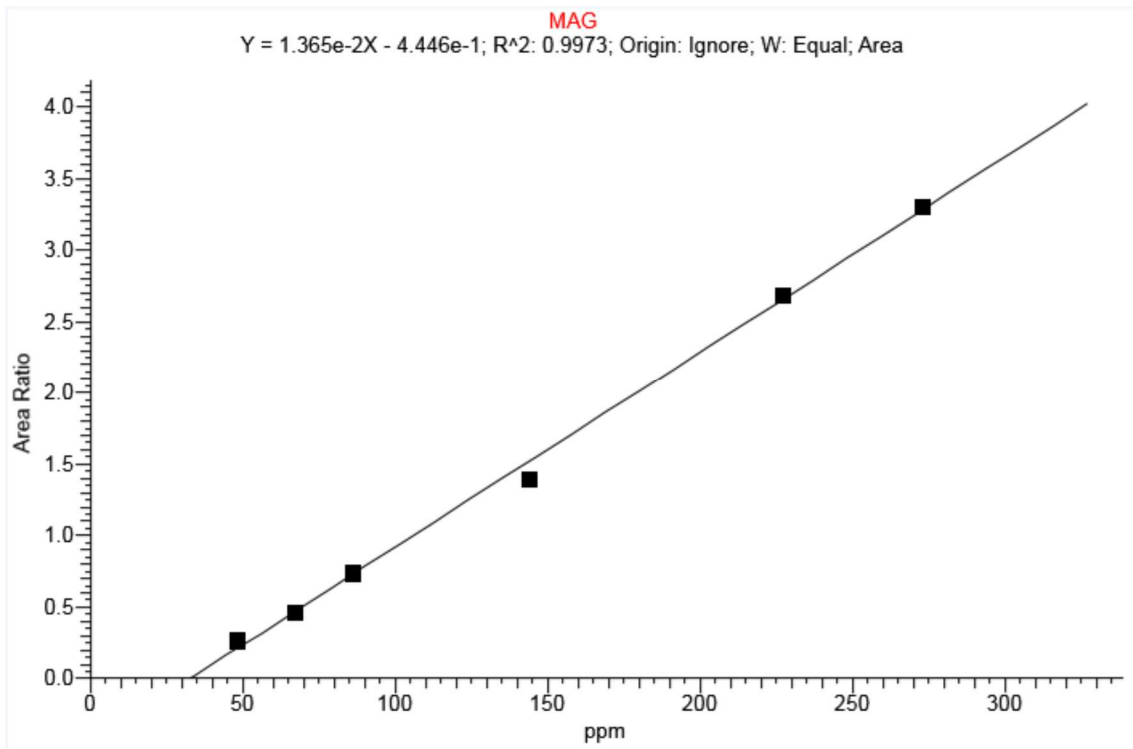
Ejemplo de uno de los espectros de los compuestos con el tiempo de retención 9.81.

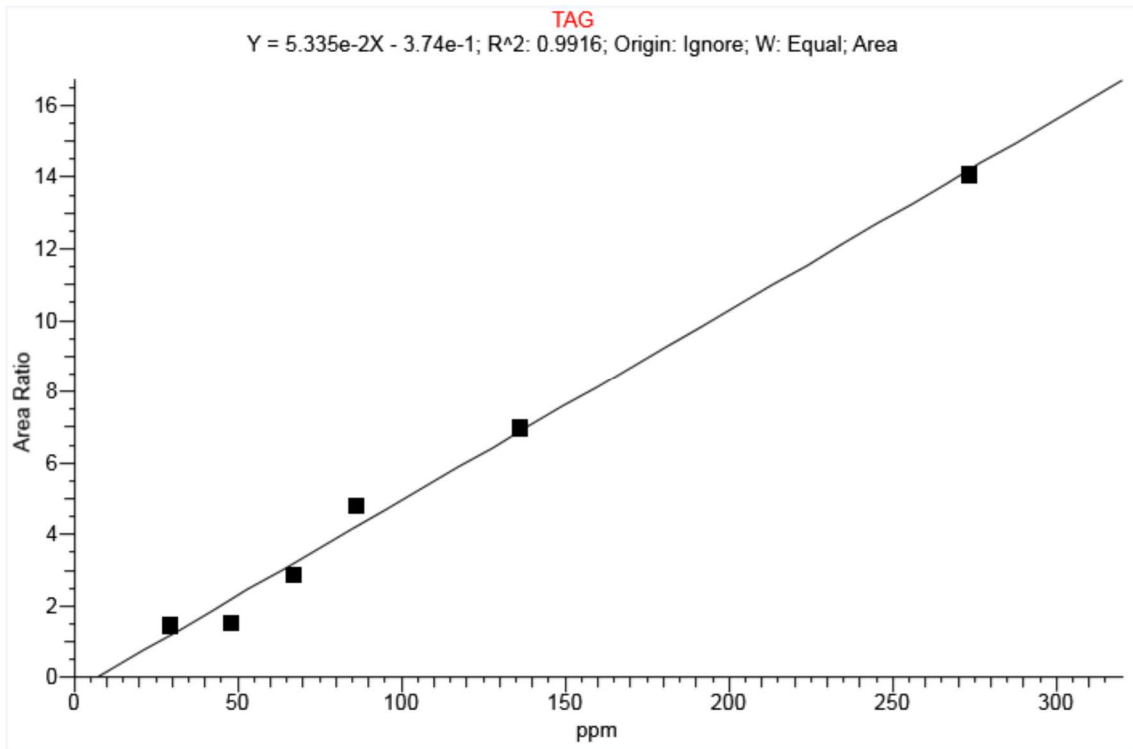


Espectro del compuesto que se compara para la identificación de los MAG.

8.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN

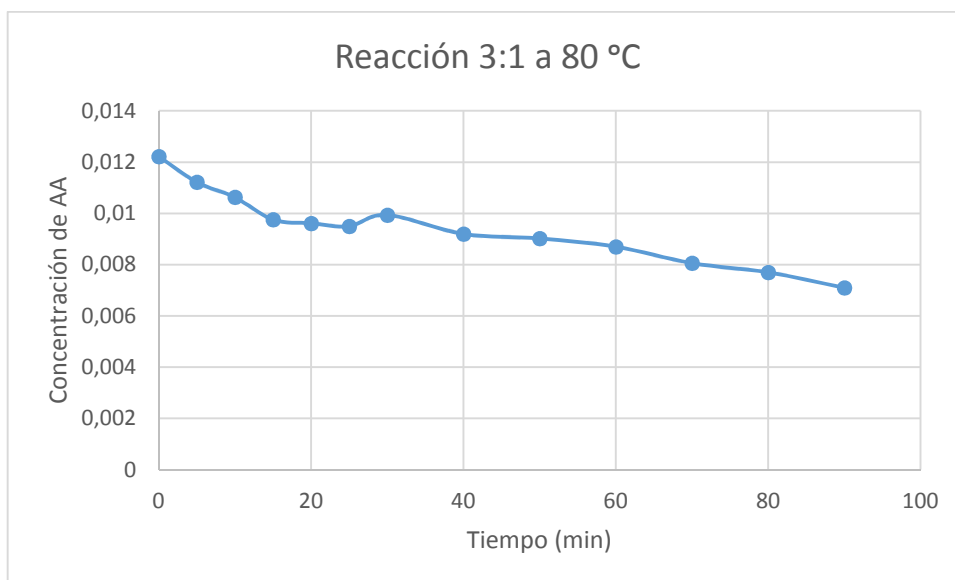
Se presentan las tres curvas de calibración que el programa TraceFinder nos

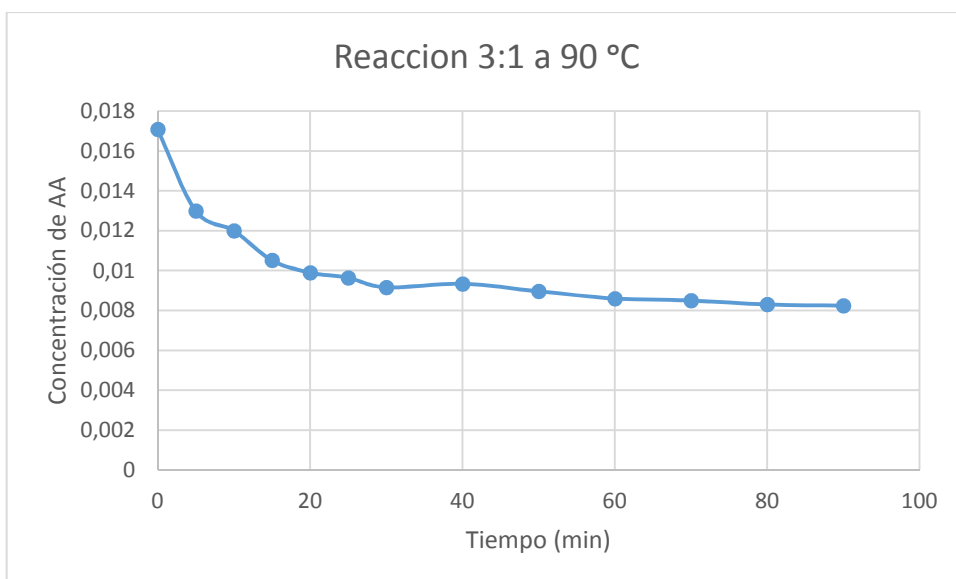
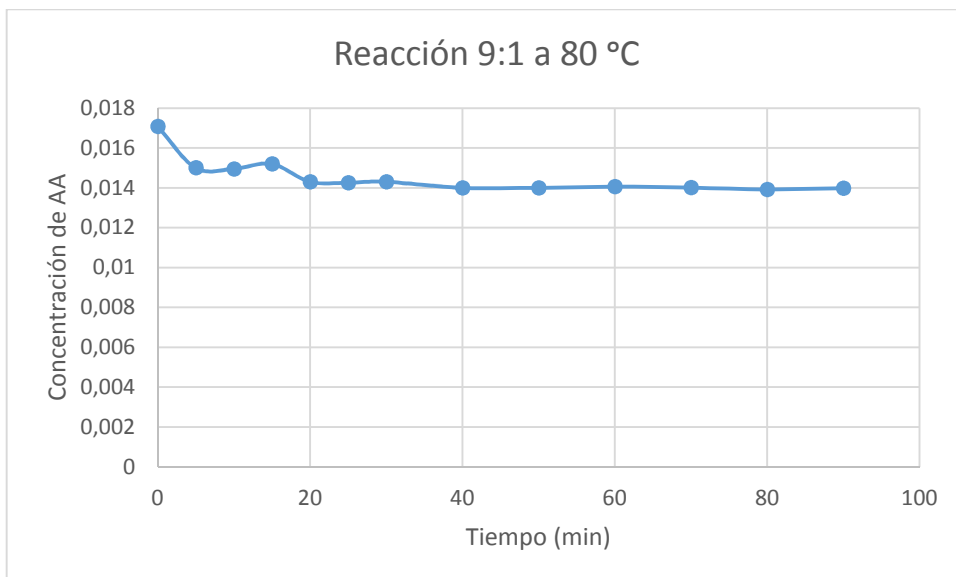
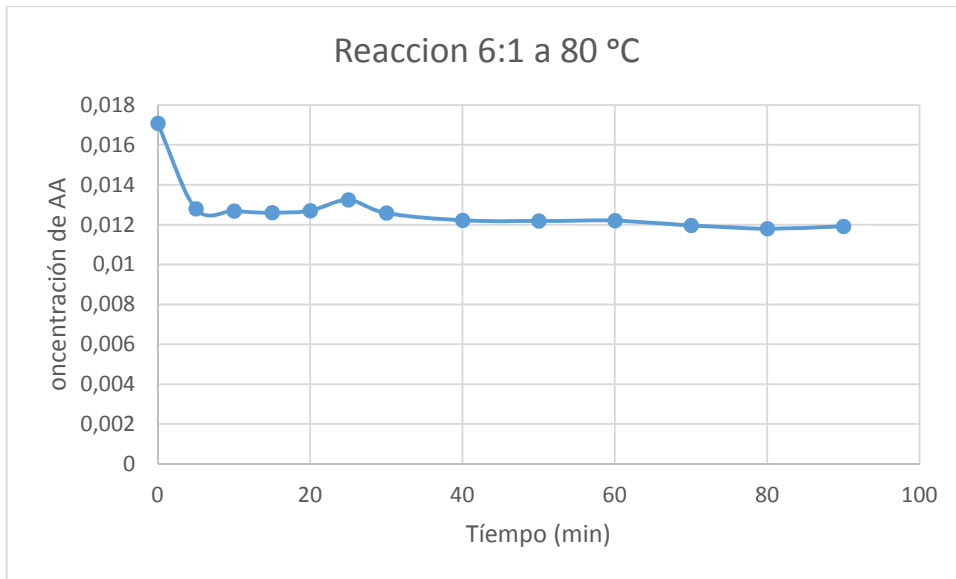


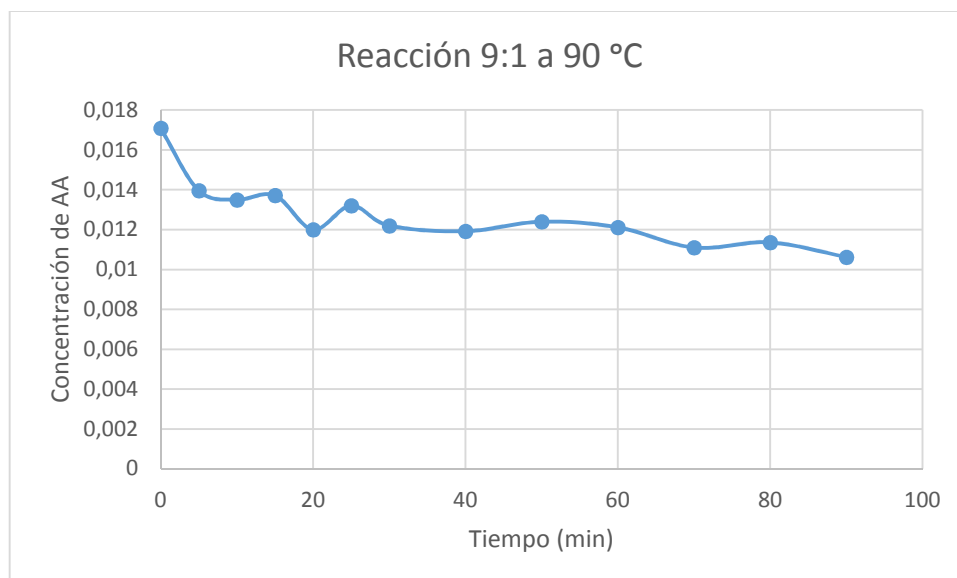
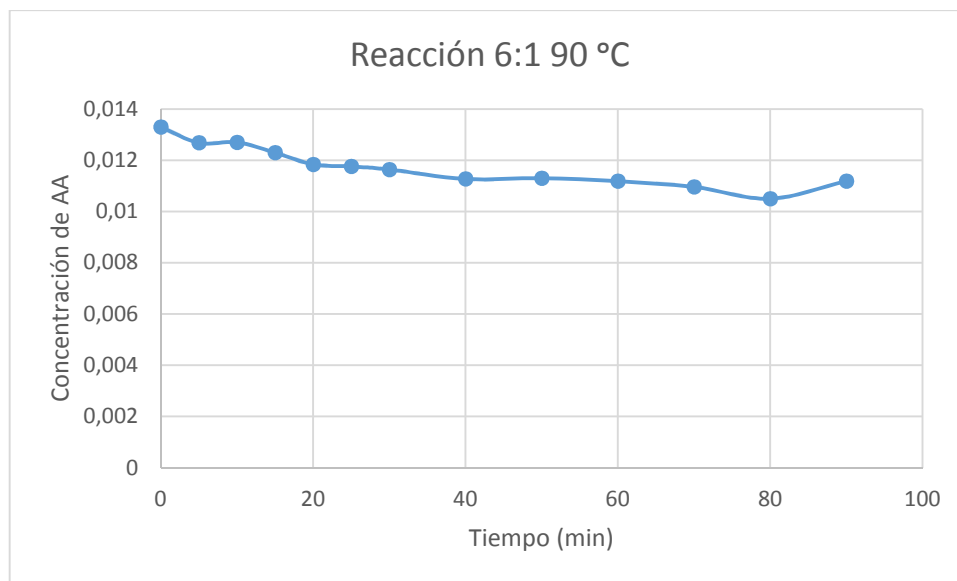


8.3 GRÁFICAS

A continuación se presentan el resto de gráficas que se obtuvieron del estudio de la evolución del ácido acético durante las reacciones de 1,5 horas mediante valoraciones ácido-base de las muestras de las reacciones a 80 y 90 °C.







8.4 CÁLCULOS DE LAS CANTIDADES ABSOLUTAS

dilución 1: 5000		3:1 100 grados 1,5 horas			
Vtotal(ml)	100	MAG	ppm		
densidad (g/ml)	1,2	DAG	71,72		
Mtotal(g)	120	DAG	166,06		
		TAG	21,91		
			g/ml	cantidad (g)	%
		MAG	0,3586	35,86	27,6175
		DAG	0,8303	83,03	63,9455
		TAG	0,10955	10,955	8,43698
				129,845	100
					9,845
					BIEN

		3:1 90 grados 3 horas			
		MAG	ppm		
		DAG	64,93		
		DAG	139,92		
		TAG	19,55		
			g/ml	cantidad (g)	%
		MAG	0,32465	32,465	28,935
		DAG	0,6996	69,96	62,353
		TAG	0,09775	9,775	8,712
				112,2	100
					7,8
					BIEN

		9:1 90 grados 1,5 horas			
		MAG	ppm		
		DAG	49,51		
		DAG	152,73		
		TAG	38,7		
			g/ml	cantidad (g)	%
		MAG	0,24755	24,755	20,5486843
		DAG	0,76365	76,365	63,3892255
		TAG	0,1935	19,35	16,0620901
				120,47	100
					0,47
					BIEN

9:1 100 grados 9 horas				% corregido	
	ppm				16,013
MAG	38,43				42,954
DAG	103,09			restos	13,375
TAG	32,1				27,658
					100,000
	g/ml	cantidad (g)	%		
MAG	0,19215	19,215	22,1345		
DAG	0,51545	51,545	59,3768		
TAG	0,1605	16,05	18,4887		
		86,81	100	33,19	
					MAL

6:1 100 grados 9 horas				% corregido	
	ppm				16,788
MAG	40,29				40,471
DAG	97,13			restos	10,925
TAG	26,22				31,817
					100,000
	g/ml	cantidad (g)	%		
MAG	0,20145	20,145	24,6211		
DAG	0,48565	48,565	59,3559		
TAG	0,1311	13,11	16,023		
		81,82	100	38,18	
					MAL

GS 9:1 3 HORAS 100 GRADOS				% corregido	
	ppm				18,146
MAG	43,55				17,067
DAG	40,96			restos	3,583
TAG	8,6				61,204
					100,000
	g/ml	cantidad (g)	%		
MAG	0,21775	21,775	46,7726		
DAG	0,2048	20,48	43,991		
TAG	0,043	4,3	9,23639		
		46,555	100	73,445	
					MAL