

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA**



* 5 3 0 9 5 5 6 5 8 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**DISEÑO DE SISTEMAS ZEOLITICOS COMO
CATALIZADORES DE SINTESIS DE PRODUCTOS
DE QUIMICA FINA**

**MEMORIA
Que para optar al Grado de
DOCTOR en Ciencias Químicas
PRESENTA**

**M. DE LAS NIEVES SANCHEZ MENENDEZ
MADRID, 1994**

El presente trabajo de investigación se ha desarrollado en el Laboratorio de Procesos Industriales del Departamento de Ingeniería Química de la UCM, bajo la dirección de los profesores titulares José Aracil Mira y Mercedes Martínez Rodríguez, a quienes deseo agradecer su continúa orientación y ayuda.

Agradezco al Instituto de Tecnología Química del País Valenciano y en especial a su director, Avelino Corma por el esfuerzo realizado en la síntesis de las zeolitas empleadas en la presente memoria.

Así mismo deseo agradecer a mis compañeros las sugerencias y apoyo prestados.

Madrid, Marzo 1994

A mis Padres

INDICE

| | |
|---|------|
| 1. INTRODUCCION | -3- |
| 1.1. ACEITE DE JOJOBA | -11- |
| 1.1.1. OBTENCION DEL ACEITE DE JOJOBA | -12- |
| 1.1.2. CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE DE JOJOBA | -14- |
| 1.1.3. APLICACIONES DEL ACEITE DE JOJOBA | -17- |
| 1.1.4. APLICACIONES DE SUS DERIVADOS | -19- |
| 1.2. ESTERES DE ALCOHOLES POLIVALENTES | -21- |
| 1.3. ESTERES DE LA GLICERINA | -26- |
| 1.3.1. OBTENCION DE MONOACILGLICERIDOS | -26- |
| 1.3.2. CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LOS MONOGLICERIDOS SINTETICOS: GLICEROL-1-OLEATO | -28- |
| 1.3.3. APLICACIONES DEL GLICEROL-1-OLEATO | -31- |
| 1.3.4. APLICACIONES DE SUS DERIVADOS | -35- |
| 1.4. METODOS DE OBTENCION DE ESTERES | -38- |
| 1.4.1. REACCIONES DE SOLVOLISIS | -38- |
| 1.4.1.1. Reacciones a partir de cloruros de ácido | -38- |
| 1.4.1.2. Reacciones a partir de anhídridos de ácidos orgánicos | -39- |
| 1.4.1.3. Reacciones a partir de sales de ácidos y haluro de alquilo | -39- |
| 1.4.1.4. Reacciones a partir de ácidos carboxílicos. Esterificación | -39- |
| a) Catálisis clásica | -40- |
| b) Catálisis por ácidos de Lewis. Cloruros metálicos | -42- |
| c) Catálisis enzimática | -45- |
| d) Catálisis por zeolitas | -48- |
| 1.4.2. OTROS METODOS DE OBTENCION DE ESTERES | -51- |
| 1.4.2.1. Reacciones de oxidación | -51- |
| 1.4.2.2. Reacciones de reducción | -51- |
| 1.5. DISEÑO DE CATALIZADORES INDUSTRIALES | -53- |
| 1.5.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | -56- |
| 1.5.2. DESCRIPCION QUIMICA Y PROBLEMAS COMUNES | -56- |
| 1.5.3. DISEÑO DEL CATALIZADOR | -57- |

| | |
|--|-------|
| 1.5.4. PREPARACION Y PRUEBA | -61- |
| 1.6. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO | -63- |
| BIBLIOGRAFIA | -65- |
| | |
| 2. ZEOLITAS | -75- |
| 2.1. CLASIFICACION | -79- |
| 2.2. SELECTIVIDAD DE FORMA EN CATALISIS ACIDA | -82- |
| 2.3. ACIDEZ EN ZEOLITAS | -84- |
| 2.4. ADSORCION Y DIFUSION EN ZEOLITAS | -89- |
| 2.5. APLICACIONES DE LOS SISTEMAS CATALITICOS | -93- |
| 2.5.1. APLICACIONES INDUSTRIALES | -93- |
| 2.5.2. APLICACIONES EN VIAS DE DESARROLLO | -97- |
| BIBLIOGRAFIA | -101- |
| | |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 109 |
| 3.1. DESCRIPCION DE LA INSTALACION | 111 |
| Sistema de reacción | 111 |
| Sistema de calefacción y control de la temperatura. | 112 |
| Sistema de agitación regulación y medida | 112 |
| Sistema de vacío | 113 |
| 3.2. MATERIALES EMPLEADOS | 116 |
| 3.2.1. SISTEMAS CATALITICOS | 116 |
| 3.2.2 REACTIVOS EMPLEADOS | 121 |
| 3.4. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO | 126 |
| BIBLIOGRAFIA | 127 |
| | |
| 4. METODOS DE ANALISIS | 131 |
| 4.1. ANALISIS DE LOS SISTEMAS CATALITICOS | 131 |
| 4.1.1. ANALISIS QUIMICO | 131 |
| 4.1.2. INTERCAMBIO IONICO | 133 |
| 4.1.2.1. INTERCAMBIO CON AMONIO | 134 |
| 4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 135 |
| 4.1.3.1 DETERMINACION DE LA CRISTALINIDAD | 135 |

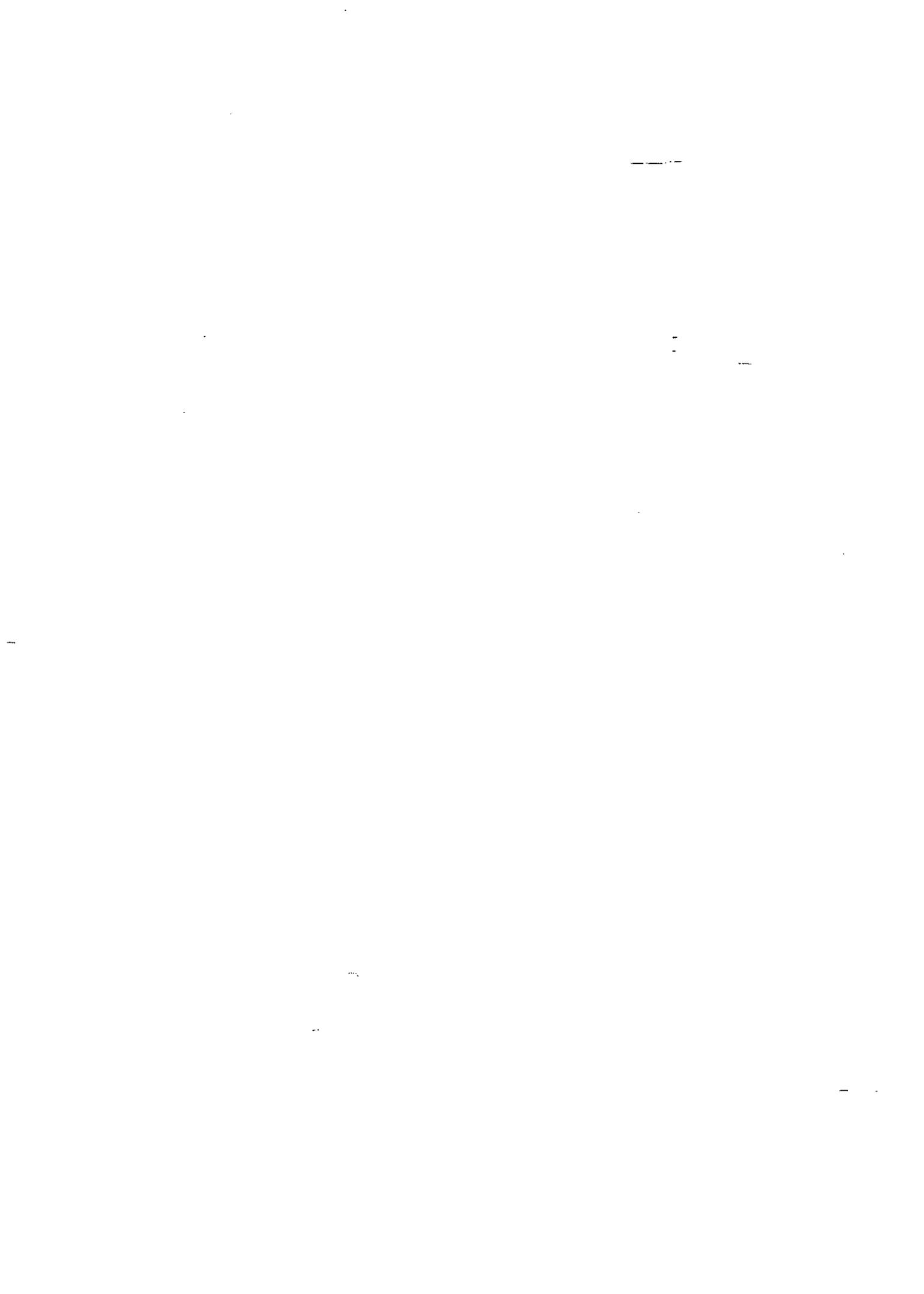
| | |
|--|-------|
| 4.1.3.2 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE CELDILLA | 137 |
| 4.1.4. ADSORCION/ DESORCION DE NITROGENO | 137 |
| 4.1.4.1. Determinación de la superficie específica | 138 |
| 4.1.4.2. Determinación de volumen de poro y distribución según radio | 139 |
| 4.1.4.3. Determinación de la curva t. | 140 |
| 4.1.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA | 141 |
| 4.1.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN | 145 |
| 4.2. ANALISIS DE LAS ESPECIES QUIMICAS | 146 |
| 4.2.1. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GAS-LIQUIDO | 146 |
| 4.2.2. ANALISIS MEDIANTE CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA | 152 |
| 4.2.3. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS | 154 |
| 5. EXPERIMENTOS PREVIOS | 161 |
| 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES | -173- |
| 6.1. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO | -176- |
| 6.1.1. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO USY | -178- |
| 6.1.2. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO CON SISTEMAS CATALITICOS TIPO HYD | -182- |
| 6.1.3. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA | -184- |
| 6.1.4. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ | -187- |
| 6.1.5. INFLUENCIA DE LA RELACION SILICE/ALUMINA | -188- |
| 6.1.6. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES | -189- |
| 6.2. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO | -191- |
| 6.2.1. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO USY | -193- |
| 6.2.2. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA | -195- |

| | |
|---|-------|
| 6.2.3. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ Y LA RELACION SILICE/ALUMINA | -197- |
| 6.2.4. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES | -199- |
| 6.3. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO | -201- |
| 6.3.1. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO USY | -203- |
| 6.3.2. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO HYD | -206- |
| 6.3.3. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA | -207- |
| 6.3.4. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ Y LA RELACION SILICE/ALUMINA | -209- |
| 6.3.5. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES | -209- |
| 6.3.6. MEJORA DEL SISTEMA ZEOLITICO OBTENIDO | -211- |
| 6.4. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS | -214- |
| | |
| 7. CORRELACION DE LAS PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS Y EL RENDIMIENTO DE LA REACCION | -219- |
| 7.1. TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL | -220- |
| 7.2. TAMAÑO DE CELDA UNIDAD | -223- |
| 7.3. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD | -226- |
| 7.3.1. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD PARA LAS ZEOLITAS USY | -226- |
| 7.3.2. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD PARA LAS ZEOLITAS HYD | -229- |
| 7.4. ACIDEZ | -231- |
| 7.4.1. ACIDEZ PARA LAS ZEOLITAS USY | -232- |
| 7.4.2. ACIDEZ PARA LAS ZEOLITAS HYD | -235- |
| 7.5. VOLUMEN DE MESOPORO | -238- |
| 7.5.1. VOLUMEN DE MESOPORO PARA LAS ZEOLITAS USY | -238- |
| 7.5.2. VOLUMEN DE MESOPORO PARA LAS ZEOLITAS HYD | -240- |
| 7.6. SUPERFICIE ESPECIFICA | -242- |
| 7.6.1. SUPERFICIE ESPECIFICA PARA LAS ZEOLITAS USY | -242- |

| | |
|--|-------|
| 7.6.2. SUPERFICIE ESPECIFICA PARA LAS ZEOLITAS HYD | -244- |
| 7.7. CORRELACIONES CONJUNTAS | -247- |
| | |
| 8. ANALISIS, MODELADO Y OPTIMACION DE LA SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO | -253- |
| 8.1. ANALISIS Y MODELADO CINETICO PARA LA OBTENCION DE GLICEROL MONOLEATO | -254- |
| 8.1.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION | -254- |
| 8.1.1.1. Influencia de la concentración de catalizador | -257- |
| 8.1.1.2. Influencia de la temperatura | -258- |
| 8.1.1.3. Influencia de la relacion molar alcohol/ácido inicial | -261- |
| 8.1.2. ANALISIS CINETICO | -263- |
| 8.1.2.1. Determinación de las constantes cinéticas | -266- |
| 8.1.2.2. Determinación de la energía de activación. | -268- |
| 8.1.2.3. Modelo cinético | -270- |
| 8.1.2.4. Comprobación del modelo cinético | -271- |
| 8.2. OPTIMACION DEL PROCESO DE OBTENCION DE GLICEROL MONOLEATO | -273- |
| 8.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA | -282- |
| 8.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR | -283- |
| 8.2.3. INFLUENCIA CRUZADA TEMPERATURA-CONCENTRACION DE CATALIZADOR | -283- |
| 8.3. COMPROBACION DE LOS MODELOS CINETICO Y TECNOLOGICO | -285- |
| | |
| 9. RESUMEN Y CONCLUSIONES | -293- |
| 9.1. RESUMEN | -293- |
| 9.2. CONCLUSIONES | -294- |
| | |
| APENDICE I: DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS | -iii- |
| A.1 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS. | -iii- |
| A.2 MODELOS MATEMATICOS. | -iv- |
| A.3 ESTIMACION DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES. | -v- |
| A.4 ERROR EN LA RESPUESTA. | -vi- |
| A.5 SISTEMAS NO LINEALES. | -vii- |

| | |
|--|--------|
| A.5.1 DISEÑOS COMPUESTOS: PLANIFICACION. | -viii- |
| A.5.1.1 Diseños compuestos centrales. | -viii- |
| A.5.1.2 Superficies de respuesta. | -ix- |
| | |
| B. APENDICE II | -XIII- |
| B.1. EXPERIMENTOS PREVIOS | -XIII- |
| B.2. OPTIMACION DEL PROCESO DE OBTENCION DE GLICEROL 1-OLEATO | -XV- |
| | |
| I. INDICE DE TABLAS Y FIGURAS | -I1- |
| INDICE DE TABLAS | -I3- |
| INDICE DE FIGURAS | -I8- |

1. INTRODUCCION



1. INTRODUCCION

Los compuestos de *Química Fina* son productos de estructura química compleja y alto valor añadido obtenidos en pequeñas cantidades. Estos compuestos encuentran aplicación en una amplia gama de productos que abarca campos como la salud animal y humana, la industria de la alimentación y diversos bienes de consumo.

La obtención de productos de *Química Fina* está asociada a una química específica donde la selectividad hacia un grupo funcional en particular, es, de fundamental importancia. Esto hace que el mecanismo de reacción sea normalmente complicado, llevando generalmente aparejada la obtención de subproductos de naturaleza no deseada. La producción se lleva a cabo en reactores discontinuos o semicontinuos, que permiten gran flexibilidad en las condiciones de funcionamiento a fin de cumplir los requerimientos de producción y seguridad exigidos en cada momento. Esto constituye parte fundamental del proceso de obtención de estos compuestos. El empleo de catalizadores cuya selectividad y especificidad sea tal que permita obtener el producto o la distribución de productos deseada con el menor costo y riesgo posible, y cuando estos no existan en el mercado, "diseñarlos".

Ahora bien, llevar a cabo el diseño de un catalizador, sea cual sea el proceso al que se aplica y la posterior optimización del proceso en cuestión, requiere de una metodología

de trabajo sistematizada que permita por un lado la completa caracterización y definición tanto del catalizador como del proceso y por otro lado evite experimentación innecesaria.

El método más adecuado para cumplir con los requisitos anteriores es el **Diseño Secuencial y Factorial de Experimentos**, que al tratar conjuntamente las variables que intervienen en el proceso permite la determinación del campo de validez de las mismas, el error experimental cometido y las posibles interacciones que puedan existir entre ellas, proporcionando además un modelo matemático polinómico que describe el comportamiento del sistema objeto de estudio dentro de los límites de trabajo marcados.

La tendencia actual es la sustitución de los catalizadores inorgánicos clásicos por enzimas inmovilizadas de alta especificidad. No obstante es actualmente difícil para un Ingeniero Químico realizar el diseño de un catalizador enzimático de gran estabilidad y bajo costo. Un estado intermedio lo constituyen los catalizadores zeolíticos cuyas propiedades estructurales, acidez, selectividad de forma, estabilidad térmica, etc, pueden modificarse de tal modo que pueden llegar a considerarse como una pseudo enzima, pudiéndose, además, correlacionar la estructura química del catalizador zeolítico con sus propiedades de actividad y selectividad.

El presente trabajo de investigación aborda la obtención de un catalizador zeolítico, altamente selectivo para la producción de ésteres de alto peso molecular (ceras, grasas y aceites).

Las ceras, grasas y aceites, catalogados químicamente como lípidos, son sustancias que vienen siendo empleadas desde antiguo como alimento, fuente de luz y energía, en formulaciones cosméticas, como base de pinturas y barnices, agentes lubricantes y en la

elaboración de productos medicinales. Sin embargo el rápido desarrollo tecnológico y el aumento de la población mundial durante el último siglo ha hecho prácticamente imposible la obtención de estas sustancias en cantidad suficiente para satisfacer la demanda a partir de sus fuentes naturales (1). A su vez el desarrollo y difusión de los movimientos ecologistas ha puesto coto a la obtención de algunos de estos productos, como el aceite de cachalote, por encima de unos determinadas cantidades, al haber sido impuestas limitaciones a la captura con vistas a la protección de la especie. Esto junto con las cada vez más estrictas especificaciones requeridas para sus posteriores aplicaciones, hacen necesario el desarrollo de nuevos procesos de síntesis que sean capaces no solo de proporcionar este tipo de compuestos en cantidad y con la calidad deseada sino que han de ser capaces de producir ésteres a partir de ácidos y alcoholes grasos de bajo costo con la estructura molecular requerida, es decir hechos a medida para la aplicación a que se destinan. Este último punto es lo que nos permite considerar estos compuestos como *Productos de Química Fina* de alto valor añadido (2).

De una forma muy general las ceras, grasas y aceites se denominan ésteres de ácidos grasos. Las grasas y aceites son glicéridos de los ácidos grasos, es decir ésteres de la glicerina. Se conocen cerca de 1300 grasas y aceites diferentes. El 97% de las grasas naturales son triglicéridos, es decir los tres grupos OH de la glicerina están substituidos. Los más comunes son los triglicéridos de los ácidos esteárico, palmítico y oléico. Los mono y diglicéridos se obtienen principalmente por degradación de las grasas. La diferencia entre grasas y aceites no está claramente definida siendo ambos tipos de compuestos ésteres de la glicerina con ácidos grasos, siendo considerados como grasas aquellos que son sólidos a temperatura ambiente y aceites los líquidos. Las ceras se diferencian de los anteriores en que no son ésteres de la glicerina, sino ésteres de ácidos grasos de cadena larga y par monobásicos y alcoholes grasos de cadena larga y par que solo poseen un

grupo hidroxilo terminal, no siendo transformables a diferencia de las grasas y aceites en productos solubles en agua cuando se hierven con álcali. Normalmente tienden a emplearse en lugar de ceras naturales ceras sintéticas, que en la mayoría de los casos no son ésteres sino hidrocarburos de cadena larga. Dado que salvo para las ceras la distinción de los demás es subjetiva pues depende de las condiciones ambientales, en lo sucesivo nos referiremos a los aceites como grasas (3).

En las tablas que aparecen a continuación se muestran pormenorizadas las ceras y aceites de mayor importancia, sus más frecuentes e importantes aplicaciones junto con el contenido porcentual en ácidos grasos de las mismas y el grado de consumo en la CEE y a nivel mundial.

TABLA 1.1.- Principales ceras y aceites según su origen

| | ORIGEN ANIMAL | ORIGEN VEGETAL | ORIGEN MINERAL | ORIGEN SINTETICO |
|---------|--|--|-------------------------------|--|
| CERAS | Abeja Spermaceti Lanolina | Carnauba Candenilla Jojoba | Ozerita Parafina Montan | Carboceras |
| ACEITES | Ballena Pescado Hígado de Bacalao Hígado de Tiburón Manteca Sebo Tuétano | Tung Oliva Soja Algodón Ricino Girasol Coco Maíz Palma Cacahuete Linaza Azafrán | | Polietilen-glicoles Esteres de alcoholes alifáticos superiores Acidos + Aminas Parafinas cloradas |

TABLA 1.2.- Usos industriales de aceites y ceras

| GRASA O CERA | APLICACION |
|----------------|---|
| Animal | Jabones, grasas, pinturas, barnices, ácidos grasos plastificantes. |
| Coco | Alcoholes grasos, jabones, detergentes. |
| Linaza Soja | Pinturas, barnices, lubricantes, fluidos hidráulicos. |
| Ricino | Recubrimientos protectores, plásticos, plastificantes, lubricante, fluidos hidráulicos. |
| Carnauba | Pulimentos, betunes para el calzado, antibióticos, papel carbón, ceras, aislante eléctrico, protectores, impermeables textiles, anti-estáticos. |

TABLA 1.3.- Contenido porcentual en ácidos grasos de varias grasas y ceras

| N° C | Acido | Fórmula | Manteca | Algodón | Maíz | Soja | Oliva | Ballena | Lino | Coco | Sebo | Tocino |
|------|---------------|--------------------|---------|---------|------|------|-------|---------|------|------|------|--------|
| 4 | Butírico | C_3H_7COOH | 4.0 | | | | | | | | | |
| 6 | Caproico | $C_5H_{11}COOH$ | 2.0 | | | | | | | | | |
| 8 | Caprílico | $C_7H_{13}COOH$ | 1.0 | | | | | | | 8.0 | | |
| 10 | Capríco | $C_9H_{19}COOH$ | 2.5 | | | | | | | 7.0 | | |
| 12 | Láurico | $C_{11}H_{23}COOH$ | 3.0 | | | | | | | 48.0 | | |
| 14 | Mirístico | $C_{13}H_{27}COOH$ | 10.0 | 0.6 | | | 0.2 | 8.0 | | 17.5 | 3.0 | 1.0 |
| 14 | Miristoléico | $C_{13}H_{25}COOH$ | | | | | | 1.5 | | | | 0.2 |
| 16 | Palmítico | $C_{15}H_{31}COOH$ | 25.0 | 22.9 | 7.5 | 8.3 | 10 | 12.1 | 6.5 | 8.8 | 28.0 | 28.0 |
| 16 | Palmitoléico | $C_{15}H_{29}COOH$ | | | | | | 15.0 | | | | 3.0 |
| 18 | Estearico | $C_{17}H_{35}COOH$ | 11.0 | 2.2 | 3.5 | 5.4 | 1.5 | 2.3 | 4.5 | 2.0 | 25.0 | 13.0 |
| 18 | Oléico | $C_{17}H_{33}COOH$ | 28.5 | 24.7 | 46.3 | 24.9 | 78 | 33.4 | 20.9 | 6.0 | 42.0 | 46.0 |
| 18 | Linoléico | $C_{17}H_{31}COOH$ | 2.5 | 49.7 | 42.0 | 52.7 | 10 | | 17.4 | 2.5 | 2.0 | 6.0 |
| 18 | Linoléico | $C_{17}H_{29}COOH$ | | | | 7.9 | | 9.0 | 50.6 | | | 0.7 |
| 20 | Araquinoico | $C_{19}H_{39}COOH$ | | | 0.5 | 0.9 | 0.3 | | | | | 2.0 |
| 20 | Araquidónico | $C_{19}H_{35}COOH$ | | | | | | 8.2 | 0.1 | | | |
| 22 | Clupanadónico | $C_{21}H_{35}COOH$ | | | | | | 10.5 | | | | |
| 24 | Lignocérico | $C_{23}H_{37}COOH$ | | | | | | | | | | |

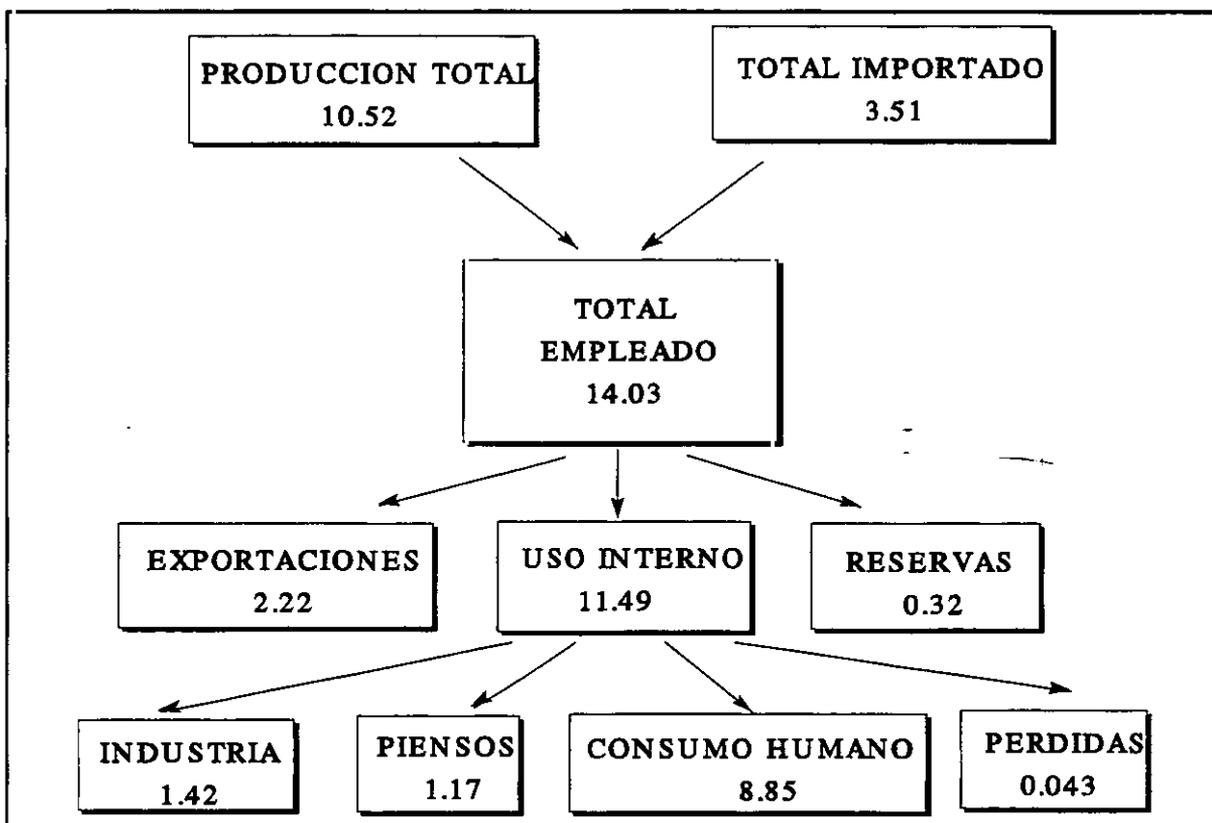


Figura 1.1. Consumo de productos grasos en la CEE (1990) (miles de TM)

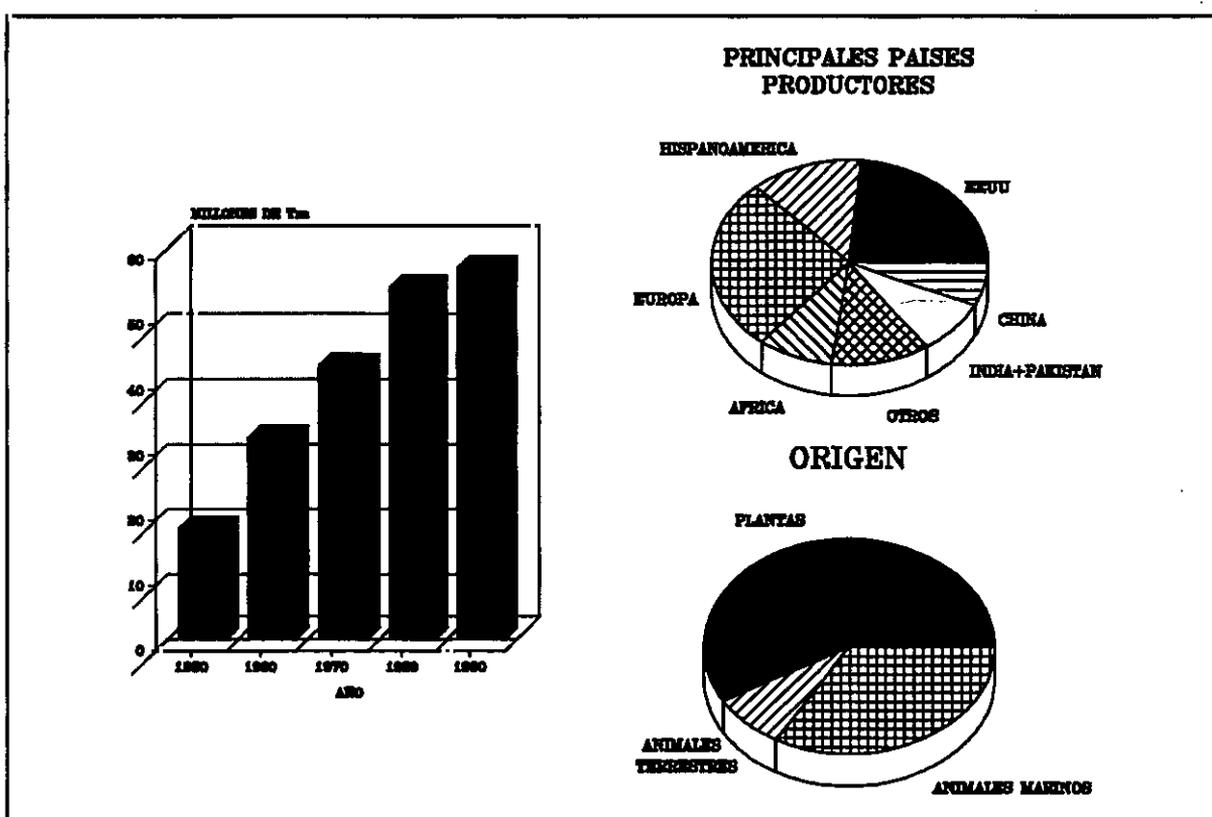


Figura 1.2 .Grasas y aceites utilizadas en alimentación a nivel mundial

Por su similitud con los ésteres de la glicerina y por su estructura bifuncional (hidrófoba e hidrófila) los ésteres de ácidos grasos con diferentes polioles han adquirido gran importancia en los últimos años dentro del campo de los surfactantes y compuestos tensoactivos. Los surfactantes son lípidos anfipróticos, con propiedades hidrófobas e hidrófilas que pueden modificarse variando su estructura química, a fin de que posean las características de ellos requeridas en cada aplicación específica. Son ésteres parciales de ácidos grasos con cadenas comprendidas entre C_{22} - C_{23} y alcoholes polivalentes como el propilenglicol, sorbitol, sacarosa o el ácido láctico.

En los siguientes apartados se va a proceder a describir un compuesto perteneciente a cada una de las categorías antes mencionadas.

1.1. ACEITE DE JOJOBA

Unos de los aceites que mayor interés han despertado en los últimos años es el extraído de las semillas de la jojoba (*Simmondsia chinensis*, Schneider) arbusto leñoso originario de las zonas desérticas de California, Arizona, Nuevo Méjico, Sonora (Méjico). Su característica principal es que no entran a formar parte de su composición los triacilglicéridos, estando compuesto en casi su totalidad (97%) por ésteres de ácidos y alcoholes grasos de cadena larga, y el resto son ácidos y alcoholes grasos libres, tratándose de una *cera líquida*, lo que le diferencia de la mayoría de los aceites vegetales (4).

Al tratarse de una cera líquida y por su similitud en composición y comportamiento, durante los años setenta al establecerse la moratoria mundial de las capturas de cetáceos se pensó en emplear el aceite de jojoba como sustituto de la cera obtenida de la cavidad craneal del cachalote (*Spermaceti*). Los estudios realizados encontraron que el aceite de jojoba presentaba las siguientes ventajas frente al de cachalote:

- Tiene composición más uniforme
- No tiene olor a pescado
- Contiene menos impurezas, no requiriendo pretratamiento
- Permanece líquido aunque esté sulfatado, mientras que el de ballena requiere una mezcla con aceite mineral.
- Puede hidrogenarse dando una cera dura y blanca con amplias posibilidades de uso.
- No contiene estearinas, susceptibles de solidificar a baja temperatura.

El inconveniente que presenta la obtención de este aceite es que para que la planta dé fruto se requieren de 6 a 10 años, por lo que sus cultivos suponen importantes inversiones a medio y largo plazo. Actualmente se están obteniendo mejores rendimientos gracias al empleo de plántones obtenidos por clonación a partir de plantas de crecimiento espontáneo. Estos plántones son resistentes a condiciones de cultivo adversas (heladas, sequías, etc...) y proporcionan mayores rendimientos en aceite, incluso en semillas recogidas antes de que la planta adquiriera madurez. Su consumo está limitado por el momento, al campo de la cosmética y farmacia, aunque algunas industrias automovilísticas y nucleares lo están empleando experimentalmente como lubricante. (5)

1.1.1. OBTENCIÓN DEL ACEITE DE JOJOBA

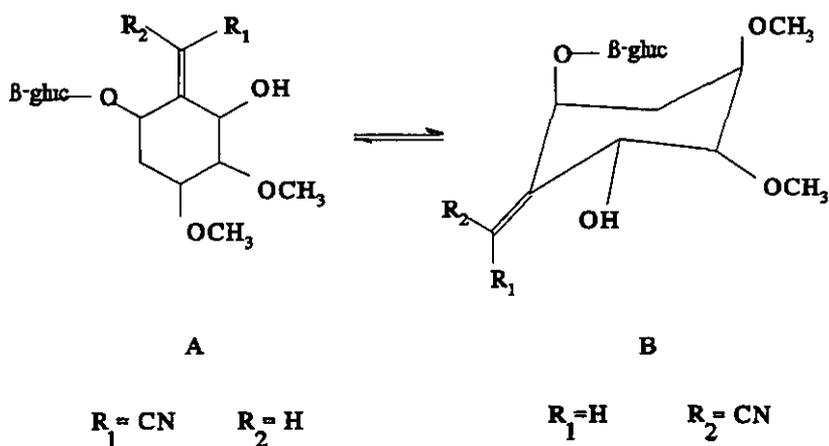
El método más sencillo de obtención del aceite de jojoba es el prensado hidráulico de las semillas, pero conduce a rendimientos muy bajos (6).

El procedimiento más utilizado es la extracción con disolvente (7). La variable controlable más importante que influye en el rendimiento y en la calidad del producto en la extracción con disolvente es la naturaleza de éste. En la práctica, el disolvente más empleado es el hexano, o mezclas de hexano y heptano, empleando una relación disolvente semilla 75:1.

Spadaro y col (8) mostraron datos referentes a las condiciones de extracción requeridas para la recuperación eficaz del aceite empleando un proceso de filtración-extracción, y demostraron que las mejores condiciones son un compromiso entre lograr una velocidad transferencia de materia adecuada y una eficacia de extracción aceptable. Con heptano como disolvente en operaciones de extracción comerciales, las

condiciones óptimas resultaron ser: contenido en humedad del 10% y temperatura de extracción de 60° C. Con hexano, contenidos en humedad del 6-7% son los adecuados para obtener velocidad de materia y eficacia de extracción apropiadas para su aplicación comercial. Este último disolvente es más utilizado por su fácil disponibilidad, menor coste, y menor punto de ebullición comparado con el heptano.

Una vez extraído el aceite de las semillas, queda un residuo que contiene aproximadamente un 32% en proteínas. Este residuo se intentó incorporar a la dieta alimenticia de animales domésticos, pero les produjo pérdida de peso e inhibición del apetito debido a la presencia de un 3-4% de Simmondsin, identificado como el 2-cianometilen-3-hidroxi-4, 5-dimetoxiciclohexil- β -D-glucósido (9,10).



La toxicidad de este producto se puede reducir mediante un tratamiento con amoníaco, de forma que se transforma el grupo ciano del *Simmondsin* en un grupo amido no tóxico, con lo que ya puede añadirse a la dieta. De cualquier forma el efecto tóxico de este compuesto se observa en plazos relativamente largos por lo que se tiende a mezclar el residuo de la extracción con otros piensos con lo que la tolerancia aumenta considerablemente, no apreciándose efectos perjudiciales en los animales a largo plazo.

1.1.2. CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE DE JOJOBA

Un análisis detallado de semillas de jojoba de diversa procedencia realizado por D. M. Yermanos (11) muestra que el contenido en cera y la composición varían con el origen de la planta, tal y como se muestra en la tabla 1.4.

TABLA 1.4.- Composición del aceite de Jojoba según el origen de la planta

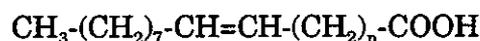
| TIPO DE SEMILLA | % ESTERES | % PROTEINAS |
|---------------------------|------------------|--------------------|
| Elevado contenido en cera | 57 (58.6 máx.) | 28.5 |
| Bajo contenido en cera | 46.7 (43.2 mín.) | 30.7 |

El aceite de las semillas es un producto transparente, de color amarillo dorado, líquido a temperatura ambiente, que presenta una baja acidez (inferior al 2%) y no contiene fracciones volátiles.

Los primeros estudios sobre este aceite fueron realizados en 1910 por C. M. Roehr (12), quién llegó a la conclusión de que cerca del 50% de las semillas estaba compuesto por un aceite de peso específico 0.9625 que contenía una sustancia purgante similar a la del aceite de ricino.

Veintitrés años después, en 1933, Greene y Foster (13) midieron por primera vez las propiedades físicas del aceite de jojoba. Aunque los valores obtenidos no son correctos, sus resultados fueron de extraordinaria relevancia, ya que llegaron a la conclusión que, las constantes del aceite de jojoba eran prácticamente idénticas a las del aceite de ballena, que se trata de una cera líquida, con la consiguiente repercusión económica y social.

Unos análisis más detallados del aceite fueron realizados en 1936, casi simultáneamente, por Green (14) y por McKinney y Jamieson (15). Green, por hidrólisis completa del aceite obtuvo la misma proporción de ácidos y de alcoholes grasos, comprobó la ausencia total de glicerina, y estableció que el principal componente ácido era el ácido eicos-11-enoico ($C_{20}H_{38}O_2$) acompañado de cantidades menores de octadecen-9-enoico (oléico) y de exadecanoico (palmítico). En cuanto a los alcoholes, los componentes principales eran dos alcoholes insaturados, el docos-13-enol y el eicos-11-enol. De esta forma, estableció las fórmulas generales de los ácidos y alcoholes insaturados del aceite de jojoba como:



Mc Kinney y Jamieson determinaron las propiedades químicas y físico-químicas del aceite, llegando a la conclusión de que no se trata de un glicérido, sino de una cera líquida compuesta casi totalmente por ésteres de elevado peso molecular y confirmaron que su composición es similar a la del aceite de ballena.

En las tablas 1.5 y 1.6 se muestran las características y contenido porcentual en ésteres del aceite de jojoba determinadas por Miwa (16-18) y Wisniak (19-23).

TABLA 1.5.- Características del aceite de jojoba

| | PURO | REFINADO |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------|
| Color | Amarillo | Incoloro |
| Olor | Ligeramente graso | Ninguno a graso |
| Apariencia | Clara ligeramente turbia | Clara |
| Indice de refracción 25°C | 1.465 | |
| Peso específico 25/25°C | 0.863 | |
| Punto de fusión °C | 6.8-7.0 | |
| Punto de ebullición °C | 398 | |
| Viscosidad 25°C (centistokes) | 58-60 | |

TABLA 1.6.- Contenido Porcentual en ésteres

| N°Carbonos | Ester | Miwa | Wisniak |
|-------------------|------------------------------|-------------|----------------|
| 38 | Octadecanoato de eicosenilo | 8.0 | 5.9 |
| | Eicosenato de octadecenilo | | 1.0 |
| 40 | Eicosenato de eicosenilo | 30.0 | 30.9 |
| 42 | Eicosenato de docosenilo | 49.0 | 43.2 |
| | Docosenoato de eicosenilo | | 7.6 |
| 44 | Eicosenato de docosenilo | 10.0 | 6.2 |
| | Docosenoato de docosenilo | | 1.8 |
| | Tetracosenoato de eicosenilo | | 0.8 |
| 46 | Docosenoato de tetracosenilo | 1.0 | 0.9 |

En resumen, el principal éster presente aproximadamente en un 50% en el aceite de jojoba es el eicosenoato de docosenilo. La presencia de dos dobles enlaces explica el hecho

de que el aceite de jojoba permanezca fluido incluso después de la sulfuración, mientras que el de ballena se solidifica.

1.1.3. APLICACIONES DEL ACEITE DE JOJOBA

El interés creciente en el futuro comercial del aceite de jojoba deriva de las propiedades que presenta, que pueden resumirse como:

- Elevada pureza y estructura sencilla, bien definida.
- Elevada estabilidad: el aceite presenta una alta resistencia a la oxidación y puede permanecer varios años sin enranciarse.
- Presenta un doble enlace tanto en el ácido como en el alcohol que componen la estructura del éster.
- Cumple las especificaciones como lubricante, especialmente después de la sulfuración.
- Hidrogenabilidad y polimerizabilidad.

Sus principales aplicaciones industriales son en la industria farmacéutica, cosmética de alimentación así como lubricante de máquinas de alta precisión (industria nuclear).

En farmacia y medicina, el aceite de jojoba se emplea como protector y estabilizador de compuestos de penicilina, como inhibidor del crecimiento de los bacilos de la tuberculosis, como aceite dietético (sustituto del aceite de ricino) y en la preparación de linimentos, ungüentos, lociones y crecepelos (24).

Debido a su naturaleza c rea, el aceite de jojoba resulta no digerible para la mayoría de los animales. Esto permite utilizarlo como soporte de productos farmacéuticos que deben atravesar el estómago antes de asimilarse en el intestino (25). También puede emplearse como soporte de varias formas de vitamina A, ya que inhibe su hidrólisis, y para la preparación de productos contra el acné, por reducir las secreciones excesivas de las glándulas sebáceas.

En cosmética al ser altamente higroscópico forma microemulsiones ideales para su empleo como agente hidratante en gran cantidad de productos cosméticos (26, 27): champúes, suavizantes, geles de baño, jabones, espumas de afeitarse y todo tipo de cremas y aceites (para niños, solares, protectores, hidratantes. . .).

En alimentación el aceite de jojoba puede utilizarse para cocinar, como aceite crudo bajo en calorías y para la preparación de mantecas (24).

Como lubricante el elevado punto de llama y de inflamabilidad, y el alto índice de viscosidad y constante dieléctrica, así como su pureza, permiten el empleo del aceite de jojoba como lubricante de excelentes características (28, 29).

Al no variar apreciablemente la viscosidad del aceite con la temperatura, se puede usar como lubricante en frenos, armas y máquinas que operan a elevada velocidad y temperatura (30).

En su empleo como lubricante, el aceite de jojoba presenta ventajas sobre el esperma de ballena, como son su olor más suave, la ausencia de glicéridos y no necesitar refino (24).

1.1.4. APLICACIONES DE SUS DERIVADOS

El producto sulfurado se emplea como lubricante, o como aditivo de lubricantes para máquinas que trabajan a presiones extremas (31, 32).

Los productos sulfurados del aceite de jojoba sin refinar tienden a formar espumas y experimentan un aumento de viscosidad en el tratamiento con calor. Estas características indeseables se eliminan tratando el aceite crudo a 300°C y separando los floculantes por filtración.

Por adición de ácido sulfúrico se obtienen los productos sulfatados, de amplia aplicación en la industria textil (33).

El aceite de jojoba puede polimerizarse dando gomas (31), que se diferencian de otros polímeros de agentes vegetales por ser solubles en disolventes como el benceno o el éter de petróleo. Estos productos se emplean en la fabricación de chicles, barnices, adhesivos y tintas (34).

Por hidrogenación con catalizadores de Ni-Cu a temperaturas y presiones relativamente suaves, se obtiene una cera cristalina blanca y dura de punto de fusión 70°C. Se emplea en la fabricación de ceras, papel carbón, en el encerado de frutas y para impregnar recipientes de cartón resistentes al calor (35). Las velas fabricadas con esta cera son de llama muy brillante, no producen humo y tienen gran duración. La cera hidrogenada constituye también uno de los ingredientes para la preparación de lubricante para metales relativamente maleables, como el Al, Mg y Cu.

Al contener el aceite de jojoba insaturación tanto en el ácido como en el alcohol constituyentes, su epoxidación utilizando ácido acético conduce a un único producto. Este no puede utilizarse como plástico primario debido a sus características incompatibles con un copolímero de vinilo, pero a una concentración del 5% puede combinarse con plásticos primarios como DOP o TCP (36).

Los derivados altamente bromados obtenidos por reacción de la cera de jojoba con N-Bromosuccinimida (NBS) en Cl_4C , tienen mayor densidad y un mayor punto de fusión que la cera por lo que pueden ser empleados como aditivos en preparaciones ignífugas. Por otro lado, los productos altamente insaturados, obtenidos por eliminación de HBr de otros derivados bromados, para obtener por ejemplo dos unidades de trienos conjugados, como el ácido eleostearico se emplean en la fabricación de pinturas de gran velocidad de secado. (37)

1.2. ESTERES DE ALCOHOLES POLIVALENTES

Los alcoholes polivalentes, son algunos de los compuestos químicos más difundidos en la naturaleza apareciendo tanto en especies animales como en especies vegetales. Cabe destacar entre estos compuestos la glicerina (componente de los triglicéridos animales), la eritrita ($C_4H_6(OH)_4$) que aparece en algunas especies de algas, el arabitol ($C_5H_7(OH)_5$) componente de la goma arábiga y los monosacáridos (aunque estos incluyan otros grupos funcionales). Los alcoholes polivalentes superiores que no aparecen en la naturaleza se obtienen via alguno de los siguientes métodos:

- Oxidación de parafinas
- Reducción de compuestos de carbono más oxigenados que los alcoholes, así la mayoría de los polioles se obtienen por reducción del azúcar correspondiente.
- Reacciones de intercambio en las que el hidroxilo es introducido por via indirecta.
- Adición de agua a las olefinas.

Estos compuestos son más densos, y presentan puntos de fusión y ebullición que sus correspondientes monoalcoholes por la formación de puentes de hidrógeno entre las diferentes cadenas carbonadas y los grupos hidroxilo que los integran. Son solubles en disolventes polares, al aumentar la longitud de la cadena carbonada, manteniendo constante el número de grupos hidroxilo aumenta su solubilidad en disolventes apolares dependiendo de la longitud de la misma, es decir, según prevalezca la hidrofiliidad o la lipofilia. Esto constituye a los alcoholes polivalentes de polaridad intermedia en sustancias surfactantes de por sí. El problema en este caso es regular las características de los mismos, es más sencillo tomar un poliol de cadena corta (< 8 átomos de carbono) conteniendo más

de 2 grupos hidroxilos y esterificar estos con ácidos grasos de diferente longitud de cadena, según las características requeridas.

Por tanto la esterificación parcial de polioles hidrofílicos conteniendo de dos a seis grupos hidroxilo y cadena carbonada corta, en relación al número de grupos hidroxilos, como el etilenglicol, la glicerina, la poliglicerina, el pentaeritriol o los glucósidos con ácidos grasos produce sustancias con propiedades surfactantes. Se definen como *surfactantes* aquellas sustancias orgánicas con las características y propiedades siguientes:

-Estructura anfiprótica: el mismo compuesto posee dos estructuras, al menos, con características de solubilidad opuestas; una liposoluble, en nuestro caso la procedente del ácido graso y la otra hidrosoluble, la procedente del polialcohol correspondiente.

-Solubilidad: es al menos soluble en una de las fases de un sistema líquido.

-Absorción en la interfase: en equilibrio, la concentración de un surfactante en la interfase es mayor que en la disolución.

-Orientación de la interfase.

-Formación de micelas que ayudan a formar la emulsión con el compuesto que se desee solubilizar, en el caso de un detergente la grasa.

-Propiedades funcionales específicas como muestran las combinaciones de propiedades detergentes, espumantes, emulgentes y dispersantes.

-Tipos: según la carga que posea la molécula se dividen en catiónicas, aniónicas, no iónicas y anfóteras. En este caso se trata de surfactantes no iónicos.

Las propiedades hidrofílicas de esta clase de surfactantes pueden modificarse por etoxilación de los grupos hidroxilo no esterificados. Su gran versatilidad y carácter no iónico los constituye en ésteres de gran importancia industrial entre los que destacan los ésteres de la glicerina, azúcar, alquil glucosidos y del sorbitol (38).

Si se comparan los ácidos grasos derivados de la glicerina con los obtenidos de los neopentilpolioles, como el neopentilglicol o del pentaeritriol se observan dos claras diferencias. En primer lugar los ésteres derivados de los neopentilpolioles no son tan sensibles a la oxidación como lo pueden ser los glicéridos, y en segundo lugar sus derivados como consecuencia de lo anterior son más estables térmicamente que los derivados correspondientes de los glicéridos. Esto es debido a la ausencia de un hidrógeno terciario en la posición β por lo que son más resistentes al ataque por el oxígeno. Aunque es aún más importante la ausencia de hidrólisis del éster, por este motivo, para dar ácidos grasos, con la formación consecuente de dobles enlaces (39).

Los ácidos grasos empleados en la formación de este tipo de ésteres poseen longitudes de cadena comprendidas entre C_6-C_{10} . Estas moléculas pequeñas y ramificadas poseen puntos de fusión extremadamente bajos, aproximadamente $-50^{\circ}C$ e incluso menores, pero incluso a estas temperaturas la viscosidad de los mismos es relativamente baja, disminuyendo de forma gradual con el aumento de la temperatura. Por ello las propiedades lubricantes de estos compuestos son excelentes desde el punto de vista industrial (40).

Los ésteres del sorbitol aparecen por primera vez en el mercado en los años 30. Se obtienen mediante la esterificación de ácidos grasos o por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con el sorbitol a temperaturas comprendidas entre $200-250^{\circ}C$,

obteniéndose dependiendo de la relación molar de partida mono-di y poliésteres, siendo siempre los hidroxilos primarios los más reactivos, conocidos como sorbitanos (39).

Los ésteres más importantes a nivel industrial son los monoésteres derivados del ácido laúrico, oléico y esteárico destacando también el trioleato. Mezclados con sus correspondientes etoxilados, producen excelentes combinaciones surfactantes con un balance lipófilo hidrófilo comprendido entre 1.8 y 16.7. Son toxicológicamente inocuos y poseen buena compatibilidad con la piel. Estas características les hacen especialmente adecuados como para su uso como emulgentes Agua/Aceite, Aceite/Agua con gran aplicación en el campo de la cosmética (cremas bronceadoras, desodorantes, champúes...) (39).

También encuentra aplicación en la fabricación y procesamiento de plásticos, como lubricante en la industria textil, como agente coagulante en aguas residuales, fabricación de pesticidas y herbicidas, tintes y explosivos.

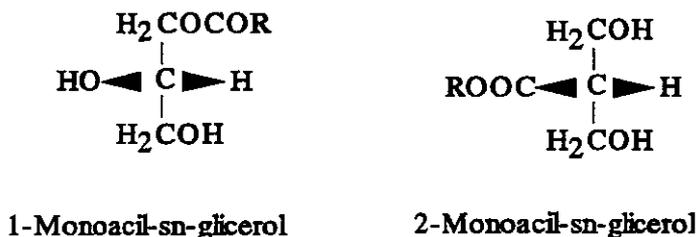
La glucosa y sacarosa como compuestos polihidroxilados de bajo costo, elevada pureza y fácilmente asequibles tienen gran aplicación en la obtención de sustancias surfactantes por esterificación con ácidos grasos de cadena comprendida entre C_8 - C_{22} . Los ésteres de la sacarosa son compuestos incoloros o ligeramente amarillentos de aspecto céreo altamente higroscópicos, aquellos derivados de la glucosa son sólidos generalmente grisáceos. Su aplicación fundamental es como detergentes, pero el coste de obtención limita su aplicación a campos específicos, cosmética, farmacia, alimentación, donde se requieren especiales propiedades dermatológicas y toxicológicas. Se obtienen principalmente por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos y glicéridos. El producto de reacción esta formado por mezclas de producto sin reaccionar junto con mono, di- y diversos poliésteres de orden superior. Los oligo- y poliglucosidos pueden ser degradados por

alcoholisis ácida con alcoholes de cadena corta, glicoles o sus monoésteres a sus correspondientes glucosidos de cadena corta, que pueden ser trans acetilados con alcoholes de cadena larga para formar alquil poliglucosidos, que son sólidos no iónicos fácilmente biodegradables de interesantes propiedades en detergentes, emulgentes...(39)

-

1.3. ESTERES DE LA GLICERINA

Los acilgliceroles, son ésteres del 1,2,3-propanotriol (glicerina) y ácidos grasos, denominándose monoacilgliceroles o monoglicéridos a aquellos que solamente poseen un grupo éster. Existen en dos formas isómeras:(41)



Los acilgliceroles que ofrecen mayor interés comercial, ya que son los surfactantes alimenticios más empleados suponiendo cerca del 70% del consumo mundial, son los monoacilglicéridos del ácido esteárico, oléico y ricinoléico, siendo en lo que se refiere a las cantidades el más importante el monoleato.

1.3.1. OBTENCION DE MONOACILGLICERIDOS

A escala industrial el método más empleado para la obtención de monoglicéridos es la interesterificación (glicerolisis) de grasas y aceites con glicerina, produciéndose la reacción en unas condiciones de temperatura de 180-230°C y empleando catálisis alcalina. (42).

La distribución de los productos de reacción depende fundamentalmente de la relación de glicerina a grasa o aceite, así como de la temperatura, presión y tiempo de reacción. Generalmente el objetivo industrial y económico es obtener un producto con una concentración máxima de monoglicérido y mínima de triglicérido. El contenido en ácidos

grasos y glicerina deberá ser menor del 1% en peso, extrayéndose o neutralizándose el catalizador convenientemente. Pudiéndose obtener la composición, cuando la temperatura de reacción es alta, del diagrama de equilibrio de Fenge y Bailey.

Composición (mol%)

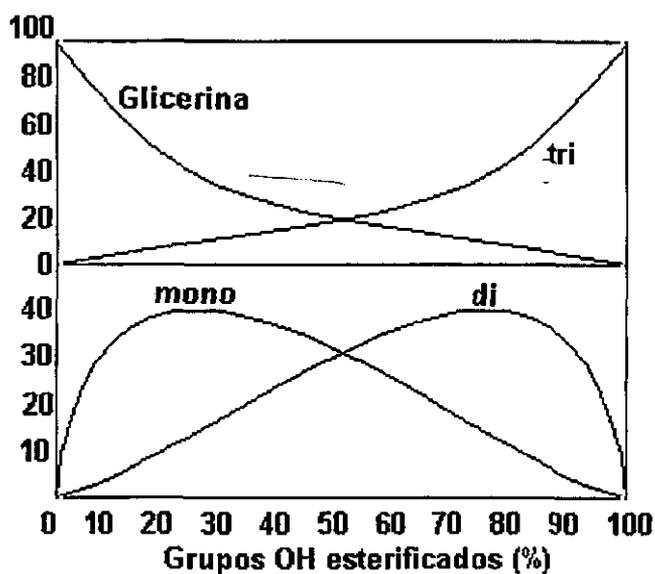


Figura 1.3. Diagrama de composiciones de equilibrio de Fenge y Bailey

Sin embargo, para bajas temperaturas un producto como el obtenido no está en equilibrio y en consecuencia, el contenido de monoglicérido tiende a disminuir en función de la temperatura, de el tiempo y de las trazas de catalizador existentes. Es por todo ello fundamental evitar un excesivo calentamiento del monoglicérido. (42)

% 1-Monoglicérido

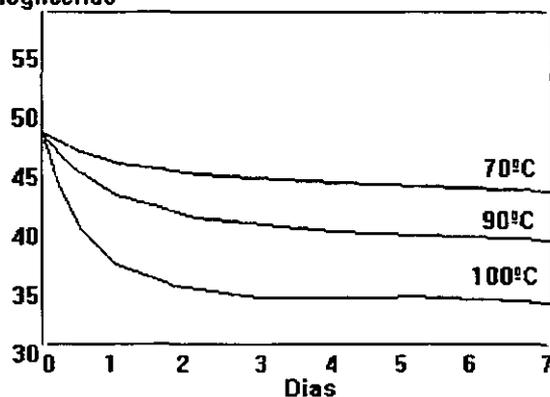


Figura 1.4. Disminución del contenido en monoglicérido de un monoglicérido comercial en función del tiempo y la temperatura

Por ello al ser la temperatura de destilación relativamente alta pueden obtenerse bajas cantidades de 1-monoglicérido aunque la concentración total en monoglicérido destilado sea del 95%.

1.3.2. CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LOS MONOGLICERIDOS SINTETICOS: GLICEROL-1-OLEATO

A nivel comercial los monoglicéridos se distribuyen con dos calidades distintas: como producto de reacción y destilados previamente. Las especificaciones comerciales se muestran en la tabla 1.7.

La distribución de productos de reacción que se obtiene normalmente a la temperatura de 225°C y utilizando un sistema catalítico convencional es de un 58% de monoglicérido, un 36% de diglicérido y un 6% de triglicérido. La mayoría de los productos comerciales que se corresponden con los monoglicéridos contienen entre un 30 y un 50% de 1-Monoacil-sn-glicerol. Con una concentración menor de glicerina inicial de un 8%, la proporción de diglicérido se incrementaría de forma que la distribución de productos quedaría entorno a un 20% de monoglicérido, un 48% de diglicérido y un 32% de triglicérido (42).

TABLA 1.7.-Composición de los monoglicéridos comerciales

| COMPUESTO | PRODUCTO DE REACCION | PRODUCTO PURIFICADO |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Monoglicéridos | 50-60% | 94.2% |
| Diglicéridos | 30-40% | 3.6% |
| Triglicéridos | 5-10% | 0.7% |
| Glicerina | 2-9% | 0.7% |
| Acidos grasos | 4-8% | 0.8% |

De cualquier forma sean cuales quiera las condiciones de operación, existe una tendencia acusada a obtener no solo el éster correspondiente a la posición 1 ó 3 sino que se presenta siempre acompañado de una cierta cantidad del monoéster en la posición 2 por simple migración del grupo acil a la posición 2, más substituida. La cantidad de este compuesto que se obtenga dependerá de la temperatura, acidez del medio de reacción, y parámetros característicos del catalizador, así del 94% de monoglicéridos en el destilado solo el 84-88% es 1-monoglicérido. Por enfriamiento rápido del monoglicérido obtenido por destilación se obtiene un contenido en 1-monoglicérido del 90-94% .El empleo de este producto casi puro se ha incrementado debido a las crecientes exigencias de calidad obteniéndose desde 1950 en los Estados Unidos y desde 1964 en Europa (44-46).

En la tabla 1.8 siguiente se muestran algunas de las propiedades físicas más importantes del glicerol-1-oleato.

TABLA 1.8.- Propiedades físicas del glicerol-1-oleato . .

| | |
|-------------------------|----------------|
| Peso molecular (gr/mol) | 356.6 |
| Pto. de ebullición (°C) | 238-40 (3mmHg) |
| Pto. de fusión (°C) | 35 |

Entre las grasas y aceites más empleados en la producción de monoglicéridos se incluyen: la manteca de cerdo refinada, la semilla de soja, el sebo, la semilla de algodón, la palma y el aceite de girasol, que se pueden emplear indistintamente tanto en su forma natural como hidrogenados previamente. La forma externa y las propiedades funcionales del producto variarán sensiblemente según la procedencia de la grasa o aceite.

Un factor importante para sus aplicaciones como aditivo en alimentación ya que influye por ejemplo en la aireación de la mezcla en que se incluya y en la estabilidad de la emulsión, es el comportamiento mesomórfico de los monoglicéridos destilados.

Esta propiedad es función de la temperatura, de la concentración, longitud y grado de insaturación de la cadena del ácido graso.

A temperaturas ligeramente superiores al punto de fusión del monoglicérido saturado, aparece una mesofase laminar. A temperatura superior aparece una fase cubica, altamente viscosa que es indeseable no solo para evitar adherencias en el equipo de destilación sino desde el punto de vista de su aplicación como emulgentes, siendo en todos los casos especialmente deseable emplear el producto en estado laminar (42).

1.3.3. APLICACIONES DEL GLICEROL-1-OLEATO

Todos estos monoglicéridos, derivados de ácidos grasos de cadena comprendida entre C₁₂₋₁₈ son inmiscibles en agua. Si se añaden pequeñas cantidades (2-5%) de sustancias hidrofílicas, se obtienen productos de excelentes propiedades emulgentes. Las combinaciones de glicerolmonoestearato con un éster de un poliglicol y un alcohol graso, jabones ó sulfatos de alcoholes grasos se emplean como sistemas emulgentes Aceite/Agua en formulaciones cosméticas. Estas emulsiones pueden ser sorprendentemente sensibles a la presencia de electrólitos. Los monoglicéridos por otro lado favorecen la consistencia de cremas, y lociones. Un esquema general de las modificaciones que han de llevarse a cabo para que los monoglicéridos presenten las características de calidad requerida para sus posteriores aplicaciones se muestra a continuación en la figura 1.5.

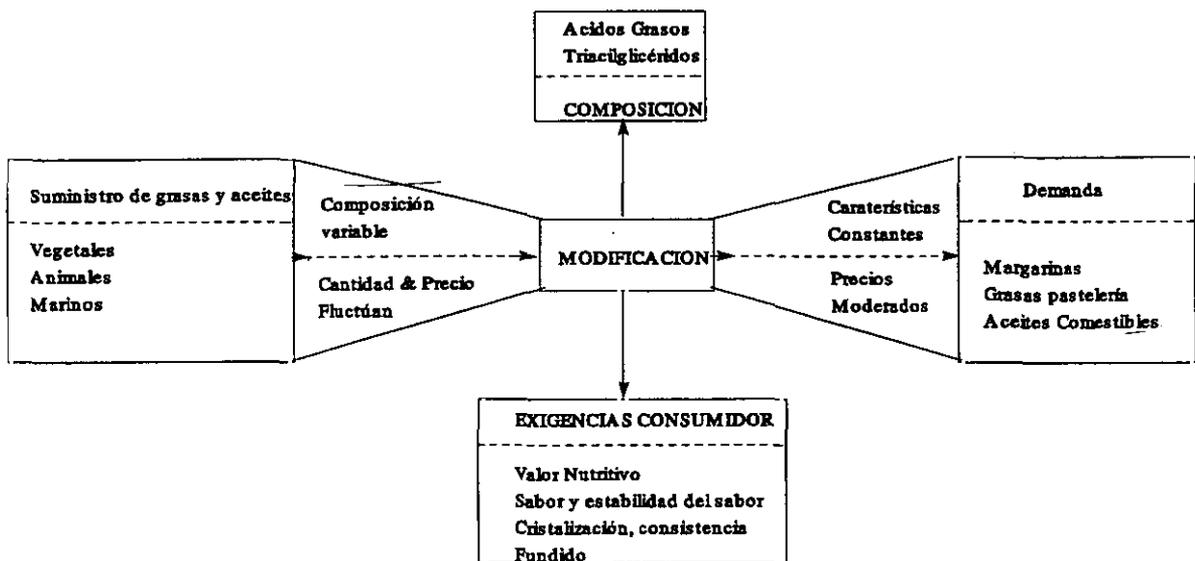


Figura 1.5. Modificaciones de los monoglicéridos

Los monoésteres de la glicerina más importantes comercialmente son el glicerol-1-estearato, el glicerol-1-ricinoleato y el glicerol-1-oleato. Su más importante aplicación industrial aparece dentro del campo de la alimentación por sus características como surfactante y su empleo como emulgente en diversos productos alimenticios (42,43,46).

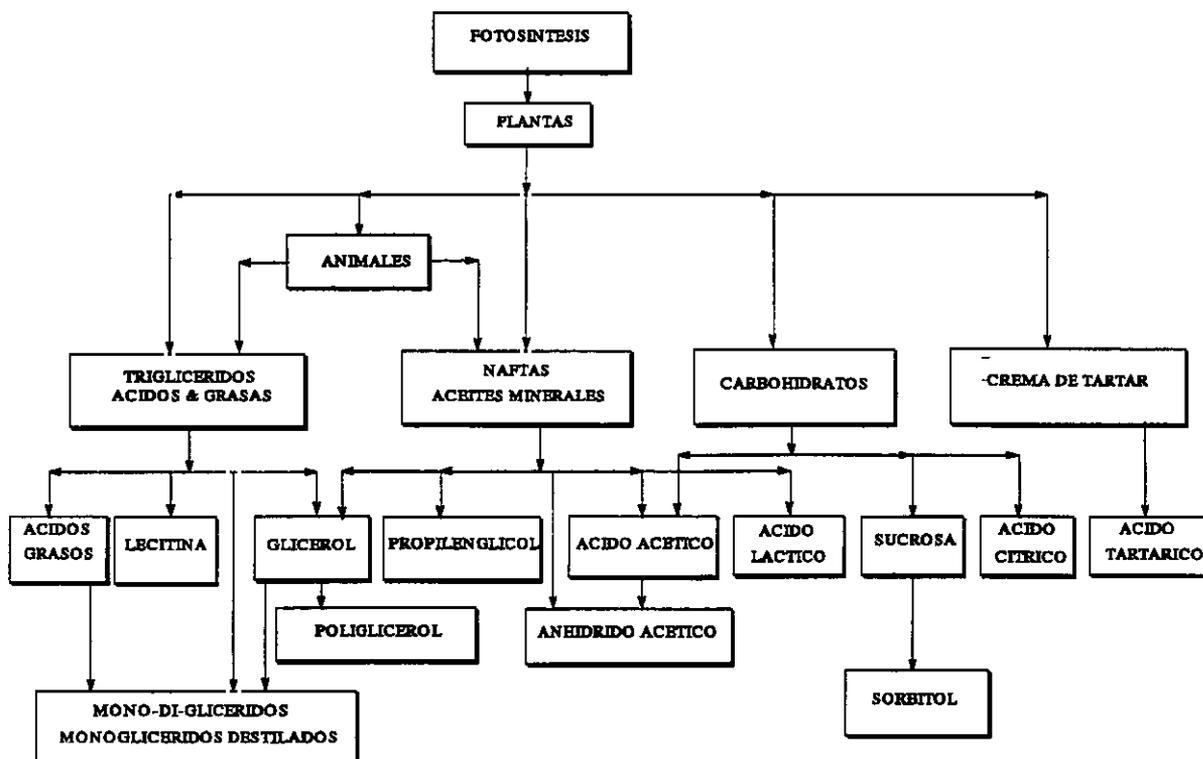


Figura 1.6. Origen de los emulgentes alimenticios

En el campo de la industria alimentaria las mezclas de mono y diglicérido, así como el monoglicérido destilado, se emplean en la preparación de numerosos alimentos producidos industrialmente y, en general, se emplean en combinación con otros surfactantes o lecitina. Históricamente el primer monoglicérido se empleó en la producción de margarina y sigue siendo el emulgente elegido para facilitar la emulsión de la fase acuosa en los aceites y grasas de la margarina. Hay que destacar que ningún tipo de producto para untar bajo en calorías se podría obtener sin surfactantes como el glicerol-1-oleato.

Se emplea también para controlar el envejecimiento y la textura de los helados. De igual forma se utiliza para mejorar la textura de los productos con fécula como aquellos fabricados a base de patatas y pastas en general.

La formación de complejos con la amilosa hace que sea de utilidad en la industria del pan y bollería, dando un mayor período de vida y manteniendo frescos productos como el pan, panecillos y bollos. También se emplea en la preparación de pasteles y tartas para mejorar el volumen, textura y vida del producto, en la mantequilla de cacahuets para prevenir la separación de los aceites, en caramelos y chicles para mejorar su textura y dureza.

Fuera del campo de la alimentación se encuentran otros usos importantes. Entre ellos destacan:

-En cosmética al presentar buena tolerancia toxicológica con la piel y ser fácilmente absorbido por la misma se emplea como emulgente en cremas, lociones y bálsamos, así como para dar consistencia al producto. También tiene funciones de antioxidante en la conservación del producto.

-Como lubricante tiene importancia para aquellas piezas de metal que soportan grandes esfuerzos. Por sus buenas propiedades lubricantes como elevado punto de llama y de inflamabilidad, alto índice de viscosidad y constante dieléctrica, así como su elevada pureza se emplean como lubricantes en maquinaria de alta precisión. Numerosos procesos de tratamiento metálico, incluyen el empleo de emulgentes y lubricantes.

-En la industria textil debido a su capacidad de formar emulsiones estables, los monoacilglicéridos, son adecuados para su empleo como lubricantes en la industria textil con el fin de facilitar el hilado, tintado, resistencia y tejido de las fibras. También se emplean en el acabado de fibras largas tipo poliamidas y poliésteres. Aplicándose directamente tras la formación de las fibras en forma de emulsiones acuosas. Para obtener

la máxima resistencia y la deseada estructura superficial las fibras son sometidas a altas tensiones a temperaturas cercanas a 200°C. Durante este proceso las fibras viajan a gran velocidad en el telar, lo que somete a las fibras a altas fuerzas de fricción que pueden originar cargas electrostáticas e incluso su rotura. La adición de monoglicéridos evita estos problemas, observándose que los componentes mayoritarios de estos productos son lubricantes, emulgentes y antiestáticos.

-En la fabricación de plásticos juega un papel muy importante como lubricante en el procesado del PVC, confiriéndole buenas propiedades elásticas y estabilidad térmica.

1.3.4. APLICACIONES DE SUS DERIVADOS

Los monoglicéridos se emplean como materia prima en la preparación de derivados más lipófilos o hidrófilos empleados en la industria alimentaria para aquellos casos en los que los monoglicéridos no cubren las necesidades del sistema. En la figura 1.7. se muestra un esquema general de obtención de los derivados más importantes.

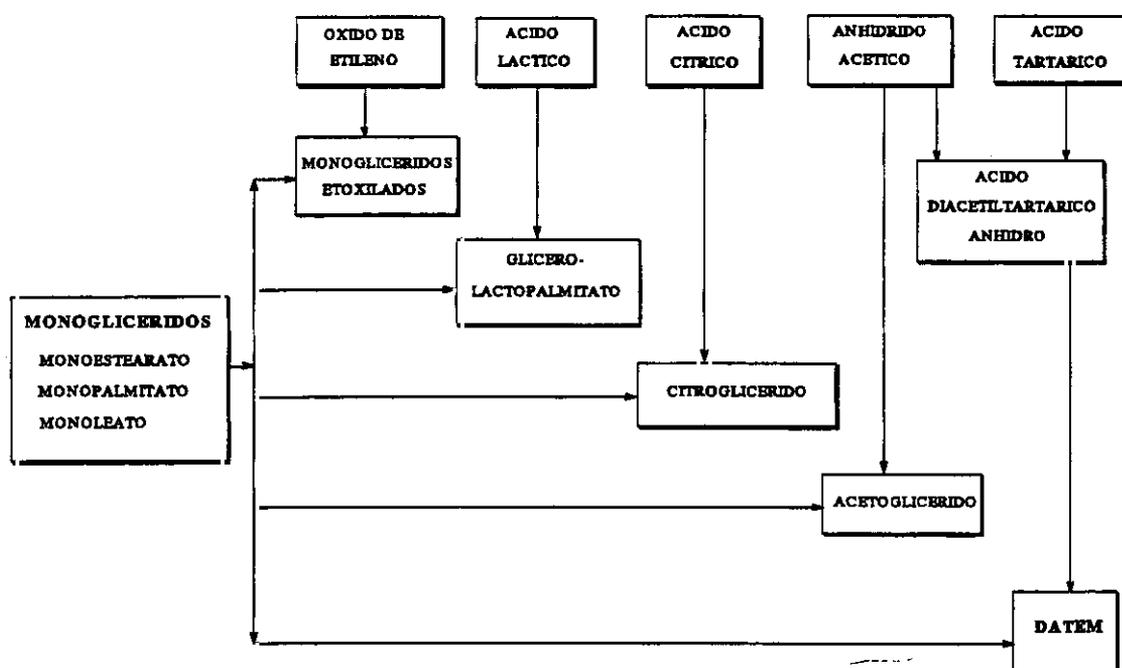


Figura 1.7. Principales derivados de los monoglicéridos

Los acetilglicéridos se obtienen por acetilación del producto destilado con anhídrido acético, la acetilación puede ser parcial o completa dependiendo de la relación molar anhídrido acético/monoglicérido empleada. Los productos más frecuentes contienen 50%, 70% o 90% dependiendo de su posterior aplicación. Por su propiedad de formar películas, los acetilglicéridos se emplean para recubrir contra la humedad productos como las nueces

y productos cárnicos congelados. También se emplea en aquellos productos alimenticios que deben ser aireados previamente como las cremas, pasteles y helados.

Los ésteres del ácido láctico son emulgentes no iónicos completamente solubles en aceites y grasas y ligeramente solubles en agua, se emplean como el anterior en cremas y rellenos, así como en pasteles y tartas para mejorar su textura y volumen. Pueden obtenerse por reacción directa del monoglicérido correspondiente y ácido láctico puro o bien por esterificación directa de una mezcla conteniendo glicerina, el ácido graso correspondiente y ácido láctico.

Los ésteres del ácido succínico se emplean en la industria del pan como acondicionador del mismo, mejorando su manejo, almacenamiento y resistencia en los procedimientos automatizados de fabricación. Son fundamentalmente surfactantes aniónicos obtenidos por reacción de monoglicéridos saturados de ácidos grasos de cadena comprendida entre C_{16} - C_{18} con anhídrido succínico puro a 120° C.

Los ésteres del ácido diacetiltartárico (DATEM) se obtienen por reacción de anhídrido tartárico acetilado con monoglicérido saturados o insaturados en condiciones de vacío a una temperatura de 120° C durante 2 horas. Se emplea como emulgente muy efectivo en aliños de ensalada preparados. También se utiliza como agente dispersante para la vitamina A en leches con una concentración no inferior a 2000 IU. Su aplicación principal no obstante es en panadería ya que no solo favorece la mezcla sino que es un potenciador del volumen en masas, y proporciona a las masas calidad constante cuando la calidad de la levadura y la harina es variable estacionalmente.

Los ésteres del ácido cítrico y en especial su sal sódica se emplea como estabilizante muy efectivo de las emulsiones de agua y aceites en las emulsiones de carne, en emulsiones de bebidas refrescantes, etc. Se obtienen por esterificación de los monoglicéridos con ácido cítrico, neutralizándose parcialmente el producto obtenido con alkali. Tienen una composición del 60-90% de monoglicerido y de un 12-20% de ácido cítrico esterificado. Se expende en forma de polvo o escamas.

Entre los emulgentes hidrofílicos destacan los ésteres de la poliglicerina. La poliglicerina se obtiene por esterificación de la glicerina con catálisis alcalina a temperatura elevada. Los más comunes son los monoésteres del triglicerol. Se emplean fundamentalmente en pastelería como agentes emulgentes.

1.4. METODOS DE OBTENCION DE ESTERES

La síntesis de ésteres a partir de ácidos carboxílicos se puede realizar mediante los siguientes procedimientos, aquellos que emplean reacciones de solvolisis y aquellas que utilizan otro tipo de reacciones (oxidación, reducción).

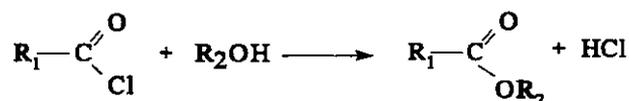
De todos ellos solo unos cuantos tienen interés ya que permiten la obtención de compuestos especiales. A continuación se describirán solo aquellos métodos que tienen interés desde el punto de vista industrial.

1.4.1. REACCIONES DE SOLVOLISIS

Las reacciones de solvolisis, son las más utilizadas en la síntesis de ésteres debido a la gran variedad de productos de partida que permiten. De forma muy general son aquellas en que los reactivos se disocian en el medio de reacción en dos radicales uno positivo y otro negativo para dar lugar por reorganización, vía sustitución nucleofila, de los mismos a los productos de reacción. Las reacciones de solvolisis más importantes se detallan en los siguientes apartados:

1.4.1.1. Reacciones a partir de cloruros de ácido

En esta reacción además del alcohol, es necesario un catalizador de carácter básico tal como la dimetilanilina (54) o piridina que además de catalizar cumple la función de neutralizar el ácido clorhídrico formado en el transcurso de la reacción.



1.4.1.2. Reacciones a partir de anhídridos de ácidos orgánicos

Estas reacciones requieren la presencia de catalizadores ácidos (48) como ácido sulfúrico, cloruro de cinc, o ácido clorosulfánico, sulfato férrico, etc, el esquema se muestra a continuación.



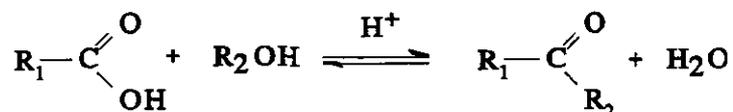
1.4.1.3. Reacciones a partir de sales de ácidos y haluro de alquilo

En esta reacción, que se muestra a continuación, se alcanzan rendimientos muy elevados, empleándose normalmente trietilamina como catalizador (49).



1.4.1.4 Reacciones a partir de ácidos carboxílicos. Esterificación

El método más sencillo y habitual para la obtención de ésteres es la reacción entre un alcohol concentrado con un ácido carboxílico concentrado con formación de agua.



La reacción conduce a un equilibrio que puede desplazarse hacia la formación del éster bien trabajando en exceso de uno de los reactivos, bien eliminando uno de los

productos formados, generalmente el agua por destilación azeotrópica del medio de reacción sobre todo cuando las especificaciones del proceso requieren la operación equimolar.

La esterificación se lleva a cabo a elevada temperatura y en presencia de un sistema catalítico. La velocidad de formación del éster depende en gran medida del ácido carboxílico y del alcohol empleados. Los más ligeros reaccionan antes que los pesados. Así mismo los alcoholes primarios reaccionan con mayor prontitud que los secundarios y estos más rápidamente que los terciarios y dentro de cada serie reaccionan antes los más ligeros que los más pesados. Aquellos de estructura lineal reaccionan antes que los ramificados, siendo la velocidad de esterificación especialmente más lenta si la ramificación es en la posición α .

Los mejores rendimientos en la obtención de ésteres por esterificación se consiguen utilizando catalizadores ácidos. Según la naturaleza de estos, los procesos de síntesis pueden clasificarse en cuatro grupos diferentes:

a) Catálisis clásica

Dentro de los procesos clásicos de esterificación las reacciones pueden ser de dos tipos :

- Reacciones catalíticas homogéneas en fase líquida.
- Reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida y gas.

Los catalizadores más utilizadas son los ácidos minerales fuertes, sales ácidos de Lewis, organotitanios, gel de sílice y resinas intercambiadoras de iones.

En las preparaciones de laboratorio, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico se han empleado clásicamente como catalizadores en la esterificación. Aunque, en diversas ocasiones, la formación de cloruros de alquilo o de hidratación, isomerización o polimerización pueden dar lugar a reacciones paralelas y productos secundarios.

Las principales características de los diferentes tipos de catalizadores clásicos se resumen a continuación:

-Los ácidos sulfónicos, tales como el ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluensulfónico o el metasulfónico se utilizan en plantas de operación a causa de su naturaleza poco corrosiva. (50)

-La utilización de ácido fosfórico da lugar a reacciones mucho más lentas, mientras que las sales metálicas minimizan las reacciones colaterales o paralelas, pero normalmente requieren temperaturas más altas que los ácidos fuertes. (50)

-El empleo de resinas ácidas de intercambio catiónico como catalizadores para la esterificación, ofrece distintas ventajas frente a los métodos convencionales, como puede ser la posibilidad de utilizarlos en operaciones de lecho fluidizado trabajando en continuo. Sin embargo, presentan el inconveniente de tener un coste elevado y favorecer las reacciones de polimerización secundarias (51-59).

-Los cloruros de ácidos también se utilizan en la esterificación, pero su uso está limitado a causa de su elevado coste comparado con el de otros ácidos. (50)

-Otro tipo de catalizadores empleados son los óxidos metálicos. Así, Ratkevich y Romankov (60), realizaron un estudio del óxido de cinc en la etapa de esterificación para la obtención del plástico oxoplast, resistente al frío. La base del proceso de obtención del plástico consiste en la esterificación de ácidos grasos sintéticos, con dioxanol, a una temperatura de 200-210°C durante 8-9 horas. La conversión

incompleta y la considerable duración de la reacción, llevaron a buscar una forma de intensificar el proceso. Se estudio la influencia de una serie de catalizadores para la esterificación, según la estabilidad térmica del dioxanol, comprobándose que el óxido de cinc, como catalizador, no disminuye la termoestabilidad del alcohol. De esta forma, el empleo de óxido de cinc en la esterificación de ácidos sintéticos con dioxanol, permite reducir la duración del proceso y aumentar la conversión de los reactantes.

-En cuanto a la obtención de ésteres céricos insaturados, en 1936 Hilditch y Paul (61) sintetizaron por primera vez el cis-9-octadecenil oleato utilizando ácido camphor-sulfónico como catalizador. Posteriormente, Swern y col (62) obtuvieron este compuesto calentando en solución de benceno los reactantes, con exceso de alcohol y empleando ácido sulfónico nafténico como catalizador.

Se han llevado a cabo procedimientos similares a los anteriores usando otros catalizadores, tales como ácido p-toluensulfónico, no alcanzando rendimientos aceptables en la síntesis de estos compuestos (63).

-Recientemente se han sintetizado ésteres céricos saturados por reacción equimolecular de alcoholes de cadena larga y ácidos grasos en presencia de cloruro de tionilo como catalizador (64). El proceso tiene lugar en solución de benceno a temperatura ambiente, alcanzando rendimientos alrededor del 85%.

b) Catálisis por ácidos de Lewis. Cloruros metálicos

La utilización de cloruros metálicos en las reacciones de esterificación de ácidos y alcoholes de elevado peso molecular conduce a rendimientos muy elevados.

Los ácidos de Lewis más frecuentemente empleados son el cloruro de aluminio y bromo, además de otros de menor importancia como el cloruro de berilio, cloruro de zinc, fluoruro de boro, bromuro de boro, cloruro de galio (III), bromuro de galio (III), cloruro de titanio (IV), cloruro de circonio (IV), cloruro de estaño (IV), bromuro de estaño (IV), cloruro de antimonio (III), cloruro de antimonio (V), cloruro de antimonio (III), cloruro de bismuto (III), cloruro de hierro (III), etc... (65)

Estos compuestos se caracterizan por presentar una deficiencia de electrones en el átomo metálico central, capaz de aceptar electrones de los reactivos más básicos. La presencia de trazas de humedad y otras impurezas, como oxígeno, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, etc (generalmente denominados promotores o catalizadores), muy frecuente debido a la dificultad de obtener estos compuestos completamente anhidros, acelera las reacciones.

Los iniciadores o cocatalizadores pueden ser de dos tipos:

- Sustancias donadoras de protones, tales como compuestos hidroxilos (agua, alcoholes) y protones ácidos (cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácidos orgánicos, ácido fosfórico, etc).
- Sustancias formadoras de cationes, que son especies donadoras de protones, tales como halógenos, oxígeno, azufre, etc.

El empleo de cloruros metálicos en las reacciones de esterificación presenta muchas ventajas sobre otro tipo de catalizadores convencionales, tales como el ácido sulfúrico y otros ácidos minerales, ya que permiten trabajar en fase homogénea, no reaccionan con los dobles

enlaces de las moléculas, y permiten suprimir las etapas de tratamiento con NaHCO_3 y H_2O para eliminar el ácido en exceso y purificar el éster formado.

El inconveniente que pueden presentar estos catalizadores es que colorean el éster formado, haciendo necesaria una posterior etapa de decoloración y purificación, con el consiguiente coste económico.

Aunque la bibliografía sobre el estudio catalítico de reacciones con ácidos de Lewis es escasa, en 1979 Sokolov y col. (65) estudiaron la esterificación de un alcohol con un ácido apropiado en presencia de un catalizador, un cloruro metálico de valencia variable (del primer o segundo grupo del sistema periódico), en cantidad del 3-4% del peso del ácido, y bromo, con una relación molar ácido-bromo=1:0.08-0.13, a una temperatura de 60-76°C, consiguiendo rendimientos del 96-99%.

Por otro lado, Romero, Martínez y Urteaga (66) realizaron un estudio cinético de la reacción de esterificación del ácido octanoico y el n-octanol con cloruro de cobalto hexahidratado como catalizador; después de realizar varias series de experimentos en los que se estudió la influencia de la temperatura de operación, la concentración de catalizador y la proporción molar de los reactantes, encontraron que los mejores valores de la conversión aparecen al trabajar a 80°C, con relación molar de 1 y concentración de catalizador de 0.065 mol/l.

Posteriormente, estos mismos autores estudiaron la influencia de distintos catalizadores ácidos de Lewis en la reacción de esterificación entre el ácido octanoico y el alcohol n-octanol, llegando a la conclusión de que estos catalizadores presentan mayor

actividad y selectividad que los convencionales, llegando a alcanzarse conversiones cercanas al 100% (67).

c) Catálisis enzimática

Hoy en día están adquiriendo gran importancia y desarrollo los procesos biotecnológicos, tanto a nivel industrial como a nivel de investigación.(68)

La biotecnología consiste, de forma muy general, en la aplicación de organismos simples o multicelulares y sus asociaciones o sistemas enzimáticos derivados, para la obtención de productos deseados (69-73).

Los procesos enzimáticos son una de las ramas más importantes dentro de este campo por sus numerosas aplicaciones a nivel industrial.

Las lipasas (triacilglicerol hidrolasas **EC 3.1.1.3**) se han venido empleando con éxito como biocatalizadores en reacciones de esterificación y reacciones de intercambio de grupos éster como acidolisis, alcoholisis y transesterificación. Presentan como ventajas más importantes frente a los catalizadores convencionales:

- Son altamente específicas y selectivas hacia el producto buscado, con lo que se simplifican los procesos de concentración y purificación posteriores a la reacción.
- Producen altos rendimientos.
- Operan en condiciones de temperatura más suaves que los catalizadores convencionales, por lo que los productos de reacción obtenidos presentan

mejores características, menor olor y color, y menores riesgos de degradación en el medio de reacción.

-Aunque su función natural es llevar a cabo la hidrólisis de las grasas, para dar ácidos grasos pueden actuar sobre una gran cantidad de sustratos.

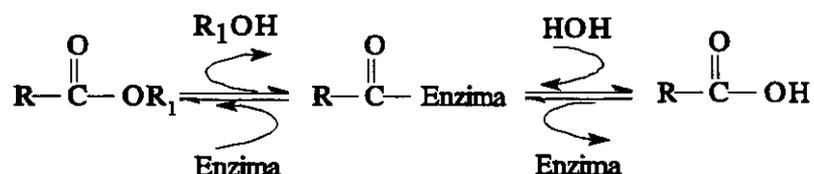
-Se emplean en cantidades limitadas.

-Son fácilmente recuperables una vez finalizada la reacción.

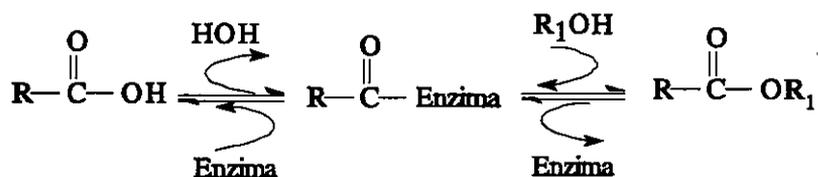
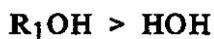
Las limitaciones que se aprecian en su utilización a nivel industrial se fijan en la inestabilidad relativa de las enzimas en disolución acuosa, que origina una pérdida de actividad catalítica. Así mismo, los costes de aislamiento y purificación junto con las dificultades en la recuperación de la enzima, son otros de los inconvenientes que presentan los sistemas enzimáticos, que se evitan empleando la enzima inmovilizada en un soporte polimérico.(71)

El mecanismo de esterificación transcurre a través de un intermedio acil-enzima. La reacción tiene lugar en la interfase entre el agua y el sustrato insoluble. Esta interfase constituida por agua y aceite es esencial para conservar la conformación y la actividad catalítica de la enzima. En el caso de una enzima inmovilizada, la interfase se obtiene inmovilizando la cantidad necesaria de agua junto con la enzima. La reacción es reversible, y en condiciones de baja concentración de agua la enzima actuará a la inversa, es decir tendrá lugar la formación del éster en lugar de su hidrólisis (74).

HIDROLISIS ENZIMÁTICA



ESTERIFICACION ENZIMATICA

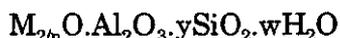


Aún bajo estas condiciones, hay que tener en cuenta que la reacción de esterificación implica la formación de un mol de agua por cada mol de éster formado, por lo que es de vital importancia para la consecución de rendimientos apreciables, la eliminación del agua formada en el transcurso de la reacción.

El principal problema que presenta la esterificación a escala industrial es que los reactivos o bien son sólidos o bien son inmiscibles entre sí, por lo que se requiere la presencia de un disolvente para poder llevar a cabo la reacción. Se ha observado que dependiendo del disolvente la enzima, era bien activa, parcialmente activa o totalmente inactiva. Aquellos disolventes en que la enzima se desactivaba eran los miscibles con el agua, lo que parece indicar que estos disolventes extraían el agua esencial de la estructura de la proteína, causando la ruptura de los puentes salinos y fuerzas hidrófobas y destruyendo (desnaturalizando) la estructura enzimática. Desnaturalización que podía ser reversible dependiendo del grado de deshidratación de la estructura alcanzado. Este factor ha de ser tenido por tanto en consideración a la hora de proceder a la esterificación enzimática (75-78).

d) Catálisis por zeolitas

Las zeolitas[†] son aluminosilicatos cristalinos de elementos del grupo IA y IIA como sodio, potasio, magnesio y calcio. Químicamente se pueden representar por la fórmula:



donde y está comprendido entre 2 y 10, n es la valencia del catión correspondiente y w representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. La estructura básica esta consituida por canales o huecos interconectados que se hallan ocupados por los cationes, que proporcionan neutralidad eléctrica a la estructura, y moléculas de agua. El agua puede eliminarse por simple calentamiento dejando una estructura cristalina intacta atravesada por numerosos canales que incluye grandes cavidades que pueden llegar a suponer el 50% del volumen total del cristal, lo que hace que se denominen también tamices moleculares. En el esquema se muestran los principales efectos fisicoquímicos que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas.(80)

PROPIEDADES CATALITICAS

Actividad
Selectividad
Estabilidad

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

Nº Centros Activos
Factores Geométricos

Camino Difusional { Tamaño del Cristal
Diámetro de los poros

Centro Activo { Densidad
Espacio disponible

Cuatro son las principales propiedades que hacen interesante el empleo de las zeolitas como catalizadores heterogéneos (79), las cuales se detallan a continuación:

[†]Del griego zeol (hervir) y litos (piedra). Descubiertas por el químico y geólogo sueco Alex Friedrich Crönsted en 1756.

- Poseen cationes intercambiables, permitiendo la inclusión de diferentes cationes de diversas propiedades catalíticas.
- Si estas posiciones catiónicas se intercambian con H^+ , pueden tener un elevado número de centros ácidos fuertes.
- Tienen diámetros de poro con una o más distribución de tamaños.
- Tienen diámetros de poro de orden molecular.

Las dos primeras propiedades son las responsables de su actividad catalítica. Esto ha hecho que en un principio fueran consideradas bien como catalizadores de intercambio iónico o catalizadores ácidos. Siendo capaces de substituir a los ácidos tradicionales en fase líquida evitando los problemas de manipulación, corrosión y polución que estos ocasionaban. Las dos últimas propiedades les confieren su actividad como tamices moleculares, y son estas las que determinan realmente la actividad catalítica de las zeolitas, ya que las constituyen en catalizadores con selectividad de forma.

Así, la tendencia a emplear estas características para las síntesis específicas altamente selectivas dentro del campo de la química fina ha continuado en estos años. Las numerosas modificaciones de las zeolitas con respecto al número y fuerza de los centros ácidos, la sustitución isomorfa y el dopaje con metales ha conseguido darnos la oportunidad de emplear catalizadores diseñados específicamente para favorecer la reacción deseada.

En cuanto a el empleo de zeolitas como catalizadores en los procesos de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes existe bibliografía reciente para la obtención de ésteres de bajo peso molecular, generalmente en fase de vapor. Sin embargo, en el caso de ésteres de alto peso molecular, el cual nos encontramos estudiando, la bibliografía se reduce a una numerosa serie de patentes y la información es aún más restringida si fijamos nuestra

búsqueda en los ésteres de polialcoholes, donde el empleo de las zeolitas suele limitarse al empleo de las mismas como sustituto de los fosfatos en las formulaciones detergentes (81-87).

En definitiva las principales ventajas que presenta el empleo de las zeolitas cuando a su efecto catalítico se superpone su acción como tamices moleculares son:

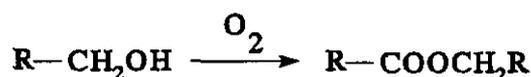
- Elevada resistencia térmica.
- Son fácilmente regenerables y recuperables.
- Aprovechamiento eficaz de los recursos disponibles porque se producen menos subproductos de poco valor.
- Procesos más ecológicos.
- Eliminación de costosas etapas de purificación porque las reacciones son más selectivas.
- Aumento de producción de alimentaciones alternativas para combustibles líquidos.
- Se puede aplicar a la obtención de productos de química fina, productos farmacéuticos, monómeros, polímeros etc.
- Los hidrófobos y bajos en Al tendrán un papel fundamental en la preparación de sustancias biologicamente activas.

1.4.2. OTROS METODOS DE OBTENCION DE ESTERES

Además de las reacciones solvolíticas, antes reseñadas, también existen otras para la obtención de ésteres a nivel industrial, las más importantes son las de oxidación y las de reducción. (88)

1.4.2.1. Reacciones de oxidación

Las reacciones de oxidación sólo sirven para obtener ésteres simétricos. Como substrato de partida se utiliza el alcohol correspondiente y una solución de dicromato potásico en ácido sulfúrico:



1.4.2.2. Reacciones de reducción

Las reacciones de reducción para obtener ésteres requieren generalmente reactores a presión. Así, oleato de oleilo puede obtenerse a partir de oleato de metilo e hidrógeno (220 Kg/cm² y 260° a 280°C), usando como catalizadores óxidos de zinc, cromo y aluminio.

Estos dos últimos tipos de reacciones no son aconsejables, puesto que el primero no se puede utilizar cuando el substrato de partida tenga alguna insaturación, y el segundo por problemas de manejo del hidrógeno a presión. Por tanto, las reacciones de solvólisis son las más adecuadas para obtener ésteres de cualquier naturaleza y, dentro de ellas, las de

esterificación son las más rentables, puesto que se eliminan las operaciones adicionales de obtención y purificación de los productos de partida.

1.5. DISEÑO DE CATALIZADORES INDUSTRIALES

Cada día es mayor el esfuerzo realizado en los países desarrollados, para mejorar la eficacia de los procesos químicos industriales, tanto desde el punto de vista económico, tecnológico y ecológico. Uno de los mecanismos empleados con este fin es el desarrollo nuevos catalizadores, que nos permitan operar en las mejores condiciones, aumentar la selectividad del proceso y reducir por tanto la producción de compuestos indeseados.

De forma muy general puede considerarse como catalizador aquellas sustancias que reúnen las siguientes características:

- El catalizador acelera la reacción, haciendo que esta transcurra por caminos alternativos siendo la energía de activación de cada uno de estos caminos menor que la de la reacción en fase homogénea no catalizada.
- En el transcurso de la reacción, los centros activos del catalizador se combinan en una primera etapa con al menos uno de los reactivos, y posteriormente se libera para dar lugar al producto de reacción y volver a comenzar el ciclo.
- Se requieren comparativamente pequeñas cantidades de centros activos para dar lugar a grandes cantidades de producto.
- La conversión de equilibrio no se ve afectada por la presencia de catalizador, ya todo catalizador que acelere la reacción en un sistema en equilibrio también acelera la reacción contraria.
- El catalizador puede modificar de forma considerable la selectividad de la reacción hacia un producto determinado.

El desarrollo de un nuevo catalizador de aplicación industrial puede ser una operación larga y costosa, dependiendo de la reacción a catalizar el conocimiento y el equipo del que se dispone y la escala del proceso.

El diseño de catalizadores puede considerarse, desde todos los aspectos, como una aplicación lógica de la información disponible para la elección de un catalizador para una determinada reacción. De cualquier forma y aunque el empleo de una metodología de trabajo reduce el tiempo de experimentación, número de experimentos etc, la conclusión general del método solo indicará la posibilidad de elegir entre varios catalizadores, dejando la discriminación a la realización de distintos experimentos, ya que puede considerarse que un buen diseño es una completa interacción entre el diseño "teórico" en sí y los ensayos experimentales.

Tres pueden ser las causas principales que justifiquen el diseño de un nuevo catalizador:

- Cambio en las exigencias demandadas por el mercado.
- Cambio de la legislación vigente.
- Deseo de mejorar el proceso existente bien desde el punto de vista económico o de la calidad exigida.

Sea cual sea la razón que justifique el diseño de un nuevo catalizador para una reacción en concreto, el proceso de diseño a seguir queda especificado la figura 1.8.

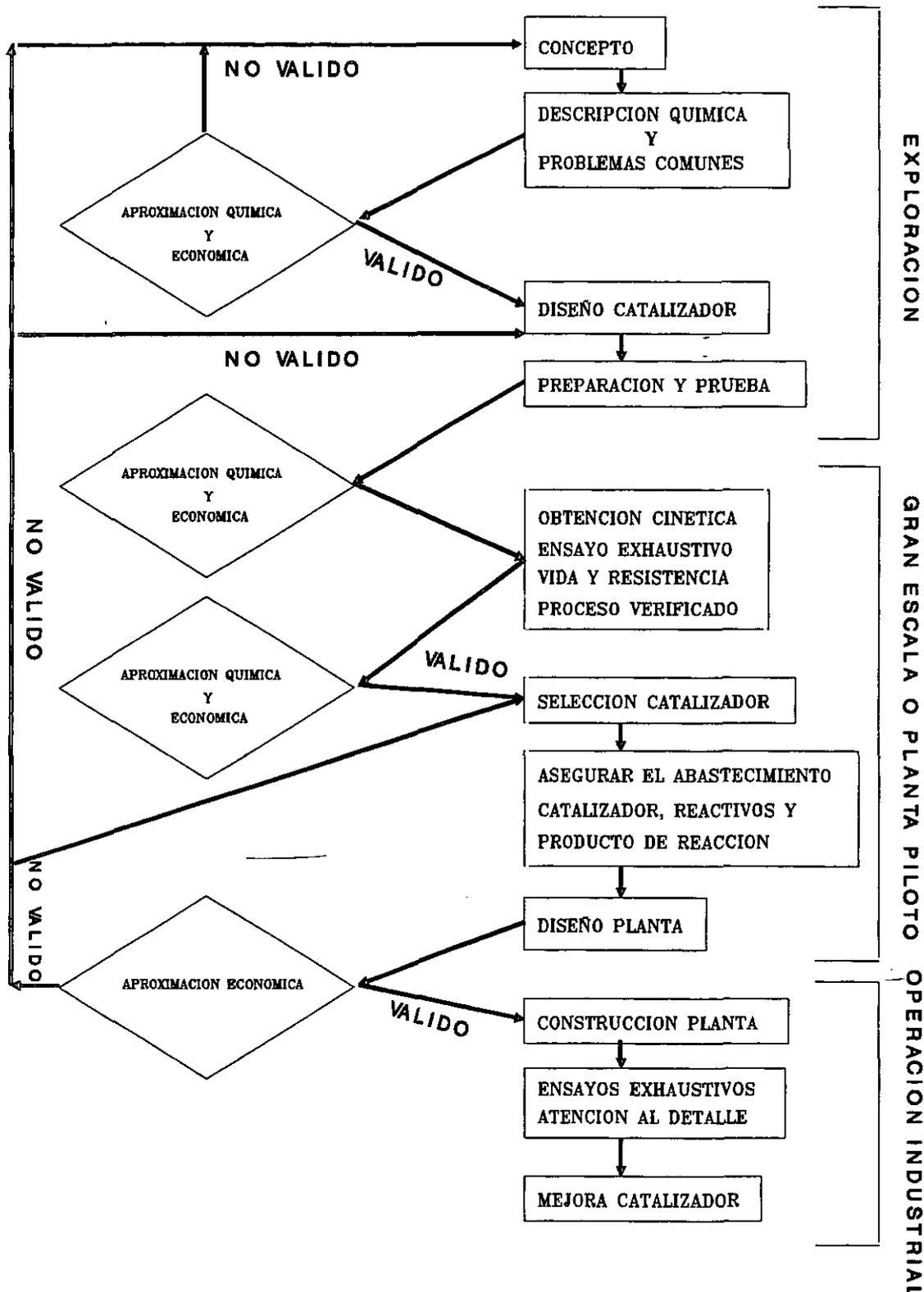


Figura 1.8. Esquema básico del método de diseño de un catalizador industrial

Aquí se va a proceder tan solo a desarrollar la fase de exploración, como se muestra a continuación:

1.5.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

-LA IDEA. Conocida una reacción, se trata de mejorar su rendimiento, operando no solo con el catalizador sino con variaciones en la composición de la corriente alimento, temperatura de trabajo etc. Ahora bien el principal problema a la hora de proceder al diseño de un catalizador, es tomar la decisión sobre que catalizador será el más adecuado para una reacción en concreto. Además ha de considerarse la viabilidad de la reacción tanto termodinámicamente como económicamente. Así factores tales como el futuro suministro de materias primas, demanda del producto obtenido y posible competencia han de ser evaluados cuidadosamente.

-COMPROBACION PRELIMINAR. Verificar si la reacción buscada es posible desde el punto de vista termodinámico. Una vez comprobada la viabilidad de la reacción a tratar hay que realizar una búsqueda bibliográfica sobre la misma, incluyendo reacciones análogas y posibles catalizadores que sirvan como patrones de actividad del proceso.

1.5.2. DESCRIPCION QUIMICA Y PROBLEMAS COMUNES

-DESCRIPCION DE LA IDEA. Escribir la reacción estequiométrica que se pretende catalizar sin tomar en consideración las reacciones que puedan tener lugar sobre la superficie del catalizador. Existen dos aproximaciones:

a) Escribir únicamente la reacción estequiométrica que es objeto de nuestro interés sin tomar en consideración aquellas reacciones secundarias que puedan conducir a productos indeseados, o sean caminos intermedios de reacción.

b) Describir cualquier reacción que pueda tener lugar en detalle antes de proceder a la eliminación de aquellas secuencias desechables. Luego se analizan las reacciones deseadas e indeseadas y se busca un catalizador que las favorezca o las inhiba.

El emplear uno u otro método no supone una reducción en el tiempo y número de experimentos ya que estos dependerán de los resultados obtenidos.

1.5.3. DISEÑO DEL CATALIZADOR

-DISEÑO TEORICO (Componentes Primarios del Catalizador). Las reacciones estequiométrica anteriormente descritas son primeramente consideradas con vistas a las posibles reacciones superficiales que variaran en función de la ruta sintética elegida. Teniendo en cuenta estas reacciones puede obtenerse información sobre otros aspectos, tales como:

a) Actividad. Los modelos de actividad, obtenidos de la bibliografía son las herramientas más útiles a la hora de diseñar un catalizador. La experiencia muestra que la actividad relativa de diferentes sólidos suele ser la misma para diferentes tipos de reacciones. Hay que destacar que cualquier modelo de actividad es útil. Así aunque nos exista

modelo de actividad para una reacción en concreto puede emplearse el modelo de una reacción análoga.

b) Correlación de la actividad con la propiedades intrínsecas del catalizador. No es un método muy apropiado ya que la superficie del catalizador no tiene por que tener las mismas propiedades que el interior del catalizador.

c) Predicciones basadas en limitaciones geométricas, es uno de los métodos más eficaces, especialmente en lo que se refiere a la predicción del comportamiento del catalizador, ya que los datos son fácilmente asequibles y aplicables y las predicciones suelen ser exactas.

d) Quimisorción sobre el catalizador. Ya que tenga lugar la reacción por una vía u otra dependerá de la especie adsorbida sobre la superficie del catalizador. Así puede seleccionarse aquel catalizador que favorezca la adsorción de un determinado componente. Es importante que el tiempo de residencia, es decir el tiempo de contacto sea el adecuado.

-DESACTIVACION DEL CATALIZADOR. Aunque la definición de catalizador impone que este ha de recuperarse inalterado al finalizar la reacción esto no ocurre en la práctica. En realidad suelen perder actividad durante el tiempo de operación, siendo función del diseñador disminuir esta al máximo.

La desactivación puede ser temporal o permanente. En ambos casos hay que intentar que esta se produzca lo más tarde posible y además en el caso de la desactivación temporal ha de intentarse que el tiempo de recuperación del catalizador sea lo más breve posible a fin de evitar interrupciones largas del proceso.

Así como la estabilidad puede controlarse por la elección de los componentes del catalizador pero el envenenamiento suele depender de factores ajenos al mismo, como la composición de la corriente alimento, o la temperatura de trabajo.

-COMPONENTES ESPECIFICOS DEL CATALIZADOR. Esta etapa viene determinada por la actuación del catalizador. Se trata de mejorar la actividad del catalizador objeto del diseño que por la razón que sea no ofrece el comportamiento previsto. Existen dos vías:

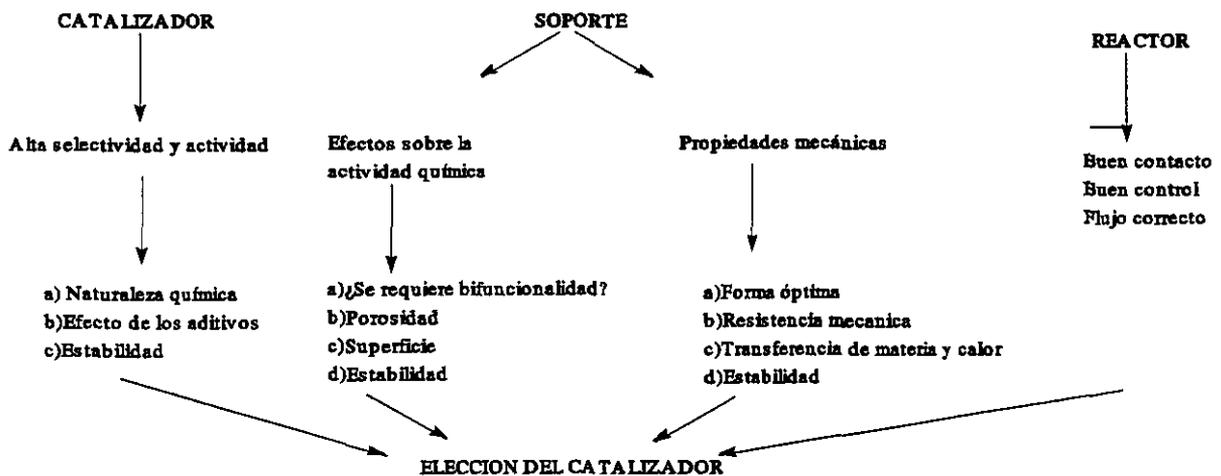
a) Método sencillo. No se trata más que de alterar la composición del catalizador por ejemplo:

Sabemos de una reacción que necesita un exceso de oxígeno, la modificación trataría de aumentar la cantidad de un componente que reduzca la cantidad de oxígeno adsorbida sobre el catalizador, se reduciría el exceso en el alimento y se aumentaría la selectividad.

b) Método complejo. Requiere un gran esfuerzo, implica el conocimiento a fondo del mecanismo de la reacción, lo que permitirá el ajuste del catalizador. El principal inconveniente es que un catalizador potencialmente interesante puede demostrarse de bajo interés una vez mejorado. Suele emplearse para mejorar un catalizador en uso que puede mejorar su comportamiento.

-SELECCION DE LA FORMA PREFERIDA DEL CATALIZADOR. La morfología del catalizador es de interés desde el punto de vista microscopico y macroscopico hallandose intimamente relacionadas entre si. Así la cristalinidad, superficie específica y la porosidad tienen gran importancia sobre la resistencia mecánica del catalizador y su posible degradación por sinterización, así como en la actividad y selectividad del mismo.

Así suelen ser deseables altas superficies específicas pero son difíciles de preparar, y mantener (sinterización) y están asociadas con la porosidad, lo que induce limitaciones a la transferencia de materia y da lugar a catalizadores menos resistentes.



El esquema anterior muestra los efectos a tener en cuenta para la selección de un catalizador, a escala industrial.

1.5.4. PREPARACION Y PRUEBA

Una vez se ha realizado la elección teórica del catalizador, el proceso a seguir se muestra en la figura 1.9.

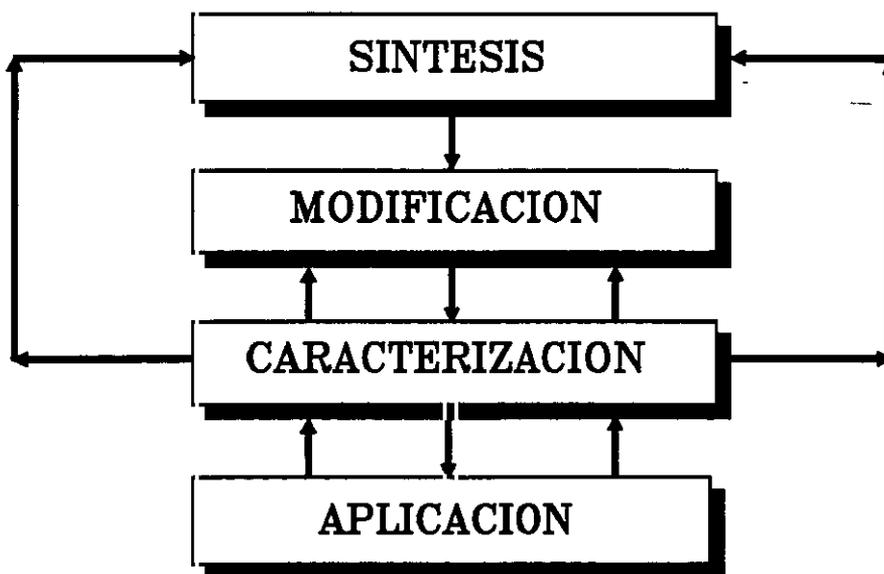


Figura 1.9. Esquema de retroalimentación para el diseño de catalizadores

Donde se observa que tras la etapa de síntesis primaria, y las oportunas modificaciones del catalizador base para conferirle las propiedades, superficie específica, acidez, resistencia mecánica, etc..., es necesario proceder su caracterización completa, o lo que es lo mismo determinar los valores de cada una de las propiedades deseadas, a fin de proceder a su prueba y ensayo para la reacción en cuestión.

A continuación y tal como aparece en el esquema de la figura 1.9. si los resultados de la prueba del catalizador muestran que este no es el adecuado, se procede a la retroalimentación, es decir, o bien realizar las alteraciones oportunas en la etapa de

modificación, a fin de conseguir que el catalizador cumpla los requisitos necesarios o bien proceder a la síntesis de un nuevo catalizador.

Este proceso secuencial ha de realizarse cuantas veces sean necesarias. Siendo la retroalimentación es precisa a todos los niveles a fin de optimar el catalizador. Si bien como se puso de manifiesto anteriormente no se consiguen los resultados deseados se ha de plantear el diseño de nuevo partiendo de la etapa teórica.

1.6. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

De acuerdo con lo expuesto anteriormente sobre la obtención catalítica de ésteres de alto peso molecular y dado que actualmente en sus procesos de síntesis industrial todavía no se han obtenido con altas selectividades y teniendo en cuenta las tendencias actuales de la industria farmacéutica, cosmética o las relacionadas con la alimentación, la obtención de productos de acuerdo con las nuevas normativas sin aumentar las operaciones de aislamiento y purificación, los objetivos del presente trabajo de investigación se detallan a continuación:

1-Desarrollar y verificar una metodología que permita diseñar modificar sistemas catalíticos para la obtención de mono- di- y triésteres de alcoholes y polioles con ácidos de alto peso molecular lo más selectivamente posible.

2-Mejorar la selectividad de los sistemas catalíticos zeolíticos mediante la modificación física y química de sus propiedades estructurales y ácido-base.

3-Determinar correlaciones empíricas de las propiedades físico-químicas más significativas de los sistemas zeolíticos ensayados con la conversión y distribución de productos para cada proceso de esterificación estudiado.

4-Determinar el modelo cinético y tecnológico que relaciona las variables de operación del proceso de esterificación del 1,2,3-propanotriol con el ácido oléico para su posterior implantación industrial.

De acuerdo con esta problemática, en el presente trabajo de investigación, se pretenden abordar estos tres aspectos de una forma secuencial.

Dentro de las metodologías que se han empleado para diseñar modificar catalizadores para la obtención de esteres de alto peso molecular, productos de alto valor añadido, dentro del campo de la química fina, se ha elegido el diseño factorial de experimentos, para lo cual se organizó un plan de trabajo secuencial, que tenía en cuenta las siguientes etapas:

1- Estudio de cada uno de los procesos de síntesis de los ésteres objeto de estudio de las variables de operación y de los catalizadores descritos en la bibliografía.

2-Modificación fisicoquímica de los catalizadores para variar sus propiedades.

3- Utilización del diseño clásico y factorial de experimentos para estudiar la influencia de las variables de operación en cada proceso.

4- Correlación de actividad y selectividades de los catalizadores con sus propiedades macroscópicas.

5- Determinación de los modelos matemáticos que relacionan las variables de operación para su implantación industrial.

BIBLIOGRAFIA

- 1-"Shreve's Chemical Process Industries", 5th Ed. George T. Austin. McGraw-Hill International Editions. Chemical Engineering Series. 1988
- 2-M. Martínez, J. Aracil, "Uso de los diseños factoriales en la síntesis de productos de química fina", *Ingeniería Química*. **11**(1989)163
- 3-Organic Chemistry, 4ª Edición, Harold Hart & Robert D. Schuetz, **1980**, Cap. 11, pp. 256-265. Ed. ISE.
- 4-"Jojoba Oil", Frank D. Gunstone. Endeavour New Series. vol 14, n°1 1990 pp40-43.
- 5-"7th International Conference on Jojoba and its Uses", Meeting Abstracts, *JAOCS*, **(65)** 1 (1988).
- 6- Knoefler, N. B. and Vix, H.L.E., "Review of Chemistry and Research Potential of Simmondsia Chinensis Oil". *J. Agric. F.D. Chem.*, **(6)**, 1958,118-121
- 7- Wells, F.B., "Jojoba Oil, a liquid wax and some of its applications". *J. Chem. Educ.*, **(31)** (1954) 253-254
- 8-Spadaro J.J., Eaves P.H. and Gastrock E.A., "Direct extraction of jojoba seeds" *JAOCS.*,**(37)** (1960) 121-124
- 9-Ellinger C.A., Weiss Jun A.C. and Lundin R.E., "Simmondsin an unusual 2 (cyanometilene): ciclohexil glucoside from simmondsia californica" *J. Chem. Soc.*, **(39)** 19 (1974) 2930-2931.
- 10-G.Proserpio."La Jojoba (ho-ho-ba)", *Rivista Italiana E.P.P.O.S.*, LXII, 7, (1981) 374-381.
- 11-Yermanos D.M., *Econ. Bot.*, **(28)** (1974) 160
- 12-Roehr, C.M. "A preliminary report on the analysis of the seeds of Simmondsia Californica ".*Pacific Pharmacist*, **(3)** (1910) 335
- 13-Green R.A., Foster E.O., "The liquid wax of seeds of Simmondsia Californica", *Bot. Gaz*, **(94)** (1993) 826.

- 14-Green, T.G. et al, " The seed wax of *Simmondsia Californica*", *Jour, Chem. Soc.*, (2) (1936) 1750.
- 15-McKinney, R.S. and Jamieson, G.S., "A non Fatty Oil from Jojoba seed", *Oil and Soap*, (13) (1936), 289.
- 16-Miwa, T.K., "Jojoba Oil wax esters and derived fatty acid and alcohols: Gas Chromatographic analysis", *JAOCS*, (48) (1971) 259.
- 17-Miwa, T.K., "chemical aspects of Jojoba oil. A unique liquid wax from desert shrub *Simmondsia Californica*", *Cosmetics and Toiletries*, (88) (1973) 39.
- 18-Miwa, T.K., Hageman, J.W. "Physical and Chemical properties of jojoba liquid and solid waxes", *Proceeding of the second Int. Conference on Jojoba and its uses*, Mexico, 1976, pag 245.
- 19-Wisniak, J. "Jojoba oil and derivatives", *Prog. Chem. Fats and Other Lipids*, (15) (1977) 1167
- 20-Wisniak, J. and Liberman D., "Physical properties of *Simmondsia* oil". *JAOCS*, (52)7 (1975) 259-261.
- 21- Wisniak, J. and Alfandary, P., "Geometrical isomerization of jojoba oil". *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, (14) 3(1975) 177-180.
- 22-Wisniak, J. and Benajahu H., "Sulfurization of jojoba oil". *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, (14) 4 (1975) 247-258.
- 23-Wisniak J. and Stein S., "Hydrogen solubility in jojoba oil", *JAOCS.*, (51)11(1974) 482-485.
- 24-Mirov, N.T."*Simmondsia* or jojoba -a problem in economic botany", *Econ. Bot.*, (6)(1952) 41-47.
- 25-Hinds, W.E., US Pat., 2, 487, 336, 8 Nov. 1949; Chem. Abstr., 44, 1950, p4 207.
- 26-Masayuki, T., "Test results on safety on jojoba oil to be used for cosmetics", *Proceedings of the second Int. Conference on Jojoba and its uses*. Ensenada. Mejico, 1976, pp.149

- (reimpreso en 1977 y publicado en *Cosmetics and Toiletries* con el título " Toxicity studies on jojoba oil for cosmetics uses").
- 27-Masayuki, T. and Takeshi, K., "Jojoba wax in cosmetic creams and lotions". *Cosmetics and Toiletries*,(**95**) 39(1980).
- 28-Maugh, T.H., "Guayuli and Jojoba, agriculture in semi-arid regions", *Science*, (196)4295(1977) 1189-90.
- 29-V.K. Bhatia, A. Chaundry, A. Masohan, R.P.S. Bisht and Meenu Kashyap, "Modification of jojoba oil for lubricant formulations", *JAOCS*, (67) 1 (1990) 1-7.
- 30-G. Martin. "Reflexions sur les cultures oléagineuses energetiques. I-Le Jojoba (*Simmondsia Chinensis*): un lubrifiant d'avenir (1) ", *Oleagineux*, (38) 6 (1982).
- 31-"Jojoba, Feasibility for cultivation on Indian reservation in the Sonora desert region" (National Academy of Sciences, Washington), (1977).
- 32- V.K. Bhatia, A. Chaundry, A. Masohan, R.P.S. Bisht and G.A. Sivasankaran, "Sulfurization of jojoba oil for application as extreme pressure additive", *JAOCS*, (65) 9 (1988) 1502-1507.
- 33-Gisser, H., Messina, J. and Chasan, D., "Jojoba oil as sperm oil substitute", *Wear*, (34) 1 (1975) 53-63.
- 34-Paisley, D.M., Dissert Abstr., 21 (1961) 3635, Chem. Abstr, 55 (1961) 24549c
- 35-Kubie, WWW.L, US Pat., 2, 921, 874, 19 Jan 1960. Chem. Abstr. 54, 1960, 13640d.
- 36-Fore, S.P., Magne, F.C. and Bickford, W.G., "Derivatives of jojoba oil as plasticisers for vinyl polymers and Buna-N Rubber", *JAOCS.*, (37) 8 (1960) 387-390.
- 37- Shani A., "Functionalization at the double bond region of jojoba oil. Part 5. Heavily brominated and highly insaturated derivatives of jojoba oil", *JAOCS*, (65) 8 (1988) 1318-1323.
- 38-"Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application", Edited by J. Falbe.N. York (1988)

- 39-Meffert. A., "Technical uses of fatty acid esters", *JAOCS*.(61) 2 (1984) 255-258.
- 40-P.S. Venkataramani et al. "Synthesis, evaluation and Applications of Complex Esters as lubricants: A basic study" *Synth. Lubr.*, (5) 4 (1989) 271-289
- 41-Gunstone,F.D., Harwood, S.L. Y Padley,F.B. The Lipid Handbook. Ed. Chapman and Hall, (1986).
- 42-Iens Birk Lauridsen. "Food Emulsifiers: Surface Activity, Edibility, Manufacture, Composition and Application", *JAOCS* (53)(1976)
- 43- EUR.PAT.APPL. EP. 289,968 (CL.C11C3/06) 1988 DE. Appl. 3,715,424 8 Mayo 1987
- 44-PCT Int. Appl WO 9,007,547. Jul. 1990. DE Appl. 3,843,441 (23/12/1988) 9pp. (BASF A.G.)
- 45- JPN. KOKAI TOKKYO KOHO JP. 63,248,430 (88,298,430) (Mishia Oil Mills Ltd.)
- 46-N. Krog. *Cereal Chemistry*. "Theoretical Aspects of surfactants in Relation to their use in breadmaking", (58) 3 (1981) 158
- 47-R. Bader, A.D. Kontowicz, *J. Am. Chem. Soc.*(75) (1953) 5116.
- 48-" Whats ahead for fats and oils". Prichard, *Org. Syn. Coll.* (3) 452 (1955).
- 49- Mills, R.H. et al, *Chem. Ind.* (London), 2144 (1962).
- 50-Ullmann's Encyclopaedia of Industrial-Chemistry. Ed. Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Gail Schulz, 5th Ed. Weinheim; VCH, Germany, 1990
- 51-"Dibutyl phtalate reaction rate of esterification ". Berman, S., Melnchuk A.A: and Othmer D.E., *Ind. Eng. Chem.*(40) (1948) 1312-20.
- 52-"Esterification of BzOH and m-and p-substituted BzOH with MeOH". Reddy G.S. and Hussain S. Z., *Ind. Chem. Eng. Trans.*(9) 31 (1967).
- 53-Agarwal S.C., Nageshwar G. D. and Mene P.S., *Ind. Chem. Eng. Trans.*, (11) 93 (1969).
- 54-McCracken D.J. and Dickson P.F., "Reaction Kinetics of ciclohexanol -AcOH esterrification", *Ind. Eng. Proc. Res. Dev.*(6) (1967) 286-293.

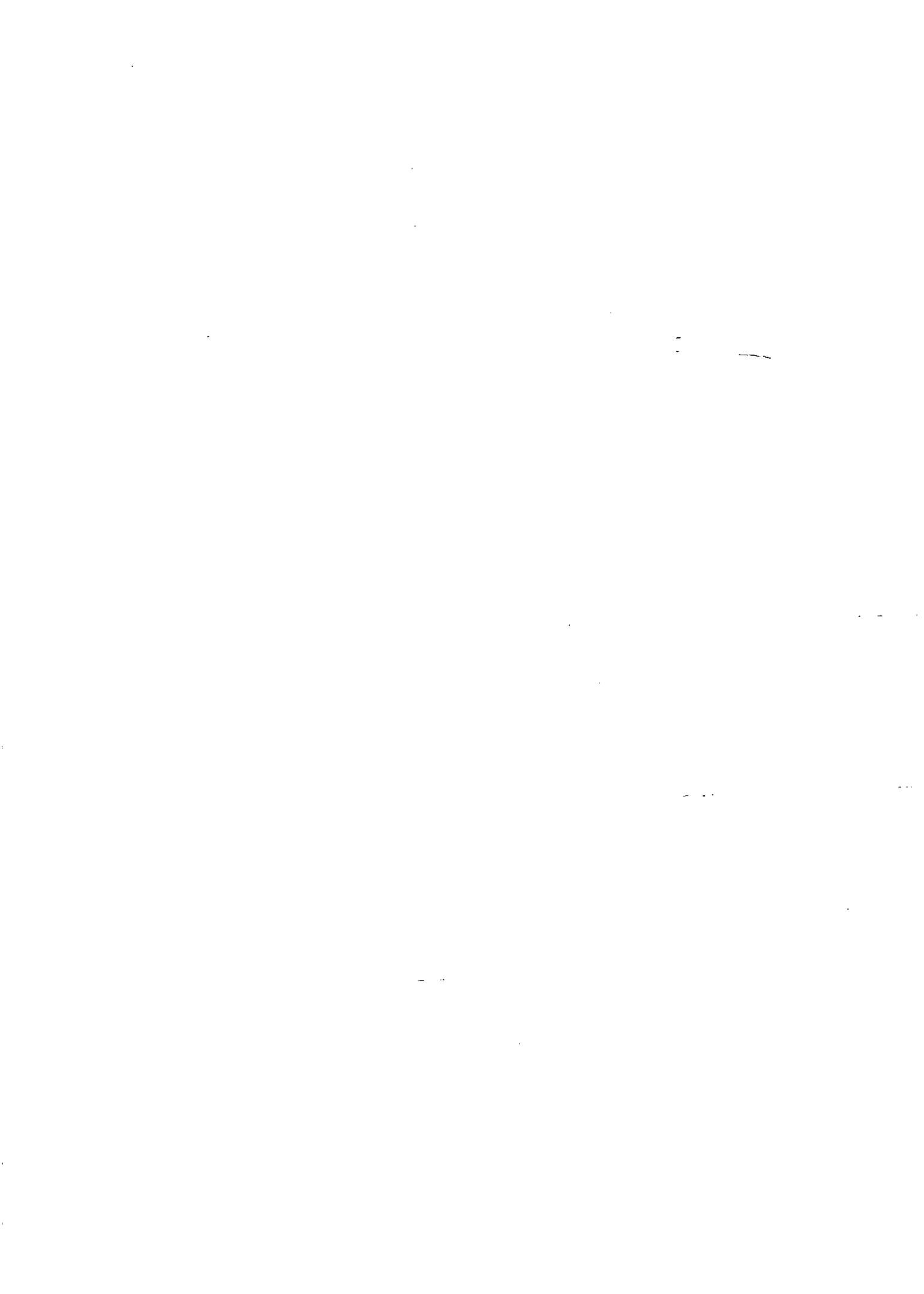
- 55-Hussain S.Z., Kamath N.R., "Esterification of salicylic acid with MeOH-semibatch reactor design", *Brit. Chem. Eng.* (13) (1968) 957
- 56-Hussain s.Z., Ph. D. Thesis, I.I.T. Bombay 1967
- 57-Gimenez J., Costa J. and Cervera S., "Vapor phase esterification of acetic acid with ethanol catalyzed by a macroporous sulfonated styrene divinylbenzene (20%) resin", *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, (26)(1987) 198-202.
- 58-Shoichi Shimizu and Choichiro Hirai, "Kinetic study of the liquid phase esterification with sulfonic acid cation exchange resin of the macroreticular type. I.Heterogeneous pseudohomogeneous resin catalyst", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*(59) (1986) 7-11
- 59-Shoichi Shimizu and Choichiro Hirai, "Kinetic study of the liquid phase esterification with sulfonic acid cation exchange resin of the macroreticular type. II. Solvent effects on resin catalyst", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*(60) (1987) 1975-1980
- 60-Ratkevich, Mashkin and Romankov. "Study of the use of zinc oxide in the esterification stage during the preparation of a cold resistant oksoplast plasticizer", *Neftepererab Neftekhim (Moskow)* (7) (1978) 34-35.
- 61- Hilditch, T.P. and Paul, H., "Rate of formation of fully daturated glycerides during hydrogenation of different natural fats", *J. Chem. Soc.* (1936) 644.
- 62-Swern, D., Billen, G.N. and Knight, H.B., "Esters of long chain hidroxi aliphatic acids" *JAOCS* ,(69) (1947) 2439.
- 63-Gellerman, J. L., Anderson, W.H. and Schlenk, H., "Acetylenic acids from mosses", *Lipids*, (10) (1975) 656.
- 64-Prabhudesai, A.V. and Viswanathan, C.V., "Preparation and purification of wax esters a different approach", *Chem. Phys. Lipids.*,(22) (1978) 71.
- 65-Sokolov, Baidin, Boravkuchuk, Drozdov and Kogan. USSR 702, 000 (Cl. 07c69/24), 5 dec. 1979, Apl. 2429, 779, 13 Dec. 1976.

- 66-Urteaga, L., Martínez, M., Aracil, J. y Romero, A. Actas del X Symposium Iberoamericano de Catálisis, 1264. Venezuela. Julio 1986.
- 67-"Estudio de la influencia de distintos catalizadores en la reacción de esterificación entre el ácido octanoico y el alcohol n-octanol", Ana Bahamonde Santos. Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid. (Diciembre 1986).
- 68-Messing, R.A., "Immobilized enzymes for industrial reactors", Academic Press, New York, 1975
- 69-Eigtved, P.; Hansen, T. T. and Miller, C. A., "Proceedings of world conference on biotechnology for the fats and oils industry". Ed. Thomas H. Applewhite, *Amer. Oil Chemists' Society*. (1988).
- 70-Hoq, M. M. and Yamane, T. "Continuous synthesis of glycerides by lipase in a microporous membrane bioreactor" *JAOCS.*, (61) 4 (1984)776-81
- 71-Ricardo Schuch and Kumar D. Mukherjee. "Lipase catalyzed reactions of fatty acids with glycerol and acyl glycerol", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*(30) (1989) 332-336
- 72-Senio, H., et al., "Enzymatic Synthesis of Carbohidrole esters of Fatty Acid (1) Esterificación of sucrose, glucose, fructose and sorbitol". *JAOCS.* (61) 11 (1984) 1761-65.
- 73- Kosugi, Y.; Igusa, H. and Tomizuka, N. Yukagaku, "Glyceride production from high free fatty acid rice bran oil using immobilized lipase", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (36) (1987) 769
- 74- Schuch, R. and Mukherjee, K. D., "Lipase catalyzed reactions of fatty acids glycerol and acylglycerols", *Applied Microbiology Biotechnology*, (30) 4 (1989) 332-336.
- 75- Hirata, H.; Higuchi, K. and Yamashina Yukagaku, "Enzyme Reaction in Organic Solvent III. Effect of water content. Inhibition of alcohol for the lipase catalyzed transesterification in tributyrin containing 1-octanol". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (38) 1 (1989) 48.

- 76-John, V.T., Abrham, G. 1990, In. Dordick, J. (ED.), "Biocatalysis for industry", Plenum, New York.
- 77-Z. Knez, M. Leitgeb, D. Zavrnik and B. Lavric. "Synthesis of Oleic acid esters with immobilized Lipase", *Fat. Sci. Technol.*(92) 4 (1990) 169-172.
- 78-Carl Miller, Helen Austin, Larry Pasorke and Jesus Gonzalez, "Characteristics of an immobilized Lipase for the commercial synthesis of esters", *JAOCS*, (65) 6 (1988) 927-931.
- 79-Csicsery, Sigmund M. "Catalyst by shape selective zeolites- Science and technology", *Pure Appl. Chem.* (6) 58 (1986) 841-56.
- 80-"Adaptação da Porosidade de Zeólitos para Reações com Selectividade de Forma", F. Ramôa Ribeiro. Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catalisis. Segovia Julio 1992. Vol 1. VII-1-13.
- 81-N.Y. Chen, "Industrial Catalytic Applications of zeolites", *Chemical engineering Progress.* (33) 2 (1988), 84.
- 82-Huang, Rougchu, Chen Qingzhi, Yu, Zheng, Famming Zhuanli Shenging Gonkai Shuomingshu. CN 85, 102, 395, (Cl. B01J29/18) 13 Aug 1986, Appl 04. Jul 1985; 14pp.
- 83- Chen Zitao, Zhong, Junshi, Li, "Esterification on zeolites", *Sci. China, Ser. B.* (7) 37 (1989), 769-75.
- 84-Ma, Defu, Gu, Shizhen, "Synthesis of n-butyl acetate in liquid phase with zeolites as catalysts", *Shiyou Huangong*, (7) 18 (1989), 431-6
- 85-J. Aracil, M. Martínez, N. Sánchez and A. Corma. "Formation of a jojoba oil analogue by esterification of oleic acid, using zeolites as catalysts", *Zeolites* (12) (1992) 233
- 86-A. Corma, H. García, S. Iborra, and J. Primo., "Modified Faujasite Zeolites as catalysts in organic Reactions. Esterification of carboxylic acids in the presence of Hy-Zeolites", *Journal of Catalysis*, (120) (1989) 78-87.

- 87-J. Aracil, M. Martínez, N. Sánchez, A. Corma, "Synthesis of Oleyl Oleate as a jojoba oil analog", *JAACS*, (69) 11 (1992) 1150-1153
- 88-March, J. "Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanism and structure", 3rd Ed. John Wiley. New York. (1985)
- 89-D.L. Trimm. "Designing Catalysts", *Chem Tech.* (9) (1979) 571.
- 90-"Design of Industrial Catalysts", D.L. Trim. Elsevier. 1980.

2. ZEOLITAS



2. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que poseen canales intracristalinos de morfología reproducible. Se hallan constituidos por elementos tetraédricos de SiO_4 , AlO_4 , entrecruzados por los oxígenos. En las zeolitas naturales el aluminio y el silicio ocupan todos los tetraedros pero en algunas de origen sintético se han incorporado a la estructura átomos de boro, galio, germanio y fósforo (1).

Aunque se conocen desde el siglo XVIII, la escasa disponibilidad de zeolitas naturales limitó su aplicación y no fue hasta los años 50 cuando se obtuvo la primera zeolita sintética de clara aplicación industrial (2). Se abrió la posibilidad de obtenerlas con la estructura y en la cantidad deseada, vislumbrándose las grandes posibilidades de usarlos como catalizadores. Desde entonces se han venido empleando frecuentemente en la industria petroquímica como catalizadores de craqueo y como intercambiadoras de iones.

Se conocen cerca de 60 estructuras zeolíticas diferentes, y la posibilidad de sintetizar prácticamente cualquier estructura deseada depende actualmente de la capacidad del equipo investigador para llevarla a cabo.

Los consumos de zeolitas en el mundo y la distribución por aplicaciones se muestran en las figuras 2.1 y 2.2.

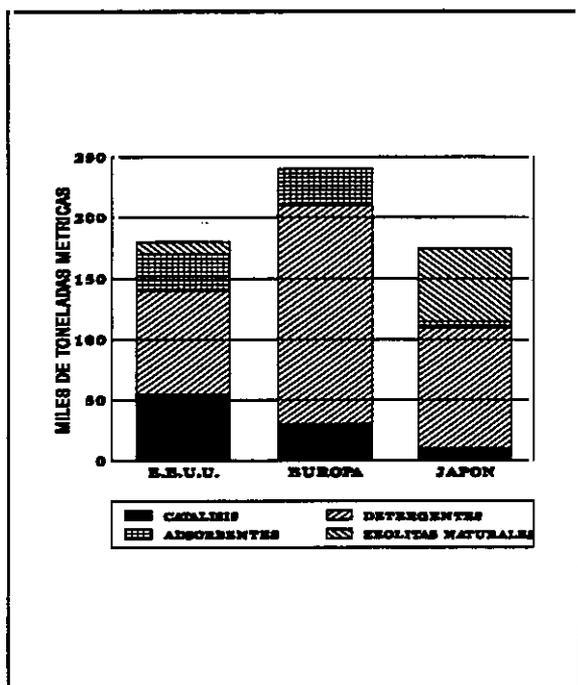


Figura 2.1 Consumo de zeolitas a nivel mundial (1990)

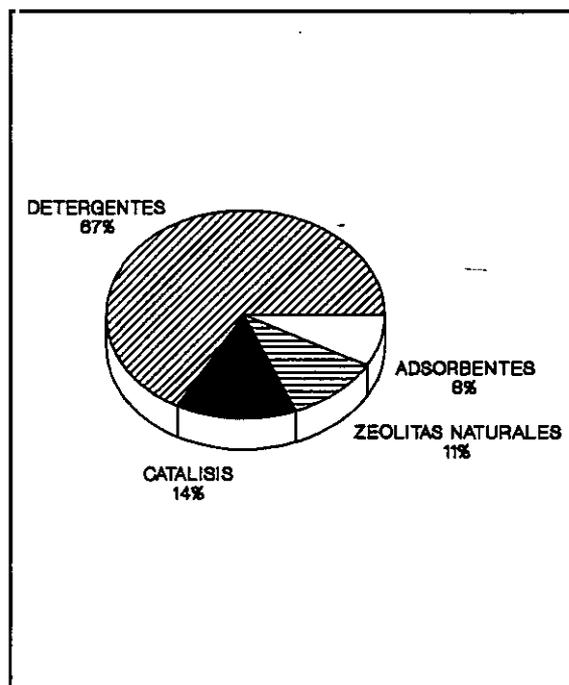


Figura 2.2 Consumo de zeolitas por aplicaciones (1990)

Se conocen cerca de 40 zeolitas naturales diferentes. Aparecen frecuentemente en yacimientos de origen volcánico, en zonas como Hawaii, Islandia y Nueva Escocia, donde las rocas están sometidas a presiones y temperaturas geológicamente moderadas o en zonas donde las cenizas volcánicas han reaccionado con el medio acuoso salino que las rodea. Entre estas zeolitas cabe destacar la chabazita, cliptolinilita, eritonita y la mordenita. El mayor consumidor de zeolitas naturales es Japón seguido por los Estados Unidos. Sus aplicaciones van desde su empleo como fertilizante, como carga en la industria papelera y sobre todo como aditivo en piensos (3).

Las zeolitas sintéticas se obtienen por precipitación de soluciones alcalinas sobresaturadas de diferentes bases orgánicas o inorgánicas. Cationes orgánicos

(frecuentemente hidroxilos de tetralquilamonio) sirven como compuestos plantilla para dirigir la cristalización hacia la estructura deseada. El esquema muestra de forma general los métodos más frecuentemente empleados para obtener zeolitas sintéticas (4).

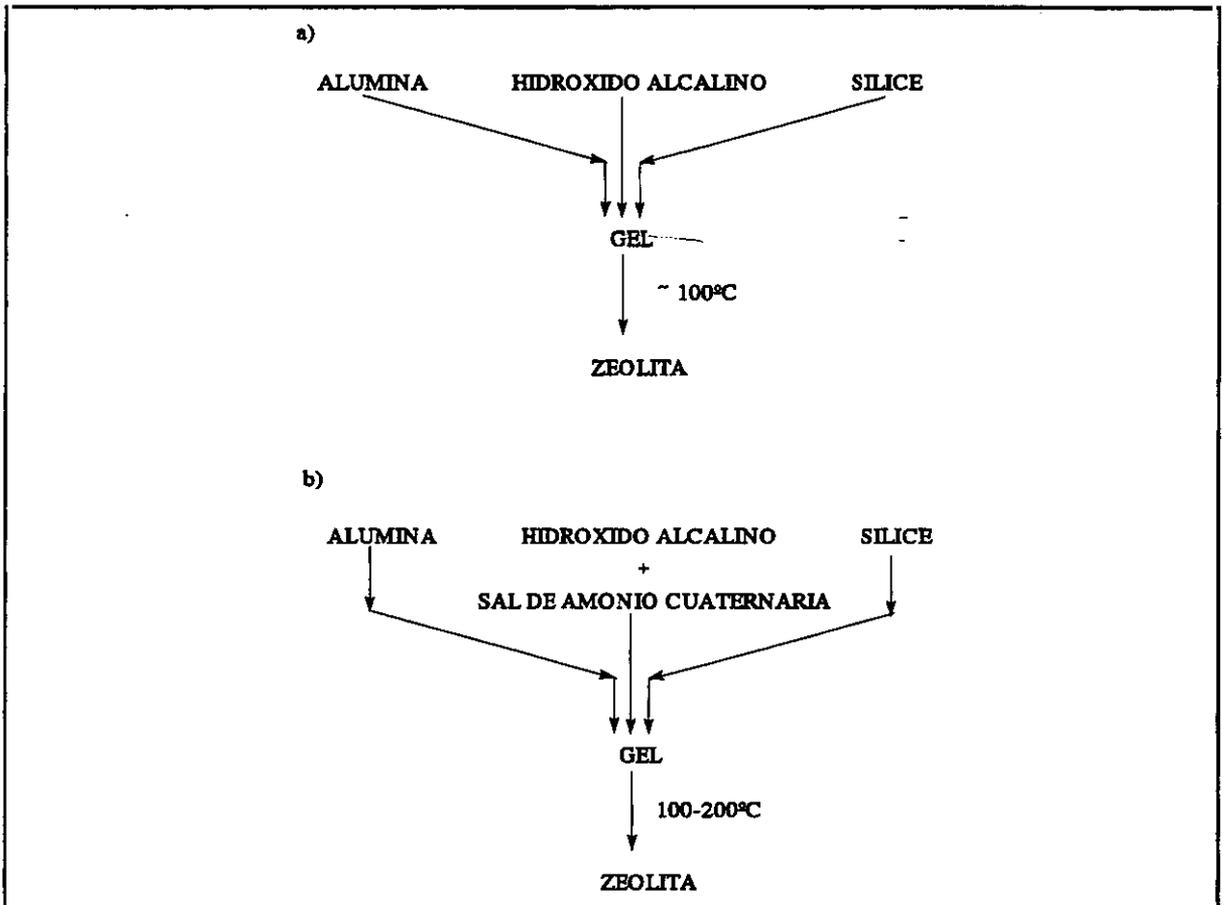


Figura 2.3. Esquema del método de síntesis de a) zeolitas pobres en sílice y b) ricas en sílice

En las condiciones de síntesis las zeolitas son metaestables por lo que se requiere controlar cuidadosamente las condiciones de operación, temperatura, presión, tiempo de reacción, reactivos empleados, medio de reacción, nivel de homogeneización de la mezcla, condiciones de nucleización etc, a fin de evitar al máximo la presencia de fases cristalinas distintas de la estructura buscada, así como gel sin cristalizar.

La unidad básica estructural de las zeolitas puede considerarse como un octaedro truncado cuyos vértices están ocupados alternativamente por los tetraedros de SiO_4 y AlO_4

(las unidades primarias), obteniendo así un esqueleto aluminosilicatado formado por anillos de 4 y 6 miembros denominados sodalita o unidades secundarias, a partir de la cual combinandola de forma diferente se pueden construir las diferentes estructuras (5).

Estas estructuras tienen en común que cada unidad secundaria incluye un sistema de cavidades idénticas de sección constante denominadas ventanas o poros, que constituyen la diferencia fundamental con otros compuestos porosos, carbón activo, gel de sílice, que tienen poros de tamaño variable.

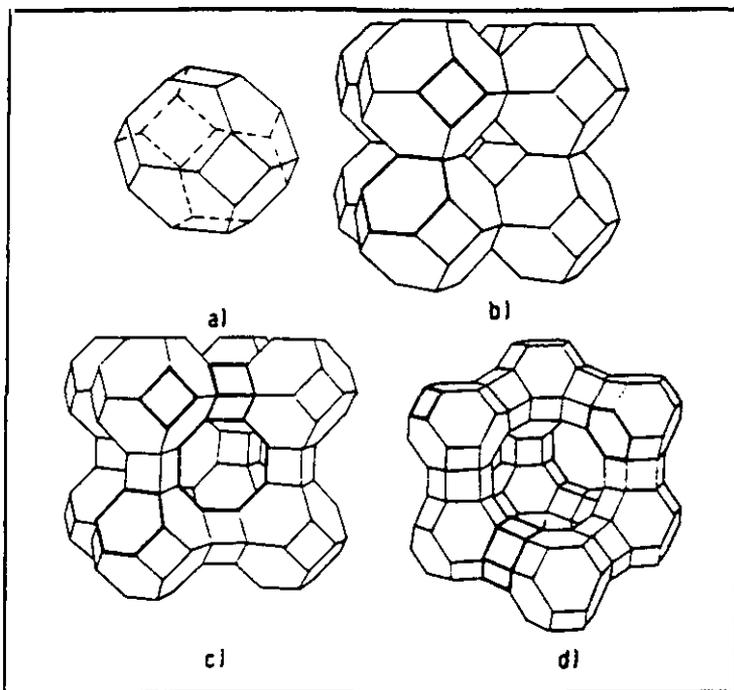


Figura 2.4. a) Unidad secundaria b) estructura de la sodalita c) Estructura de la zeolita A d) Estructura de la faujasita

2.1. CLASIFICACION

Las zeolitas se clasifican atendiendo al diámetro de poro que depende del número de tetraedros en el anillo. Aquellas zeolitas que poseen anillos de 8 tetraedros se denominan de poro pequeño, aquellas con 10 tetraedros de poro medio, y aquellas con 12 tetraedros de poro grande. Aquellas que poseen más de un diámetro de poro se clasifican atendiendo al poro accesible de mayor diámetro. Si el plano del anillo no es perpendicular al eje del poro o los elementos que constituyen el anillo no se hallan en el mismo plano entonces el diámetro del poro es menor que el máximo posible que se muestra en la tabla 2.1 (6).

TABLA 2.1.-Diámetro medio de diferentes zeolitas según el número de tetraedros en el anillo

| Nº de tetraedros en el anillo | Máximo diámetro libre (nm) | Ejemplo |
|---|----------------------------|--------------------|
| 6 | 0.28 | |
| 8 | 0.43 | Erionita, A |
| 10 | 0.63 | ZSM-5, Ferrierita |
| 12 | 0.80 | L, Y, Mordenita |
| 18 | 1.50 | No se ha observado |
| Tamaño medio de hidrocarburos: Benceno: 0.57×0.22 nm - n-Exano: 0.30×0.42nm | | |

El tamaño de poro depende a su vez del tipo de catión presente, ya estos que ocupan posiciones que tienden a bloquear parte de los poros. Los cationes monovalentes (Na^+ , K^+) reducen el tamaño de poro en cerca de 0.40 nm. Hay que considerar también el

efecto de la temperatura, ya que al aumentar esta, el tamaño de poro también aumenta ligeramente y las moléculas que se difunden tienen mayor energía cinética para vencer la fuerza de repulsión a la entrada en los poros. Esto y las vibraciones moleculares permite a las moléculas pasar a través de poros más pequeños de lo esperado. Por ello las dimensiones dadas con dos cifras decimales hay que tomarlas con precaución ya que moléculas 0.05nm demasiado grandes pueden pasar por los poros ya que ellas y los átomos que forman los poros, vibran, además la rotura de un enlace y su posterior reconstrucción puede facilitar la difusión de moléculas grandes por poros estrechos. En la figura 2.5 se muestran las estructuras de tres zeolitas tipo de diferente tamaño de poro.

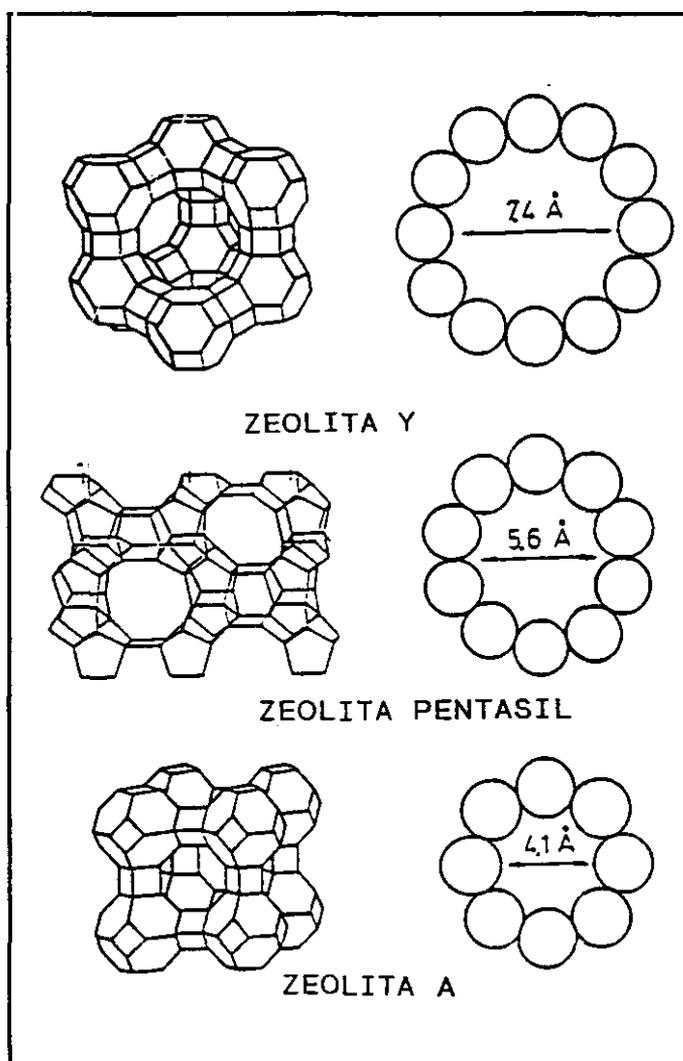


Figura 2.5. Estructuras zeolíticas

En las figuras 2.6 a 2.8 se muestran las estructuras de los tres tipos de zeolitas empleados en el presente trabajo de investigación (7).

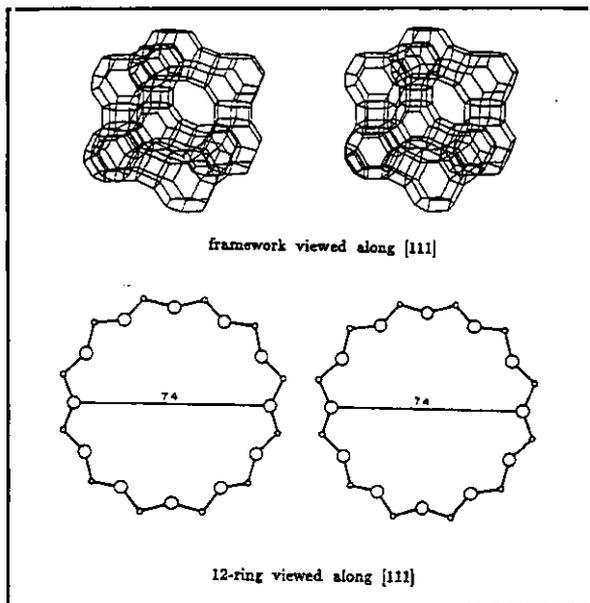


Figura 2.6. Estructura de la Faujasita

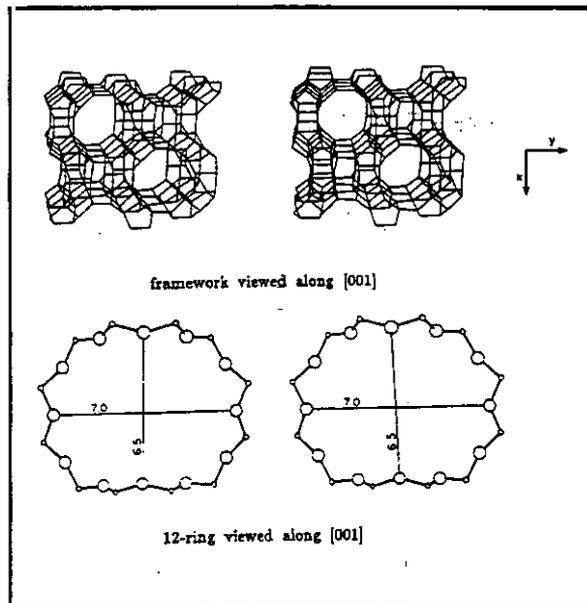


Figura 2.7. Estructura de la Mordenit

a

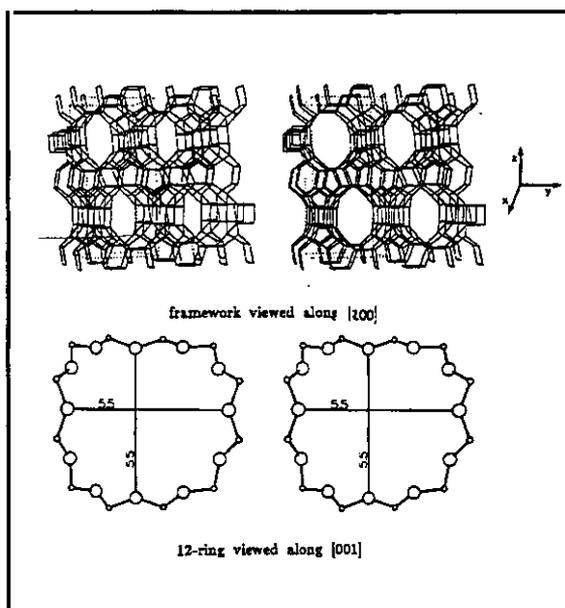


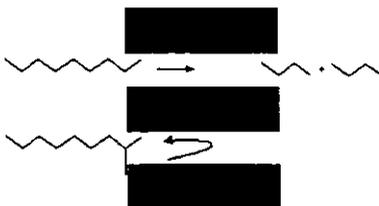
Figura 2.8. Estructura de la Zeolita-β

2.2. SELECTIVIDAD DE FORMA EN CATALISIS ACIDA

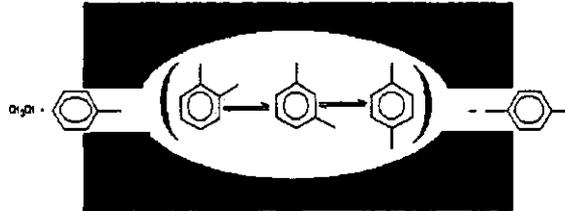
Muchas aplicaciones de los tamices moleculares incluyen la catálisis ácida (isomerización, craqueo, deshidratación etc...). En estas reacciones la selectividad de forma invierte el orden usual de velocidad de reacción de los carbocationes. Las reactividades de los carbonos primarios, secundarios y terciarios frente a la catálisis ácida son diferentes. Los carbonos terciarios que forman carbocationes más fácilmente reaccionan con mayor rapidez que los secundarios y los primarios no reaccionan (8, 9).

Este orden se invierte en la mayoría de los tamices moleculares, es decir las parafinas lineales reaccionan antes que las ramificadas, que en ocasiones no reaccionan en absoluto. Es decir, los catalizadores con selectividad de forma diferencian entre los reactivos, productos o intermedios de reacción de acuerdo con su forma y tamaño. A continuación se esquematizan los diferentes tipos de selectividades de forma, solo aquellas moléculas cuyas dimensiones y configuraciones sean menores de un tamaño límite accederán a través de los poros a los centros activos, darán reacción y solo aquellos productos de reacción que cumplan esta condición aparecerán en el medio de reacción, por lo que estos catalizadores son susceptibles de emplearse para aumentar el rendimiento en el producto deseado o inhibir reacciones indeseadas.

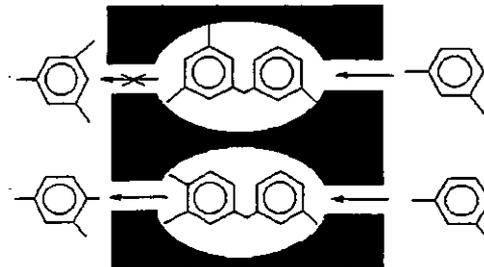
a) Selectividad hacia los reactivos.- Ocurre cuando algunas de las moléculas de la mezcla de reacción son demasiado grandes para difundirse por los poros.



b) Selectividad hacia los productos.- Tiene lugar cuando alguno de los productos de reacción formado en el poro es demasiado grande para desalojar la estructura. Entonces bien se convierten en estructuras menores bien acaban por desactivar el catalizador por bloqueo de los poros.



c) Selectividad hacia el estado de transición.- Se produce cuando se evitan determinadas reacciones porque el correspondiente estado de transición requiere más espacio del disponible en las cavidades o en los poros. No hay impedimento a que los reactivos o productos entren o dejen la estructura. Aquellos compuestos cuyos estados de transición tengan el tamaño adecuado si aparecerán como productos en la mezcla de reacción.



La selectividad de forma puede mejorarse reduciendo el número de centros activos en la superficie externa de los cristalitos de la zeolita. Esto puede lograrse por bloqueo de los centros exteriores con moléculas grandes que no puedan entrar en los poros o reduciendo el contenido de aluminio en el último paso de cristalización de la zeolita.

2.3. ACIDEZ EN ZEOLITAS

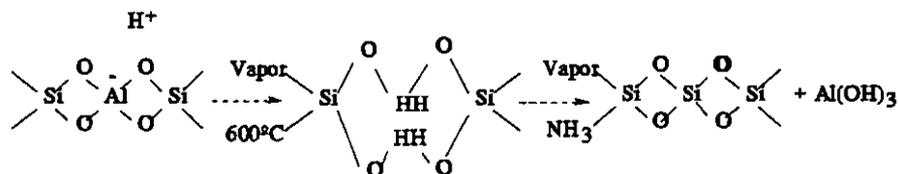
La principal aplicación de las zeolitas es en procesos que implican catálisis ácida, ya que la mayoría de los estudios muestran una cierta similitud entre las reacciones catalizadas por zeolitas y aquellas que incluyen la presencia de un ion carbenio, lo que parece indicar la presencia de centros ácidos, aunque en algunas reacciones existan centros básicos. Los centros activos desde el punto de vista de la catálisis pueden estar constituidos por metales, óxidos, iones, u otras especies ocultas (1).

Aunque no se ha conseguido experimentalmente explicar la causa de la acidez de las zeolitas, es decir, la diferencia en acidez práctica entre las zeolitas y geles silíceo-aluminosos de la misma composición, existen correlaciones capaces de predecir el resultado de cambios químicos como la variación de la relación Si/Al en la acidez.

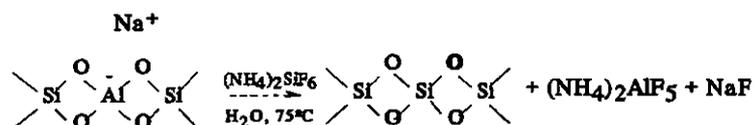
Una alta relación sílice alúmina tiene importantes consecuencias en propiedades tales como, la hidrofobicidad, la fortaleza ácida, y estabilidad térmica, hidrotérmica y ácida. La hidrofobicidad depende del contenido en aluminio y es independiente de la estructura. Aquellas con bajo contenido en aluminio es decir, silíceas, son muy hidrófobas, más incluso que otros óxidos cristalinos u amorfos más comúnmente empleados. Los centros ácidos están relacionados con el número de aluminios en la red. Así en la mayoría de las zeolitas la fortaleza de los centros ácidos es inversamente proporcional a la concentración de aluminio en la red hasta una relación $\text{Si/Al} \leq 10$. Por encima de este valor el contenido en aluminio no afecta a la fuerza ácida siendo el número de centros ácidos proporcional a la concentración de aluminios en la red.

Ahora bien, a la hora de obtener una zeolita, en la mayoría de los casos la relación Si/Al puede variarse en un pequeño intervalo, por medio de cambios en la composición original del gel de partida entre 1 y 2.5. Esta variación es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones industriales, como el hidrocrqueo que requiere un mayor acidez, por lo que se requieren tratamientos secundarios a fin de obtener relaciones Si/Al >2.5. Estos tratamientos secundarios son básicamente dos (10, 16):

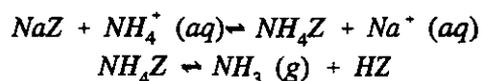
-Empleo de vapor a unos 600°C a fin de hidrolizar el aluminio de la estructura y reemplazarlo posteriormente con silicio que ocupa los huecos vacantes. Este procedimiento causa cierta degradación del cristal ya que el silicio debe emigrar de sus posiciones originales dejando huecos libres en la estructura, perdiendo como consecuencia, cristalinidad y obteniéndose lo que se considera una mesoporosidad secundaria.



-Intercambio del aluminio de la estructura por silicio empleando una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, así se obtienen estructuras mejoradas ya que el silicio proviene de fuera de la red y en consecuencia esta no se degrada. Este método también proporciona estructuras reproducibles desde el punto de vista de la calidad y la cantidad.



En lo que concierne a la naturaleza de los centros ácidos de las zeolitas, independientemente de la relación Si/Al que estas tengan, el hecho es que los hidroxilos existentes en los canales dan lugar a la presencia de centros Brönsted, que normalmente se preparan por intercambio con amonio:

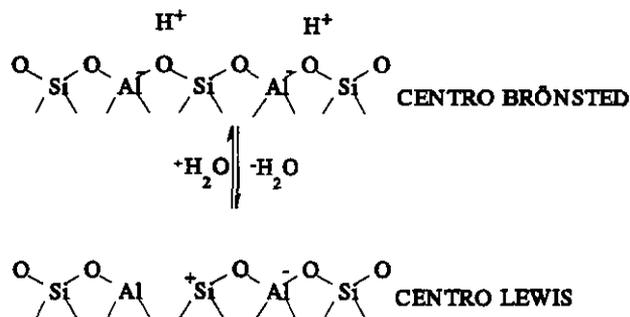


También se preparan mediante procesos hidrolíticos empleando agua coordinada con cationes polivalentes:

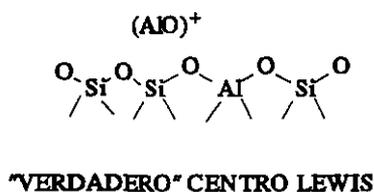


Esto da lugar a centros protónicos en la zeolita. Hay que tener en cuenta que en zeolitas con alto contenido en silicio, donde la estructura no es atacada por ácidos, las formas hidrogenadas (HZ) pueden formarse por intercambio directo de Na^+ de la zeolita de partida por H^+ empleando ácidos minerales. Sin embargo cierta desaluminización de la superficie tiene lugar inevitablemente. También pueden generarse formas hidrogenadas por reducción con los contraiones apropiados (12).

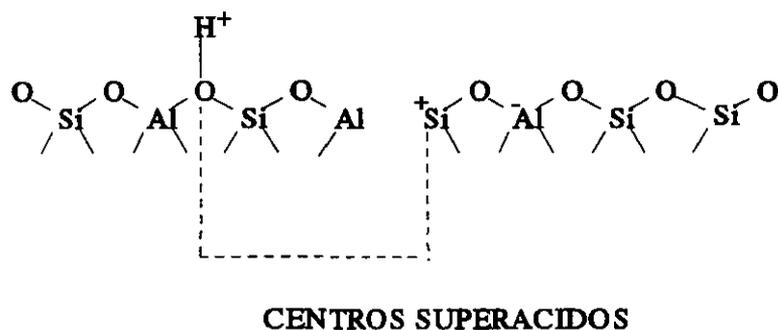
En una forma hidrogenada estos hidroxilos pueden considerarse como protones unidos a oxígenos negativos estructurales, asociados a los tetraedros de AlO_4^- . A temperaturas mayores de 200°C se movilizan y a temperaturas superiores ($>600^\circ\text{C}$) pueden perderse dando lugar a auténticos centros tipo Lewis (13), como se muestra a continuación:



Donde el aluminio trivalente es el centro Lewis. Estas estructuras no son sin embargo estables, especialmente a altas temperaturas en presencia de vapor, alterándose la estructura dando lugar a un autentico centro Lewis, quedando el aluminio extrarede (EFAL).



Se ha encontrado la presencia de un pequeño número de centros ácidos extraordinariamente fuertes, que pueden considerarse como superácidos, constituidos por centros Brönsted cuya acidez se ve resaltada por efectos inductivos causados por centros Lewis cercanos. Es decir se debe al efecto sinérgico entre los hidroxilos de la red y los aluminohidroxilos deslocalizados en la estructura (14).



Existe la posibilidad de que otras especies cationicas actúen como centros Lewis, por sus propiedades aceptoras de protones. En este caso existe una distribución manifiesta de acidez, alcanzando en algunos de ellos una fortaleza ácida equivalente a ácido sulfúrico del 90% (15).

En los últimos años se ha observado que algunas zeolitas intercambiadas con cationes tipo Ca^{+2} , pueden actuar como bases sólidas, dependiendo del grado de intercambio, y el medio de reacción que las rodee (ya que todo ácido o base son tan fuertes como debil es su conjugado), se podrá obtener un efecto catalítico de mayor o menor carácter básico. Este campo se halla aún en vías de desarrollo (17).

2.4. ADSORCION Y DIFUSION EN ZEOLITAS

El acceso al interior de los cristales por las moléculas reaccionantes se halla controlado por las ventanas formadas por los oxígenos periféricos. Las dimensiones de las ventanas dependen de la estructura de la zeolita. Tanto la forma como el tamaño de las ventanas y la presencia de contraiones puede afectar al acceso al interior del cristal. -una vez que la molécula se encuentra en los poros se halla sometida a la interacción con la zeolita. Estas fuerzas de interacción se ven aumentadas por la naturaleza cargada de la estructura y la presencia de cationes en el interior de la estructura. Estos campos electrostáticos son más intensos en aquellas zeolitas que tengan un alto contenido en aluminio ya que implica un alto contenido en cationes, siendo especialmente marcados en el caso de que existan iones polivalentes, que requieren varias unidades AlO_4^+ para neutralizar la carga. Los aspectos energéticos de la adsorción son el resultado de la dispersión, repulsiones y energías de polarización y de la interacción de los dipolos, tripolos y cuadrupolos del adsorbato y los campos electrostáticos propios de las zeolitas (18-21).

Independientemente del catión que se halle presente, y de su posición en la estructura la composición de la red zeolítica, es decir la relación Si/Al tiene un efecto considerable en las propiedades de la zeolita como adsorbente. Así, al aumentar la relación Si/Al, la densidad cationica y las fuerzas electrostáticas disminuyen y la afinidad de la zeolita por aquellos adsorbatos poco polares se ve incrementada. Por ello aquellas zeolitas con un alto contenido en aluminio adsorben agua preferencialmente a compuestos hidrocarbonados y lo contrario ocurre en zeolitas con alto contenido en silicio. En este tipo de zeolitas la interacción entre el adsorbato y la zeolita es función de las fuerzas de dispersión más que de las fuerzas de polarización.

El mecanismo de adsorción presenta por regla general una isoterma de adsorción tipo I (Langmuir), o lo que es lo mismo, altas concentraciones de adsorbato en los microporos comparado con adsorbentes de mayor tamaño de poro, o adsorbatos gaseosos, produce velocidades de reacción más altas favoreciéndose aquellas reacciones de mayor orden global.

Al igual que en la adsorción la estructura y composición tienen gran importancia a la hora de evaluar la difusión en zeolitas. La similitud en el tamaño entre los poros de las zeolitas y el tamaño de algunas moléculas supone que una molécula que se difunda a través de un cristal se halla constantemente bajo la influencia de la superficie de la zeolita. Este efecto produce un nuevo tipo régimen difusional que recibe el nombre de "*difusión configuracional*" que requiere una cierta similitud entre la forma, tamaño y configuración de la molécula que se difunde y el poro de la zeolita a diferencia por ejemplo del régimen de difusión de Knudsen donde el tamaño del poro es menor del recorrido libre medio y la difusividad disminuye al disminuir el tamaño de poro. La transición entre el régimen difusional de Knudsen a régimen difusional configuracional depende tanto de las propiedades de las moléculas como de las propiedades de las zeolitas, de la relación diámetro molécula/ diámetro de poro, longitud de la molécula, estructura de la zeolita y la temperatura (22).

Estos regímenes de difusión se muestran en la figura 2.9. Se observa la importancia del tamaño de poro y de la estructura, pero se observa que en el régimen configuracional la difusividad puede variar de manera considerable con pequeñas variaciones del tamaño de poro, e incluso puede influir en la selectividad de forma de los catalizadores zeolíticos. De esta manera, por ejemplo, en una zeolita tipo eritronita se ha observado como la difusividad decrece de C_3 al C_8 y vuelve a aumentar en el C_{12} en lugar

de disminuir como cabría esperar en el caso de parafinas lineales. Este efecto es consecuencia del denominado efecto "ventana" que aparece porque el C_3 y el C_8 tienen dimensiones en el mismo orden de magnitud que el poro de eritronita y son por tanto bloqueados en la estructura, en cambio el C_{12} se extiende fuera de la estructura, esta menos confinado, tiene mayor libertad de movimientos y puede orientarse difundiendo mejor por los poros. Este efecto se produce simultáneamente al efecto de tamiz molecular que tiene lugar en las zeolitas (23).

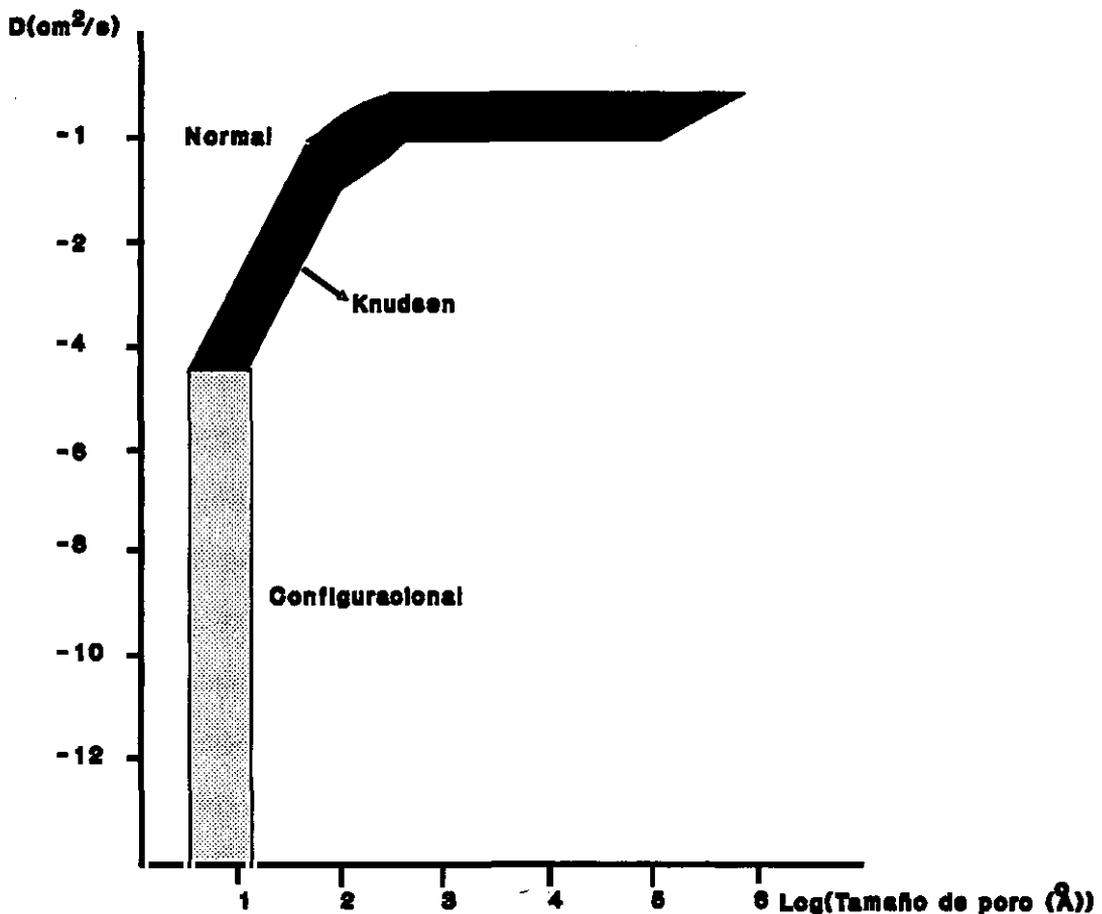


Figura 2.9. Variación del régimen difusional con el tamaño de poro

Como en las zeolitas las moléculas de adsorbato penetran en la estructura cristalina, puede considerarse como disueltas en el sólido en lugar de adsorbidas sobre la superficie, de forma que en el equilibrio el adsorbato estará distribuido al azar en el seno

del cristal, por lo que la cinética de adsorción y desorción se ve altamente afectada por la velocidad de migración del adsorbato en el sólido. Las difusividades pueden calcularse a partir de los flujos de materia obtenidos midiendo las velocidades de adsorción y desorción o de la información sobre la movilidad de las moléculas en los poros de las zeolitas obtenida por espectroscopía RMN. De este modo la difusividad D viene dada por la ecuación:

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \text{div} (D \text{ grad } c)$$

siendo c la concentración de adsorbato en el cristal.

La forma integral de la ecuación describe el flujo neto de materia en función de las coordenadas del sólido.

Tanto como la estructura, la composición de la zeolita y las propiedades moleculares del componente que se difunde afectan a la difusión. La tabla 2.2 muestra algunas de las características que pueden afectar a las difusividades :

TABLA 2.2. Variación de la difusividad con el tipo de zeolita

| Compuesto que se difunde | Diámetro molecular Crítico (Å) | Difusividad (10^{13} D/cm ²) | |
|--------------------------|-----------------------------------|---|------|
| | | NAY | HY |
| 1,3,5, Trimetilbenceno | 8.4 | 72 | >500 |
| 2,4,6, Trimetilanilina | 8.4 | 7.1 | 4.1 |
| 1,3,4, Tripopilbenceno | 9.4 | 0.047 | 12.4 |

2.5. APLICACIONES DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

Las aplicaciones de las zeolitas como sistemas catalíticos son cada día más numerosas. De forma general pueden enumerarse:

- Aplicaciones industriales, es decir aquellas que se han puesto en planta.
- Aplicaciones en fase de desarrollo o bien no se han puesto en planta por no ofrecer ventajas adicionales sobre los métodos clásicos y se hallan en fase de perfeccionamiento.

2.5.1. APLICACIONES INDUSTRIALES

La aplicación de las zeolitas como catalizadores industriales comenzó en los años 50 cuando reemplazaron a los catalizadores de craqueo basados en silicatos amorfos. Las zeolitas intercambiadas con metales se mostraron eficaces como catalizadores bifuncionales en el hidro craqueo. El desarrollo se ha debido fundamentalmente a la necesidad de obtener más gasolina con mayor octanaje y menor producción de coque a partir de fracciones pesadas de bajo contenido en hidrógeno. El descubrimiento de la zeolita ZSM-5 en los años 70 supuso un avance importante en el ámbito de los catalizadores empleados en el campo de la petroquímica permitiendo el desarrollo de nuevas vías de síntesis al ser muy ácida, altamente selectiva y térmicamente estable. Desde entonces nuevas estructuras se han desarrollado para su empleo como catalizadores industriales (3, 24). Las principales aplicaciones de estos catalizadores en la industria se describen seguidamente.

Se emplean como adsorbentes en operaciones de purificación y secado, para la eliminación de agua, CO₂, compuestos azufrados y en procesos de separación en los que hay que separar isómeros distintos en la tabla 2.3 se muestran sus principales aplicaciones como adsorbentes (24):

TABLA 2.3. Aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes

| APLICACION | AREA | ZEOLITA |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| ELIMINACION DE SO ₂ | Gases residuales industriales | Clinoptilonita, Zeolita A, X, ZSM-5 |
| ELIMINACION DE CO ₂ | Purificación de gas natural | Chabazita/Eritonita, Zeolita A, X, Y |
| SEPARACIONES GASEOSAS | CH ₄ /N ₂ | Clinoptilonita |
| ELIMINACION DE CH ₄ | Tratamiento del metal | Clinoptilonita |
| PURIFICACION DE GASES SIDERURGICOS | Hidrógeno | Clinoptilonita |
| PURIFICACION DE CORRIENTES GASEOSAS | Hidrógeno | Mordenita, Zeolita A |
| OBTENCION DE O ₂ DEL AIRE | Producción de gas para embotellar Piscifactorias | Mordenita Mordenita/Clinoptilonita |
| OBTENCION DEL N ₂ DEL AIRE | Producción de gas inerte para embotellar | Mordenita |
| DESODORANTES DOMESTICOS | Neveras | Mordenita/Clinoptilonita |

La capacidad natural de las zeolitas para actuar como sustancias intercambiadoras de iones, de bajo costo y altamente selectivas, especialmente aquellas con bajo contenido en Si/Al las hace especialmente aptas para su aplicación industrial. Esta propiedad es aprovechada al máximo en la fabricación de detergentes, de hecho supone la aplicación de mayor tonelaje, empleándose, en especial la zeolita A, como

substituto de los fosfatos indeseables por los nocivos efectos que tienen para el medio ambiente. No solo presenta un efecto intercambiador semejante al que ejercen los fosfatos en los detergentes, sino que intercambia sus iones con los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} del agua responsables de su dureza disminuyéndola. Aún más, cuando no existen otros componentes detergentes la zeolita A muestra otros efectos colaterales debidos a la existencia de una fase heterogénea (la zeolita no soluble en agua) como la adsorción de materia dispersa en suspensión, la heterocoagulación de los pigmento o centro de nucleización para compuestos ligeramente solubles que puedan cristalizar (25).

Otra aplicación de las zeolitas como intercambiadoras de iones al ser altamente resistentes a la radiación (su capacidad intercambiadora y selectividad permanecen inalteradas) es su empleo en el tratamiento de residuos radioactivos para eliminar selectivamente ^{137}Cs y ^{90}Sr . Así mismo se emplean (mordenita, erionita, clinoptilolita) en el tratamiento de aguas residuales, o más propiamente para mantener las aguas de acuarios y piscifactorias libres de ion NH_4^+ , las unidades depuradoras que emplean zeolitas se benefician de su bajo costo y fácil recuperación y regeneración (3).

En menor proporción y en fase experimental se emplean las zeolitas como aditivo en abonos, piensos, en cementos y como carga en la fabricación de papeles ligeros y brillantes (3).

Después de su aplicación en detergentes el mayor volumen de consumo de zeolitas se halla en la industria petroquímica. La tabla 2.4 muestra de forma resumida las principales áreas de aplicación de las zeolitas en una planta petroquímica (26).

TABLA. 2.4. Aplicaciones de las zeolitas en la industria petroquímica

| PROCESO | | ZEOLITA |
|---------------------------|--|---|
| CRAQUEO | Gasoil a gasolina y destilados | REY, US-Y, ZSM-5, Zeolita X intercambiada con tierras raras (24, 26) |
| HIDROCRAQUEO | Fraciones pesadas a nafta y destilados | Zeolitas de poro grande, Me ⁺ , REX, REY, US-Y, 250-450°C, 3-20 MPa (24, 26) |
| ISOMERIZACION | Isomerización de pentano y exano | Pt-MORDENITA, Presiones moderadas en presencia de H ₂ (24, 26) |
| DESPARAFINADO | Desparafinado de destilados | ZSM-5, 260-430° C, 2-5 MPa (27-33) |
| CRAQUEO SELECTIVO | Proceso post-reformado | Eritonita, ZSM-5, X,Y,L, Mordenita, 300-500°C, 1.3-4 MPa (24, 25) |
| M-FORMING | Mejora de reformado | ZSM-5 (34,35) |
| MLPI, MVPI, MHTI | Isomerización de xileno | Mordenita, ZSM-5 (36) |
| ALQUILACION DE TOLUENO | Desproporcionación de tolueno | ZSM-5 (37, 38) |
| MEB | Síntesis de etilbenceno | ZSM-5 (39) |
| MOGD | Conversión de olefinas a gasolina y destilados | ZSM-5 (40, 41) |
| MTO | Conversión de metanol a olefinas | ZSM-5 (42-44) |
| M ₂ -FORMING | Formación de aromáticos de parafinas y olefinas | ZSM-5 (45-47) |
| REACCIONES PARASELECTIVAS | Síntesis de p-etiltolueno y p-xileno a partir de tolueno | Faujasita, ZSM-5 (39) |

2.5.2. APLICACIONES EN VIAS DE DESARROLLO

La combinación de la acidez y la selectividad de forma es de gran importancia para el empleo de las zeolitas como catalizadores en síntesis orgánica, ya que evitan los problemas de corrosión, toxicidad, y producción de residuos que acompañan al trabajo con los catalizadores homogéneos clásicos, y permiten trabajar en estado gaseoso con las ventajas que conlleva, por ejemplo aprovechamiento del calor de reacción. Puede aprovecharse su capacidad intercambiadora para emplearlos como soportes de los componentes activos, metales, por impregnación o intercambio iónico, lo que aumenta su estabilidad térmica, ya alta de por sí en zeolitas (puede trabajarse con ellas por encima de 150°C con lo que en ocasiones se favorece el equilibrio) y actividad. La tendencia de emplear estas características para llevar a cabo síntesis altamente selectivas que produzcan importantes intermedios de reacción o productos de química fina ha crecido en los últimos años. En este aspecto la experiencia ganada en el campo de la petroquímica se ha mostrado importante para el desarrollo de este tipo de procesos, algunos de los cuales se resumen a continuación (48,49):

Reacciones de sustitución con arenos

En este tipo de reacciones se emplean zeolitas de poro medio de gran acidez, con lo que se evita el empleo de catalizadores tipo ácidos de Lewis para la reacción de Friedel-Crafts, mejorándose la selectividad hacia el producto deseado y por consiguiéndose evitándose al máximo la obtención de subproductos. Las zeolitas más frecuentemente empleadas son la ZSM-5, H-ZSM-5, ZSM-12, las anteriores intercambiadas con cesio, calcio y magnesio y en ocasiones zeolitas X e Y. La reacción aumenta su selectividad y rendimiento y al poder trabajar en condiciones gaseosas se ahorra energía.

Reacciones de sustitución en compuestos alifáticos

Formación de ésteres y éteres

Los alcoholes pueden transformarse en éteres empleando una gran variedad de catalizadores zeolíticos. Sin embargo no presentan ventajas adicionales sobre los catalizadores heterogéneos actualmente empleados, por lo que su aplicación industrial se ve limitada a aquellos casos en que las zeolitas presentan menor desactivación por coque que los catalizadores tradicionales y por lo tanto mayor período de servicio.

La esterificación catalítica empleando catalizadores zeolíticos ha sido descrita frecuentemente (50-56). Las zeolitas empleadas son de carácter ácido y poro medio o grande. Se describen fundamentalmente procesos de esterificación en fase gaseosa, trabajando a temperaturas próximas a 100°C. La selectividad de la reacción mejora notablemente en todos los casos descritos. La principal ventaja del empleo de zeolitas en reacciones de esterificación es que se evitan los problemas de corrosión y dificultad de manejo que presentan los ácidos minerales fuertes tradicionalmente empleados, se reduce el nivel de subproductos ya que por efectos de selectividad de forma se evitan posibles productos de polimerización que aparecen con el empleo de catalizadores tradicionales. En todos los casos parece que la reacción tiene lugar sobre los centros ácidos localizados sobre la superficie externa del cristalito, teniendo mayor importancia en el proceso catalítico la acidez Brønsted sobre la acidez tipo Lewis.

Reacciones de isomerización de arenos

La transformación de arenos substituidos en sus isómeros es interés industrial y constituye el modelo ilustrativo de la selectividad de forma en catalisis con zeolitas. El proceso más importante es la isomerización de xilenos, llevándose a cabo a escala industrial y se halla descrito ampliamente en la bibliografía. La zeolita empleada es la ZSM-5 o Na-ZSM-5. En la mayoría de los casos no se obtiene un único isómero sino que se obtienen mezclas en las que se aumentado el rendimiento en uno de los isómeros.(57, 58)

Reacciones de Isomerización de compuestos alifáticos

En este caso se aprovecha el efecto de tamiz molecular de las zeolitas a fin de conseguir que la reacción transcurra por el mecanismo deseado. En este caso se aprovecha al máximo el efecto de tamiz molecular de las zeolitas. Así, se emplea para mejorar la selectividad hacia trans 2-buteno en el gas residual que se obtiene del craqueo con vapor de fracciones pesadas. Se emplean fundamentalmente zeolitas pentasil (ZSM-5) intercambiadas con cationes y pueden considerarse substitutos de las resinas de intercambio iónico en la producción de 1-buteno para la obtención de polietileno de baja densidad.(59, 60)

Reacciones de adición y eliminación

La reacción de adición entre olefinas y compuestos polares o polarizables como ácidos, alcoholes, halógenos o agua ofrece múltiples ventajas si se lleva a cabo empleando

zeolitas como catalizadores. Por efecto y su acidez se acelera el primer paso de la reacción -formación del ión carbenio- y es posible inhibir la polimerización de las olefinas. (61)

Reacciones de hidrogenación

El empleo de catalizadores bifuncionales, donde las zeolitas actúan como soporte de los metales depositados en su estructura, permite la hidrogenación selectiva de numerosos compuestos orgánicos. Aunque no se obtienen por el momento rendimientos elevados, es de esperar que en breve puedan emplearse industrialmente es tipo de catalizadores en la obtención de importantes intermedios de reacción y productos de química fina. (62- 65)

Reacciones de oxidación

Al igual que en el caso anterior se emplean como soporte del componente activo que realmente produce la reacción de oxidación. Generalmente se emplean zeolitas de poro medio a fin de aprovechar la selectividad de forma. (66)

Reacciones de condensación

Las reacciones de condensación son catalizadas por ácidos o bases por lo que la facilidad de control sobre el grado de acidez de las zeolitas las hace especialmente idóneas para su aplicación en este campo (67).

Reacciones de oligomerización

La única reacción de este tipo es la que da lugar a hidrocarburos alifáticos de lineales o cíclicos. En general se obtienen mezclas de dímeros, trímeros y tetrameros a partir de olefinas empleando zeolitas como catalizadores. (68)

BIBLIOGRAFIA

- 1-Dwyer, J., "Zeolite structure composition and catalysis", *Chemistry and Industry*, (4) (1984) 258-269
- 2-Milton, R. M., US Pat, 28824333, 14 abril 1959.
- 3-Dyer, A., "Uses of Natural Zeolites", *Chemistry and Industry*, (4)(1984) 241-245
- 4-"Introduction to Zeolite Science and Practice", Vol 58, Elsevier Ed., 1991
- 5-Schwochow, F., Puppe, L., "Zeolites their synthesis, structure and applications". , *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, (14) 9 (1975) 620-628
- 6-Csicsery, S.M., "Catalysis by shape selective zeolites-Science and Technology", *Pure and Appl. Chem.*, (58) 6 (1986) 841-856
- 7-"Atlas of Zeolite Structure Type", *Zeolites*, July 1992, (Special)
- 8-Weisz, P.B., Friette, V.J., "Intracrystalline and molecular shape-selective catalysis by zeolite salts", *J. Phys. Chem.*, (64) (1960) 382
- 9-Csicsery, S.M., "Shape-selective catalysis in zeolites", *Zeolites*, (4) (1985) 207
- 10-Vaughan, D. E. W., "The synthesis and manufacture of zeolites", *Chem. Eng. Prog.* (2) (1988) 25-31
- 11-L. Louis Hepectus, Rutherford Aris, "Catalyst Design. Progress and Perspective", Ed. J. Wiley & Sons. 1987. 163-212.

- 12-Mestagh, M.M. et al., "Proton mobility in solids. Proton motion in decationated near-faujasite hydrogen sieves by pure nuclear magnetic resonance", *Farad. Trans. I*, (72)(1976) 154-162
- 13-Jacobs, P.A., Beyer, H.K., "Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite type zeolites", *J. Phys. Chem.* (83) (1979) 1174-1177
- 14-Rabo, J.A., Gadjia, J., "Acid Functions in zeolites: Recent Progress", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (31) 4 (1989-1990) 385-430
- 15-Lunsford, J.H., "Surface interactions of zinc oxide and zinc sulfide with nitric oxide", *J. Phys. Chem.* (78) (1968) 4163-4168
- 16-Sauer, J., "Acidic Sites in heterogeneous catalysts", *J. Mol. Catal.*, (54) 3 (1989) 312-323
- 17-Davies, E., "Zeolites & molecular sieves: Not just ordinary catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* (30) (1991) 1675-1683
- 18-Rees, L.V.C., "Adsorption and diffusion of gases in zeolites", *Chem. Ind.* (1984) 252-257
- 19-"Zeolites and Clay minerals as sorbents and molecular sieves". Barrer, R.M., New York Academic Press 1978.
- 20-Chen, N.Y., "Hydrophobic properties of zeolites", *J. Phys. Chem.*, (80) (1976) 60-63
- 21 Weisz, P.B., "Zeolites new horizons in catalysis". *Chem. Technol.*, (3) (1973) 498-505
- 22-Gorring, R.L., "Diffusion of normal parafins in zeolite T. Occurrence of window effect", *J. Catal.*, (31) (1973) 13-26
- 23-Xiao, J., Wei, J., "Diffusion Mechanism of hydrocarbons in zeolites: I Theory", *Chem. Eng. Sci.*, (47) 5 (1992) 1123-1141
- 24-Dwyer, J., Dyer, A., "Zeolites for Industry", *Chemistry and Industry*, (4) (1984) 237-245
- 25-"Surfactants in Consumer Products-Theory Technology and application", Springer-Verlag 1987

- 26-Chen N. Y., "Industrial Catalytic Applications of Zeolites", *Chem. Eng. Prog.*, (84) 2 (1988) 33
- 27-Chen, N.Y., Garwood, W.E., U.S. Patent 3.700.585 (1972)
- 28-Gorring, R.L., Shipman, G.S., U.S. Patent 3.980.550 (1976)
- 29-Chen, N.Y., Garwood, W.E., "Selective hydrocracking of n-parafins in jet fuels", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, (17) (1978) 513
- 30-Ireland, H.R., Redini, C., Raff, A.S., Fava, L., "Distillate dewaxing in operation", *Hydrocarbon Processing*, (58) 5 (1979) 119
- 31-Smith, K.W., Starr, W.C., Chen, N.Y., "New process dewaxes lube base stocks". *Oil Gas J.*, (78) 21 (1980) 75
- 32-Hölderich, W., Gallei, E., "Industrial use of zeolite catalysts in petrochemical processes", *Ger. Chem. Eng.*, (8) (1985) 337-345
- 33-Bennett, R.N., Elkes, G.J., Wanless, G.J., "Catalytic dewaxing for production of insulation oils or refrigeration oils", *Oil Gas J.*, (1) (1975) 69
- 34-Chen, N.Y., Maziuk, J., Schwartz, A.B., Weisz, P.B., "Selectoforming, a new process to improve octane and quality of gasoline", *Oil Gas J.*, (66) 47 (1968) 154
- 35-Bonacci, J.C., Patterson, J.R., U.S. Patent 4.292.167, 29 de Septiembre 1981
- 36-Haag, W.O., Olson, D.H., U.S. Patent 4.117.026, 26 de Septiembre 1978
- 37-Kaeding, W.W.; Chu, C. Young, L.B., "Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene", *J. Catal.*, (73) (1981) 159
- 38-Weisz, P.B., "Molecular shape selective catalysts", *Pure and Applied Chem.*, (52) (1980) 2091
- 39-Kaeding, W.W., Young, L.B., Prapas, A.G., "Para-methylstyrene", *Chemtech*, (12) 556 (1982)
- 40-Tabak, S.A., Krambeck, F.J., " Shaping process makes fuels", *Hydrocabon Processing*, (9) (1985) 72-74

- 41-Chen, N.Y., Yen, T.Y., "Dehydrocyclodimerization" , *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*,
(18) (1979) 191-197
- 42-Chang, C.D., Lang, W.H., U.S. Patent 4.025.576 (1977)
- 43-Kaeding W.W., Butter, S.A., "Production of chemicals from methanol I. Low molecular
weight olefins", *J. Catal.*, (61) (1980) 15
- 44-Hölderich, W.D., Mross, W.D., Schwarzmann, M., U.S. Patent 4.423.273, 27 de
Diciembre de 1983
- 45-Csicsery, S.M., "Dehydrocyclodimerization", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, (18)
(1979) 191-197
- 46-Davies, E.E., Kolombos, A.J., U.S. Patent 4.175.057, 20 de Noviembre 1979
- 47-Dave, D., Hall, A., Harold, P., Eur. Pat. Appl. EP 50.021, 1982
- 48-Hölderich, W. Hesse, M. Näiman, F., "Zeolites catalyst for organic Synthesis", *Angew.
Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 226-246
- 49-"Advantages and disadvantages of zeolites as catalyst in organic chemistry" G. Perot,
M. Guisnez., Elsevier 1989
- 50-"Preparation and applicaton of esterification catalyst". Rougchu, H., Chen, Q., CN
85.102.395. (CL B01J29/18) 13 de Agosto 1986
- 51-Geismer, G., "Chemical Reactions involving the acidity of Faujasites", *Fortschr.
Mineral.*, (65) 1 (1987) 115-128
- 52-Chen, Z., Zhong, J., "Esterification on zeolites", *Sci. China. Ser. B.*, (37) 7, (1989) 769-
775
- 53-Defu, M., Shizen, G., "Synthesis of n-butyl acetate in liquid phase with zelites as
catalyst". , *Shiyou Huangong*, (18) 7 (1989) 431-436
- 54-Aracil, J., Martínez, M., Sánchez, N., Corma, A., "Formation of ajojoba Oil Analogue by
esterification of Oleic Acid, using zeolites as catalyts", *Zeolites*, (12) 3 (1992) 233-
236

- 55-Corma, A., García, H., Iborra, S., Primo, J., "Modified Faujasite zeolites as catalysts in organic reactions. Esterification of Carboxylic acids in the presence of HY Zeolites", *J. Catal.*, (120) (1989) 78-87
- 56-Santacesaria, E., Gelosa, D., Danise, P., Carra, S., "Vapor-Phase esterification catalyzed by decationized Y zeolites", *J. Catal.*, (80) (1983) 427-436
- 57-W.O. Haag, R. Lago, P.B. Weisz, "Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in shape-selective zeolites", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (72) (1981) 317-319
- 58-L. B. Young, S.A. Butter, W.W. Kaeding, "Shape selective reactions with zeolite catalyst III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite Catalyst", *J. Catal.* (87) (1982) 418-420
- 59-W. Hölderich, A. Lindner, W.D. Mross, M. Schawarzmänn, K. Volkamer, U. Wagner, *Eur. Pat. 129 000* (2 de Enero 1985), BASF AG.
- 60-D.L. Sikkenga, *US-Pat. 4 503 282* (5 de Marzo 1985) Standard Oil Co.
- 61-S.L. Andersson, M. Scurrall, "Observations on an alternative route for the preparation of Rhodium zeolites active in the carbonylation of methanol", *J. Mol. Catal.* (18) (1983) 375-378
- 62-W. Hölderich, E. Gallei, "Industrial use of zeolites in petrochemical processes", *Chem. Ing. Tech.* (56) (1984) 908-911
- 63-A.P. Bolton, *ACS Monogr.* (171) (1986) 714-717
- 64-E. Gallei, "Industrial application of zeolitic catalysts in hydrocracking", *Chem. Ing. Tech.* (52) (1980) 99-101
- 65-K. Hellmut, Sarbak, Z; Hatada K, J. Weitkamp, P. Jacobs, "Disproportionation of ethylbenzene: A potential test reaction for acidity of bifunctional zeolite catalysts", *Chem. Ing. Tech.* (55) (1983) 907-910
- 66-H. Arai, T. Yamashiro, *Bull. J. Pet. Inst.*, (1985) 716-720

67-Climent, M.J., Corma, A., García, H., "Zeolites as catalyst in organic reactions:
Condensation of aldehydes with benzene derivatives", *J. Catal.*, (130) (1991) 138-
146

68-S.J. Miller, *U.S-Pat. 4 608 450* (26 de Agosto 1986), Chevron Res. Co.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de la reacción de esterificación se realizaron en un reactor tanque que funciona en discontinuo para todos los reactivos, salvo para el agua que se va eliminando del sistema continuamente.

En los procesos llevados a cabo en tanque agitado es importante que la composición dentro del tanque y en la salida del mismo sea lo más homogénea posible, lo que depende de la correcta agitación, y por tanto del adecuado flujo de la mezcla de reacción en su interior (*Hipótesis de mezcla completa*). Las condiciones de flujo en el interior del reactor, están influidas por su geometría, forma y potencia del agitador y dimensiones relativas de éste respecto al reactor.

Las proporciones del tanque varían notablemente, dependiendo de la naturaleza del sistema de agitación. Generalmente el fondo del tanque es redondeado a fin de eliminar ángulos acusados donde las corrientes del fluido no penetrarían. La profundidad del líquido en el tanque ha de ser aproximadamente igual al diámetro del tanque. Para obtener una turbulencia óptima, las dimensiones relativas que deben tener el diámetro del agitador (d_a), la altura del líquido sobre aquel (h) y el diámetro del reactor (d_t), se calculan a partir de las diferentes correlaciones que aparecen en la bibliografía. (1)

En el caso más frecuente el eje de agitación es vertical y centrado en el tanque, el problema es que además de las dos componentes de la velocidad de agitación, radial y axial aparece una componente tangencial, indeseable en cualquier caso. Esta componente tangencial genera un vórtice en la superficie del líquido, que da lugar a una circulación en régimen laminar, produciéndose una estratificación de la carga del reactor sin intercambio de materia entre los diferentes estratos. Así, si además hay partículas sólidas en suspensión estas tienden a dirigirse primero hacia las paredes por acción de la fuerza centrífuga y de ahí hacia el fondo, por lo que en lugar de obtener mezcla se obtiene concentración de partículas en el fondo del reactor. A fin de solucionar este problema se emplean los tabiques deflectores, que cortan las líneas de flujo tangencial con lo que produce turbulencias se elimina el régimen laminar y se corrige la mezcla. (2)

Si el empleo de tabiques deflectores o el cambio en la posición, número y tamaño del agitador no soluciona el problema de mezcla, este puede deberse a la forma del agitador, así los agitadores tipo hélice son los más indicados cuando se desea mantener sólidos en suspensión, ya que generan fuertes corrientes en sentido vertical. El líquido baja al fondo del reactor, circula en dirección radial hacia las paredes y vuelve a ascender para dirigirse de nuevo al centro del reactor donde el agitador vuelve a hacerlo descender.

3.1. DESCRIPCION DE LA INSTALACION

El esquema de la instalación montada y utilizada para llevar a cabo la experimentación necesaria para conseguir los objetivos propuestos, se presenta en la figura 3.1.

Donde pueden observarse cuatro partes fundamentales:

- Sistema de reacción
- Sistema de calefacción y control de la temperatura
- Sistema de agitación, regulación y medida
- Sistema de vacío

Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por un recipiente de vidrio Pyrex de forma esférica, de 500 c.c. de capacidad. En la figura 3.2, se representa el reactor empleado. La parte superior del mismo consta de cuatro bocas esmeriladas, con las siguientes funciones:

- a) Colocación del refrigerante, para condensar el agua que se va formando en el transcurso de la reacción, y que se va eliminando del medio de reacción para favorecer el desplazamiento de la misma hacia la formación de los productos.
- b) Colocación del sistema de agitación.
- c) Toma de muestras: dado que se trabaja a presión reducida, ya que los reactivos son productos de elevado punto de ebullición, se extraen las

muestras con una aguja muy fina, que se pincha a través de un cierre de goma hermético, y se extrae la muestra con una bomba de vacío. Así, no se producen prácticamente variaciones en la presión del sistema.

d) Termómetro

Sistema de calefacción y control de la temperatura.

El sistema de calefacción, está constituido por un baño termostático, el cual se compone de un recipiente cilíndrico lleno de un fluido calefactor, que en este caso es silicona.

La temperatura se estabiliza y mantiene constante mediante un termostato marca S. Investor. Lleva incorporado un termómetro de contacto eléctrico, controlador de la temperatura, que no permite variaciones apreciables de ésta.

Sistema de agitación, regulación y medida

Está constituido por un agitador de hélice, colocado a una distancia del nivel del líquido, igual a un medio del diámetro del recipiente, siendo la altura del líquido del orden del diámetro.

El agitador está conectado a un motor Anderson Mark IV de 1/30 HP., 220 v., 50 cps., provisto de un regulador de velocidad que alcanza un intervalo de 100 a 6000 rpm. El control del agitador se efectúa mediante un autotransformador, independiente del mismo, con múltiples posiciones, proporcionando velocidades altamente estabilizadas, con una gran fuerza de torsión a bajas velocidades.

La medida de las revoluciones del agitador, se realiza mediante un sistema de célula fotoeléctrica acoplada a un tacómetro, que indica las revoluciones de 0 a 600 rpm.

Sistema de vacío

El sistema de vacío consta de una bomba tipo AIT-25, de motor trifásico, 220/380 v., 1/4 HP., 50 Hz., y que se alcance 1420 rpm., una válvula reguladora de presión, una llave conectada a la atmósfera y un manómetro de columna de mercurio, para la lectura de la presión reinante en el sistema.

- a) Colector de agua
- b) Bomba de vacío
- c) Reactor
- d) Baño termostático
- e) Termómetro
- f) Refrigerante
- g) Sistema de agitación
- h) Toma de muestras
- i) Manómetro

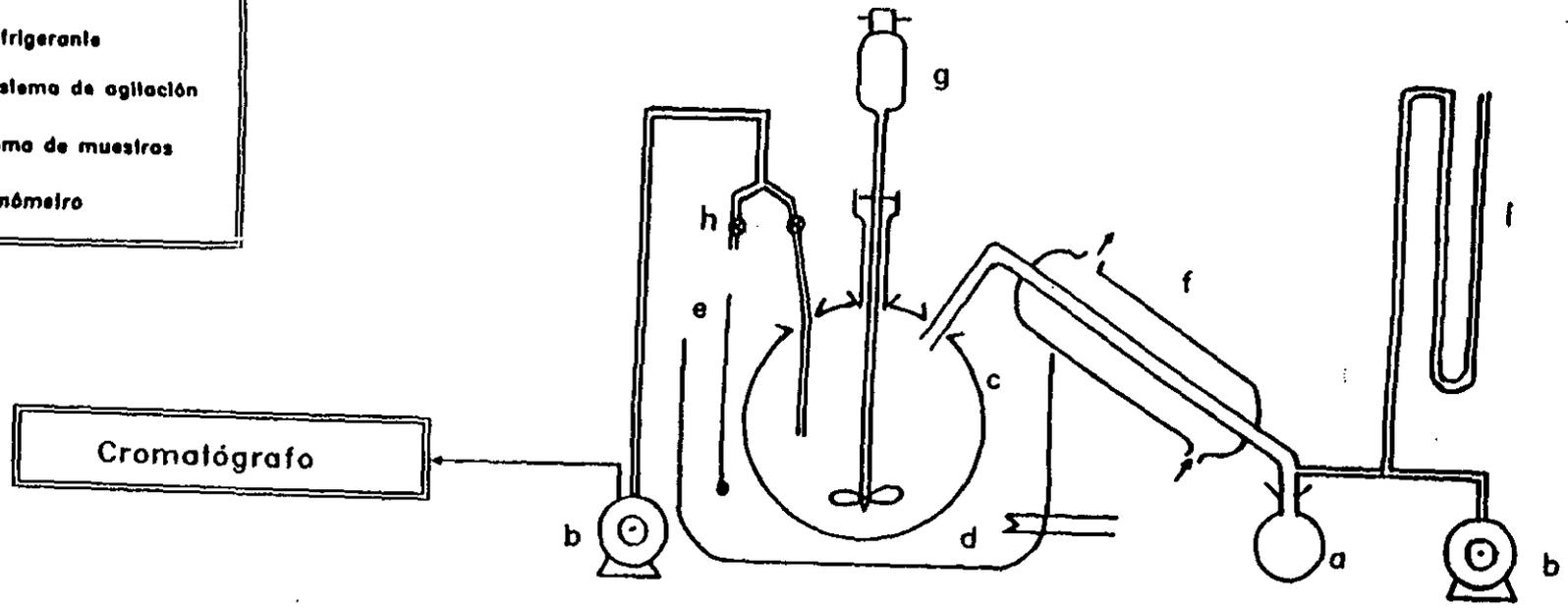


Figura 3.1 Esquema de la Instalación

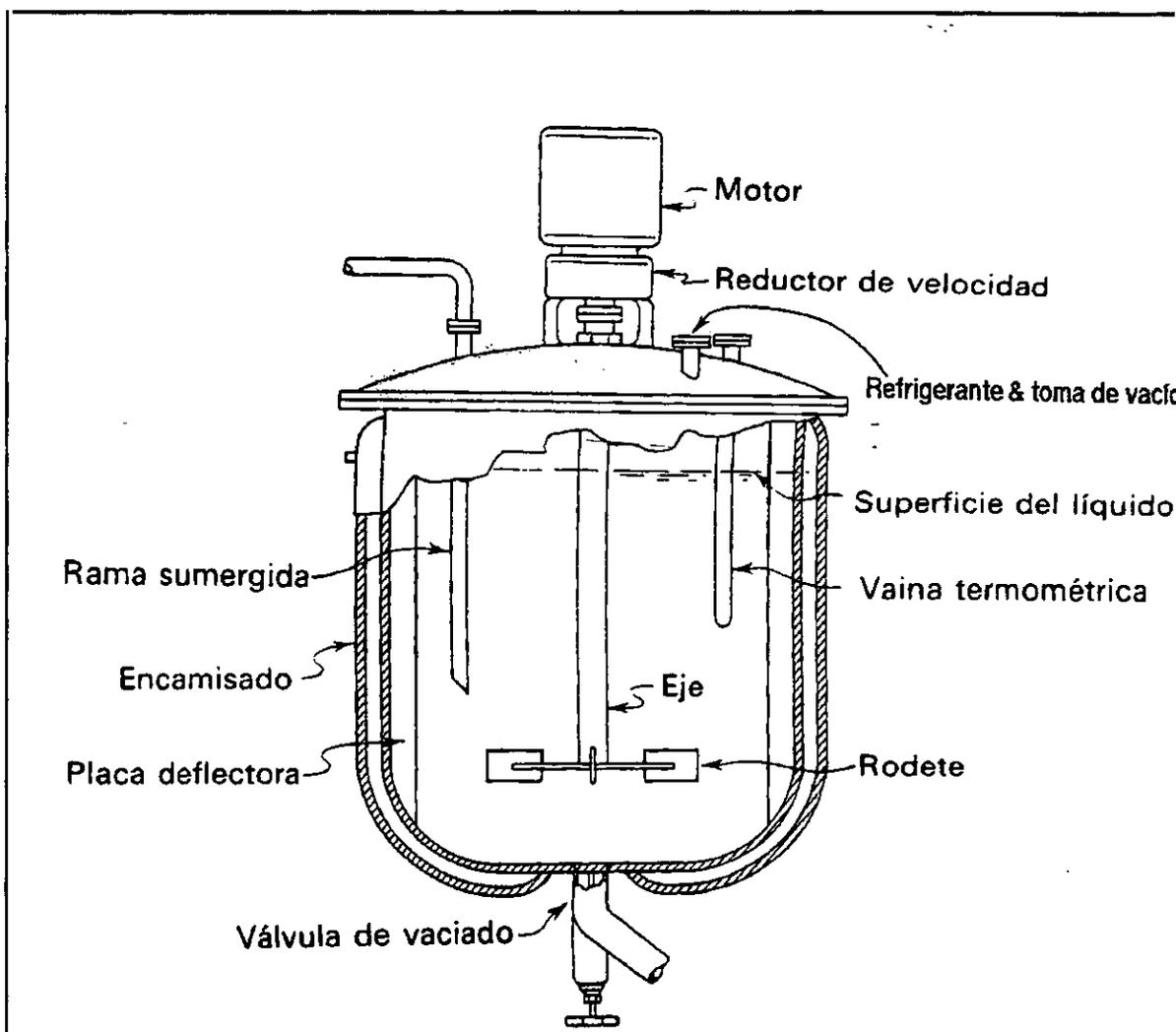


Figura 3.2. Reactor Tanque Empleado

3.2. MATERIALES EMPLEADOS

3.2.1. SISTEMAS CATALITICOS

Se han empleado como sistemas catalíticos 5 series de zeolitas Y ultraestables, obtenidas por métodos distintos. La primera serie denominada serie USY se obtuvo por calcinación al vapor a 823 K de zeolitas NaY parcialmente intercambiadas con NH_4^+ (70% del Na intercambiado), seguidas de intercambio con NH_4^+ del Na restante y calcinación final a 823 K de la muestra. Finalmente, para reducir el tamaño de celda las muestras se trataron con vapor (100% vapor) entre 873 y 1023 K, de esta forma se eliminan cantidades crecientes de Al de la estructura rellenandose los espacios vacantes con Si.

La segunda serie denominada HYD, se prepara por tratamiento de la zeolita NaY con SiCl_4 , entre 573 y 723 K, posteriormente las muestras se lavaron cuidadosamente y se intercambiaron con NH_4^+ . Finalmente se calcinaron a 823 K durante 3 horas.

Ambos tipos de zeolitas se han sintetizado siguiendo las pautas que marcaba la experimentación, modificando sus propiedades adecuadamente para conseguir mejorar el rendimiento en el producto buscado.

Con el fin de comparar la influencia de las distintas propiedades de las zeolitas, se realizaron experimentos empleando dos zeolitas tipo Mordenita y una zeolita β .

En la tabla 3.1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas empleadas.

TABLA 3.1

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS ZEOLITAS

| ZEOLITA | TAMAÑO CELDA UNIDAD (a ₀)(Å) | Si/Al | Al/UC | Na ₂ O (wt%) | CRIST. (%) | S (m ² /g) | V _{micro} (ml/g) | V _{meso} (ml/g) | Acidez (µl/g) [†] |
|------------|--|-------|-------|-------------------------|------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| USY-257 | 24.5 | 5.2 | 31 | 0.09 | 95 | 531 | 0.2274 | 0.0768 | 43.9 |
| USY-248* | 24.43 | 7.7 | 22 | 0.05 | 90 | 576 | 0.2266 | 0.1724 | 65.8 |
| USY-240 | 24.31 | 21.2 | 9 | 0.02 | 85 | 525 | 0.2072 | 0.2172 | 32.9 |
| USY-273 | 24.26 | 62.2 | 3 | 0.04 | 60 | 457 | 0.1732 | 0.2036 | 6.1 |
| USY-285** | 24.47 | 6.2 | 27 | 0.15 | 70 | 532 | 0.2274 | 0.1722 | 72.0 |
| USY-259*** | 24.47 | 6.2 | 27 | 0.12 | 90 | 576 | 0.2270 | 0.2168 | 74.1 |
| HYD-250 | 24.50 | 5.4 | 30 | 0.07 | 100 | 485 | 0.2631 | 0.0302 | 154 |
| HYD-400 | 24.35 | 13.6 | 13 | 0.09 | 85 | 587 | 0.3051 | 0.0313 | 104 |
| HYD-450 | 24.25 | 99.4 | 2 | 0.05 | 85 | 568 | 0.2930 | 0.047 | 22 |
| HYD-350 | 24.47 | 7.6 | 22 | 0.06 | 100 | 630 | 0.3165 | 0.0358 | 181 |
| USY-291 | 24.38 | 10.6 | 16.5 | 0.11 | 70 | 572 | 0.2070 | 0.2172 | 40 |
| USY-292 | 24.28 | 35.2 | 5.3 | 0.12 | 60 | 574 | 0.1730 | 0.2035 | 24 |
| ZEOLITA-B | 24.12 | 13.1 | 4.5 | 0.90 | 95 | 430 | ----- | ----- | 43.8 |
| ZEOLON | 24.3 | 8 | 5 | 0.70 | 90 | 380 | ----- | ----- | 55.0 |
| MORDENITA | 24.27 | 14.0 | 3.5 | 0.5 | 85 | 540 | ----- | ----- | 41.0 |

*Tamaño medio de cristal=0.80µm

**Tamaño medio de cristal=0.47µm

***Tamaño medio de cristal=1.80µm

La zeolita de síntesis fue una zeolita YNa SK-40, suministrada por Linde Division, Union Carbide. La composición química de la zeolita calcinada a 1000°C es:

[†]Medida como piridina retenida después de resolver a 350°C y vacío en centros Brønsted

TABLA 3.2 Composición de la zeolita calcinada

| Oxido | % Peso |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 63.9 |
| Al ₂ O ₃ | 22.4 |
| Na ₂ O | 13.6 |
| Otros | 0.1 |

Pérdidas por calcinación a 1000°C = 25%

Relación Si/Al = 2.4

En la figura 3.3 se muestra el difractograma de Rayos X de la zeolita de partida; en la figura 3.4 se muestra la zona del espectro I.R. de la zeolita en la que aparecen las bandas asignadas a las tensiones T-O. La asignación de bandas se resume en la tabla 3.3.

TABLA 3.3 Asignación de bandas infrarrojas para la zeolita NaY

| Banda (cm ⁻¹) | Tipo de Vibración |
|---------------------------|--------------------------|
| 1143 | Tensión Asimétrica O-T-O |
| 1020 | Tensión Asimétrica O-T-O |
| 792 | Tensión Simétrica O-T-O |
| 578 | Vibración Anillo D-6 |
| 462 | Deformación Enlace O-T-O |
| 384 | Vibración Anillo D-12 |

En la figura 3.5 se representa la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno, perteneciendo la zeolita a la clasificación de B.D.D.T. típica de sólidos microporosos. En la tabla 3.4 se resumen las propiedades texturales de la zeolita base comparadas con una sílice alúmina con un 25% en Al₂O₃.

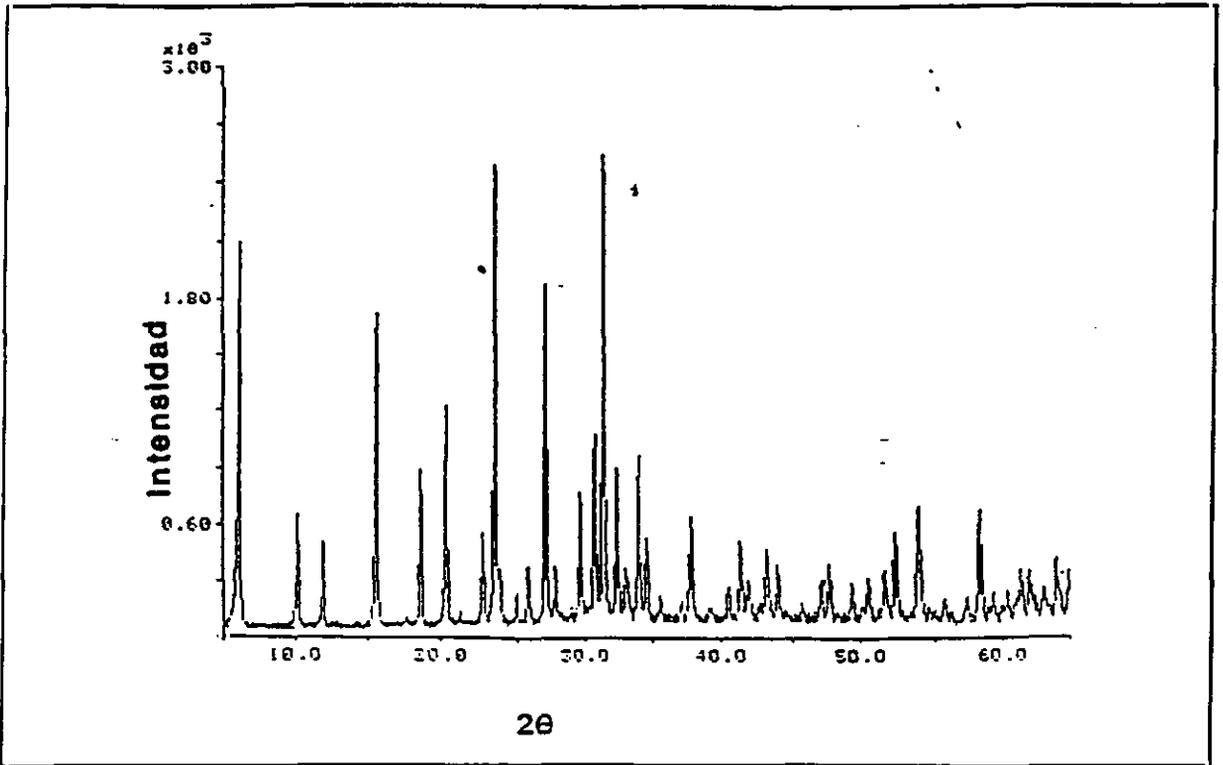


Figura 3.3. Difractograma de Rayos X de la zeolita YNa

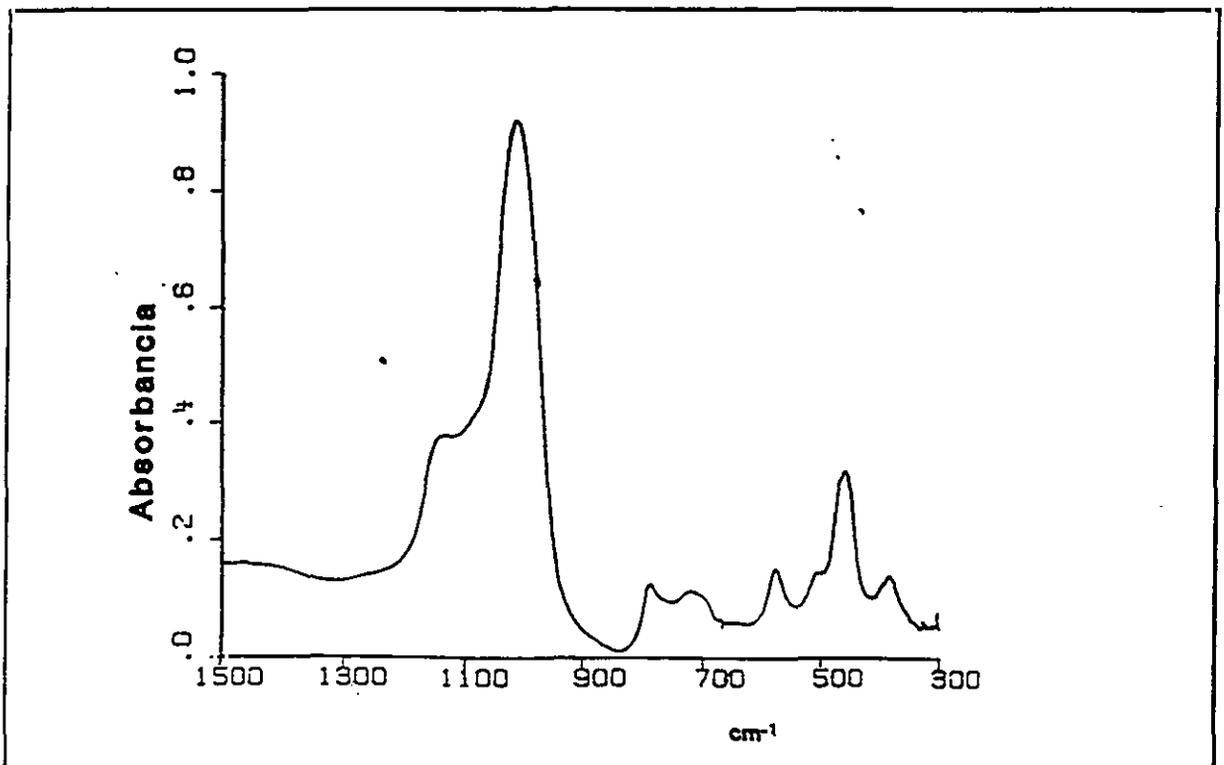


Figura 3.4. Espectro infrarrojo de la red de la zeolita YNa

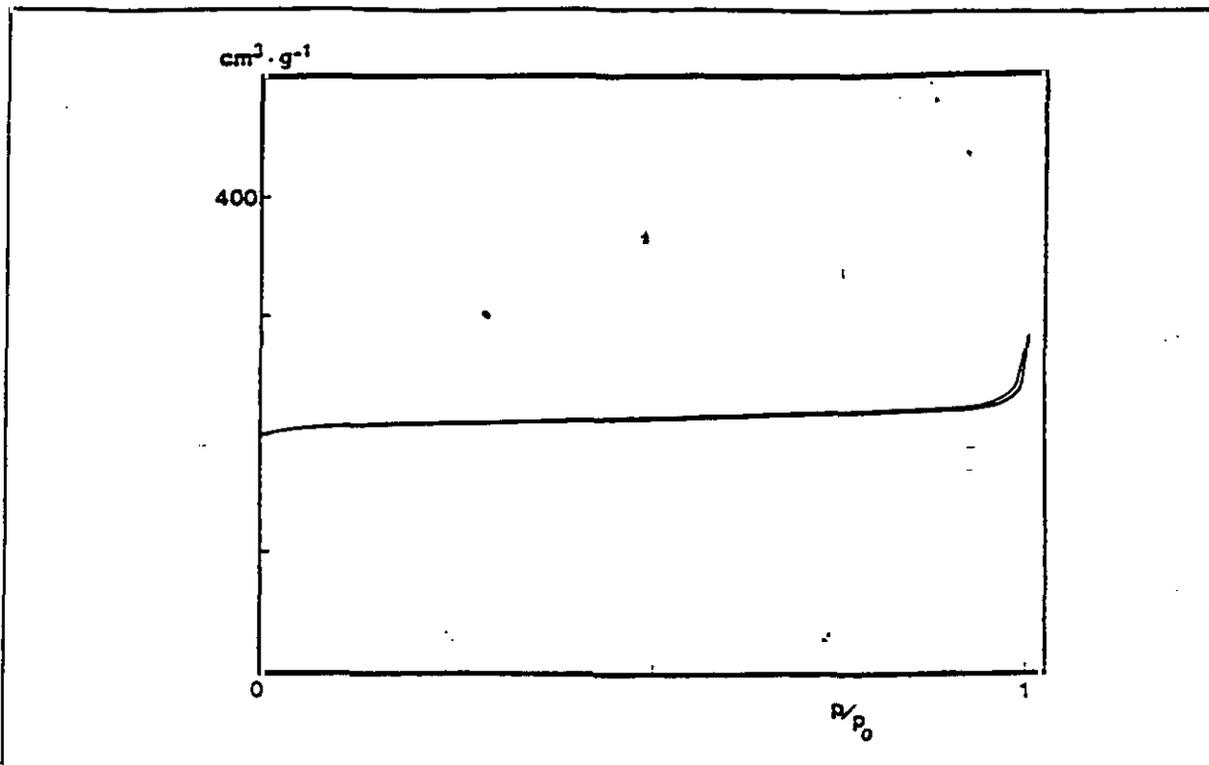


Figura 3.5. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 de la zeolita YNa

TABLA 3.4. Comparación de los parámetros de la zeolita NaY y la Sílice-Alúmina

| | <u>YNa</u> | Sílice-Alúmina |
|----------|-----------------------------------|------------------------------------|
| S_E | $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ | $346 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ |
| V_p | $0.348 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ | $0.450 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ |
| V_{MP} | $0.321 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ | $0.0015 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ |

La desaluminización de la zeolita de partida se llevó a cabo con los productos siguientes:

- SiCl_4 , suministrado por Fluka (pureza > 99% (Cl)), redistilado, punto de ebullición $56\text{-}57 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_{4}^{20} = 1.48 \text{ g/cm}^3$.

-Nitrógeno N-48, suministrado por la Sociedad Española de Oxígeno S.A. (pureza 99.998 %).

-Desecante zeolita A, tamiz molecular 5Å en forma de bolas de aproximadamente 2mm (Merck).

Para la desaluminización con Hexafluorosilicato Amónico se empleó:

-(NH₄)₂SiF₆, pureza 99%, Ventron.

-Acetato Amónico (Carlo Erba), de pureza 98% en disolución 3.5 M.

En los intercambios se empleó:

-Acetato amónico (Carlo Erba), de pureza 98%, en disolución 1 M.

3.2.2 REACTIVOS EMPLEADOS

Se han utilizado como reaccionantes, para la obtención de los oleatos empleados ácido oleico, alcohol oleico, propanotriol y 1,4 butanodiol, de la marca Henkel-Iberica, calidad reactivo, cuyas propiedades son respectivamente:

TABLA 3.5. Propiedades físicas de los reactivos empleados

| | PESO MOLECULAR (gr/mol) | PUNTO DE FUSION (°C) | PUNTO DE EBULLICION (°C) | DENSIDAD (gr/cm³) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| ACIDO OLEICO | 282.47 | 16.3-13.4 | 286 | 0.8935 |
| ALCOHOL OLEICO | 268.49 | 36-37 | 333 | 0.8338 |
| GLICERINA | 92.11 | 20 | 290 | 1.261 |
| 1,4-BUTANODIOL | 90.12 | 20.1 | 230-235 | 1.0171 |

Como disolvente en la preparación de las muestras a analizar se usó sulfuro de carbono, marca Panreac, que fue de la calidad reactivo.

Los gases empleados en el sistema de análisis -hidrógeno, aire y helio- fueron suministrados, los dos primeros por la Sociedad Española del Oxígeno, y el último por Argón S.A., con purezas del 99.998%.

3.3. CONDICIONES EN LOS PROCESOS DE ESTERIFICACION

Dependiendo de los ácidos y alcoholes que se empleen, pueden obtenerse cuatro clases principales de ésteres diferentes:

- Esteres de elevado punto de ebullición, procedentes de ácidos y alcoholes de poca volatilidad.
- Esteres de elevado punto de ebullición, procedentes de ácidos y alcoholes suficientemente volátiles.
- Esteres de volatilidad media.
- Esteres muy volátiles.

Los ésteres buscados pertenecen al primer grupo de ésteres, siendo el componente más volátil del sistema de reacción el agua, que suele destilarse a medida que se va formando mediante una purga con un gas inerte o por destilación a vacío (3).

En los ésteres del segundo y tercer tipo se pueden formar mezclas azeotrópicas que destilarían junto con el agua, de forma que la masa de reacción se va enriqueciendo continuamente en el ester correspondiente.

Los ésteres pertenecientes al último grupo forman azeótropos ternarios; al ir destilando una mezcla de este tipo, la masa de reacción se va enriqueciendo progresivamente en agua.

Las variables que influyen en los procesos de esterificación catalítica son:

- Temperatura
- Presión de trabajo
- Tiempo de operación
- Naturaleza y concentración de catalizador
- Agitación
- Estructura química y proporciones relativas de los reactivos

No hay limitaciones específicas en cuanto a la concentración de catalizador ni a el tiempo de operación pero si en cuanto a la temperatura, presión de trabajo, agitación, naturaleza y proporción de los reactivos.

El tiempo de operación dependerá de la temperatura, presión y concentración de catalizador, variando entre 90 minutos y 7 horas (4).

Los límites para la temperatura y presión de trabajo vienen impuestos, además de por la relación existente entre ambas variables, por los puntos de fusión y ebullición de reactivos y productos.

En cuanto a la proporción relativa de los reactivos, se suele trabajar con un ligero exceso de alcohol para evitar obtener un producto final con carácter ácido, que no podría

destinarse a *cósmetica* o *farmacia*. Sin embargo, en nuestro caso como se pretende obtener los *monoésteres del ácido oleico* con la *glicerina* y el *1,4-butanodiol* se trabaja con relación molar 1:1 ya que un exceso de el alcohol favorecería la formación del *di-* y el *triéster* correspondientes reduciéndose el rendimiento en el *monoéster* buscado.

La experimentación desarrollada en el presente trabajo ha sido planificada de acuerdo con los objetivos propuestos en esta investigación, esto es, realizar el estudio de las condiciones de operación de los procesos de esterificación empleando como *catalizadores enzimas, cloruros metálicos y zeolitas, así como la elección del catalizador* más adecuado.

Hay que destacar que nos encontramos ante un sistema de reacción en el que no son miscibles sus componentes (reactivos y catalizador). Debido a ello, y teniendo en cuenta los datos obtenidos de la bibliografía consultada, deberemos trabajar a una temperatura lo más elevada posible que facilite al mismo tiempo la mezcla de los reactivos y su contacto con el catalizador. Además, la temperatura deberá ser lo suficientemente elevada para que la reactividad del sistema nos proporcione una conversión adecuada.

Sin embargo que la temperatura sea elevada conlleva el peligro de degradación de los productos y la aparición de reacciones no deseadas. Para evitar estos efectos, se realizará toda la serie de experimentos a presión tal que los puntos de ebullición de los reactivos a esa presión fijan nuestro límite de temperatura, de forma que esta sea lo menor posible.

En la mayoría de la bibliografía consultada se suele trabajar a presión atmosférica, aunque en algunos casos se trabaja a presión reducida. (5- 6)

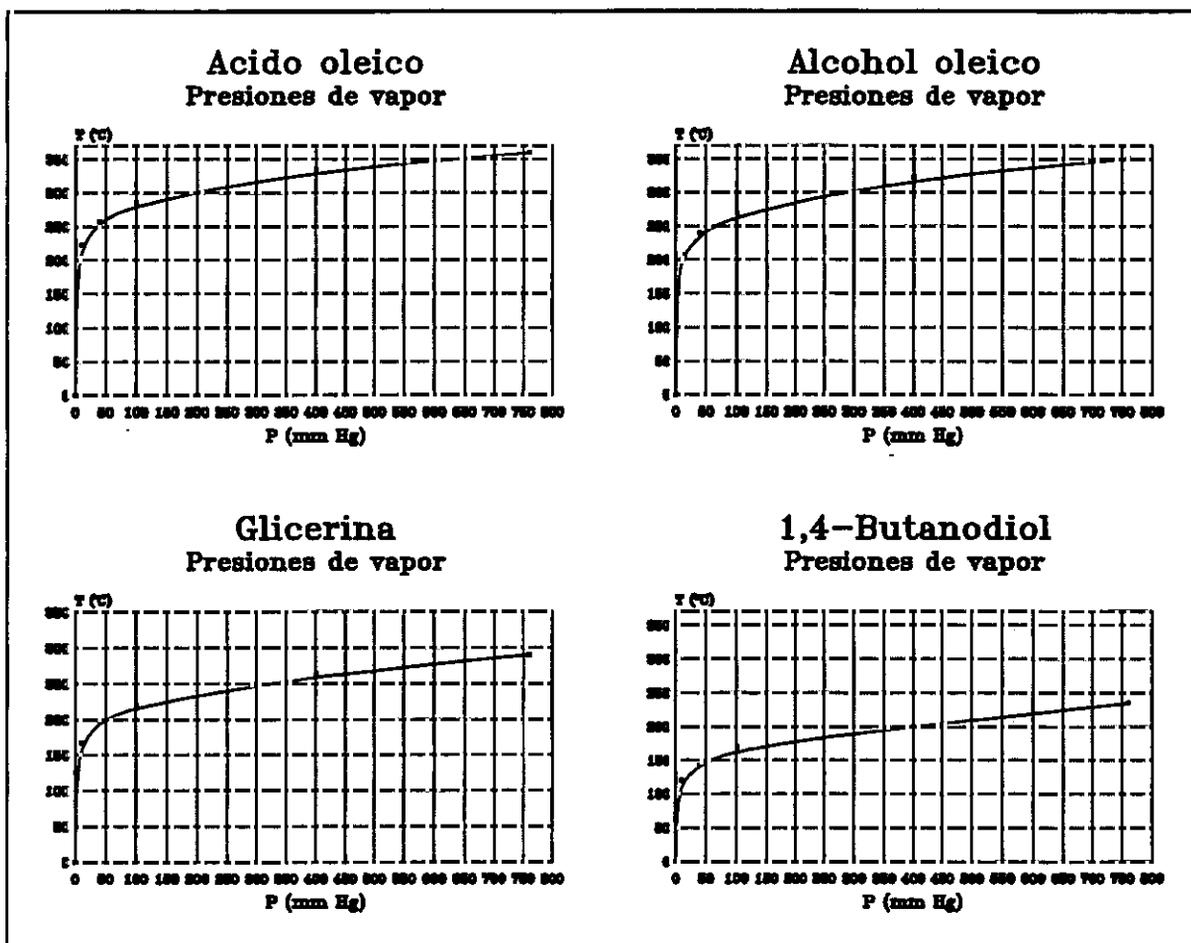


Figura 3.6. Presiones de vapor de los reactivos empleados

Como se observa en los gráficos anteriores el punto de ebullición de los reactivos empleados fijan una temperatura máxima de operación, cuando se trabaja a presión reducida comprendida entre 100 y 180°C.

Por lo tanto, en el estudio de esta reacción de esterificación se han considerado como variables fijas de operación aquellas que según la bibliografía han dado lugar a resultados óptimos en el proceso.

3.4. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Se comienza el experimento cargando el reactor con la mezcla de reacción: ácido oleico, el alcohol correspondiente y el catalizador. Las cantidades de los reactivos y catalizador vienen determinadas por las concentraciones deseadas para realizar cada experimento, y además el nivel de líquido ocupado en el reactor debe ser tal que proporcione una correcta agitación.

Una vez alcanzada la temperatura de operación en el baño termostatzado, se introduce en éste el reactor cargado; se conecta el sistema de vacío que proporcionará la presión adecuada para llevar a cabo la reacción ayudando a la eliminación continúa del agua formada en el transcurso de la reacción que condensará en el refrigerante, siendo recogida en un matraz. Simultáneamente, se pone en funcionamiento el sistema de agitación. Durante el transcurso de la reacción se mantienen constantes:

- a) La presión del sistema, manteniendo constante la diferencia de nivel entre las ramas del manómetro de mercurio.
- b) La temperatura del baño termostatzado, valiéndose para ello de un termostato con termómetro de contacto.
- c) El número de revoluciones del agitador.

Las muestras, de unos 0.5 cm aproximadamente, se extraen con un intervalo de media hora para las cinco primeras muestras, y con un intervalo de una hora para las restantes, hasta el final de la reacción.

La extracción se realiza mediante una aguja acoplada a un sistema de vacío, que permite extraer la cantidad de muestra deseada de forma rápida sin producir variaciones de presión apreciables en el reactor.

Las muestras se conservan en un recipiente refrigerado y cerrado para que su composición no sea alterada. Posteriormente se procede a la preparación de dichas muestras para su análisis como se describe en el apartado 4.

BIBLIOGRAFIA

- 1-Mehta, V.D. "Mass transfer in mechanically agitated gas-liquid contactors", *Chem. Eng. Sci.* (26) (1971) 461
- 2-"Chemical Reactor Design for Process Plants" Vol.1. Principles & Techniques. Howard F. Rase. Ed. John Wiley & Sons. 1977
- 3-Brandner, J. D., Birkmeier, R.L., "Relative esterifiability of the primary and secondary hydroxyl groups of glycerol", *JAOCS*, (37) (1960) 390-6
- 4-McCracken, D.I., Dickson, P.F. "Reaction kinetics of cyclohexanol-acetic acid esterification", *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* (6) 3 (1967) 286
- 5-Nenitzescu, C.D. "Reactions catalyzed by aluminum chloride VI. Rearrangement of cyclohexane into methylcyclopentane", *Cantunian, Ber.*, (66) (1933) 1907-100
- 6-Ipatieff, V.N., Gosse, A.V. "Polymerization of ethylene with aluminum chloride", *Journ. Amer. Chem. Soc.*, (58) (1936) 915

4. METODOS DE ANALISIS



4. METODOS DE ANALISIS

En el presente capítulo se tratan por separado los métodos de análisis empleados para la caracterización de los sistemas catalíticos empleados y los métodos de análisis de las diferentes especies químicas que intervienen en las reacciones de esterificación realizadas.

4.1. ANALISIS DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

4.1.1. ANALISIS QUIMICO

El análisis del contenido de los distintos iones se realizó empleando las técnicas que se describen a continuación:

| Elemento | Técnica Analítica |
|-----------------|--|
| Si | -Espectrofotometría U.V.- V.I.S. -Fluorescencia de Rayos X. |
| Al | -Espectrofotometría U.V.- V.I.S. -Fluorescencia de Rayos X. |
| Na | -Espectrometría de Emisión. |

La espectrometría U.V.-V.I.S. se empleó para determinar aluminio y silicio midiendo la absorbancia de los complejos formados con Alizarina-S y Heptamolibdato Amónico respectivamente. El pretratamiento al que se sometieron las muestras para realizar el análisis fue el siguiente:

- 1- Calcinación de las muestras a 1000°C durante 16 horas, con objeto de destruir la estructura y evitar la presencia de agua que falsearía el resultado del análisis.
- 2- Fusión alcalina de 50 mg de muestra con 5ml de hidróxido sódico al 30% en crisol de níquel.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro VARIAN 2.300, de doble haz. El cálculo de porcentaje de sílice se determinó midiendo la absorbancia a 640 nm y en el caso de la alúmina la medida se realizó a 475 nm.

Para realizar los análisis de sodio, la disgregación de los sólidos se llevó a cabo con una mezcla de ácidos Fluorhídrico y Nítrico en una proporción 2ml/1ml para los 100 mg de muestra a temperatura ambiente, requiriéndose un tiempo de 16 horas para disolución total del sólido.

La fluorescencia de Rayos X no precisa la disgregación de la muestra sino que la medida se realiza directamente en el sólido, siendo necesario como paso previo la realización de las siguientes etapas:

- a) Tamizado del material. El sólido debe tener un tamaño de partícula inferior a 0.074 nm ya que mayores tamaños distorsionan la intensidad de la señal.

b) Calcinación a 400°C de las muestras durante 16 horas, manteniéndolas en un desecador con humedad controlada de aproximadamente el 30% (disolución saturada de cloruro cálcico) hasta la realización de la medida.

El análisis de silicio y aluminio mediante Fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva se realizó en un analizador X-MET 840, OUTOKUMPU, dotado de una fuente radioactiva de Fe-55 capaz de excitar la línea $K\alpha$ de elementos ligeros tales como el aluminio y el silicio.

4.1.2. INTERCAMBIO IONICO

La capacidad de intercambio es una propiedad intrínseca de las zeolitas y, aunque estos materiales presentan aplicaciones directas como intercambiadores iónicos, su capacidad de intercambio es una de sus propiedades esenciales en los procedimientos de fabricación de adsorbentes y catalizadores. Así, cuando se realiza un intercambio es importante el empleo de condiciones controladas estrictamente para evitar la hidrólisis de los cationes así como daños en el cristal.

La importancia del intercambio iónico reside en la variación de las propiedades de la zeolita según el catión compensador de la carga que posea. Así, la presencia de Lantánidos en la zeolita, y en particular el lantano, es uno de los métodos clásicos para la obtención de zeolitas más estables térmicamente. Por otra parte, la presencia de protones en la zeolita como cationes compensadores de carga confiere a la zeolita una de sus propiedades más apreciadas: la acidez. Para la obtención de una zeolita Y ácida es necesario el intercambio de los iones sodio de síntesis por protones; este intercambio se puede realizar directamente con un ácido o mediante un intercambio con una sal de

amonio y posterior calcinación siendo esta la forma más habitual de obtener una zeolita ácida.

A continuación se describe uno de los procedimientos más importantes para la caracterización de los catalizadores a escala industrial, el método de intercambio con amonio.

4.1.2.1. INTERCAMBIO CON AMONIO

Todas las muestras estudiadas han recibido el llamado intercambio standard; este tratamiento consta de tres intercambios con acetato amónico y calcinaciones intermedias a 500°C. La zeolita NaY de síntesis no presenta acidez puesto que existen grupos hidroxilo en la estructura, pero al intercambiar la zeolita con amonio y a continuación calcinar la muestra empieza a presentar acidez. Esta acidez es la responsable de la inestabilidad de la red por lo que a medida que aumenta el número de calcinaciones la estructura se destruye. En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos para la zeolita NaY con distinto número de ciclos intercambio calcinación.

TABLA 4.1. Variación de las propiedades fisicoquímicas de la zeolita NaY con los sucesivos ciclos de calcinación

| Nº Ciclos | Cristalinidad (%) | Tamaño celda unidad (a_0) | S_E (m ² /g) | V_{MP} (ml/g) |
|-----------|-------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------|
| 0 | 100 | 2.470 | 600 | 0.321 |
| 3 | 70 | 2.470 | 503 | 0.265 |
| 6 | 10 | 2.468 | 168 | 0.090 |
| 10 | 0 | ----- | 18 | 0.007 |

De estos resultados, se puede concluir que al aumentar el número de intercambios y calcinaciones, el material se hace más inestable y colapsa la estructura, siendo este proceso muy rápido cuando el número de ciclos es superior a tres, observándose una pérdida creciente de superficie específica, S_E , y volumen de mesoporo, V_{MP} , hasta la destrucción completa de la estructura al cabo de diez ciclos.

En el método empleado se trata la zeolita sódica con una disolución 1M de acetato amónico durante 30 minutos, con agitación, a 80°C, siendo la relación sólido/líquido empleada de 1g/10ml. A continuación, la zeolita se lava y filtra, dejando la muestra en la estufa a 100°C durante 16 horas (tiempo necesario para el secado total de la muestra).

El ciclo de calcinación empleado fue de dos horas a 300°C y tres horas a 500°C, dejando seguidamente que alcance lentamente la temperatura ambiente.

4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se ha empleado la difracción de rayos X en la identificación de los distintos tipos de impurezas en las zeolitas, así como para la determinación de la cristalinidad y para el cálculo de la constante de celdilla.

4.1.3.1 DETERMINACION DE LA CRISTALINIDAD

Su medida se realiza comparando la intensidad de la reflexión que aparece alrededor de $23.5^\circ 2\theta$ (5 3 3) en el difractograma realizado a una velocidad de barrido de 25 $\text{seg}/(^{\circ}2\theta)$ de la muestra objeto de estudio con la obtenida para la zeolita original YNa SK-40 (Union Carbide), considerando esta última como 100%. Previamente a la obtención

del difractograma hay que realizar las siguientes etapas que se encuentran descritas en el método ASTM D 3906-85 para la medida de intensidades relativas de difracción.

- 1.- Secar la muestra a 110°C durante una hora.
- 2.- Mantener la muestra en un desecador con una humedad relativa del 30% (disolución saturada de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) durante 24 horas.

La preparación de la muestra para la realización de la medida de constante de celdilla requiere, además, la inclusión de un patrón interno, por lo que previamente hay que pesar 0.5 gr de zeolita y 0.025 gr de silicio (patrón interno) y mezclar en un mortero de agata como se especifica en el método ASTM D 3942-80, método empleado para el cálculo de la constante de celdilla.

La medida del ángulo 2θ se realiza sobre un difractograma ampliado, realizado a una velocidad de barrido de 125 $\text{seg}/(^{\circ}2\theta)$ en el rango 52-60 $^{\circ}2\theta$, siendo la velocidad del papel de 0.5 ($^{\circ}2\theta\text{cm}^{-1}$). Una vez realizado el difractograma se lee el ángulo al que aparecen las reflexiones de la zeolita y del silicio y se corrigen las desviaciones en los ángulos tomando como valores correctos para el silicio los siguientes:

$$K\alpha_m = 56.173 \text{ } ^{\circ}2\theta$$

$$K\alpha_1 = 56.123 \text{ } ^{\circ}2\theta$$

4.1.3.2 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE CELDILLA

En sólidos cristalinos de simetría cúbica, como las zeolitas Y, los ejes cristalinos a, b, c son iguales, y su determinación se simplifica, puesto que la ecuación inicial se reduce a:

$$a_0 = b_0 = c_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

siendo d_{hkl} el valor de la distancia interplanar, y h, k, l los índices de Miller de una reflexión determinada. El parámetro a_0 es lo que se denomina constante de celdilla.

Este parámetro depende en gran medida del número de aluminios en la red y se emplea para bajas relaciones Si/Al (<2.5):

$$N_{Al} = \frac{a_0 - 2.4191}{0.000868}$$

y para altas relaciones Si/Al:

$$N_{Al} = \frac{a_0 - 2.4233}{0.000889}$$

Todas las medidas se realizaron en un difractómetro Philips PW 1710 equipado con polarizador de grafito y filtro de Níquel, utilizando la radiación K_{α} (promedio) del cobre (0.154180 nm) y seleccionando una potencia de excitación de 1.6 Kw.

4.1.4. ADSORCION/ DESORCION DE NITROGENO

Para estudiar la adsorción se empleó un aparato automatizado Carlo Erba, Sorptomatic 1800, conectado a una estación de datos.

Como paso previo a la adsorción, se realizó el siguiente pretratamiento de las muestras; se pesaron 0.400 gr., con un tamaño de partícula comprendido entre 0.84 y 0.59 mm (20-30 mallas); se colocaron en una bureta especial cerrada y se trataron a 400° C y vacío (10^{-2} Pa) durante 16 horas con objeto de eliminar cualquier traza de agua o materia orgánica adsorbida en el material. A continuación, se pesó la bureta con la muestra y por diferencia con el peso de la bureta vacía en las mismas condiciones, se determinó el peso de la muestra deshidratada colocándose seguidamente la bureta en el Sorptomatic donde se realizó la isoterma.

Al ser las zeolitas sólidos microporosos, sus isotermas pertenecen al tipo I dentro de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que se caracteriza por un aumento de la adsorción del gas a bajas presiones debido a la presencia de microporos donde se produce la condensación del gas y que se traduce en una distorsión de la isoterma, así como por la aparición de un *plateau* casi paralelo al eje p/p_0 al aumentar la presión.

4.1.4.1. Determinación de la superficie específica

El método standard para la determinación de la superficie específica de un catalizador se basa en la adsorción de un gas sobre la superficie del sólido. Generalmente se mide la cantidad de nitrógeno adsorbida en el equilibrio a su punto de ebullición (195.8°C) en un amplio intervalo de presiones de nitrógeno por debajo de 1 atm. Bajo estas condiciones varias capas de moléculas pueden adsorberse una sobre otra en la superficie. El método fue desarrollado y puesto a punto por Brunauer, Emmett y Teller, (BET).

Este modelo admite que todos los sitios de adsorción, en la superficie del sólido, son energéticamente equivalentes y que la adsorción queda reducida a la monocapa; por lo tanto es válida únicamente en el rango de presiones relativas (p/p_0) comprendido entre 0.05 y 0.33 .

A partir de estas premisas y algunas suposiciones adicionales, Brunauer, Emmett y Teller en 1938 obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V_a (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Donde p es la presión de equilibrio, p_0 la presión de saturación y p/p_0 la presión relativa, C es una constante y V_a es el volumen adsorbido a la presión de equilibrio y V_m el volumen de gas correspondiente a la monocapa. Conociendo V_m y las dimensiones de la molécula de nitrógeno se puede calcular la superficie específica del sólido.

4.1.4.2. Determinación de volumen de poro y distribución según radio

El procedimiento que se empleó para la determinación de la distribución de poros con un radio comprendido entre 1 y 15 nm, fue el método de Adsorción/Desorción de nitrógeno a 77 K, utilizando la rama de desorción de la isoterma y la ecuación de Kelvin. Esta ecuación tiene la forma:

$$r = \frac{2 M \sigma \cos \delta}{d R T \ln \frac{p}{p_0}}$$

Siendo r el radio del poro (Å), M el peso molecular del gas adsorbido, σ es la tensión superficial del gas adsorbido (dinas/cm), δ el ángulo de contacto, d la densidad del gas (gr/cm^3), R la constante de los gases y T la temperatura absoluta de adsorción. Se

relaciona así la capilaridad de los radios con la presión de equilibrio del líquido formado en el poro, teniendo en cuenta que la presión de vapor de los líquidos decrece al decrecer el radio del poro.

Cuando se desorbe nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido esta ecuación queda reducida a:

$$V = \frac{V_{at} \cdot 0.00155}{W}$$

donde V es el volumen de poro (cm³/gr), V_{at} es el volumen de gas adsorbido y W el peso de la muestra en gramos.

Así, de forma sistemática, utilizando la isoterma de desorción de nitrógeno se puede conocer la distribución de volumen de poro según el radio.

4.1.4.3. Determinación de la curva t.

El método consiste en la representación de la isoterma de adsorción de nitrógeno, frente a t. Siendo t el espesor estadístico de la capa de nitrógeno adsorbido en materiales no porosos a la presión correspondiente.

La expresión de t, en nm, para materiales no porosos es:

$$t = 0.354 \frac{V}{V_m}$$

siendo V el volumen adsorbido a la presión p, V_m el volumen de la monocapa y 0.354 es la media del diámetro molecular del nitrógeno en nm.

Este método se emplea con el fin de estimar la estructura microporosa de las zeolitas sometidas a diferentes tratamientos. De la ordenada en el origen se puede conocer el volumen de microporo y relacionandolo con el volumen de microporo de la muestra no tratada se puede determinar el grado de cristalinidad de la muestra.

4.1.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es una técnica muy útil para la caracterización de sólidos, ya que permite obtener información estructural, superficial y sobre las propiedades ácido-base.

En el caso de las zeolitas se ha empleado la región entre 250-1300 cm^{-1} para obtener información estructural, ya que en esta zona aparecen las bandas asociadas a vibraciones de la red zeolítica. De acuerdo con la correlación FKS (Flaningen-Khatami-Szymanski) se distinguen dos tipos de vibraciones:

- internas a los tetraedros TO_4 y por tanto sensibles a la estructura de la red.
- externas, relacionadas con las uniones entre tetraedros, sensibles a la topología de la red.

TABLA 4.2. Frecuencias de vibración de los tetraedros SiO₄

| Vibraciones internas a los tetraedros (cm ⁻¹) | Vibraciones externas entre tetraedros (cm ⁻¹) |
|--|--|
| Tensión asimétrica: 1150-950 | Tensión asimétrica: 1250-1050 |
| Tensión simétrica: 720-650 | Tensión simétrica: 820-750 |
| Flexión T-O: 500-420 | Vibración de doble anillo: 650-500 Vibración de apertura de poro: 420-300 |

Entre 3000-4000 cm⁻¹ aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H. El espectro típico de una zeolita deshidratada en esta región consta de:

- una banda en torno a 3740 cm⁻¹ asignada a OH pertenecientes a grupos silanoles no perturbados por enlaces de hidrógeno o interacción con la red. Pueden ser silanoles terminales o situados en el interior de cavidades grandes.
- una o varias bandas entre 3660-3600 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones de grupos OH de la red, hidroxilos puente.
- una banda muy ancha en torno a 3200-3250 cm⁻¹ asignada a grupos OH pertenecientes a silanoles internos según unos autores, o bien a hidroxilos puentes perturbados por enlace de hidrógeno con oxígenos vecinos según otros.
- otras bandas correspondientes a grupos OH asociados a diferentes tipos de aluminio extrared, o de sílice alúmina amorfa, producidas por tratamientos térmicos o hidrotérmicos. La posición de la banda y acidez del grupo OH depende de las características concretas de la especie formada.

La frecuencia de tensión del enlace O-H depende de la fuerza ácida del grupo hidroxilo. El número de ondas de vibración es directamente proporcional a la constante de fuerza del enlace en cuestión, así cuanto más débil sea el enlace O-H (mayor acidez) menor será el número de ondas. El desplazamiento de la banda de tensión asignada a grupos hidroxilos puente es otro argumento para afirmar la incorporación de un elemento distinto al aluminio en la estructura de la zeolita.

La caracterización de la acidez superficial de sólidos se puede realizar mediante adsorción de moléculas básicas y determinación por espectroscopia IR de las especies formadas. Entre las moléculas sonda más usuales destacan la piridina y el amoníaco, que pueden interaccionar con protones (centros ácidos Brönsted), con aceptores de electrones (centros ácidos Lewis) o con átomos de hidrógeno de hidroxilos neutros o debilmente ácidos mediante enlace por puente de hidrógeno. En la tabla 4.3 se resumen los modos de vibración de la piridina líquida, piridina protonada (ion piridio) y coordinada a centros Lewis. De entre ellos, se suele emplear el modo vibracional 19b para detectar la presencia de centros ácidos Brönsted y Lewis.

TABLA 4.3. Modos de vibracionales

| Modo vibracional | Py | HPy ⁺ | Py-L |
|-----------------------------|------|------------------|-----------|
| 8a $\nu_{CC(N)}$ (A_1) | 1579 | 1655 | 1595 |
| 8b $\nu_{CC(N)}$ (B_1) | 1572 | 1627 | 1575 |
| 19a $\nu_{CC(N)}$ (A_1) | 1478 | 1490 | 1490 |
| 19b $\nu_{CC(N)}$ (B_1) | 1439 | 1545 | 1455-1442 |

Mediante desorción de la piridina quimisorbida a temperaturas crecientes se puede obtener información acerca de la distribución de fuerza ácida o básica de los centros. Cuanto mayor sea la temperatura necesaria para desorber las moléculas básicas, mayor será la fuerza del centro ácido. La intensidad de las bandas o mejor la densidad óptica, es una medida del número de centros de cada tipo.

La utilización de la piridina como molécula sonda en sólidos microporosos está restringida a aquéllos con tamaño de poro suficientemente grande para permitir la entrada de las moléculas.

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrometro Nicolet FTIR 710. En general, las muestra se examinaron en estado sólido utilizando la técnica de la pastilla de KBr (concentración de muestra, 0.5% en peso).

Para los estudios de adsorción/desorción de piridina y de las vibraciones del enlace O-H se prepararon pastillas autoconsistentes de 10mg cm^{-2} . Las pastillas se pretratan durante una noche a 673 K y vacío dinámico de $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa, en una celda especial en forma de L con ventanas de CaF_2 . Una vez deshidratada la muestra se registra el espectro, a temperatura ambiente, de la región correspondiente a la tensión O-H ($330\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). La quimisorción de piridina se realiza introduciendo en la celda 666Pa de la base y una vez alcanzado el equilibrio, se registra el espectro IR en la región de tensión O-H y en la zona $1300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. La desorción de piridina se realiza en vacío, durante una hora, a las temperaturas de 523, 623 y 673 K, registrando el espectro IR en las dos regiones anteriormente citadas a temperatura ambiente.

4.1.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Al incidir radiación monocromática sobre una sustancia transparente se dispersa una pequeña parte de la energía incidente. Si las colisiones entre el fotón y la molécula son elásticas, la energía dispersada posee la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión Rayleigh), pero si las colisiones son inelásticas la frecuencias de las radiaciones dispersadas son superiores e inferiores a la de la radiación incidente (dispersión Raman). La radiación total dispersada a cualquier frecuencia distinta a la incidente es muy pequeña, por lo que su estudio requiere la utilización de un equipo suficientemente sensible.

Para que un movimiento molecular, rotación o vibración, pueda ser activo al Raman ha de causar algún cambio en una componente de la polarizabilidad molecular. En general, la estructura fina rotacional de los espectros Raman rara vez está resuelta, por lo que solo se presentan los espectros Raman vibracionales. Mediante comparación de los espectros Raman e infrarrojo de un compuesto se puede conseguir información estructural ya que de acuerdo con la regla de exclusión recíproca, si una molécula tiene centro de simetría las vibraciones activas al Raman son inactivas al infrarrojo y viceversa.

La espectroscopia Raman es esencialmente una espectroscopia de emisión en la región ultravioleta-visible. La aparición de fuentes láser ha desplazado la utilización de la lámpara de vapores de mercurio como fuente de excitación. Recientemente se ha conseguido mayor resolución y sensibilidad mediante la aplicación de la transformada de Fourier (FT-LRS).

Los espectros FT-Raman se registraron en un espectrómetro BIORAD/VARIAN equipado con un láser 4W Spectrum 301 Nd:YAG y un detector de germanio enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. En cada muestra se probaron distintas potencias del láser, seleccionando la más adecuada como un compromiso entre la señal y los efectos de calentamiento provocados. Generalmente se utilizó una potencia de 375 mW, aunque en ciertos casos se redujo a 94 mW. Se acumularon 64 barridos para obtener espectros con altas relaciones señal/ruido. Todos los espectros se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras no necesitaron una preparación previa a la medida sino que se colocaron directamente en un capilar de vidrio para su análisis.

Los espectros Raman convencionales se registraron en un espectrómetro Dilor, en opción multicanal, dispuesto en configuración de *back-scattering*. Las líneas de emisión a 488 y 514.5 nm de un láser de Ar^+ (Spectra Physics) se utilizaron como radiación incidente para generar la dispersión Raman. La potencia del láser se redujo a 20mW para evitar un calentamiento excesivo de las muestras. La resolución espectral es de 2 cm^{-1} . En este caso se utilizaron pastillas autoconsistentes de las muestras.

4.2. ANALISIS DE LAS ESPECIES QUIMICAS

4.2.1. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GAS-LIQUIDO

El campo de aplicación de la cromatografía de gases en el análisis de las materias grasas es enorme, a pesar de la escasa volatilidad de los compuestos estudiados. El análisis es posible disminuyendo el punto de ebullición de los compuestos por derivatización o empleando fases estacionarias estables a altas temperaturas (hasta 350°C).

Las columnas capilares o semicapilares son actualmente recomendadas para este tipo de análisis, sobre las columnas de relleno ya que:

- se obtienen picos más simétricos, lo que facilita el análisis cuantitativo.
- permiten trabajar a caudales elevados con lo que se mejora la transferencia de materia entre la fase móvil y la fase estacionaria.
- son muy versátiles.

En este procedimiento se emplea un transportador inerte como el helio, como fase móvil, para la cromatografía de partición de la grasa vaporizada entre la fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria constituida por un polímero de silicona ligada a la superficie interna de la columna capilar por métodos de afinidad química con lo que se limitan las posibles pérdidas de la misma. Los componentes a analizar se distribuyen entre la fase gaseosa móvil y la líquida estacionaria, de acuerdo con sus coeficientes de reparto. Los componentes separados en la fase gaseosa que abandonan la columna se miden mediante un detector de ionización de llama (FID), donde la corriente de gas portador se mezcla con una corriente de hidrógeno y aire y se quema en un campo eléctrico de alto voltaje. La corriente producida por el flujo de fragmentos ionizados en la llama queda registrada automáticamente en una gráfica (cromatograma) que muestra una serie de picos separados, siendo el área de cada pico proporcional a la cantidad. Pueden resolverse así mezclas grasas complejas siendo la cantidad de muestra requerida para el análisis una fracción de miligramo. Generalmente al tener las columnas capilares menor capacidad de carga se suelen emplear con un sistema de inyección especial que divide la muestra inyectada (Split/Splitless), pasando parte de ella a la columna (aproximadamente el 1%) y el resto a la atmósfera, con lo que se evita la saturación de la columna.

En la tabla 4.4. se detallan las condiciones de operación que han sido ensayadas para la cuantificación de las especies químicas de los procesos de esterificación.

TABLA 4.4. Condiciones de operación del cromatógrafo HP 5890 Series II.

| | | | |
|----------------------------|--------------------------|----------------|------------------------|
| COLUMNA | MATERIAL | | sílice fundida |
| | DIAMETRO INTERNO | | 0.31 mm |
| | LONGITUD | | 25 m |
| | ESPEJOR PELICULA | | 0.71 µm |
| TEMPERATURAS | PORTAL INYECCION | | 270°C |
| | HORNO | temp. inic. | 170°C |
| | | tiempo inic. | 1 min |
| | | veloc. calent. | 10°C/min |
| | | temp. final | 270°C |
| DETECTOR (FID) | | 270°C | |
| GAS PORTADOR | NATURALEZA | | Helio |
| | CAUDAL | | 1 ml/min |
| | PRESION | | 21 p.s.i. |
| MUESTRA INTRODUCIDA | SISTEMA INYECCION | | splitless (50 s) |
| | PATRON INTERNO | | Octanoato de n-octilo |
| | CONCENTRACION | | 1 µl -0.025 g en 1.8 g |
| | DURACION ANALISIS | | 30 min |

En las figuras 4.1 y 4.2 se refleja la separación de las muestras de la reacción de esterificación por cromatografía gas-líquido. En las tablas 4.5., 4.6. y 4.7 se muestran los tiempos de retención de las especies químicas involucradas en el proceso de esterificación.

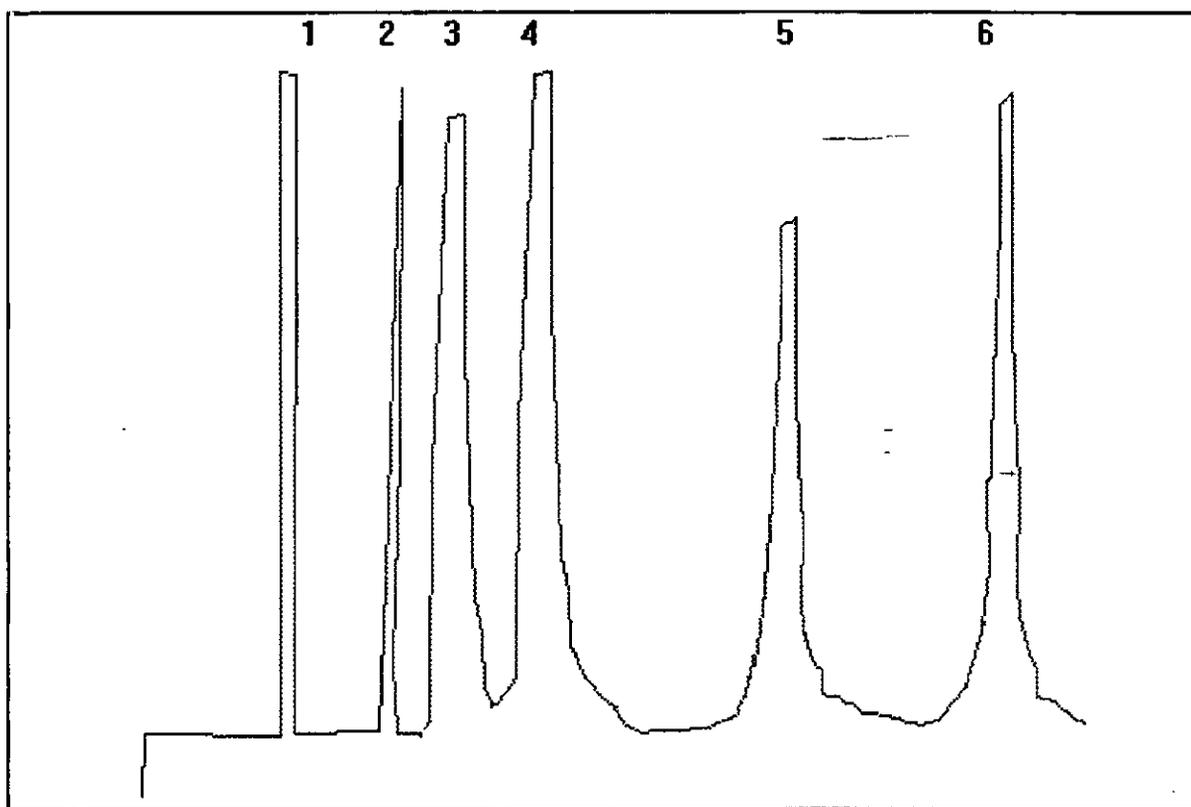


Figura 4.1. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el alcohol oleico

TABLA 4.5. Tiempos de retención de los picos del análisis de la figura 4.1

| PICO | TIEMPO (min.) | COMPUESTO |
|------|---------------|-----------------|
| 1 | ----- | Disolvente |
| 2 | 6.02 | Patrón Interno |
| 3 | 9.2 | Alcohol Oleico |
| 4 | 10.1 | Acido Oleico |
| 5 | 17.65 | No identificado |
| 6 | 26.99 | No identificado |

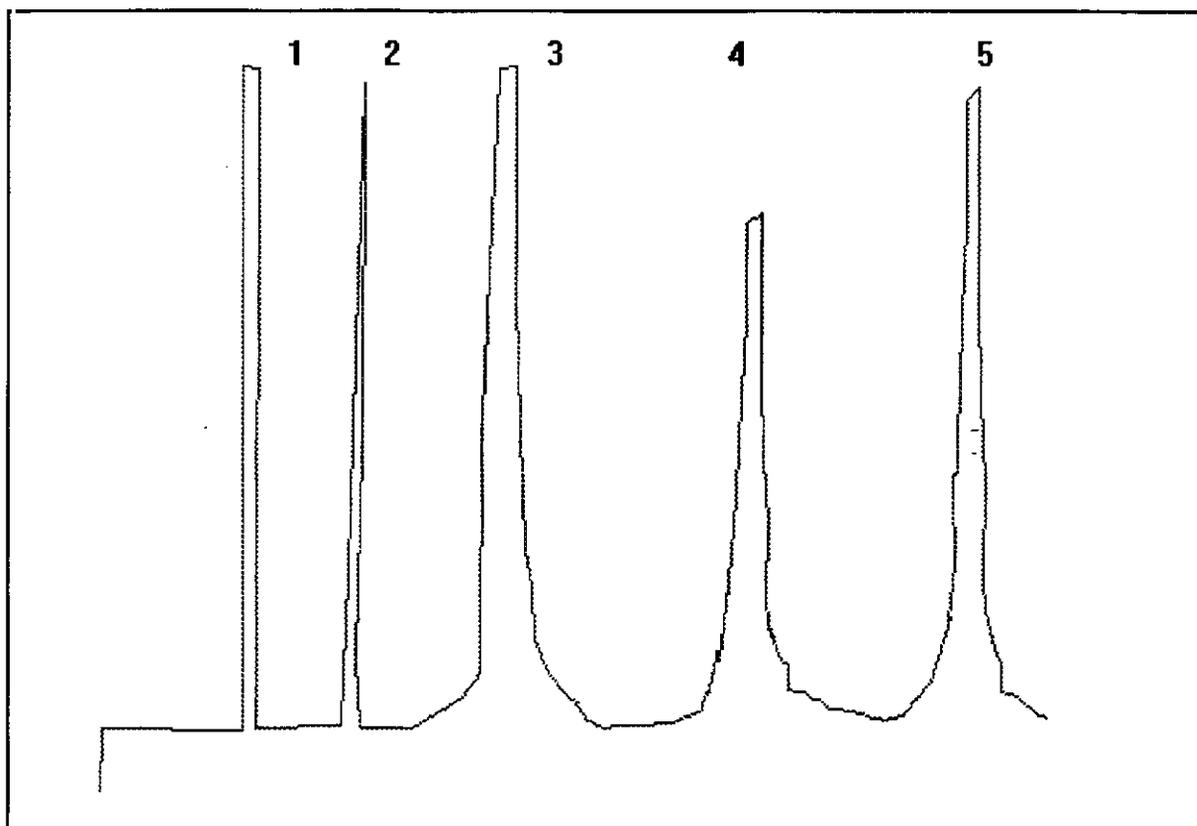


Figura 4.2. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el 1,2,3-Propanotriol

TABLA 4.6. Tiempos de retención de los picos de la figura 4.2.

| PICO | TIEMPO (min.) | COMPUESTO |
|------|---------------|-----------------|
| 1 | ----- | Disolvente |
| 2 | 6.02 | Patrón Interno |
| 3 | 10.1 | Acido Oleico |
| 4 | 13.42 | No Identificado |
| 3 | 16.50 | No identificado |

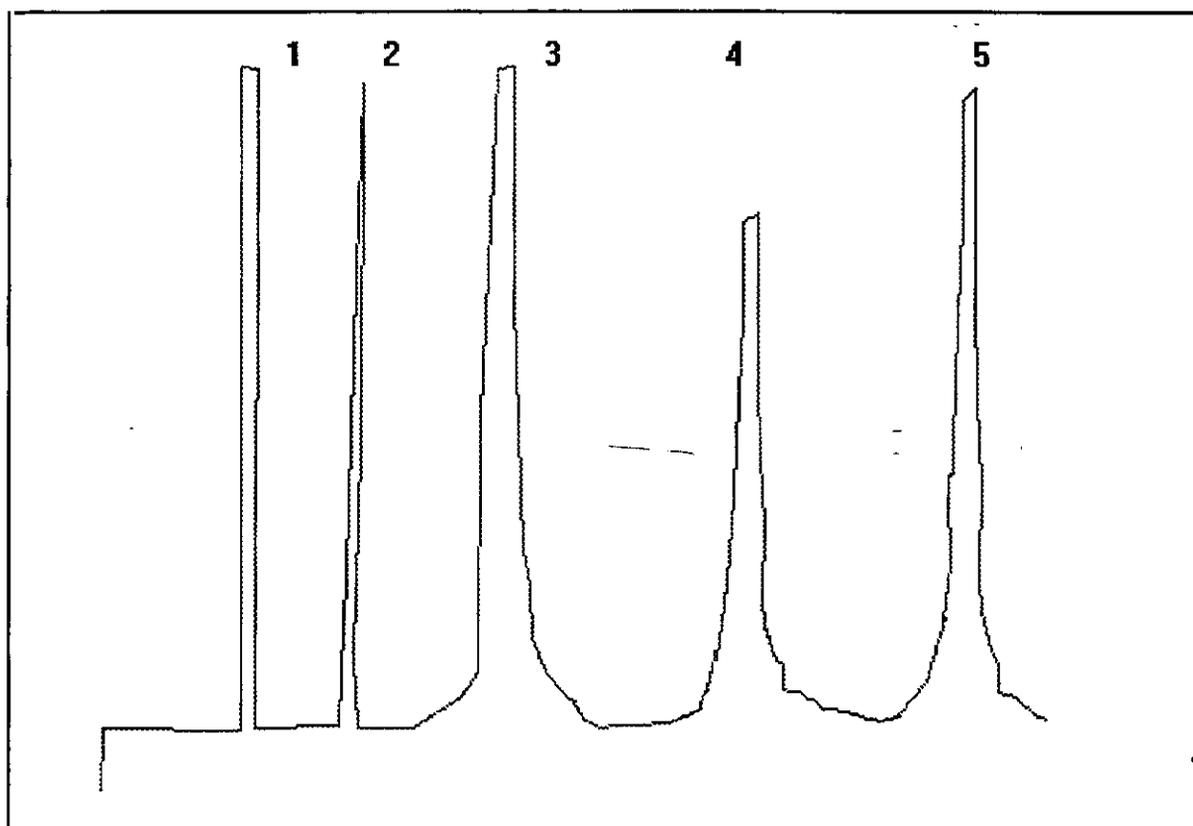


Figura 4.3. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el 1,4-Butanodiol

TABLA 4.7. Tiempos de retención de los picos de la figura 4.3

| PICO | TIEMPO (min.) | COMPUESTO |
|------|---------------|-----------------|
| 1 | --- | Disolvente |
| 2 | 6.02 | Patrón Interno |
| 3 | 10.1 | Acido Oleico |
| 4 | 12.791 | No identificado |
| 5 | 15.446 | No identificado |

La identificación de los picos números 4 y 5 para cada uno de los análisis anteriores se ha llevado a cabo empleando dos métodos distintos:

4.2.2. ANALISIS MEDIANTE CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA

El análisis de las muestras se realizó mediante la técnica cromatográfica en capa fina empleando placas de gel de sílice como fase estacionaria, suministradas por Merck, y cloroformo y acetona, Probus calidad análisis, como fase móvil.

La identificación de los componentes se realizó mediante revelado de las placas con disolución 10% (en volumen) de ácido sulfúrico y posterior lavado con agua destilada. En la tabla 4.8. se dan las condiciones de operación para la resolución de la cromatografía en capa fina.

TABLA 4.8. Condiciones de operación para el desarrollo de la cromatografía en capa fina.

| | | |
|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| TIPO DE PLACA | MARCA | MERCK |
| | MATERIAL | Gel de Sílice |
| | LONGITUD | 10 cm |
| FASE MOVIL | COMPOSICION | Cloroformo calidad análisis |
| | | Acetona calidad análisis |
| | | 90:10 (en volumen) |
| REVELADO | COMPOSICION | Acido sulfúrico calidad reactivo |
| | | Agua destilada |
| | | 10:90 (en volumen) |
| MUESTRA | 5 microlitros | |
| | Depositadas mediante un capilar | |
| | 0.1 g en 1.8 g de S ₂ C | |

Se realizaron una serie de análisis comparativos empleando este tipo de cromatografía para determinar los compuestos obtenidos en la reacción. Para ello se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- 1.- En una misma placa se situaron cantidades iguales del monoéster y de el diéster puros (ambos suministrados por SIGMA Co.), así como de una muestra de ácido oleico puro y la muestra de reacción correspondiente, todos ellos disueltos en igual proporción en sulfuro de carbono.
- 2.- Se dejaron secar y se realizó la técnica cromatográfica situando la placa en un bote donde se había puesto la fase móvil adecuada.
- 3.- Se dejó ascender la fase móvil hasta alcanzar ésta las proximidades del borde superior de la placa.
- 4.- Se dejó secar el disolvente y se realizó el revelado de la placa con disolución de ácido sulfúrico al 10% en volumen.
- 5.- Se identificaron por comparación los compuestos de la muestra de reacción como se muestra en la figura siguiente:

En la figura 4.4. se muestra la resolución para las especies químicas de la reacción de esterificación entre la glicerina y el ácido oléico:

- Glicerol-monoleato
- Glicerol-dioleato
- Glicerol-trioleato
- Muestra de reacción
- Acido oléico

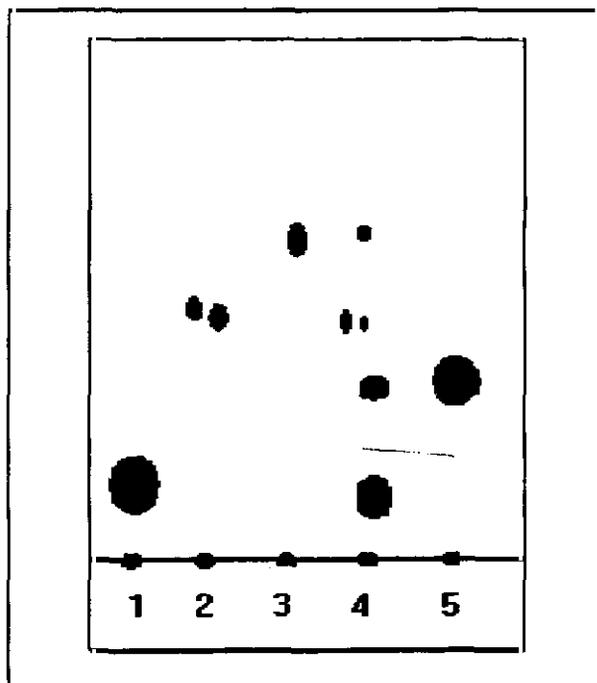


Figura 4.4. 1.-Monoéster, 2.-Diéster, 3.-Triéster, 4.-Muestra de reacción, 5.-Acido oleico

4.2.3. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES-ESPECTROMETRIA DE MASAS

El análisis de las muestras se realizó en un aparato compacto de cromatografía de gases-espectrometría de masas Hewlett-Packard, modelo 5992 B, provisto de una columna capilar.

TABLA 4.9. Condiciones de operación de la cromatografía de gases-espectrometría de masas

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----------------|---|
| COLUMNA | MATERIAL | | sílice fundida crosslinked con un 5% de fenilmetilsilicona |
| | DIAMETRO INTERNO | | 0.31 mm |
| | LONGITUD | | 12 m |
| | ESPESOR PELICULA | | 0.71 μ m |
| ENERGIA DE IONIZACION | | | 70 e.v. |
| RANGO DE MASAS EMPLEADO | | | 150-550 u.m.a. |
| TEMPERATURAS | PORTAL INYECCION | | 275°C |
| | HORNO | temp.inic. | 150°C |
| | | tiemp.inic. | 1 min |
| | | veloc. calent. | 5.5° C/min |
| | | temp.final | 200°C |
| GAS PORTADOR | NATURALEZA | | Helio |
| | CAUDAL | | 1 ml/min |
| | PRESION | | 10 p.s.i. |
| MUESTRA INTRODUCIDA | SISTEMA INYECCION | | splitless (30 seg) |
| | CONCENTRACION | | 1 μ l (0.020 g en 1.8 g de CH ₂ Cl ₂) |
| | TIEMPO DE ELUCION | | 2 min |

El espectro de masas del producto mayoritario para cada reacción de esterificación se muestra en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 respectivamente, en términos de las abundancias relativas de cada fragmento en relación al pico base.

Analizando los espectros de masas efectuados con un rango de masas entre 150-550 u.m.a. (figuras 4.5-4.7), se comprobó que correspondían en cada caso a compuestos de masa molecular 354.12 u.m.a. (monobutanoato de oleilo), 356 u.m.a. (glicerolmonoleato),

338 u.m.a. (1,3-glicerol dioleato), 532 u.m.a. (oleato de oleilo) y todos los fragmentos se correspondían con los esperados para los productos de reacción buscados.

Por tanto por medio de la cromatografía de masas se pudo comprobar que los compuesto de tiempos de retención 16.50 min, 15.446 min y 26.99 min en cromatografía de gas-líquido se corresponden a los ésteres objeto de la síntesis.

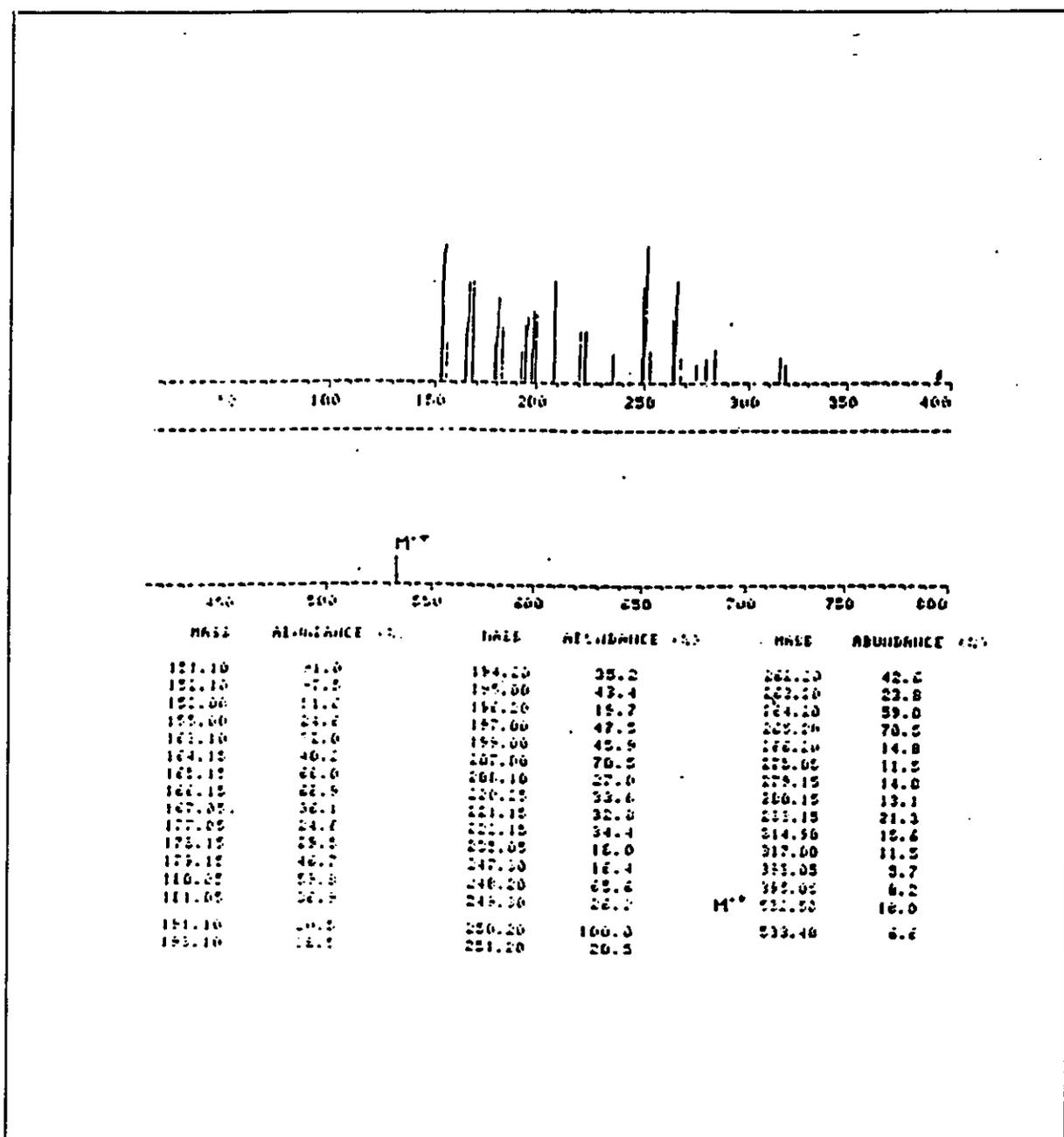


Figura 4.5. Espectro de masas de la reacción entre el ácido oleico y la glicerina

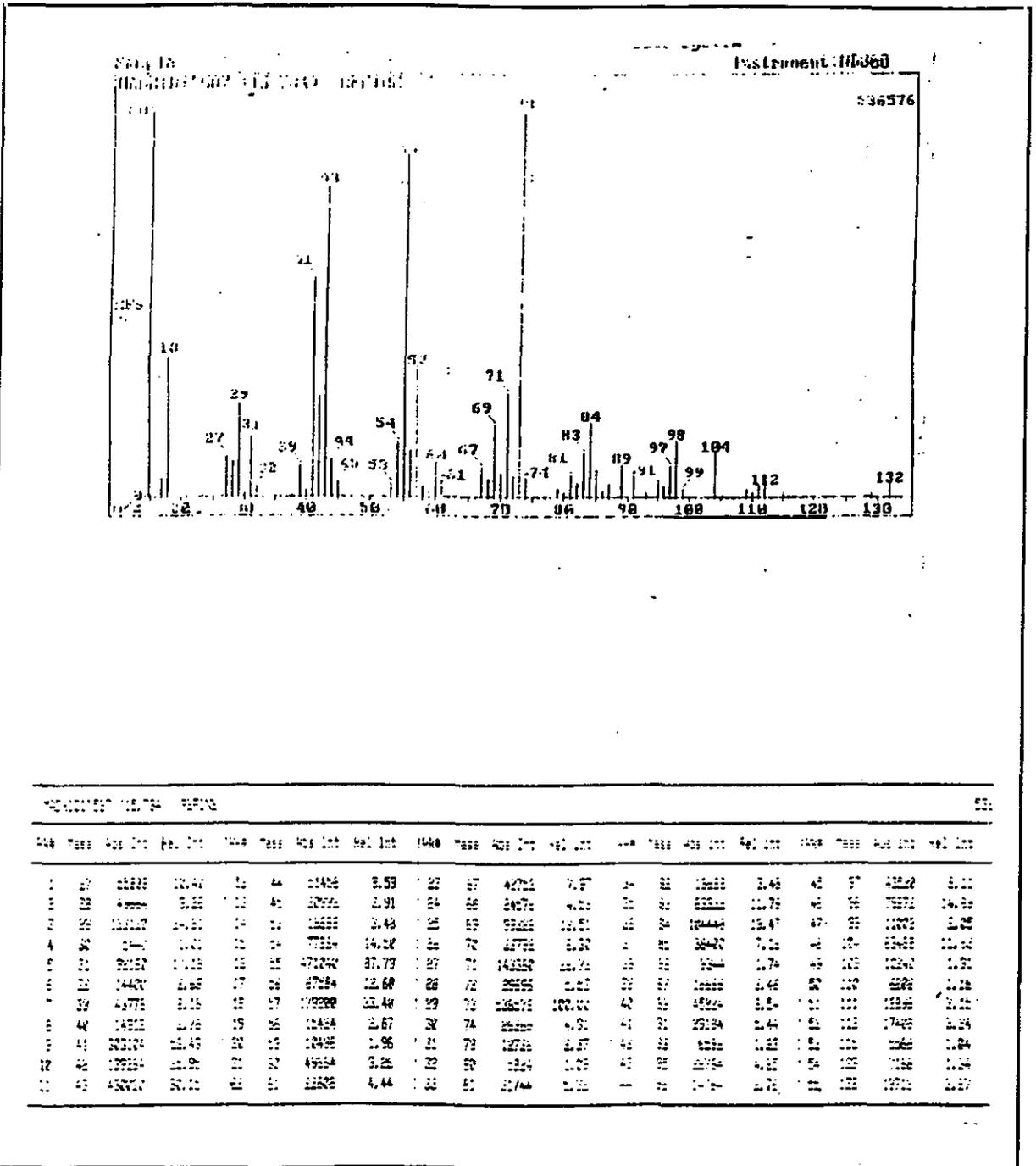


Figura 4.6. Espectro de masas de la reacción entre el ácido oleico y la glicerina

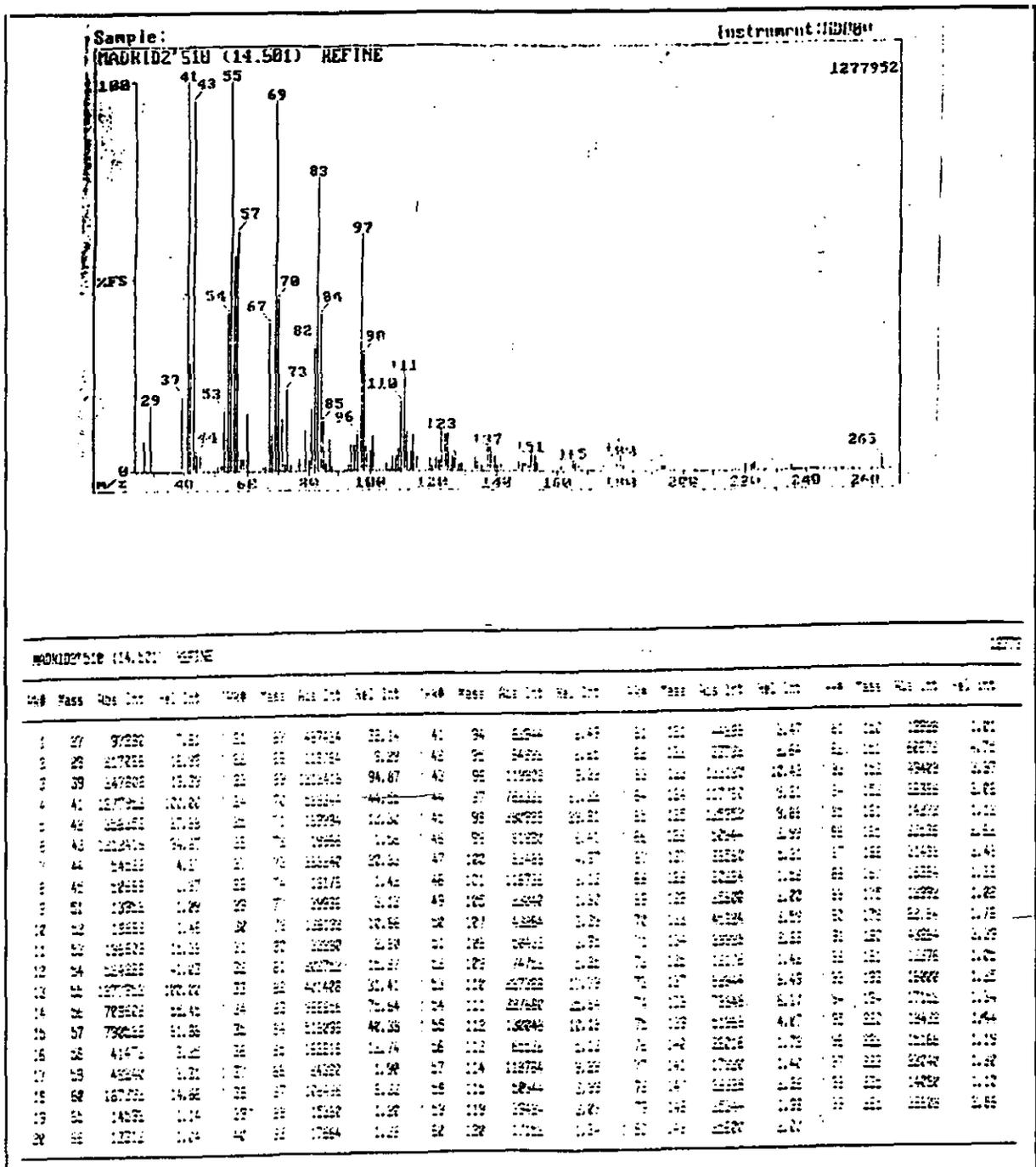


Figura 4.7. Espectro de masas de la mezcla de reacción entre el ácido oleico y el 1,4-Butanodiol

5. EXPERIMENTOS PREVIOS

5. EXPERIMENTOS PREVIOS

A fin de alcanzar los objetivos propuestos para el presente trabajo de investigación, se procede a llevar a cabo una serie de experimentos previos que nos permitan fijar los valores para variables de operación que influyen, según la bibliografía consultada, en los procesos de esterificación, **temperatura, concentración de catalizador y presión de trabajo**, se ha fijado la relación molar alcohol/ácido en la unidad, debido a las especificaciones comerciales que deben cumplir estos productos para sus posteriores aplicaciones comerciales. Como reacción base en los experimentos previos se va a llevar a cabo la esterificación entre el ácido oleico y el alcohol oleico por su mayor sencillez ya que solo poseen un único grupo esterificable.

El método a emplear para determinar el campo de operación es el **Diseño Factorial de Experimentos**¹. Se va a llevar a cabo un Diseño Factorial de tres factores a dos niveles. Las variables (factores) a estudiar serán la temperatura de operación, la concentración de catalizador, y la presión de trabajo. Los niveles de los factores vienen determinados por la experiencia previa del equipo investigador. Como sistema catalítico utilizado para realizar esta experimentación previa se ha elegido la **zeolita USY-273** cuyas propiedades se detallan en la tabla 3.1. Así, se ha tomado como límite superior de temperatura 180°C a fin de evitar reacciones de oxidación y polimerización secundarias,

¹Véase apéndice I

y 120°C como límite inferior ya que por debajo de esta temperatura no se observan rendimientos apreciables. Los límites de presión vienen dados por los límites del equipo empleado, 710 mmHg (presión atmosférica) y 16 mmHg (mínimo valor posible de nuestro equipo de vacío). Los límites en la concentración de catalizador se fijan de acuerdo a la experiencia previa.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto los niveles fijados para los factores se muestran en la tabla 5.1.:

TABLA 5.1. Definición de las variables

| | NIVEL MAXIMO (+1) | NIVEL MINIMO (-1) | UNIDAD DE LA VARIABLE | DESIGNACION |
|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------|
| TEMPERATURA (°C) | 180 | 120 | 30 | x_T |
| CONCENTRACION DE CATALIZADOR (% peso) | 0.6 | 0.2 | 0.2 | x_C |
| PRESION (mmHg) | 710 | 16 | 347 | x_P |

La respuesta a medir, será el rendimiento en ester, Y_0 .

A lo largo de la esta experimentación previa se han mantenido constantes:

- Número de revoluciones por minuto del agitador: 600 rpm (En los experimentos realizados por encima de 300 r.p.m. no existe control de la transferencia de materia)
- El tiempo de reacción : 300 minutos
- La relación molar alcohol/ácido: 1:1

En la tabla 5.2 se muestra la matriz de experimentación con los valores experimentales, la respuesta de la experimentación es el rendimiento en oleato de oleilo a 2 horas de reacción.

TABLA 5.2. Matriz experimental del diseño factorial puro 2³

| EXPERIMENTO NUMERO | ORDEN EXPERIMENTO | T (°C) | C (% <i>peso</i>) | P (mmHg) | Valores - Codificados | | | Yo (%) |
|-----------------------|----------------------|--------|--------------------|----------|--------------------------|----------------|----------------|-----------|
| | | | | | x _T | x _C | x _P | |
| 1 | 4 | 120 | 0.2 | 16 | -1 | -1 | -1 | 39 |
| 2 | 7 | 180 | 0.2 | 16 | +1 | -1 | -1 | 45 |
| 3 | 5 | 120 | 0.6 | 16 | -1 | +1 | -1 | 42 |
| 4 | 2 | 180 | 0.6 | 16 | +1 | +1 | -1 | 47 |
| 5 | 1 | 120 | 0.2 | 710 | -1 | -1 | +1 | 37 |
| 6 | 6 | 180 | 0.2 | 710 | +1 | -1 | +1 | 42 |
| 7 | 3 | 120 | 0.6 | 710 | -1 | +1 | +1 | 40 |
| 8 | 8 | 180 | 0.6 | 710 | +1 | +1 | +1 | 45 |

Los experimentos se realizaron en orden aleatorio, a fin de obtener una distribución estadística lo más homogénea posible y disminuir los errores matemáticos que pudiera tener. Los efectos de los factores y sus interacciones en el proceso de esterificación vienen dados por la tabla 5.3 y las figuras 5.1 y 5.2 respectivamente.

TABLA 5.3. Pruebas de significación

| Principales efectos e interacciones | Parámetros estadísticos |
|--|---|
| T=5.25 C=2.75 P=-2.25 TC=-0.25 TP=-0.25 CP=0.25 TCP=0.25 | NIVEL DE CONFIANZA=95% $\bar{Y} = 42.125$ |

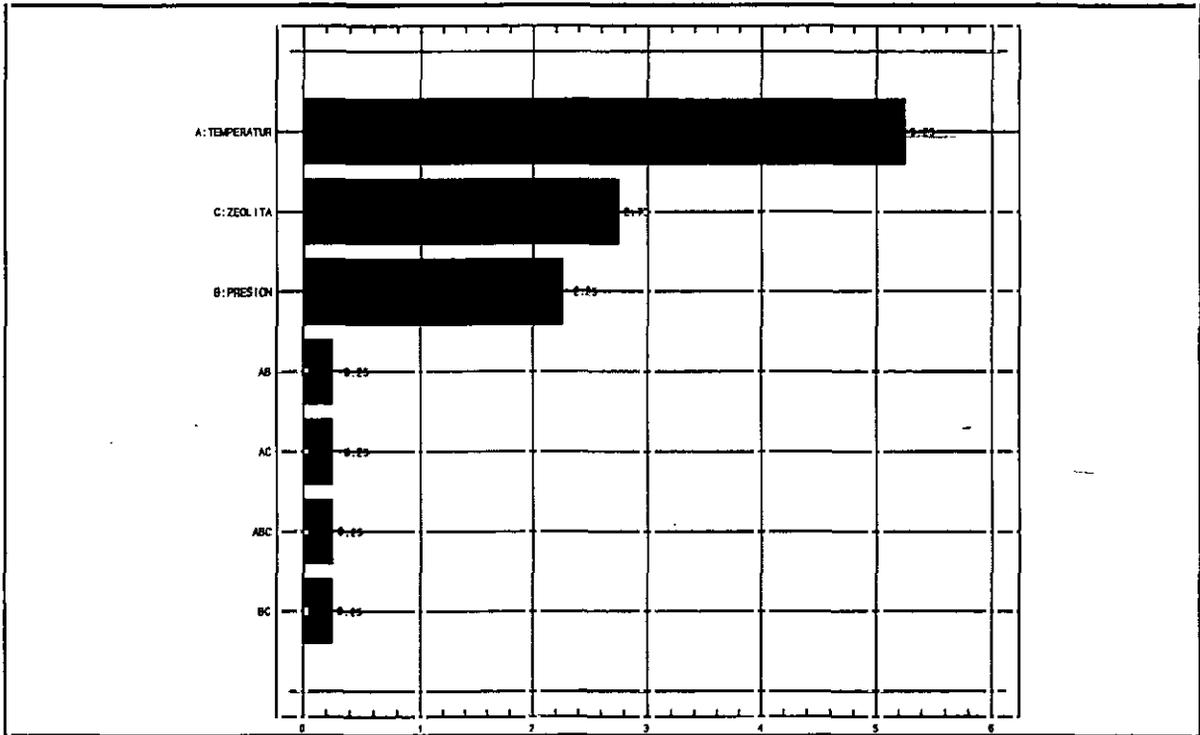


Figura 5.1. Representación de los efectos e interacciones

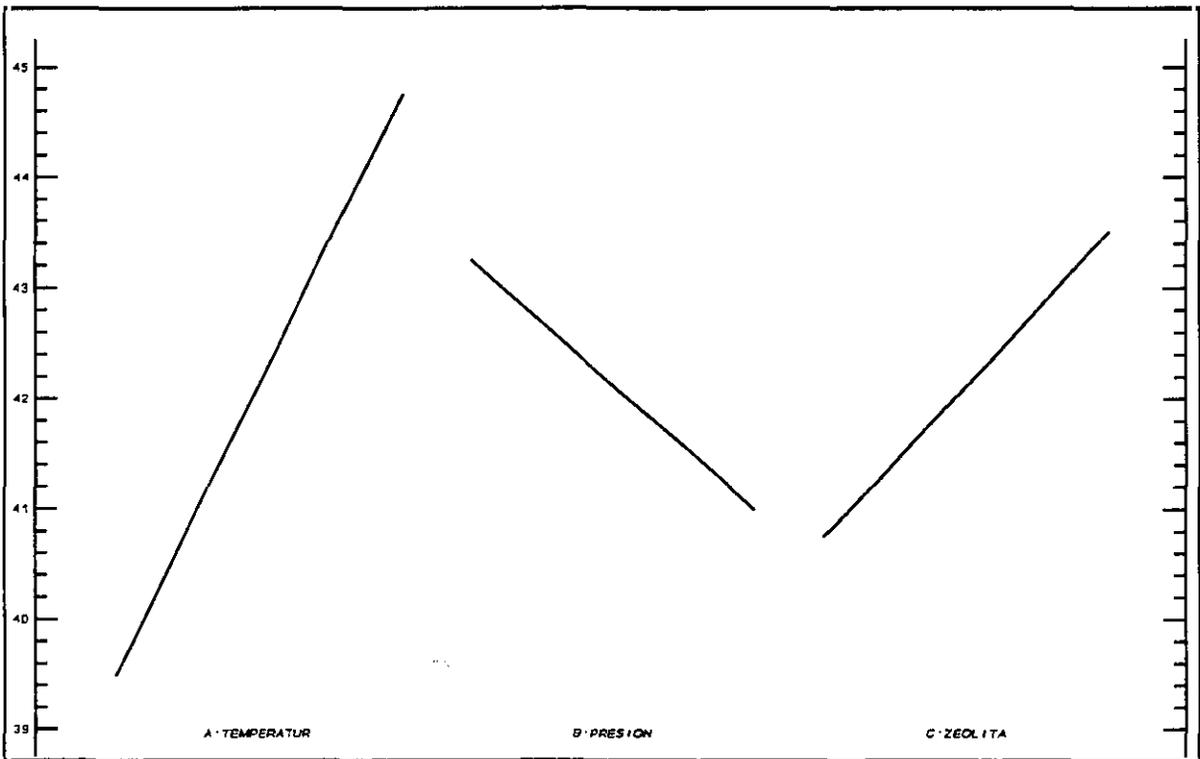


Figura 5.2. Respuesta elegida en función de los principales efectos

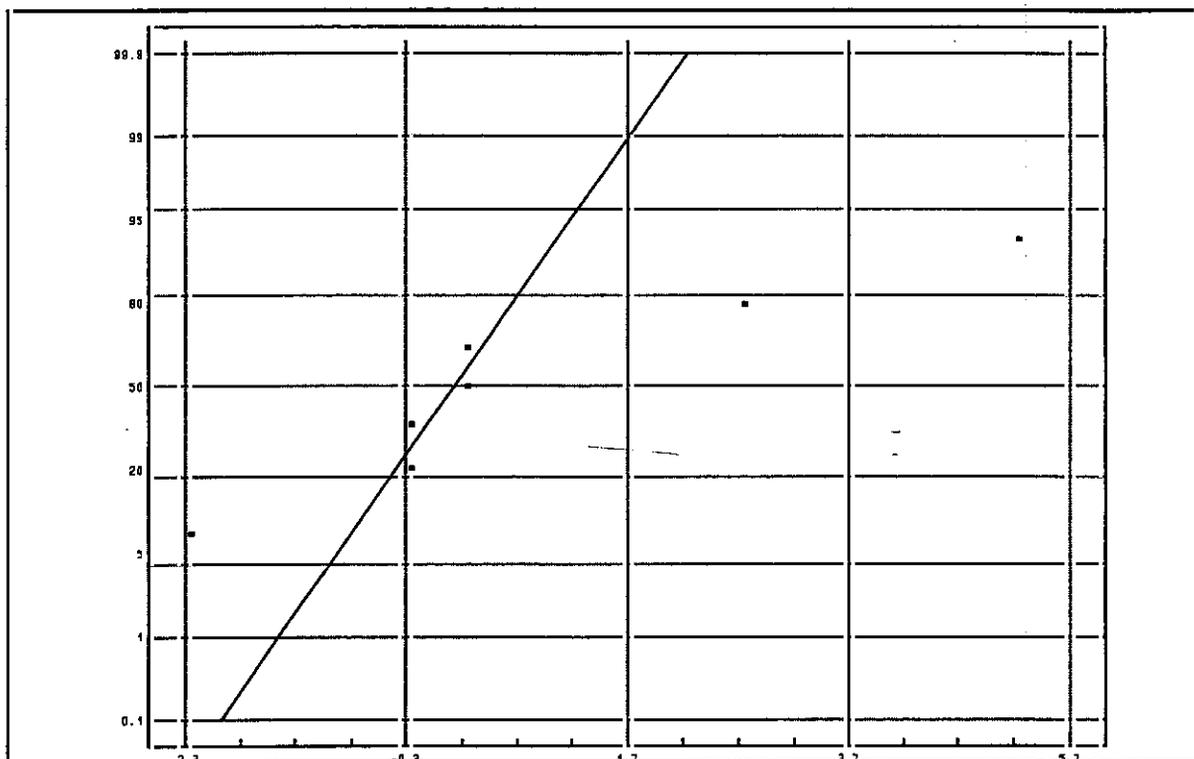


Figura 5.3. Probabilidad estadística frente a cada uno de los efectos estandarizados estudiados

De la figura 5.3 que representa la probabilidad estadística de la influencia que ejerce sobre el proceso de esterificación cada uno de los efectos estudiados, se observa que los principales efectos que influyen en la esterificación son la **temperatura**, la **concentración de catalizador** y **presión del sistema**. La influencia más marcada la presenta la temperatura y además es positiva, la concentración de catalizador tiene influencia positiva, su escasa magnitud frente a la anterior puede ser debida al pequeño intervalo ensayado. La presión tiene una influencia negativa, ya que al trabajar a presión reducida se elimina el agua formada en el transcurso de la reacción, desplazándose el equilibrio hacia la formación del ester buscado. Las interacciones entre variables no presentan significación específica. Finalmente es de destacar que no se observa curvatura lo que indica que la ecuación de la respuesta puede expresarse como una función lineal de los tres efectos significativos:

$$Y = a_0 + a_1 x_T + a_2 x_C - a_3 x_P$$

Ajustando los valores codificados se obtiene el denominado modelo estadístico:

$$Y=42.125+2.625 x_T+1.375 x_C-1.125 x_P \quad r=0.989$$

En las figuras 5.4 a 5.6 se muestran los valores predichos para la respuesta elegida con los niveles ensayados, junto con el análisis de residuos observándose el buen ajuste de los mismos. También se muestra una superficie de respuesta y su correspondientes curvas de nivel para los valores experimentales, y los valores obtenidos del modelo estadístico.

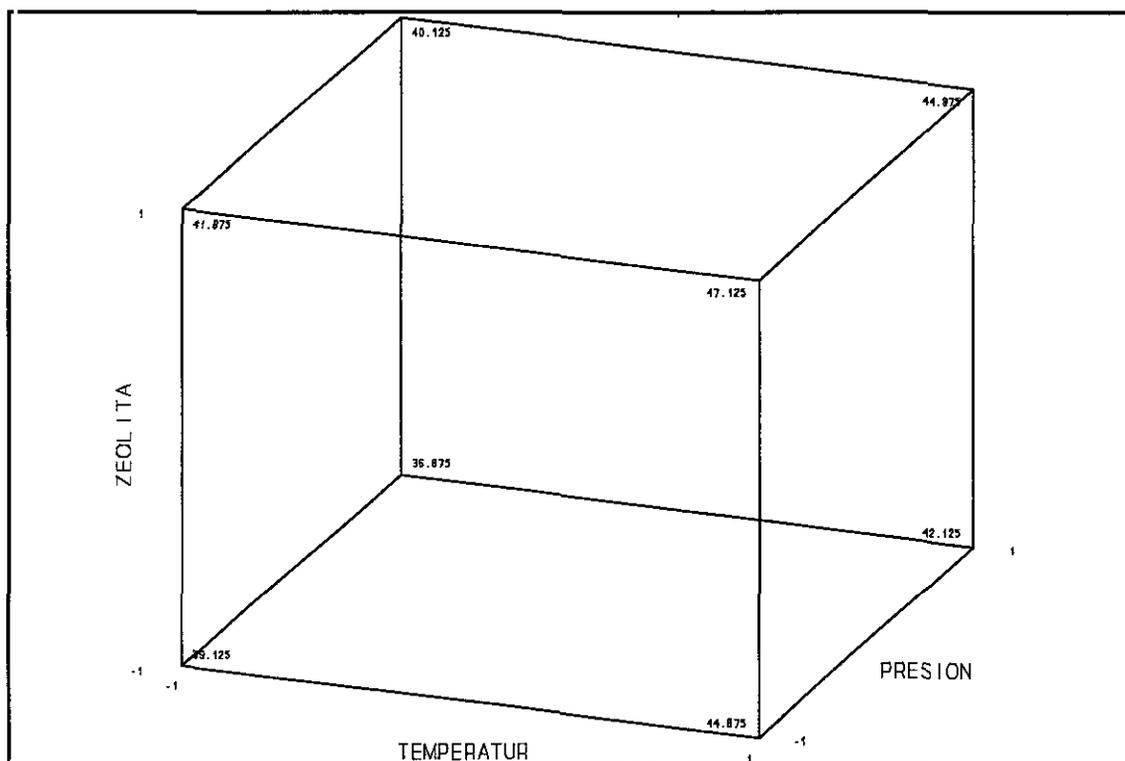


Figura 5.4. Valores predichos para la respuesta para cada uno de los niveles de las variables estudiadas

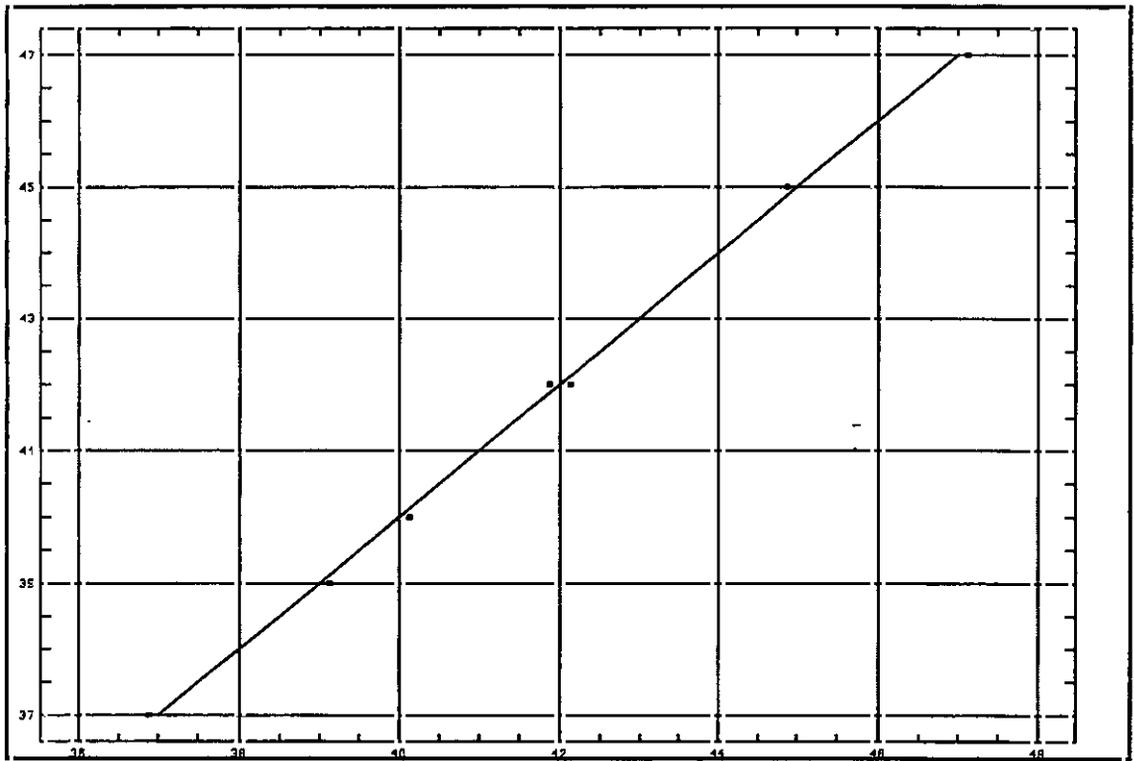


Figura 5.5. Representación gráfica de valores experimentales frente a predichos

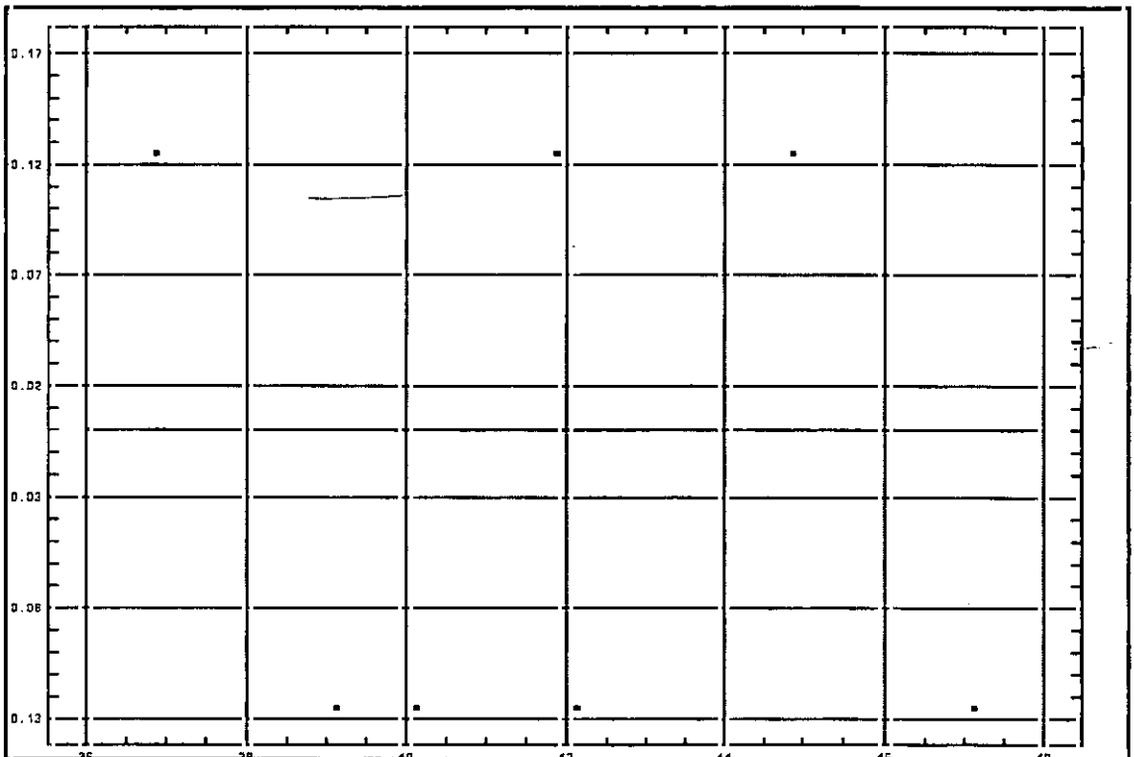


Figura 5.6. Representación gráfica de los residuos obtenidos para la respuesta frente a los valores predichos de la respuesta

Representando los valores experimentales y los valores calculados para el rendimiento en oleato de oleilo frente a la pareja de variables de operación, se observa el buen ajuste obtenido, tal como muestran las figuras 5.7-5.10, para el resto de parejas de variables el comportamiento es análogo.¹

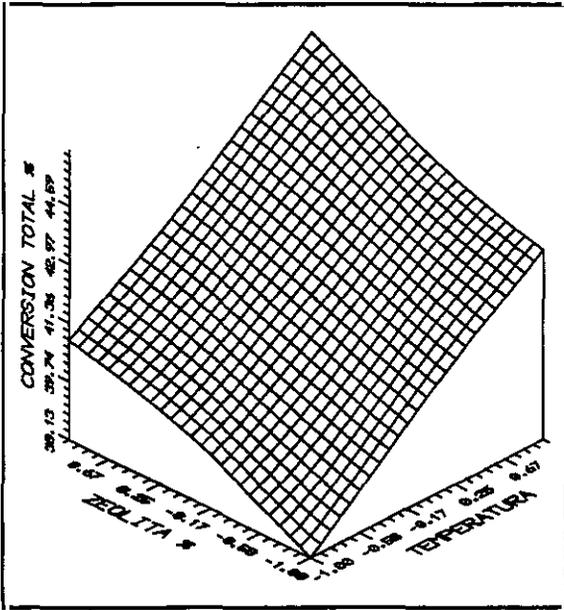


Figura 5.7. Datos experimentales

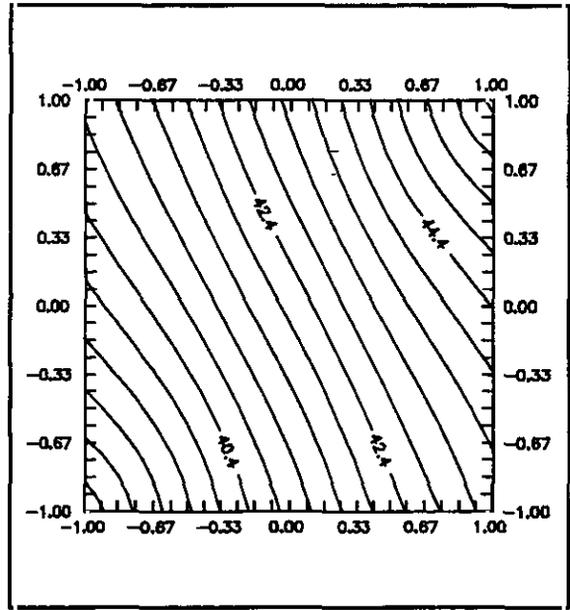


Figura 5.8. Curvas de nivel para los datos experimentales

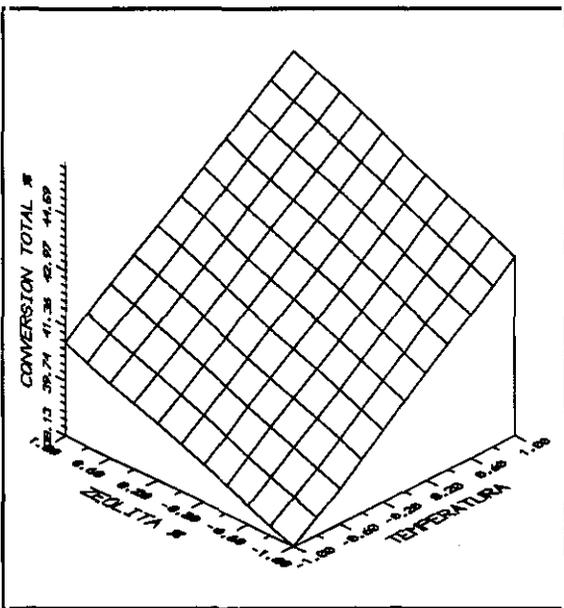


Figura 5.9. Valores calculados

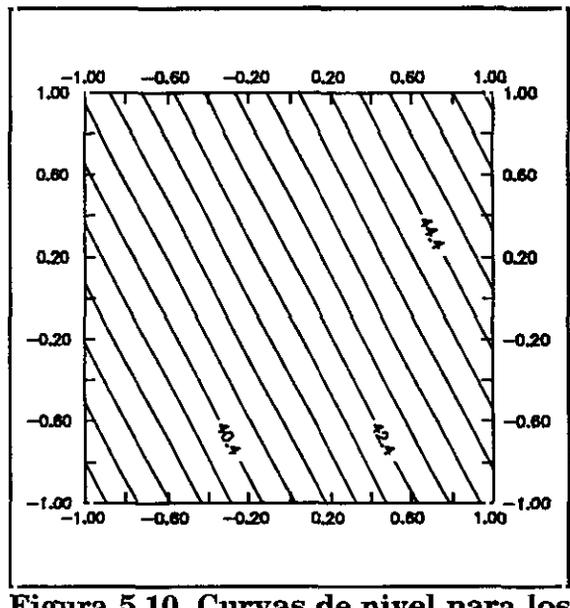


Figura 5.10. Curvas de nivel para los valores calculados

¹ Vease Apéndice II

De acuerdo con los resultados obtenidos en estos experimentos y de su análisis estadístico, se ha encontrado un **modelo lineal** que permite explicar adecuadamente, tal como se muestra en la figura 5.5, el campo experimental ensayado. Por esta razón, en los experimentos realizados para llevar a cabo la reacción de esterificación, se han elegido los puntos medios en lugar de los extremos superiores, lo que sería más lógico si se desean obtener mayores rendimientos. Así, se evitan las influencias de las interacciones cruzadas, temperatura-concentración de catalizador, que pudieran ser negativas debido a un efecto de desactivación o de reacciones secundarias, los que facilita la comparación entre los diferentes sistemas catalíticos. Las temperaturas de operación para los diferentes alcoholes se han fijado siguiendo este mismo criterio, trabajar alrededor de 50°C por debajo de su temperatura de ebullición a 16mmHg de presión.

Las condiciones de operación para las reacciones de esterificación con los diferentes alcoholes se detallan en la tabla 5.4.

TABLA 5.4. Condiciones de operación para la esterificación de los diferentes alcoholes

| Variable | Alcohol Oleíco | 1,4-Butanodiol | Glicerina |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-----------|
| Temperatura de operación (°C) | 150 | 140 | 180 |
| Presión de trabajo (mmHg) | 16 | | |
| Concentración de Catalizador (%peso) | 0.3 | | |
| Relación molar (alcohol/ácido) | 1:1 | | |
| Concentración Inicial ácido (mol/l) | 1.6 | 2.3 | 2.4 |
| Concentración Inicial alcohol (mol/l) | 1.6 | 2.3 | 2.4 |
| Tiempo de reacción (min) | 300 | | |
| Nº de revoluciones del agitador (rpm) | 600 | | |

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tomando como base el estudio efectuado en el capítulo anterior, que nos permitió fijar las condiciones de operación más adecuadas para alcanzar los objetivos propuestos en la introducción, se han realizado reacciones de esterificación del ácido oleico con monoalcoholes (alcohol oleico), y diferentes polioles (1,4-butanodiol, 1,2,3-propanotriol), al objeto, como se ha indicado anteriormente, de observar la influencia de las diferentes zeolitas, en las que se han variado las propiedades físicas y químicas de una forma secuencial, a fin de obtener aquella que proporcione los mejores rendimientos y selectividades. Las condiciones de experimentación para los diferentes procesos de esterificación ensayadas son las que se fijaron mediante la experimentación previa y que se detallan en la tabla 5.4.

Una vez fijadas las condiciones de operación se procede a realizar el estudio del sistema catalítico elegido. En una primera fase del estudio se emplearon como sistema catalítico base la zeolita empleada en los experimentos previos, junto con un catalizador enzimático comercial (LipozymeTM IM-20) suministrado por Novo Nordisk y un catalizador clásico tipo ácido de Lewis ($\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) a efectos comparativos. A partir de los resultados obtenidos se diseñaron nuevos sistemas catalíticos mediante modificación secuencial de las propiedades físicas y químicas de la zeolita base ensayada.

La secuencia de trabajo para conseguir los objetivos propuestos en el presente trabajo de investigación se indica a continuación:

1- Se llevaron a cabo reacciones con cada uno de los sistemas catalíticos elegidos y el alcohol oleico, procediéndose a evaluar la influencia de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los mismos en la reacción estudiada, esterificación del ácido y el alcohol oleico.

2- Partiendo de los resultados obtenidos, se eligieron los sistemas catalíticos más adecuados y se ensayaron en la esterificación del ácido oleico con un dialcohol (1,4-butanodiol), procediéndose de igual modo a evaluar la influencia de cada una de las propiedades de las zeolitas ensayadas en la reacción.

3- Del análisis de los resultados de las dos reacciones anteriores se procedió a elegir los mejores catalizadores para ambas y se diseñaron algunos sistemas catalíticos zeolíticos en base a las conclusiones obtenidas en las reacciones de esterificación con monoalcoholes y dioles como comprobación, llevándose a cabo con ellos la reacción de esterificación de la glicerina (1,2,3,-propanotriol).

4- Elección del catalizador más adecuado para las reacciones de esterificación arriba mencionadas. Con este catalizador se llevaron a cabo reacciones en diferentes condiciones de operación y la glicerina cuyo producto, glicerol monooleato es el de mayor interés comercial, a fin de

evaluar las consecuencias de dichos cambios, tanto en lo que a velocidad de reacción se refiere como a la distribución de productos obtenida.

5-Estudio de la síntesis de glicerol monooleato para su posible implantación industrial, determinándose el modelo cinético y los valores más adecuados de las variables que influyen en el proceso.

6.1. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO

Para comprobar la bondad del sistema catalítico elegido como base, la zeolita empleada en los experimentos previos, USY-273, se realizó una serie de tres experimentos diferentes empleando dicha zeolita junto con dos catalizadores industriales, uno enzimático Lypozyme™ IM-20, y un ácido de Lewis, $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Las condiciones de experimentación así como los resultados obtenidos se recogen en la tabla 6.1.

TABLA 6.1. Condiciones de experimentación y resultados obtenidos

| EXP Nº | Catalizador | T(°C) | C (%peso) | X _{a300} (%) | Distribución de Productos X _a =60% | | |
|----------------|---|-------|--------------|--------------------------|--|-----------------|----------------------------------|
| | | | | | C ₃₂ -C ₃₄ | C ₃₆ | C ₃₈ -C ₄₀ |
| 1 [†] | USY-273 | 150 | 0.3 | ††51 | 19 | 41 | 0 |
| 2 | $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 150 | 0.3 | 85 | 18 | 40 | 2 |
| 3 | Lypozyme™ IM-20 | 70 | 3 | 65 | 13 | 47 | 0 |

Variables fijadas a lo largo de la experimentación en la esterificación del alcohol oleico y el ácido oleico:

Presión de trabajo: 16 mm Hg

Relación molar (ácido/alcohol): 1:1

Tiempo de reacción: 300 minutos

Nº de revoluciones del agitador: 600 r.p.m

[†]Todos los experimentos en que se utilizaron zeolitas como sistemas catalíticos se han realizado en las mismas condiciones que en el experimento 1

^{††}La reacción se mantuvo hasta que sobrepasó el 60% de conversión

La figura 6.1 muestra que para el catalizador tipo ácido de Lewis la conversión aumenta con el tiempo hasta que prácticamente todos los reactivos se han convertido, lo que indica que no existe desactivación del catalizador, y si esta tiene lugar es muy pequeña. Por el contrario, la zeolita empleada muestra una mayor actividad inicial que el catalizador tipo ácido de Lewis, pero decae rápidamente con el tiempo, probablemente debido a la obstrucción de las cavidades del catalizador por los ésteres más pesados.

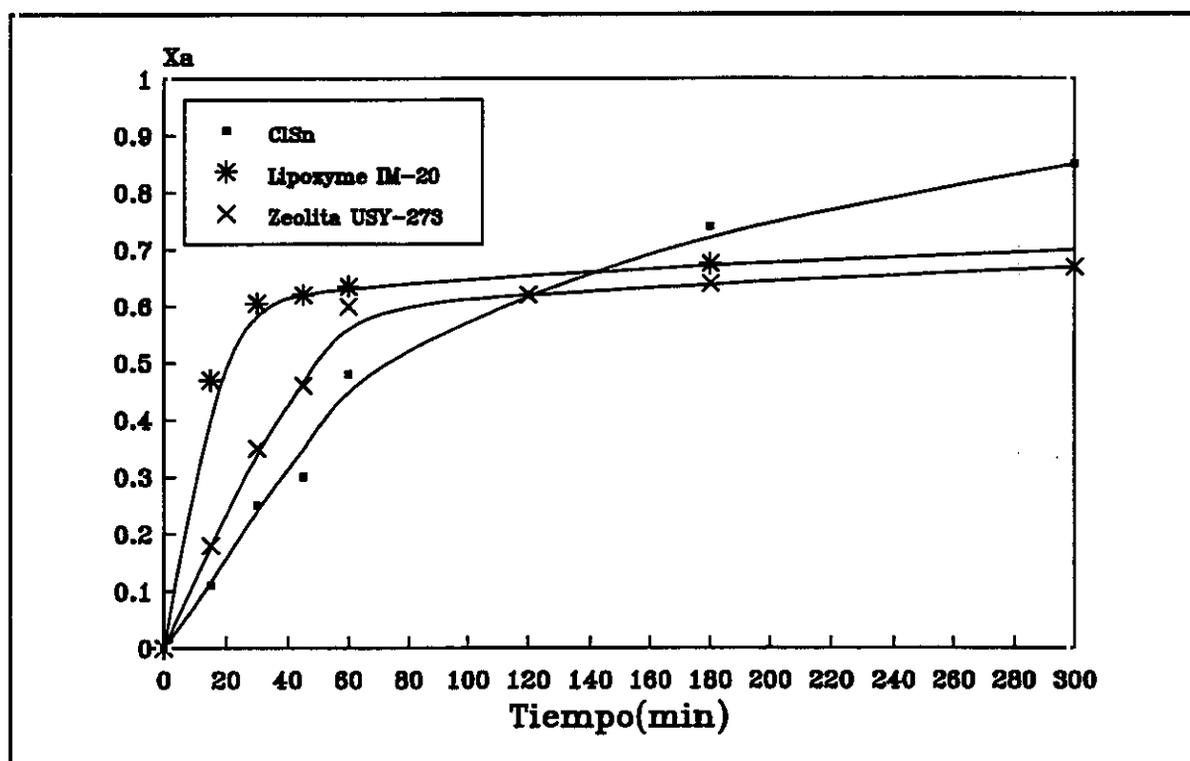


Figura 6.1. Conversión de ácido oleico frente a tiempo de reacción para la esterificación del ácido oleico y el alcohol oleico

En lo que se refiere al catalizador enzimático se observa que la velocidad de reacción inicial, es superior que para el catalizador zeolítico pero el rendimiento final de la reacción para ambos es similar.

6.1.1. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS

TIPO USY

Con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos empleando el sistema catalítico tipo USY, se han diseñado y sintetizado tres nuevas zeolitas USY-257, USY-248 y USY-240 en las que se han variado las siguientes propiedades fisicoquímicas de la zeolita USY-273 de partida, **número de aluminios por celda unidad, superficie específica, volumen de mesoporo y acidez.**

Con estos catalizadores se realizó una nueva serie de experimentos para determinar la influencia de las propiedades de estos catalizadores en la conversión y selectividad de la reacción.

En la tabla 6.2. se detallan los experimentos realizados y los resultados obtenidos. Como resultados se han elegido la conversión final y la distribución de productos para una conversión del 60%.

TABLA 6.2. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con zeolitas tipo USY

| EXP N° | Catalizador | Al/c.u. | S (m ² /g) | Vmeso (ml/g) | Acidez (µl/g) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|--------|-------------|---------|-----------------------|--------------|---------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| | | | | | | | C ₃₂ -C ₃₄ | C ₃₆ | C ₃₈ -C ₄₀ |
| 1 | USY-273 | 3 | 457 | 0.2036 | 6.1 | 51 | 19 | 41 | 0 |
| 4 | USY-257 | 31 | 531 | 0.0768 | 43.9 | 61 | 14 | 46 | 0 |
| 5 | USY-248 | 22 | 576 | 0.1724 | 65.8 | 65 | 16 | 44 | 0 |
| 6 | USY-240 | 9 | 525 | 0.2072 | 32.9 | 50 | 21 | 39 | 0 |

De los resultados obtenidos se pone de manifiesto al probar cada una de las diferentes zeolitas en las condiciones de operación antes mencionadas, que la estructura de la zeolita tiene considerable importancia en la conversión alcanzada. Puede observarse que en las cuatro reacciones llevadas a cabo los ésteres más pesados no se forman cuando se trabaja con zeolitas.

Esto se corresponde con un efecto de selectividad de forma que implica que la reacción no está teniendo lugar únicamente en la superficie externa del cristal, por lo que las cavidades y supercavidades exteriores deben imponer limitaciones geométricas.

En base a los resultados obtenidos en esta serie y para clarificar este punto, se sintetizaron dos series de tres zeolitas USY de similares propiedades fisicoquímicas basadas en el sistema USY-248 pero con diferente tamaño de cristal y diferente celda unidad.

Con estos nuevos sistemas catalíticos se realizaron dos series de experimentos cuyos resultados se recogen en la tabla 6.3. La distribución de tamaño de cristal para las zeolitas sintetizadas USY-248, USY-285 y USY-259 aparece en la figura 6.2.

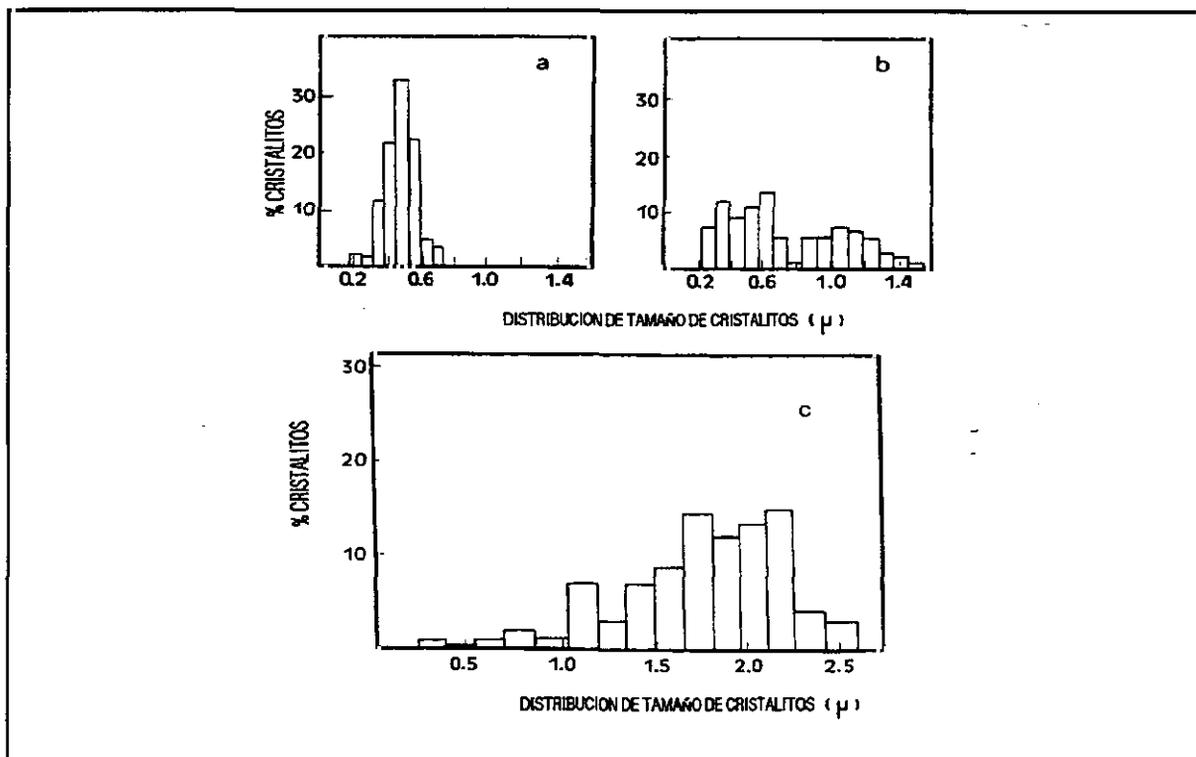


Figura 6.2. Distribución de tamaño de cristalitas para las zeolitas a)USY-285 b)USY-248 c)USY-259

TABLA 6.3. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con zeolitas de diferente tamaño de cristal

| EXP N° | Catalizador | Tamaño de cristal (μm) | Celda unidad (a _p)(E) | X _{a300} (%) | Distribución de Productos X _a =60% | | |
|--------|-------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|-----------------|----------------------------------|
| | | | | | C ₃₂ -C ₃₄ | C ₃₆ | C ₃₈ -C ₄₀ |
| 5 | USY-248 | 0.80 | 24.43 | 65 | 16 | 44 | 0 |
| 7 | USY-285 | 0.47 | 24.47 | 63 | 15 | 45 | 0 |
| 8 | USY-259 | 1.80 | 24.47 | †49 | 12 | 48 | 0 |
| 9 | USY-291 | 0.80 | 24.38 | 74 | 15 | 45 | 0 |
| 10 | USY-292 | 0.80 | 24.28 | 78 | 8 | 52 | 0 |

†La reacción se mantuvo hasta que se sobrepasó el 60% de conversión total

De los resultados obtenidos se deduce que si la reacción tuviera lugar en la superficie externa, aquella zeolita con menor tamaño de cristal y, en consecuencia, mayor superficie específica, sería la más reactiva. La figura 6.3. muestra diferencias de actividad apreciables entre las tres zeolitas ensayadas, especialmente si se tiene en cuenta la cristalinidad final de las mismas.

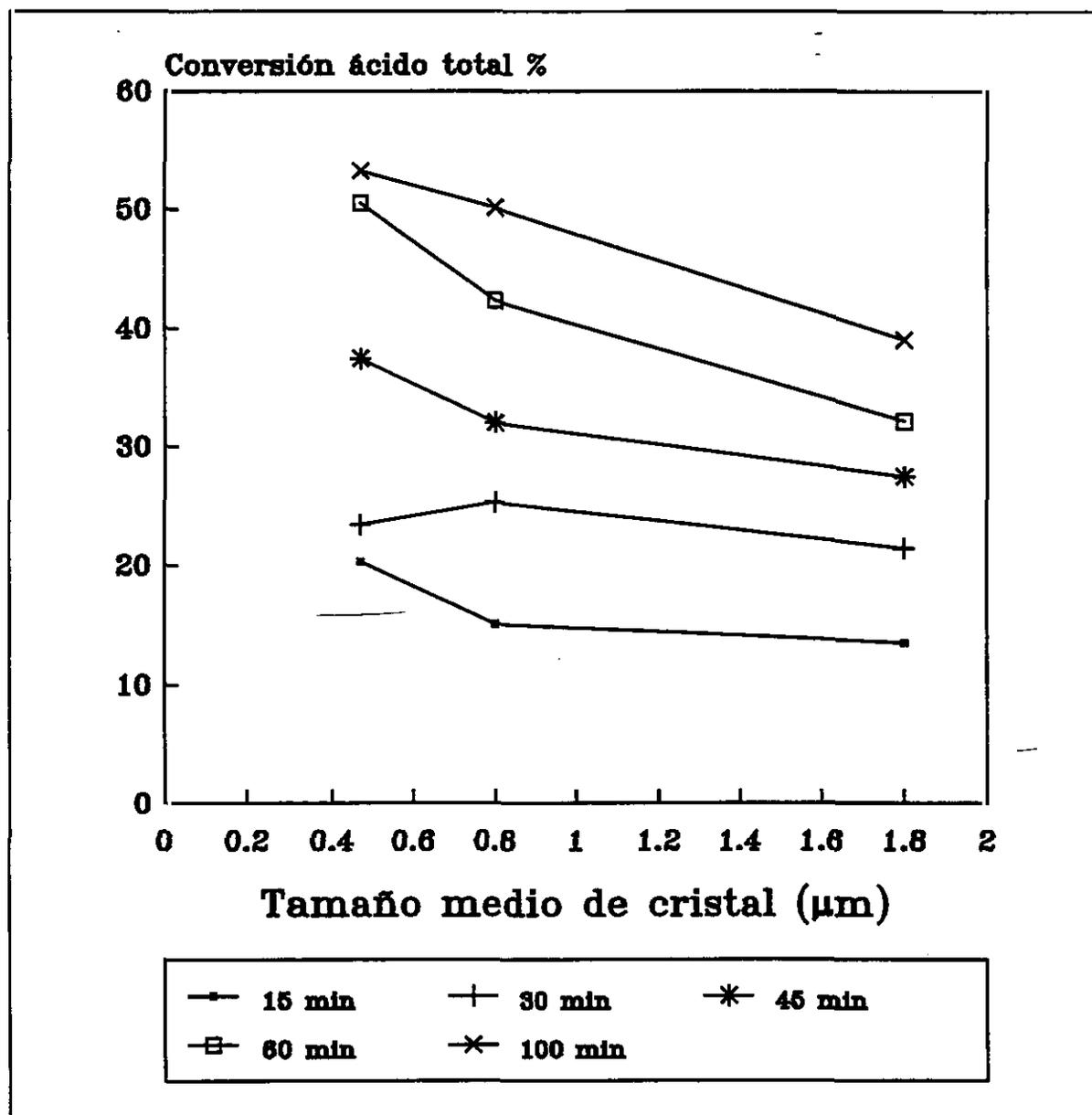


Figura 6.3. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oleico con alcohol oleico

Siendo notablemente más reactiva para la esterificación del alcohol oleíco la zeolita que posee menor tamaño de cristales, especialmente a tiempos largos de reacción, es de destacar que los ésteres de menor peso molecular se forman menos selectivamente en la zeolita de menor tamaño de cristal.

Por tanto, en la reacción de esterificación la difusión juega un papel importante, limitándose la distribución de compuestos obtenidos por el tamaño de la molécula, existe selectividad de forma. Así para los ésteres más pesados la limitación a la difusión dentro del cristal es la etapa controlante del proceso.

El mismo efecto se observa en la tabla 6.3 si se tiene en cuenta el tamaño de celda unidad para el mismo tamaño de cristal. La zeolita que mejores rendimientos y selectividades presenta es aquella que posee menor tamaño de celda unidad.

6.1.2. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO CON SISTEMAS CATALÍTICOS TIPO HYD

Con el objeto de estudiar la influencia del tipo de zeolita se diseñaron y sintetizaron cuatro nuevos sistemas catalíticos tipo HYD: HYD-250, HYD-350, HYD-400 y HYD-450, modificando las siguientes propiedades fisicoquímicas: **número de aluminios por celda unidad, superficie específica, volumen de mesoporo y acidez.**

Se han realizado con estos sistemas catalíticos una serie de experimentos para comprobar como se comportan estos catalizadores en la síntesis del oleato de oleílo desde el punto de vista de conversión y selectividad.

Los experimentos realizados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.4. Como resultados se han elegido los mismos que en el caso de las zeolitas USY, conversión final y distribución de productos al 60% de conversión.

TABLA 6.4. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleílo con zeolitas tipo HYD

| EXP N° | Catalizador | Al/c.u. | S(m ² /g) | Tamaño celda unidad (a ₀)(E) | Vmeso (ml/g) | Acidez (µl/g) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de productos Xa=60% | | |
|--------|-------------|---------|----------------------|--|--------------|---------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| | | | | | | | | C ₃₂ -C ₃₄ | C ₃₆ | C ₃₈ -C ₄₀ |
| 11 | HYD-250 | 30 | 485 | 24.50 | 0.0302 | 154 | 61 | 23 | 37 | 0 |
| 12 | HYD-350 | 22 | 630 | 24.47 | 0.0358 | 181 | 53 | 21 | 39 | 0 |
| 13 | HYD-400 | 13 | 587 | 24.35 | 0.0313 | 104 | 68 | 14 | 46 | 0 |
| 14 | HYD-450 | 2 | 568 | 24.25 | 0.047 | 22 | 61 | 18 | 42 | 0 |

Los resultados muestran que para cada una de las propiedades ensayadas existe un valor para el que se obtiene un máximo de conversión. Este máximo se corresponde con la zeolita HYD-400, y dado que los parámetros mostrados en la tabla 6.4, salvo la acidez, son parámetros estructurales de la zeolita que tienen influencia en la difusión de los productos en el catalizador, esto parece indicar que este valor máximo se corresponde con una acidez Brønsted determinada. Es decir que aunque el centro activo sea accesible como en la zeolita HYD-350, o la zeolita HYD-250 o aún no siéndolo tanto y la reacción tuviera lugar en gran parte sobre la superficie externa, zeolitas HYD-350 e HYD-450 por encima de una acidez determinada la velocidad de reacción y la selectividad de la misma disminuyen, por efecto del valor de la fortaleza ácida de los centros activos más que debido al efecto de otros parámetros estructurales.

[†] La reacción se mantuvo hasta que se sobrepasó el 60% de conversión total

6.1.3. SINTESIS DE OLEATO DE OLEILO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA

De todos los resultados obtenidos con los diferentes sistemas zeolíticos empleados se puede deducir que la estructura interna de la zeolita influye en el rendimiento y la selectividad de la reacción de esterificación del alcohol oleico con el ácido oleico. Para comprobar este punto se realizaron una nueva serie de experimentos utilizando como sistemas catalíticos una zeolita β y dos mordenitas denominadas mordenita zeolón y mordenita conteka que fueron comparadas con la mejor de las zeolitas USY ensayadas, USY-292, e HYD, HYD-400.

En la tabla 6.5 se muestran los experimentos realizados y los resultados obtenidos en los mismos:

TABLA 6.5. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con distintos sistemas zeolíticos

| EXP N° | Catalizador | Si/Al | Acidez (µl/g) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|--------|-------------------|-------|---------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| | | | | | C ₃₂ -C ₃₄ | C ₃₆ | C ₃₈ -C ₄₀ |
| 10 | USY-292 | 35.2 | 24 | 78 | 8 | 52 | 0 |
| 12 | HYD-400 | 13.6 | 104 | 68 | 14 | 46 | 0 |
| 15 | Zeolita- β | 13.1 | 43.8 | †53 | 6 | 54 | 0 |
| 16 | Mordenita Zeolón | 8 | 41 | †44 | 12 | 48 | 0 |
| 17 | Mordenita Conteka | 14 | 55 | 63.5 | 12 | 48 | 0 |

†La reacción se mantuvo hasta que se sobrepasó el 60% de conversión total

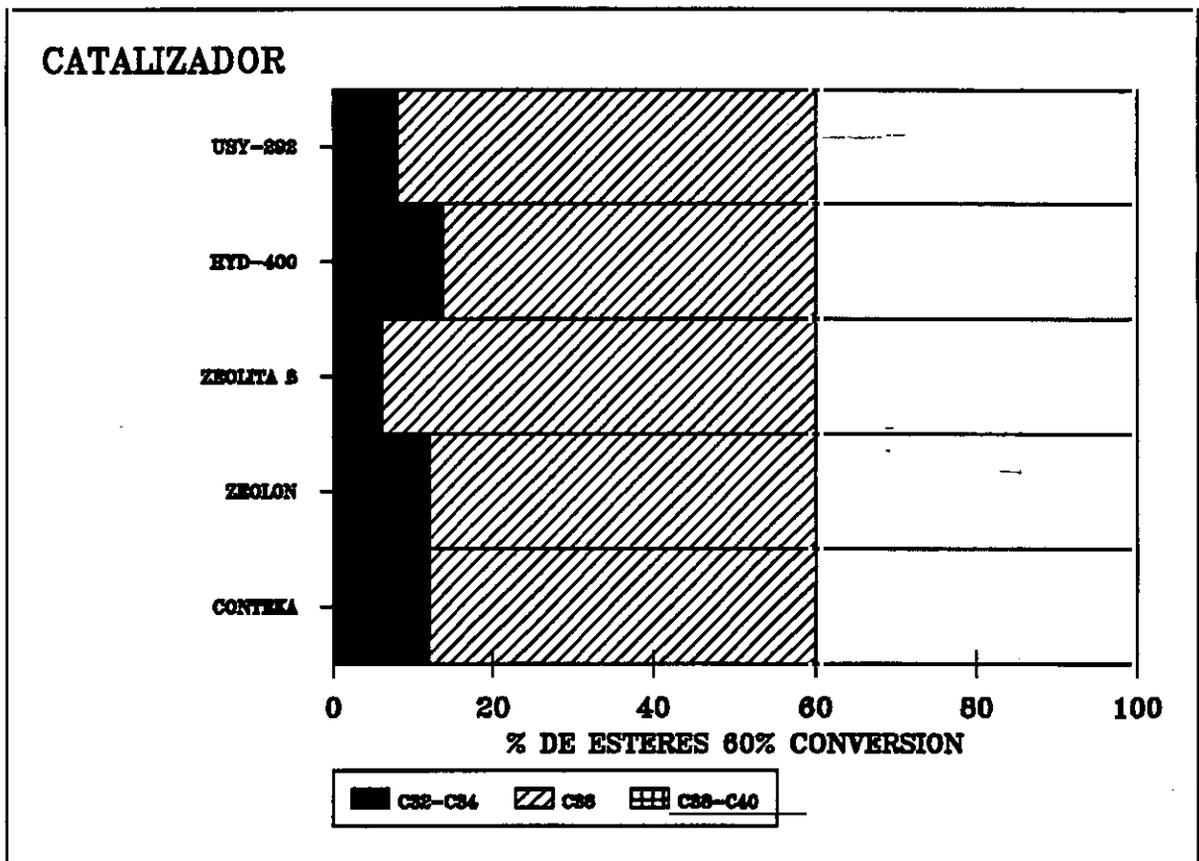


Figura 6.4. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación del alcohol oleíco.

La figura 6.4 que muestra la distribución de productos obtenidos con cada una de las zeolitas ensayadas, observándose la importancia de la difusión en el proceso de esterificación, especialmente si se consideran los parámetros de acidez de cada una de las zeolitas. Esto indica que al no poseer supercavidades internas, y estar formadas por canales paralelos, en el caso de las mordenitas, y canales rectos que se cruzan entre sí, cuando se trata de la zeolita β , solo aquellos productos que alcancen los centros activos se fomarían y solo aquellos de tamaño y orientación adecuada dejarían la estructura. Así, para este tipo de sistemas zeolíticos los reactivos no alcanzan, en general, el interior de la estructura ya que la selectividad hacia el ester buscado es inferior en todos los casos a cuando se emplean sistemas zeolíticos tipo faujasítico o la zeolita β , donde parte de los reactivos alcanzan el mesoporo y el interior de la estructura, viniendo limitada la

selectividad por la capacidad del producto indeseado, ester de alto peso molecular, para abandonar la estructura.

Se pone así de manifiesto que dado lo similar de la relación Si/Al para la zeolita HYD, la zeolita β , y las dos mordenitas, las diferencias observadas en la distribución de productos obtenida se debe a que los reactivos necesitan difundirse hasta alcanzar los centros activos del catalizador y solo aquellos productos de tamaño y/u orientación adecuada se formarán y abandonarán el catalizador.

La conversión obtenida a lo largo de la reacción para las cinco zeolitas ensayadas en este apartado se muestra en la figura 6.5. De su estudio y de la tabla 6.5 se deduce que el sistema catalítico tipo USY y en concreto el catalizador USY-292, es el que presenta mejores rendimientos y selectividades para la síntesis del oleato de oleílo.

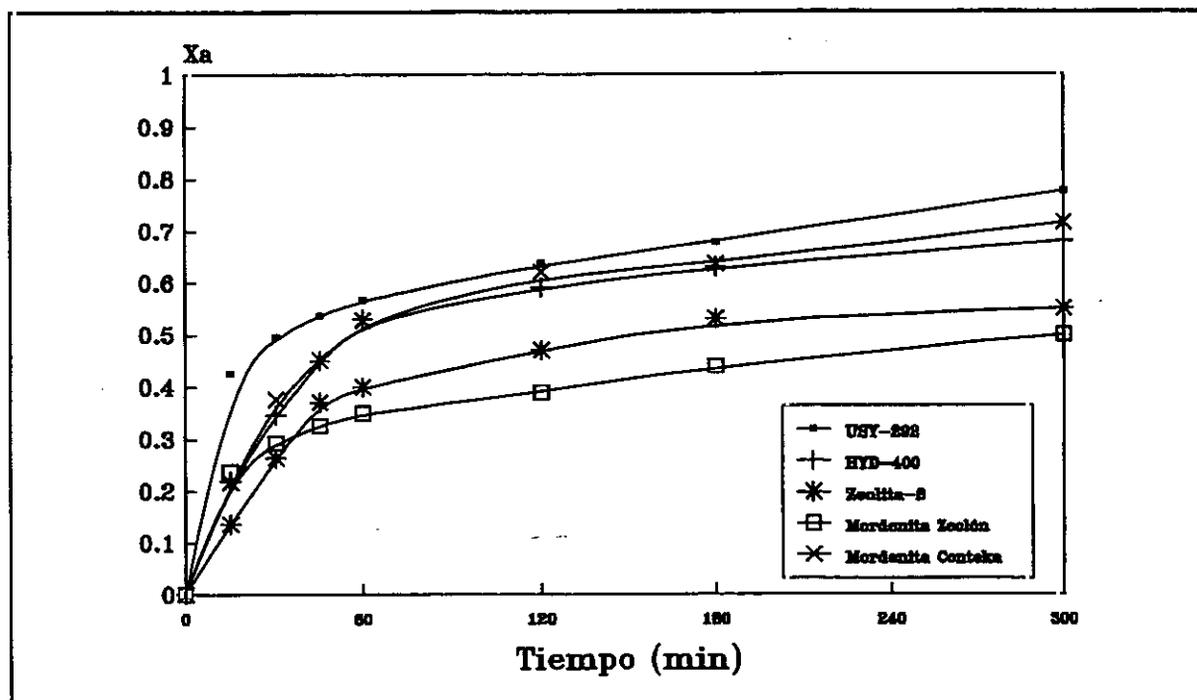


Figura 6.5. Conversión de ácido a oleato de oleílo frente a tiempo de reacción para diferentes sistemas zeolíticos

6.1.4. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ

Ya se ha mencionado anteriormente que la reacción de esterificación requiere de catálisis ácida para llevarse a cabo. Para evaluar el efecto de la acidez de las zeolitas en el proceso de esterificación se compararon los resultados de las zeolitas de la serie USY (desaluminadas con vapor) y de la serie HYD (desaluminadas por tratamiento con SiCl_4). En las zeolitas tipo Y ultraestables se pueden encontrar centros ácidos tipo Lewis junto con centros ácidos tipo Brönsted. Las bandas del espectro infrarrojo correspondientes a la piridina protonada (1540 cm^{-1}) y a la piridina coordinada con centros Lewis (1459 cm^{-1}) muestran que ambos tipos de centros se hallan presentes en la serie USY mientras que en la serie HYD la acidez Brönsted es preponderante sobre la acidez Lewis.

La accesibilidad de los centros ácidos parece ser determinante en el proceso de esterificación. Los sistemas catalíticos tipo USY deberían, por tanto, tener más actividad al tener mayor cantidad de mesoporos, es decir, al ser más accesibles los centros ácidos, pero ocurre lo contrario. Esto es debido al método de desaluminación como se explica en el apartado siguiente.

Al aumentar la temperatura aumenta la desaluminación especialmente en los sistemas catalíticos tipo HYD, lo que se traduce en un aumento de la conversión. Además los sistemas zeolíticos HYD, presentan una estructura más ordenada que los sistemas catalíticos USY, dominando el microporo sobre el mesoporo, lo que se traduce en un aumento de la selectividad hacia el producto deseado, ya que se limita la reacción en la superficie externa y en el mesoporo.

6.1.5. INFLUENCIA DE LA RELACION SILICE/ALUMINA

Los resultados obtenidos indican que aquellos sistemas zeolíticos con una relación aluminio por celda unidad cercana a 30 (Si/Al comprendido entre 5-7) serían las más activas, lo que en efecto ocurre en las zeolitas USY. En cambio para las zeolitas HYD el máximo de actividad para la obtención de oleato de oleíno, aparece para menores valores de la relación aluminios por celda unidad, lo que confirma que la reacción necesita centros ácidos fuertes para llevarse a cabo.

Si la reacción tiene lugar como se ha postulado anteriormente, en la superficie externa del cristal, solo la porción de centros ácidos localizada en las supercavidades más externas serán accesibles, lo que parece explicar la desviación del máximo de la actividad antes mencionada. Las zeolitas USY deberían tener, por tanto, mayor actividad al tener un mayor número de mesoporos, por lo que los centros ácidos serían más accesibles. Esto no es así en la reacción de esterificación del alcohol oleíno, debido a que durante el proceso de desaluminización, parte del aluminio queda en forma de aluminio extrarred bloqueando los poros y sus formas catiónicas neutralizando un número significativo de grupos ácidos tipo hidroxilo. Por contra, en las zeolitas de la serie HYD, la mayor parte del aluminio extrarred se elimina como AlCl_3 , especialmente a la temperatura de desaluminización empleada, reduciéndose la cantidad del mismo depositada en la superficie. Cabe esperar, que la relación Si/Al en las proximidades de la superficie sea diferente para ambas series de zeolitas por los diferentes métodos de desaluminización empleados. Así el gradiente será mucho más acusado en las zeolitas HYD que en las zeolitas USY, por lo que al ser la composición superficial diferente para ambos tipos de zeolitas es de esperar diferente correlación entre la actividad de las mismas y la relación Si/Al global.

6.1.6. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES

Para comprobar la bondad de la metodología desarrollada en esta investigación, diseño de sistemas zeolíticos mediante modificación de las propiedades fisicoquímicas dentro de un sistema catalítico base y síntesis de nuevos sistemas zeolíticos con diferentes zeolitas y estructura interna. Se han comparado el mejor sistema catalítico diseñado con los comerciales, Lipozyme™ IM-20 y $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En la tabla 6.6 se muestran las conversiones de ácido oleico en el transcurso de la reacción y la distribución de productos a conversión 60% para los catalizadores arriba mencionados.

TABLA 6.6. Comparación del catalizador diseñado con los catalizadores industriales

| EXP N° | Catalizador | X_{a300} (%) | Distribución de Productos $X_a=60\%$ | | |
|--------|---|----------------|--------------------------------------|----------|------------------------|
| | | | $C_{32}\text{-}C_{34}$ | C_{36} | $C_{38}\text{-}C_{40}$ |
| 1 | USY-273 | 63 | 19 | 41 | 0 |
| 2 | $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 85 | 18 | 40 | 2 |
| 3 | Lipozyme™ IM-20 | 65 | 13 | 47 | 0 |
| 10 | USY-292 | 78 | 8 | 52 | 0 |
| 12 | HYD-400 | 68 | 14 | 46 | 0 |
| 15 | Zeolita β | 53 | 6 | 54 | 0 |

De los resultados obtenidos se puede deducir que el sistema catalítico diseñado desarrollado y sintetizado USY-292 se puede comparar desde el punto de vista de

conversión con el catalizador industrial cloruro de estaño y desde el punto de vista selectividad con el sistema catalítico enzimático, Lipozyme™ IM-20. Por lo que el método desarrollado en el presente trabajo es adecuado para el diseño de sistemas catalíticos zeolíticos en los que las propiedades que influyen en su comportamiento catalítico se pueden modificar secuencialmente con el fin de conseguir los objetivos propuestos, síntesis selectiva de productos de química fina.

Desde el punto de vista de la selectividad de la reacción, la zeolita β , integrada por canales perpendiculares, puede compararse a la zeolita diseñada en este proceso, USY-292, con grandes cavidades internas. Esto indica la existencia de un importante efecto de tamiz molecular, selectividad de forma, que discrimina entre los productos de reacción en función de su tamaño. Por otro lado, el sistema catalítico HYD-400, si se tiene en cuenta la conversión en lugar de la selectividad, ofrece resultados similares a los obtenidos con los sistemas catalíticos industriales, lo que para algunos procesos de esterificación industriales, donde la distribución de productos no es primordial, caso de productos de gran consumo, puede ser atractivo desde el punto de vista industrial.

En general, la conversión de ácido oléico a los productos de reacción, depende de la cristalinidad de los sistemas zeolíticos empleados como catalizadores. El volumen de microporo y la superficie específica, especialmente en los sistemas zeolíticos USY, donde la conversión del proceso crece al aumentar la superficie específica y decrece al aumentar el tamaño de microporo.

6.2. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO

Una vez comprobada la bondad del sistema catalítico elegido para la síntesis de ésteres de monoalcoholes, se procede a comprobar su eficacia cuando se emplea un polialcohol, en nuestro caso, 1,4-butanodiol (tetrametilenglicol).

Para ello se llevaron a cabo tres experimentos iniciales análogos a los realizados en el apartado anterior como se muestra en la tabla 6.7.

TABLA 6.7. Condiciones de operación y experimentos realizados

| EXP Nº | Catalizador | T(°C) | C (%peso) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|-----------|--------------------------------------|-------|--------------|--------------------------|-------------------------------------|---------|--------------------|
| | | | | | Monoéster | Diester | Otros [†] |
| 18 | USY-273 | 140 | 0.3 | 64 | 49 | 7 | 4 |
| 19 | Cl ₂ Sn.6H ₂ O | 140 | 0.3 | 99 | 31 | 6 | 23 |
| 20 | Lypozyme™ IM-20 | 70 | 3 | 74 | 50 | 1 | 9 |

Variables fijadas a lo largo de la experimentación en la esterificación del alcohol oleíco y el ácido oleíco:

Presión de trabajo: 16 mm Hg

Relación molar (ácido/alcohol): 1:1

Tiempo de reacción: 300 minutos

Nº de revoluciones del agitador: 600 r.p.m

La figura 6.6 muestra que para el catalizador zeolítico la velocidad inicial de reacción es superior comparada con la velocidad inicial que presenta el catalizador clásico

[†] Esteres insaturados, obtenidos por deshidratación del glicol de partida

tipo ácido de Lewis y la actividad del catalizador zeolítico decae rápidamente con el tiempo al igual que en la reacción anterior. Por otro lado es de destacar que el catalizador enzimático presenta una mayor actividad inicial que el catalizador zeolítico pero la conversión de ácido oleico a monoéster decae rápidamente, debido a la existencia de substratos competitivos que dan lugar a reacciones secundarias a partir del monoéster formado inicialmente.

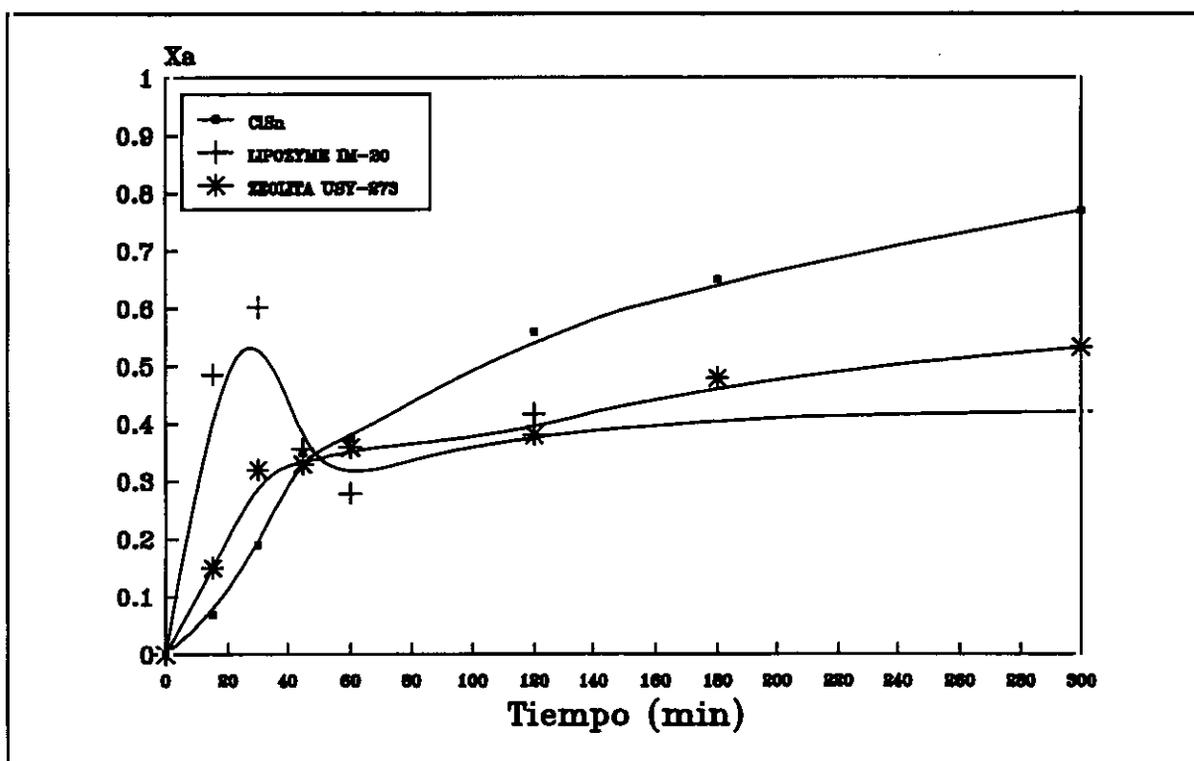


Figura 6.6. Conversión de ácido oleico a monoéster para la esterificación del ácido oleico y el 1,4-butanodiol

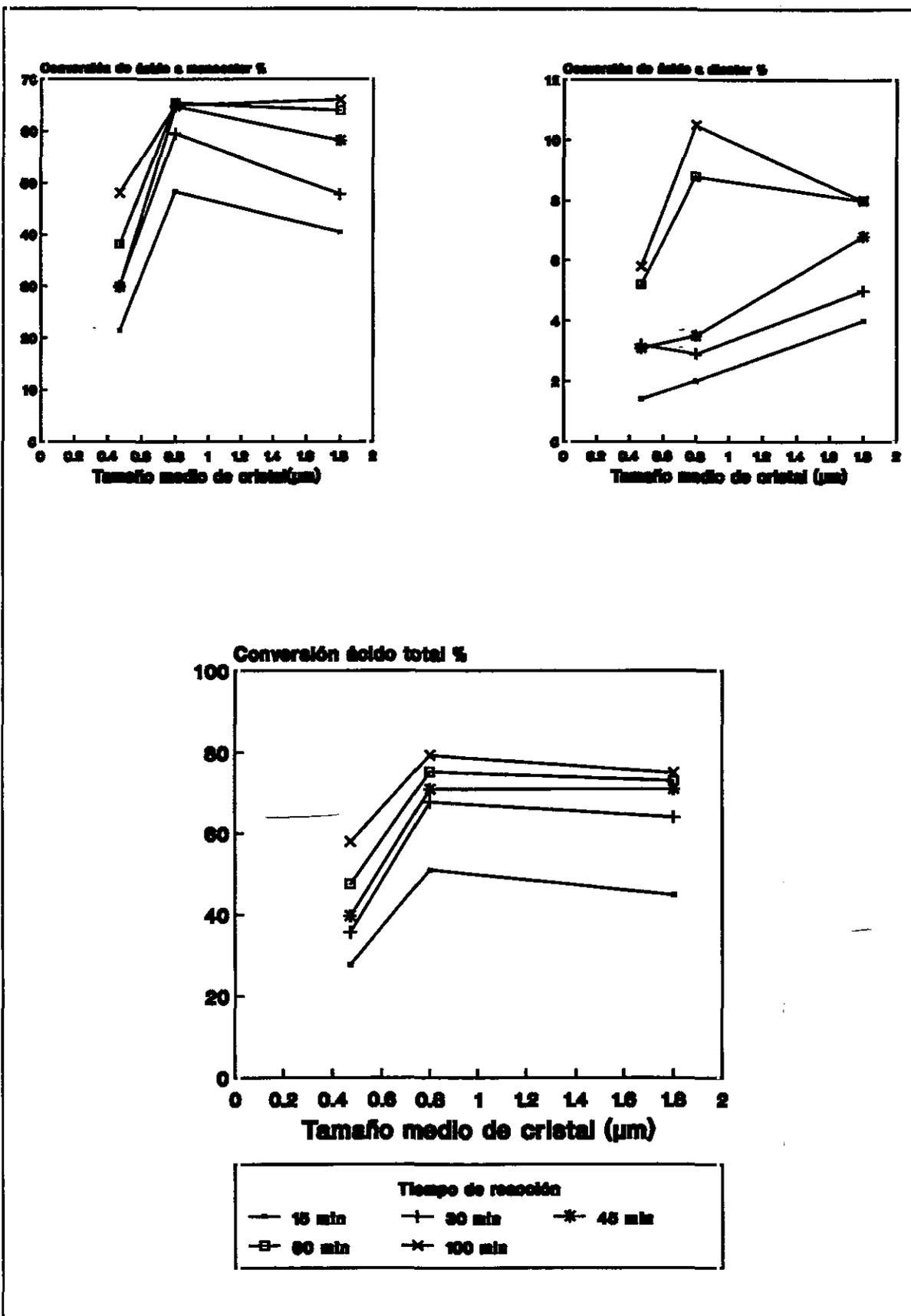


Figura 6.7. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oléico con 1,4 - Butanodiol

6.2.1. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO USY

Comprobada la eficacia del catalizador zeolítico para la reacción de esterificación del ácido oleico con el 1,4-butanodiol, se procede a modificar las propiedades fisicoquímicas de la zeolita de partida a fin de conseguir aumentar el rendimiento de la reacción. En la tabla 6.8. se muestran los resultados obtenidos cuando se emplean sistemas zeolíticos con diferentes tamaños de cristal y diferente tamaño de celda unidad.

TABLA 6.8. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con zeolitas tipo USY

| EXP N° | Catalizador | Tamaño de cristal (µm) | Celda unidad (a ₀)(E) | X _{a300} (%) | Distribución de Productos X _a =60% | | |
|--------|-------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---------|-------|
| | | | | | Monoéster | Diéster | Otros |
| 21 | USY-248 | 0.80 | 24.43 | 81 | 57 | 2 | 1 |
| 22 | USY-285 | 0.47 | 24.47 | 75 | 49 | 6 | 5 |
| 23 | USY-259 | 1.80 | 24.47 | 80 | 47 | 6.5 | 6.5 |
| 24 | USY-291 | 0.80 | 24.38 | 77.5 | 51 | 7 | 2 |
| 25 | USY-292 | 0.80 | 24.28 | 74 | 51 | 6 | 3 |

Observando los experimentos realizados con las tres zeolitas que tienen distinta distribución de tamaño de cristalitos se aprecia en la figura 6.7, por un lado que los catalizadores con tamaño de cristal intermedio y grande producen los mayores rendimientos en monoéster, y por otro, que la mayor cantidad de diéster se obtiene con la zeolita de mayor tamaño de cristal a tiempos cortos de reacción, y según esta avanza, el máximo se desplaza hacia tamaños menores de cristal, lo que parece indicar que los ésteres más pesados obstruyen los mismos y la reacción comienza a darse sobre la superficie externa o en las cavidades más expuestas, lo que puede permitir diseñar científicamente el rendimiento y selectividad de un proceso de esterificación.

Así mismo se observa que los sistemas zeolíticos que tienen el mismo tamaño de cristal pero diferente tamaño de celda unidad que al aumentar el tamaño de esta no solo aumenta la conversión total de la reacción sino que la selectividad hacia el producto buscado mejora sensiblemente, lo que confirma la importancia de la difusión de los ésteres más pesados en el proceso de esterificación.

6.2.2. SINTESIS DE 4-HIDROXI-BUTANOATO DE OLEILO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA

Realizando experimentos con los sistemas zeolíticos que presentan diferente estructura cristalina, al igual que en la esterificación del alcohol oleico, se puede apreciar que la diferente distribución de productos más que deberse a diferencias en la acidez se debe a la accesibilidad de los centros activos de las diferentes zeolitas. Así las zeolitas USY con mayor cantidad de mesoporos la reacción tiene lugar en el interior de la estructura limitándose la formación de ésteres más pesados a la accesibilidad del centro activo por un lado y a la formación del producto de reacción en el interior de la estructura.

Así los sistemas zeolíticos tipo faujasita ofrecen la mejor distribución de productos. De forma similar a lo comentado en el apartado anterior esto parece deberse a las limitaciones difusionales que encuentran reactivos y productos en la estructura zeolítica. Así las mordenitas al estar constituidas por canales paralelos tienen importantes limitaciones a la difusión y formación de moléculas grandes en su interior, por lo que la reacción tiene lugar en el exterior de la estructura zeolítica, limitandose así mismo la conversión final obtenida por la inaccesibilidad de los centros activos. La zeolita β de forma análoga para moléculas de gran tamaño ofrece importantes limitaciones

difusionales, así su selectividad es baja, pero el valor de conversión es mayor, ya que en la intersección de los canales puede llevarse a cabo la reacción, es decir no tiene lugar la reacción exclusivamente en la superficie externa, con la ventaja que esto conlleva en el diseño de una distribución de productos para sistemas complejos desde el punto de vista de la reactividad.

En lo que concierne a las estructura tipo faujasita, la selectividad aumenta, es decir, los productos de tamaño adecuado dejan la estructura, ahora bien la baja conversión de la zeolita tipo HYD, parece deberse más a criterios de acidez que de selectividad de forma, como puede observarse en la tabla 6.9 y en la figura 6.8 comparándola con la faujasita tipo USY.

TABLA 6.9. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con diferentes sistemas zeolíticos

| EXP N° | Catalizador | Si/Al | Acidez (µl/g) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|--------|-------------------|-------|---------------|-----------------------|----------------------------------|---------|-------|
| | | | | | Monoéster | Diéster | Otros |
| 21 | USY-248 | 7.7 | 43.8 | 81 | 57 | 2 | 1 |
| 26 | HYD-400 | 13.6 | 104 | 62 | 50 | 6 | 4 |
| 27 | Zeolita β | 13.1 | 43.8 | 83 | 48 | 8 | 4 |
| 28 | Mordenita Zeolón | 8 | 41 | 76 | 49 | 7.2 | 3.8 |
| 29 | Mordenita Conteka | 14 | 55 | 69 | 48 | 7 | 5 |

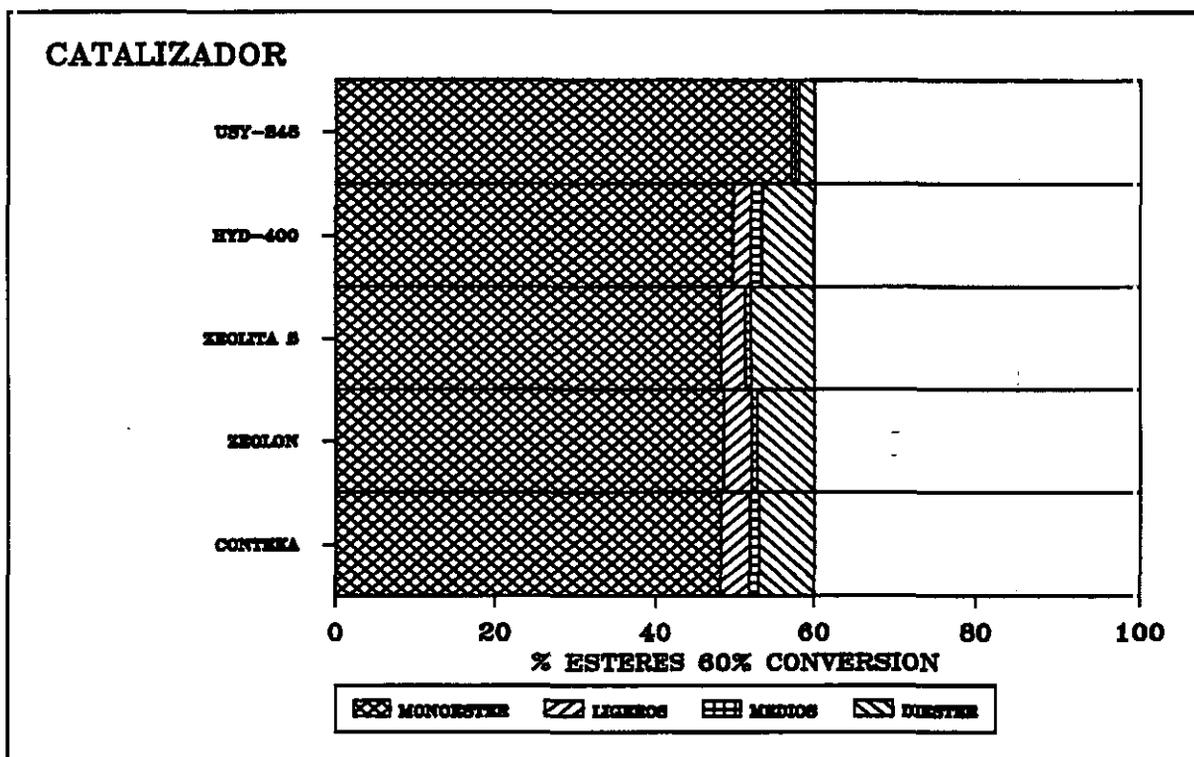


Figura 6.8. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación del 1,4-butanodiol.

6.2.3. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ Y LA RELACION SILICE/ALUMINA

Una vez determinado que los sistemas zeolíticos tipo faujasita son los que mejores rendimientos producen para la esterificación del 1,4-butanodiol con el ácido oleico se procedió a estudiar la influencia de la variación de la relación Si/Al en el rendimiento de la reacción.

Anteriormente, al tratar la reacción de esterificación del ácido oleico con el alcohol oleico se ha puesto de manifiesto la preponderancia de la acidez Brønsted sobre la acidez Lewis en las zeolitas HYD. En la tabla 6.10 aparecen los resultados obtenidos con las diferentes faujasitas ensayadas. Los mejores resultados se obtienen para los sistemas zeolíticos tipo USY.

Al comparar los sistemas zeolíticos USY-292 e HYD-400 se observa que para un tamaño de cristal semejante la diferencia en lo que se refiere a conversión total de ácido es significativa.

Si consideramos los valores de acidez Brönsted se observa que la conversión de ácido pasa por un máximo, verificando que se requiere un determinado nivel de acidez, óptimo, por debajo o por encima del cual decrece la conversión y disminuye la selectividad hacia el producto buscado.

TABLA 6.10. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con zeolitas de diferente relación Si/Al

| EXP N° | Catalizador | Si/Al | Acidez ($\mu\text{l/g}$) | Tamaño celda unidad (a_0)(E) | X_{a300} (%) | Distribución de Productos $X_a=60\%$ | | |
|-----------|-------------|-------|-------------------------------|---|-------------------|---|---------|-------|
| | | | | | | Monoéster | Diéster | Otros |
| 21 | USY-248 | 7.7 | 65.8 | 24.43 | 81 | 57 | 2 | 1 |
| 22 | USY-285 | 6.2 | 72.0 | 24.47 | 75 | 49 | 6 | 5 |
| 23 | USY-259 | 6.2 | 74.1 | 24.47 | 80 | 47 | 6.5 | 6.5 |
| 24 | USY-291 | 10.6 | 40.0 | 24.28 | 77.5 | 51 | 7 | 2 |
| 25 | USY-292 | 35.7 | 24.0 | 24.38 | 74 | 51 | 6 | 3 |
| 26 | HYD-400 | 13.6 | 104 | 24.35 | 62 | 50 | 6 | 4 |

Así mismo se confirma que la reacción tiene limitaciones difusionales, ya que la mayor actividad de las zeolitas USY, con mayor cantidad de mesoporos, indica la mayor accesibilidad de los reactivos al interior de la estructura que en las zeolitas HYD.

6.2.4. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES

De forma análoga al apartado 6.1. se procede a continuación a comprobar la bondad de la metodología desarrollada en este apartado ha comparar el mejor sistema catalítico diseñado por modificación de las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico base con los comerciales, Lipozyme™ IM-20 y $\text{Cl}_2\text{Sn}.6\text{H}_2\text{O}$. En la tabla 6.11. se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 6.11. Comparación del catalizador con los catalizadores industriales

| EXP N° | Catalizador | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|--------|--|--------------------------|----------------------------------|---------|-------|
| | | | Monoéster | Diester | Otros |
| 21 | USY-248 | 81 | 57 | 2 | 1 |
| 19 | $\text{Cl}_2\text{Sn}.6\text{H}_2\text{O}$ | 99 | 31 | 6 | 23 |
| 20 | Lipozyme™ IM-20 | 74 | 50 | 1 | 9 |
| 23 | USY-259 | 80 | 47 | 6.5 | 6.5 |
| 24 | USY-291 | 78 | 51 | 7 | 2 |
| 27 | Zeolita β | 83 | 48 | 8 | 4 |

Observándose que en lo que a conversión total de ácido se refiere el catalizador diseñado tiene una actividad comparable al catalizador industrial tipo ácido de Lewis, y una selectividad notablemente superior. Comparandolo con el catalizador enzimático se observa que tiene una selectividad comparable para el 60% de conversión total. Como ya se puso anteriormente de manifiesto, cuando se emplea en esta reacción el catalizador enzimático la conversión de ácido oleico a monoéster pasa por un máximo, lo que no ocurre para el catalizador zeolítico diseñado.

Los sistemas zeolíticos USY ensayados son los más adecuados para este tipo de reacciones. Del estudio de los resultados y de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas zeolíticos se puede deducir que de dichas propiedades las que mayor influencia ejercen sobre el proceso de esterificación, rendimiento y selectividad, son la cristalinidad, volumen de mesoporo y volumen de microporo.

La cristalinidad tiene un efecto positivo, ya que al aumentar su valor aumentan el rendimiento y selectividad de la reacción. Considerando ahora los volúmenes de microporo y mesoporo ambos tienen efectos contrapuestos. Así mientras que al aumentar el volumen de microporo aumentan tanto la selectividad como el rendimiento de la reacción, el efecto contrario se manifiesta cuando lo que aumenta es el valor del volumen de mesoporo.

En lo que se refiere a la zeolita β , es de destacar que produce rendimientos y selectividades muy similares a los obtenidos con los sistemas zeolíticos tipo USY diseñados. Esto es debido a que la molécula del 1,4 -butanodiol es notablemente más corta que la de alcohol oléico, por lo tanto no tiene tantas limitaciones a penetrar en la estructura, y la cavidad que queda en el punto de cruce de los canales de la zeolita β como en la reacción anterior, igual que ocurre en las supercavidades de los sistemas faujasíticos. Con lo que se favorece el rendimiento, al tener acceso al centro activo, y la selectividad, ya que la reacción tiene lugar en el interior de la estructura y sólo los productos de tamaño adecuado abandonan la misma.

Todo lo anterior permite afirmar que el sistema zeolítico diseñado, y la metodología empleada son adecuadas para llevar a cabo esta reacción de esterificación.

6.3. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO

Análogamente a los apartados anteriores se han llevado a cabo tres experimentos en condiciones similares empleando los catalizadores industriales, el catalizador tipo ácido de Lewis, el catalizador enzimático y uno de los sistemas zeolíticos ensayados anteriormente. Los experimentos realizados y sus resultados se muestran en la tabla 6.12.

TABLA 6.12. Experimentos realizados y resultados obtenidos

| EXP N° | Catalizador | T(°C) | C (%peso) | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|-----------|--------------------------------------|-------|--------------|--------------------------|-------------------------------------|---------|----------|
| | | | | | Monoéster | Diéster | Triéster |
| 30† | USY-273 | 180 | 0.3 | 76 | 45 | 15 | 0 |
| 31 | Cl ₂ Sn.6H ₂ O | 180 | 0.3 | 98 | 47 | 10 | 3 |
| 32 | Lypozyme™ IM-20 | 70 | 3 | 50 | -- | -- | -- |

Variables fijadas a lo largo de la experimentación en la esterificación del 1,2,3-Propanotriol y el ácido oleico:

Presión de trabajo: 16 mm Hg

Relación molar (ácido/alcohol): 1:1

Tiempo de reacción: 300 minutos

N° de revoluciones del agitador: 600 r.p.m

En la figura 6.9 se representa la conversión de ácido oléico a monoéster. Se observa en la misma que la actividad del sistema zeolítico elegido es notablemente superior a la actividad del sistema enzimático. Esto es debido a la especificidad de la enzima a

† Todos los experimentos que emplearon zeolitas como catalizadores se llevaron a cabo en las mismas condiciones del experimento 30

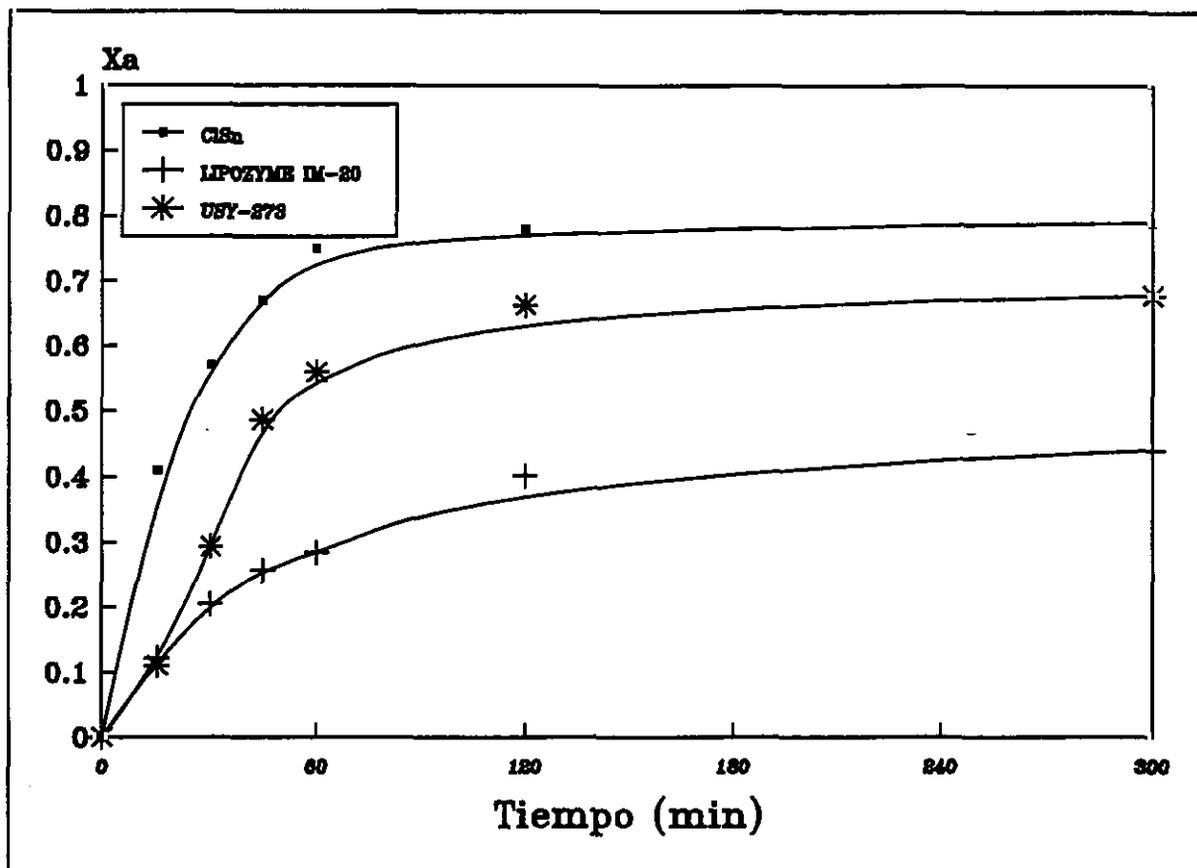


Figura 6.13. Conversión de ácido oléico a glicerol 1-monoleato para la esterificación del ácido oléico y la glicerina

esterificar indistinta y preferentemente en las posiciones 1,3 del alcohol. También puede observarse que el sistema catalítico zeolítico presenta una actividad similar a la del catalizador industrial tipo ácido de Lewis. Comparando la distribución de productos obtenida para la esterificación de la glicerina con diferentes catalizadores, puede observarse que los ésteres más pesados a penas se forman cuando se emplean zeolitas como catalizadores, y sí cuando se emplea un ácido Lewis. (No se considera la enzima pues no alcanza un 60% de conversión total).

De cualquier forma el hecho de que la actividad de la zeolita decaiga de forma drástica indica al igual que en los casos anteriores, la existencia de limitaciones difusionales, al igual que en las reacciones anteriores. Esto parece indicar al igual que en

la reacción de obtención de oleato de oleilo la existencia de un marcado efecto de selectividad de forma, es decir la reacción esta teniendo lugar en el interior de la estructura de la zeolita.

6.3.1. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO USY

A fin de comprobar la existencia de la difusión en el proceso de esterificación se llevaron a cabo experimentos con los sistemas zeolíticos diseñados en los apartados anteriores con diferente tamaño de cristalito y distinto tamaño de celda unidad.

La tabla 6.13. muestra los resultados obtenidos para la reacción de esterificación del ácido oléico y el 1,2,3 propanotriol.

TABLA 6.13. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monooleato con zeolitas de diferente tamaño de cristal

| EXP N° | Catalizador | Tamaño de cristal (µm) | Celda unidad (a ₀)(E) | X _{a300} (%) | Distribución de Productos X _a =60% | | |
|--------|-------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---------|----------|
| | | | | | Monoéster | Diéster | Triéster |
| 33 | USY-248 | 0.80 | 24.43 | 81 | 58 | 2 | 0 |
| 34 | USY-285 | 0.47 | 24.47 | 75 | 47 | 13 | 0 |
| 35 | USY-259 | 1.80 | 24.47 | 75 | 59 | 1 | 0 |
| 36 | USY-291 | 0.80 | 24.38 | 82 | 45 | 15 | 0 |
| 37 | USY-292 | 0.80 | 24.28 | 74 | 48 | 12 | 0 |

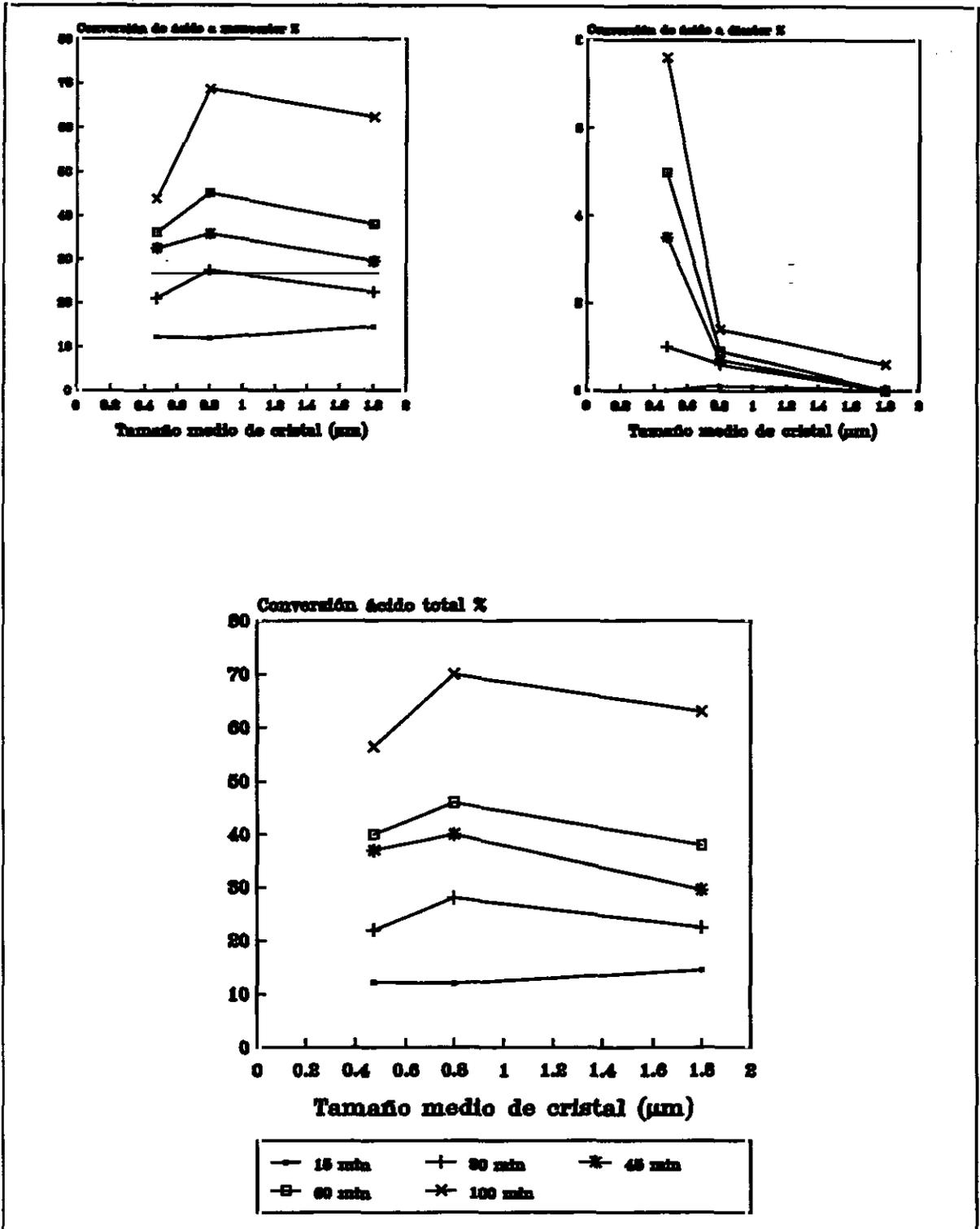


Figura 6.10. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oleico con 1,2,3- Propanotriol

De los experimentos realizados con las tres zeolitas de diferente tamaño de cristalito se obtienen los resultados mostrados en la figura 6.10.

Al igual que en la reacción de esterificación del 1,4-butanodiol la mayor conversión en monoéster la proporciona las zeolitas de tamaño de cristal intermedio y grande, mientras que al igual que en el caso de la esterificación del alcohol oléico la mayor cantidad de diéster se obtiene en todos los casos para la zeolita de menor tamaño de cristal, indicando que la reacción tiene lugar para este compuesto prioritariamente en la superficie externa del cristal. De hecho este efecto se va mostrando cada vez más acusado según avanza la reacción (tiempos mayores de reacción) especialmente en lo que a la zeolita de menor tamaño de cristal se refiere, lo que indica la existencia de problemas difusionales, para los ésteres de mayor tamaño. Es decir, los reactivos son capaces de alcanzar el centro activo pero los productos de reacción no pueden bien abandonar el interior de la estructura bien formarse en el interior de la zeolita. Existe por tanto un marcado efecto de *selectividad de forma*.

Si consideramos ahora los sistemas zeolíticos de igual tamaño de cristal y diferente tamaño de celda unidad, se pone de manifiesto en la tabla 6.13 que al disminuir el tamaño de celda unidad la selectividad de la reacción disminuye, lo que confirma que la reacción cuando el producto es el diglicérido está teniendo lugar en la superficie externa de los cristalitos.

6.3.2. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO CON LOS SISTEMAS CATALITICOS TIPO HYD

Al igual que en el caso de los sistemas catalíticos tipo USY, se ha llevado a cabo una nueva serie de experimentos con los sistemas catalíticos tipo HYD. De igual forma se han elegido como resultados la conversión de ácido total al final de la reacción, y la distribución de productos obtenida cuando se alcanza un 60% de conversión de ácido total.

Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla 6.14. De la misma se observa que para cada uno de las diferentes propiedades fisicoquímicas ensayadas existe un valor óptimo de conversión.

TABLA 6.14. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monooleato con zeolitas tipo HYD

| EXP N° | Catalizador | Al/c.u | S(m ² /g) | Tamaño celda unidad (a ₀)(Å) | V _{meso} (ml/g) | Acidez (µl/g) | X _{a,600} (%) | Distribución de productos X _a =60% | | |
|-----------|-------------|--------|----------------------|---|-----------------------------|------------------|---------------------------|--|---------|----------|
| | | | | | | | | Monoéster | Diéster | Triéster |
| 38 | HYD-250 | 30 | 485 | 24.50 | 0.0302 | 154 | 76 | 55 | 5 | 0 |
| 39 | HYD-350 | 22 | 630 | 24.47 | 0.0358 | 181 | 75 | 55 | 5 | 0 |
| 40 | HYD-450 | 2 | 568 | 24.25 | 0.047 | 22 | 77 | 57 | 3 | 0 |

Dicho valor óptimo parece corresponderse con determinado valor límite de la acidez y del número de aluminios por celda unidad, por encima del cual la modificación de las restantes propiedades fisicoquímicas del sistema zeolítico base no produce mejoras significativas en lo que a conversión final y distribución de productos se refiere. Ya que para los sistemas zeolíticos HYD-250 e HYD-350 la gran variación obtenida en superficie

específica debería reflejarse en un aumento de la conversión y de la selectividad, y esto no ocurre lo que parece indicar, ya que los otros parámetros son prácticamente idénticos, que la acidez del centro activo es determinante. Por debajo de este valor de acidez la conversión final mejora ligeramente, y lo mismo ocurre con la distribución de productos obtenida.

Con el fin de verificar lo expuesto anteriormente se procederá a continuación a la realización de diferentes reacciones empleando zeolitas de diferente estructura interna.

6.3.3. SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO EMPLEANDO SISTEMAS CATALITICOS ZEOLITICOS CON DIFERENTE ESTRUCTURA INTERNA

De forma idéntica a los apartados anteriores, se han llevado a cabo nuevas reacciones empleando sistemas zeolíticos con diferente estructura interna a fin de evaluar el efecto de la misma sobre la conversión final y la distribución de productos para una conversión de ácido total del 60%. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.15

TABLA 6.15. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monooleato con diferentes sistemas zeolíticos

| EXP N° | Catalizador | Si/Al | Acidez (μ l/g) | X_{a300} (%) | Distribución de Productos $X_a=60\%$ | | |
|-----------|-------------------|-------|------------------------|-------------------|---|---------|----------|
| | | | | | Monoéster | Diéster | Triéster |
| 33 | USY-248 | 7.7 | 65.8 | 81 | 58 | 2 | 0 |
| 40 | HYD-450 | 99.4 | 22 | 77 | 57 | 3 | 0 |
| 41 | Zeolita β | 13.1 | 43.8 | 78 | 52 | 8 | 0 |
| 42 | Mordenita Zeolón | 8 | 41 | 76 | 50 | 10 | 0 |
| 43 | Mordenita Conteka | 14 | 55 | 79 | 53 | 7 | 0 |

Al realizar reacciones con zeolitas de diferente estructura, se observa que los mejores rendimientos en monoéster se obtienen para las zeolitas de estructura tipo faujasita, lo que indica que la reacción hacia monoéster tiene lugar en las supercavidades de las mismas, las zeolitas de estructura tipo mordenita y β al no poseer supercavidades internas, la reacción tiene lugar sobre la superficie externa y la selectividad hacia el producto buscado como se observa en la figura 6.11. es notablemente inferior.

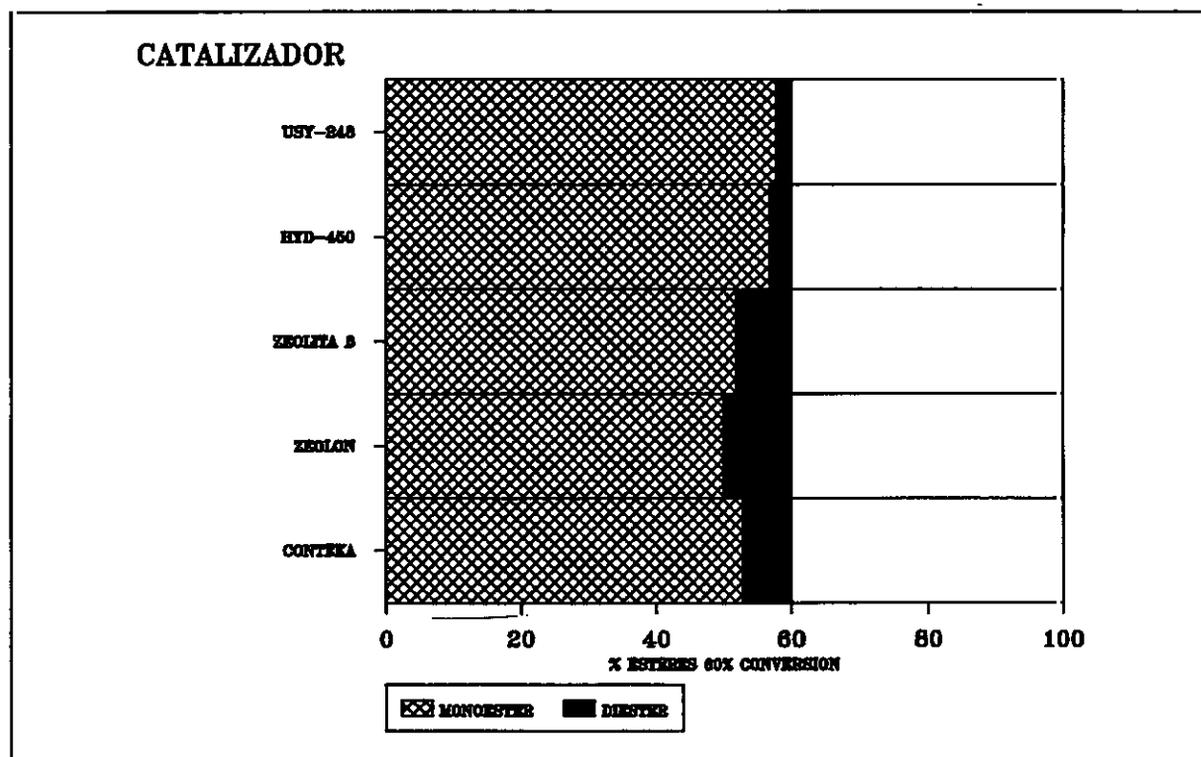


Figura 6.11. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación de la glicerina.

Así mismo, dentro de los dos tipos de sistemas zeolíticos faujasíticos se observa que existe un valor límite de acidez por debajo del cual la conversión no varía de forma significativa .

6.3.4. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ Y LA RELACION SILICE/ALUMINA

Al igual que ocurre en la reacción de esterificación del 1,4-butanodiol, en este caso se observa que tanto las zeolitas USY como las HYD presentan una actividad similar. Este hecho parece indicar que la reacción de esterificación cuando el alcohol es polivalente necesita centros ácidos de menor fortaleza que en aquellos casos que se trata la esterificación de un alcohol monovalente. No observándose una dependencia clara entre la relación Si/Al y la conversión obtenida.

No obstante ha de tenerse en cuenta que al estar claramente limitada la reacción por factores difusionales, la mayor cantidad de mesoporos existentes en las zeolitas USY, facilita el acceso a los centros activos, aunque estos se hallen parcialmente obstruidos por aluminio extrarred. Además, si las formas catiónicas de este neutralizan parte de los centros ácidos fuertes, favoreciendo la catálisis de los centros Lewis, se verifica el hecho de que la reacción de esterificación de alcoholes poliólicos necesita centros ácidos de menor fortaleza para llevarse a cabo.

6.3.5. ESTUDIO COMPARATIVO DEL MEJOR CATALIZADOR DISEÑADO CON LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES

Si comparamos los resultados obtenidos para el mejor sistema zeolítico con los valores de la tabla 6.16, se observa que para la reacción de esterificación del ácido oléico con el 1,2,3-propanotriol, el mejor sistema catalítico es la zeolita USY-248 al igual que en las reacciones anteriores con el 1,4- butanodiol.

TABLA 6.16. Comparación de los catalizadores industriales con los catalizadores diseñados

| EXP N° | Catalizador | X _a ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos X _a =60% | | |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------|----------|
| | | | Monoéster | Diester | Triéster |
| 34 | USY-285 | 83 | 47 | 13 | 0 |
| 31 | Cl ₂ Sn.6H ₂ O | 98 | 47 | 10 | 3 |
| 32 | Lypozyme™ IM-20 | 50 | -- | -- | -- |
| 33 | USY-248 | 81 | 58 | 2 | 0 |
| 40 | HYD-450 | 77 | 57 | 3 | 0 |
| 41 | Zeolita β | 78 | 52 | 8 | 0 |

Dicha zeolita no solo presenta mayor actividad que el catalizador enzimático y su selectividad respecto al ácido de Lewis y la zeolita empleada como punto de partida del diseño es considerablemente mayor.

De los sistemas zeolíticos obtenidos se deduce que los sistemas catalíticos basados en zeolitas USY y la zeolita β son los que presentan mayor actividad en el proceso de obtención del glicerol monoleato. Esto es debido, como ya se comentó en las dos reacciones anteriores, a la estructura de la zeolita. Así las zeolitas HYD-450, USY-248 y la zeolita β, que poseen además de una acidez adecuada, una alta cristalinidad (mayor regularidad en la estructura) ofrecen mayores selectividades. Esto hace que los sistemas catalíticos elegidos se comporten desde el punto de vista de la actividad como los comerciales y presenten mucha mejor selectividad de los empleados en el mercado.

Todo ello confirma que la metodología seguida en el presente trabajo de investigación es adecuada para el diseño de un catalizador aplicable a la síntesis de productos de química fina y en concreto par la síntesis específica de monoglicéridos.

6.3.6. MEJORA DEL SISTEMA ZEOLITICO OBTENIDO

Aunque el sistema catalítico zeolítico obtenido ofrece buenos resultados experimentales y considerando que no parece afectar en gran medida el método de desaluminización y en consecuencia la acidez Brønsted de la zeolita y que por otro lado existen datos[†] que muestran que con catálisis ácida la constante de equilibrio a la temperatura de reacción para la esterificación de los grupos hidroxilo primarios y secundarios del 1,2,3- propanotriol es:

$$K_{eq} = \frac{OH_{primarios}}{OH_{secundarios}} = 2.3$$

Este valor aumenta cuando se emplea catalisis básica, observándose que no sólo no existe esterificación del grupo hidróxilo en posición 2, sino que a la temperatura de reacción se acelera la migración de los grupos hidroxilos en posición β a la posición α . Por lo que con catálisis básica aumenta la selectividad hacia el monoéster de la posición 1 referida a la obtenida con catálisis ácida.

Así se ensayaron otras tres zeolitas adicionales de carácter básico comparadas con las anteriores. La zeolita NaY de síntesis previamente tratada, una zeolita CsY, para verificar la relevancia del catión en la conversión (variación de tamaño de poro y acidez

[†] "Relative esterifiability of the primary and secondary hydroxyl groups of glycerol" Brandner, J.D., Birkmeier, R.L., *JAOCS*, (37) 3 (1960) 286-293

Lewis) y finalmente una zeolita denominada HY-60, obtenida por suave tratamiento con vapor.

Con ellas se llevaron a cabo diferentes experimentos que se muestran en la tabla 6.17 y figura 6.12.

Los resultados ponen de manifiesto que la zeolita de síntesis NaY, que puede considerarse como neutra desde el punto de vista de la acidez, es la que mejores resultados ofrece para la reacción de esterificación del 1,2,3 propanotriol y el ácido oléico, especialmente en lo que a selectividad de la reacción hacia el producto buscado, glicerol monoleato se refiere.

Así se observa que aunque la zeolita HY-60 de débil carácter ácido presenta una mayor actividad inicial, esta decae rápidamente lo más probable por bloqueo de la estructura por los ésteres más pesados y no ofrece una selectividad comparable a la ofrecida por la zeolita NaY.

TABLA 6.17. Experimentos realizados y resultados obtenidos

| EXP N° | Catalizador | Si/Al | Xa ₃₀₀ (%) | Distribución de Productos Xa=60% | | |
|--------|-------------|-------|-----------------------|----------------------------------|---------|----------|
| | | | | Monoéster | Diéster | Triéster |
| 33 | USY-248 | 7.7 | 81 | 58 | 2 | 0 |
| 43 | NaY | 2.4 | 83 | 59 | 1 | 0 |
| 44 | CsY | 1.3 | 82 | 50 | 10 | 0 |
| 45 | HY-60 | 4 | 80 | 52 | 8 | 0 |

Para las otras dos zeolitas la CsY y la USY-248 se observa un efecto similar. Parece que al aumentar el tamaño del catión disminuye el acceso a los centros activos y

por ello la velocidad de reacción disminuye. De hecho para las zeolitas ensayadas la velocidad inicial de la reacción, salvo para la HY-60, es del mismo orden, y luego decae más o menos rápidamente debido a efectos difusionales.

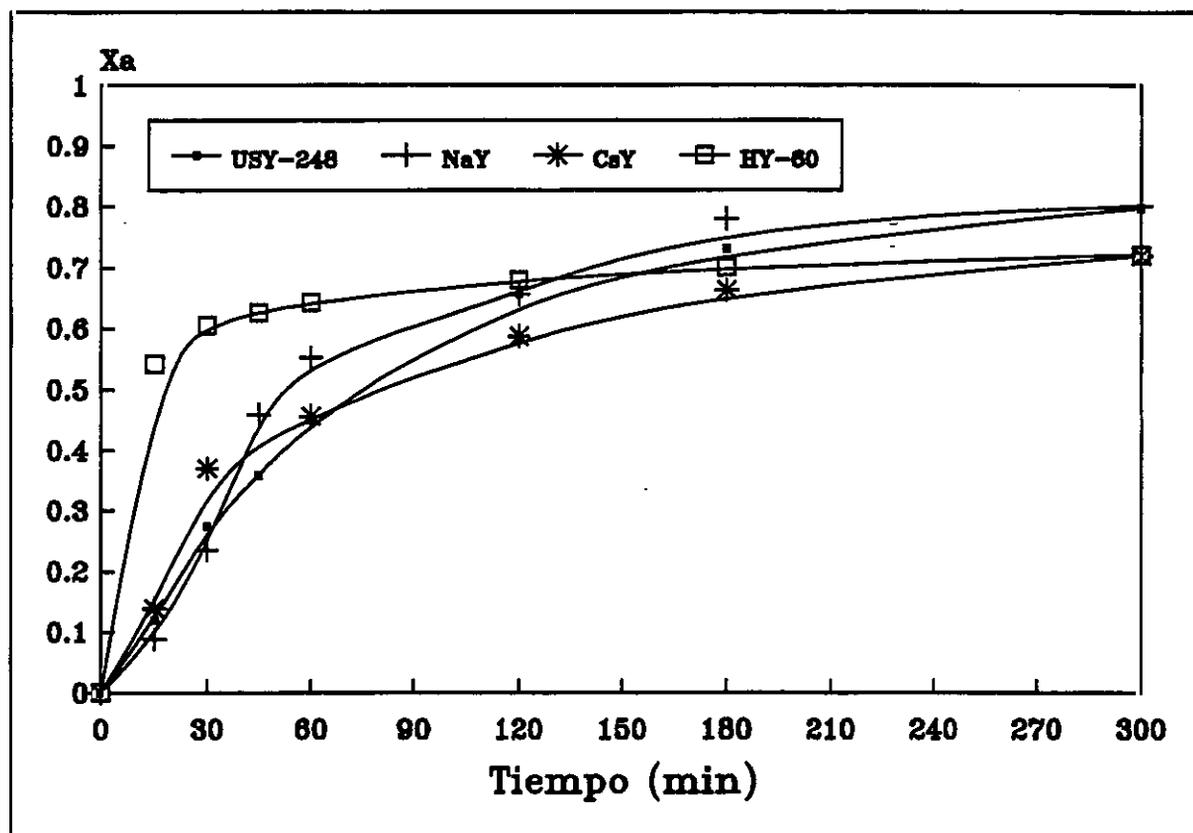


Figura 6.12. Conversión de ácido total a glicerol monooleato frente a tiempo

Podemos considerar por tanto que la zeolita más adecuada para llevar a cabo la reacción de esterificación del 1,2,3 propanotriol es la zeolita NaY.

6.4. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

De forma general puede concluirse que las zeolitas Y ultraestables con grandes cavidades internas son adecuadas para llevar a cabo la reacción de esterificación del ácido oléico con diferentes alcoholes. Son más activas que los catalizadores clásicos tipo ácidos de Lewis pero su actividad decae rápidamente al avanzar la reacción, presentando así mismo selectividades similares a la de los catalizadores enzimáticos, limitándose la conversión final a la especificidad de la enzima.

Esto es debido a la importancia de la difusión en el proceso de esterificación ya que como se ha comentado anteriormente, la selectividad hacia el ester buscado es mayor en aquellas zeolitas de tamaño medio de cristal intermedio, lo que indica la existencia de un efecto de selectividad de forma, tal que si el cristal es demasiado pequeño la selectividad disminuye al tener lugar la reacción en el exterior de los cristales, sobre la superficie externa. De forma similar, en especial para los polioles, ocurre con los de mayor tamaño de cristal, al reducirse las limitaciones difusionales, los productos pueden alcanzar el interior de la estructura y los reactivos se ven afectados por el efecto tamiz molecular, pero si el tamaño es adecuado pueden abandonar la estructura con lo que la selectividad disminuye.

Que la difusión afecta al proceso se pone de manifiesto al observar las zeolitas de diferente estructura interna la zeolita β tiene en general las mejores selectividades comparada con las mordenitas. Esto indica que los productos y reactivos tienen menos dificultad para entrar o abandonar la estructura, que en las mordenitas integradas por canales paralelos (Figura 2.6-2.8).

Los resultados obtenidos indican que la reacción de esterificación se ve favorecida por una acidez Brönsted moderada, en especial al considerar las reacciones con polioles. Así las zeolitas de alta acidez Brönsted HYD no ofrecen rendimientos apreciables. Parece por tanto necesaria una acidez moderada como la de los sistemas zeolíticos tipo USY, donde existen centros Lewis principalmente. Esto se confirma con el empleo de la zeolita NaY de carácter neutro, que ofrece los mejores rendimientos y selectividades.

Es interesante resaltar que dependiendo del producto y/o distribución de productos que interese obtener en cada momento en las reacciones de esterificación de un ácido graso con diferentes alcoholes y polialcoholes, el tipo de sistema catalítico zeolítico a emplear, como se ha demostrado en este capítulo es diferente.

Hay que tener en cuenta por una parte las propiedades de las especies químicas reactantes y productos, longitud de cadena, tamaño de la molécula, polaridad, y por otra la modificación de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas catalíticos a diseñar: relación sílice-alúmina, número de aluminios por celda unidad, cristalinidad, superficie específica, volumen de micro y mesoporo, etc..., mediante el estudio de unos y otros se puede llegar a obtener sistemas de reacciones de esterificación de alto rendimiento y alta selectividad hacia el éster buscado.

En el siguiente capítulo, se correlacionan las diferentes propiedades de los sistemas zeolíticos ensayados con la conversión y selectividad de cada reacción.

**7. CORRELACION DE LAS PROPIEDADES
DE LAS ZEOLITAS Y EL
RENDIMIENTO DE LA REACCION**

7. CORRELACION DE LAS PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS Y EL RENDIMIENTO DE LA REACCION

En el capítulo anterior se ha puesto de manifiesto la relación cualitativa existente entre las propiedades fisicoquímicas de los sistemas catalíticos ensayados y la conversión obtenida en cada uno de los experimentos llevados a cabo.

En el presente capítulo se correlacionan las diferentes propiedades de los sistemas catalíticos zeolíticos ensayados en el capítulo anterior con la conversión total de la reacción de esterificación para cada uno de los alcoholes empleados conjuntamente con la distribución de productos, selectividad, obtenida en las mismas, para una conversión total de ácido del 60%.

Del análisis de los resultados obtenidos en el capítulo anterior las propiedades de los sistemas zeolíticos ensayados que parecen tener influencia en el proceso de esterificación son: **tamaño medio de cristal, tamaño de celda unidad, acidez, volumen de mesoporo y superficie específica.**

En primer lugar se intentará correlacionar cada variable por separado con los rendimientos obtenidos en cada reacción, para posteriormente, con aquellas propiedades que hayan resultado significativas en el proceso de esterificación realizar una correlación global conjunta.

Se trata así de obtener una expresión fiable de la relación existente entre todos los parámetros involucrados en la catálisis. Así se determinará cuales de las propiedades tienen mayor influencia en el proceso de esterificación y posteriormente se correlacionarán las propiedades más significativas de forma global.

7.1. TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL

En las figuras 7.1. a 7.6 se muestran las correlaciones del tamaño medio de cristal con los rendimientos y distribución de productos para las tres reacciones objeto de estudio, esterificación de ácido oléico con alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y 1,4-butanodiol.

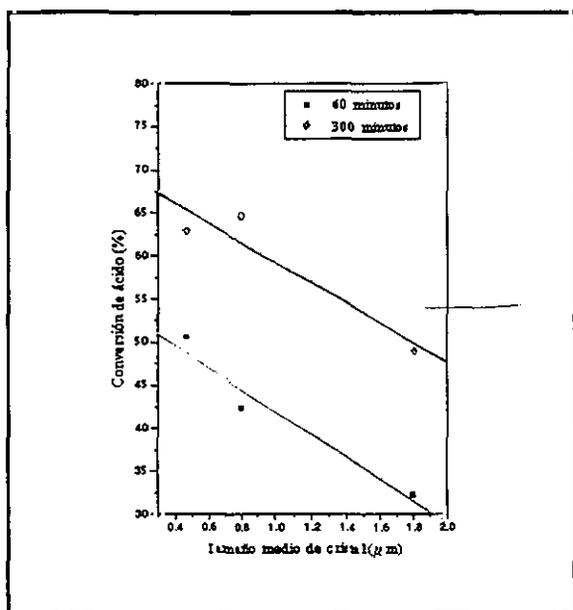


Figura 7.1. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

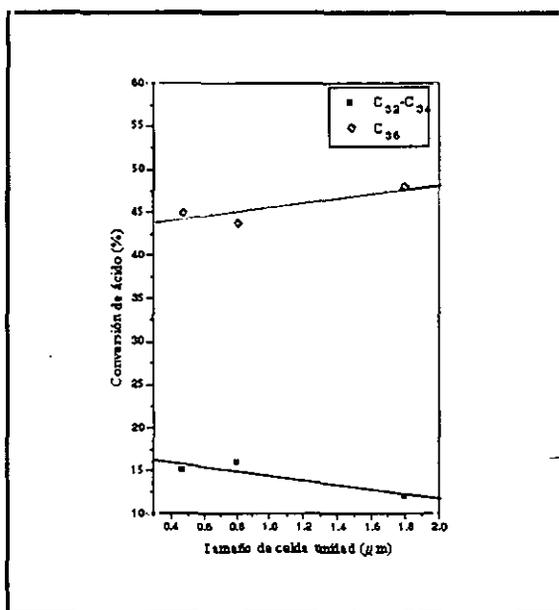


Figura 7.2. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

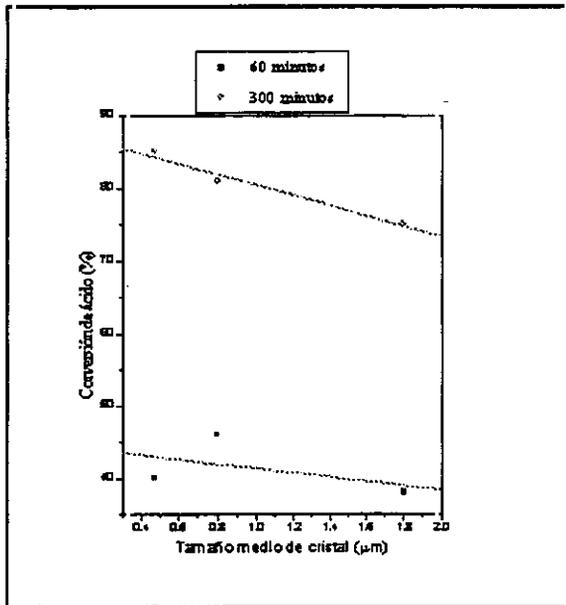


Figura 7.3. Correlación para la reacción de la glicerina distribución de productos

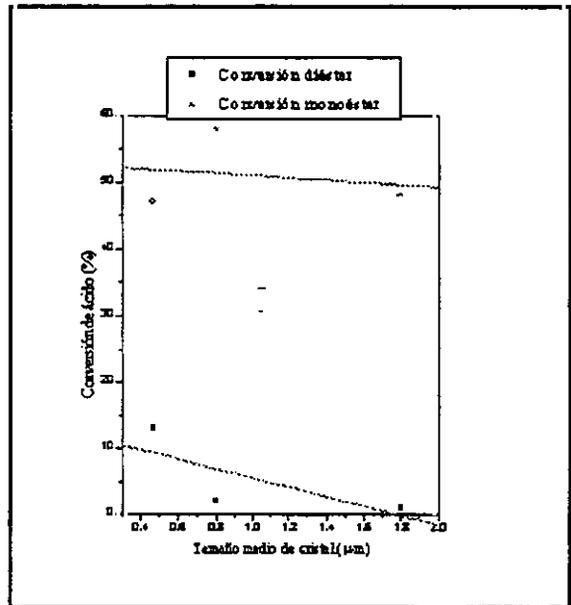


Figura 7.4. Correlación la reacción con la glicerina para tiempo de reacción

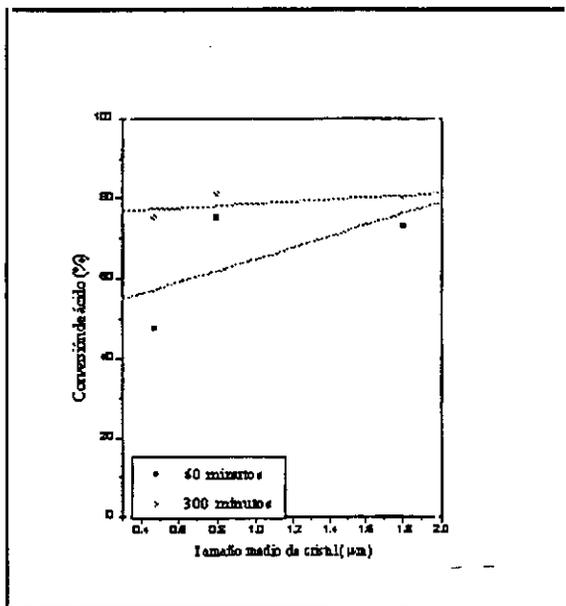


Figura 7.5. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol para tiempo de reacción

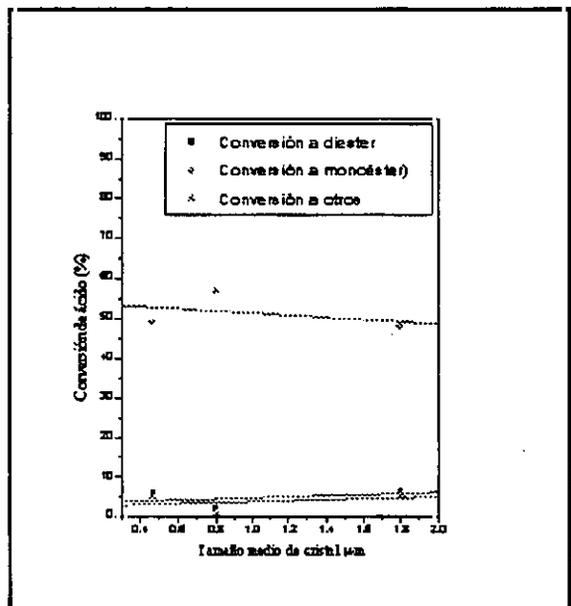


Figura 7.6. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos

TABLA 7.1. Correlaciones obtenidas para el tamaño medio de cristal

| | Alcohol Oléico | 1,4- Butanodiol | | 1,2,3-Propanotriol |
|-------------|-----------------------|------------------------|------------------|---------------------------|
| 60 minutos | $Y=54.92-12.98 X$ | $Y=50.70+14.19 X$ | | $Y=44.42-3.016 X$ |
| | $r=-0.97$ | $r=0.63$ | | $r=-0.50$ |
| 300 minutos | $Y=71.07-11.8 X$ | $Y=76.17+2.50 X$ | | $Y=87.66-7.17 X$ |
| | $r=-0.93$ | $r=0.57$ | | $r=-0.98$ |
| C_{32-34} | $Y=17.05-2.66 X$ | Monoester | $Y=54-2.67 X$ | $Y=52.79-1.75 X$ |
| | $r=-0.88$ | | $r=-0.37$ | $r=-0.19$ |
| C_{36} | $Y=42.94+2.66 X$ | Diester | $Y=3.46+1.33 X$ | $Y=12.65-7.15 X$ |
| | $r=0.88$ | | $r=0.37$ | $r=-0.74$ |
| C_{38-40} | ----- | Otros | $Y=2.466+1.33 X$ | ----- |
| | ----- | | $r=0.37$ | ----- |

Al estudiar las figuras 7.1 a 7.6. se observa que la correlación en todos los casos sigue un modelo lineal.

Ahora bien, se puede observar que cuando se trata de la gráfica de conversión total de ácido frente a tamaño medio de cristal para diferentes tiempos de reacción la influencia es decreciente para el alcohol oléico y el 1,2,3-propanotriol, y creciente en el caso del 1,4 butanodiol, figura 7.5, especialmente a tiempos cortos de reacción, lo que parece indicar la obstrucción de los poros del catalizador en el transcurso de la misma.

Para la distribución de productos puede observarse que la dependencia no es importante, ya que las líneas son prácticamente horizontales, salvo para el glicerol dioleato, figura 7.4, que parece verse favorecido en su formación al disminuir el tamaño

de cristal.

En general los ésteres más pesados en cada caso están favorecidos en aquellas zeolitas de menor tamaño de cristal.

7.2. TAMAÑO DE CELDA UNIDAD

En las figuras 7.7. a 7.12 se muestran las correlaciones del tamaño celda unidad con los rendimientos y distribución de productos para las tres reacciones objeto de estudio, esterificación de ácido oléico con alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y 1,4-butanodiol.

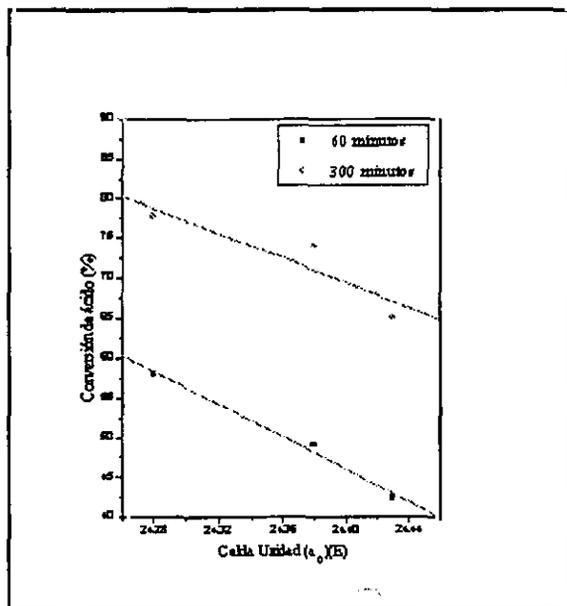


Figura 7.7. Correlación para la reacción del alcohol oléico para tiempo de reacción

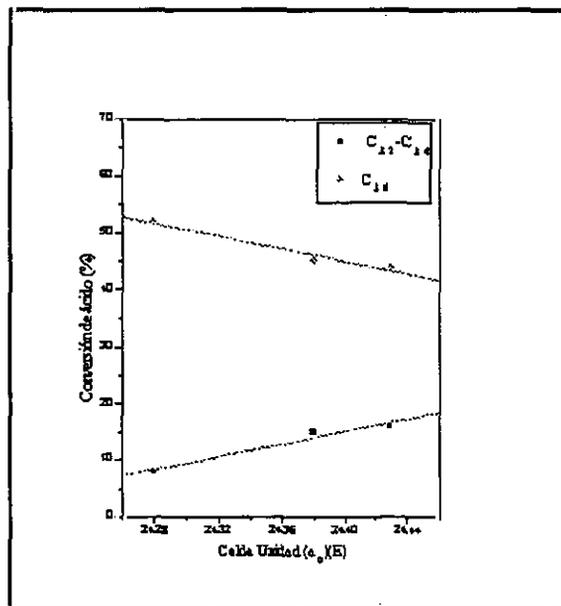


Figura 7.8. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

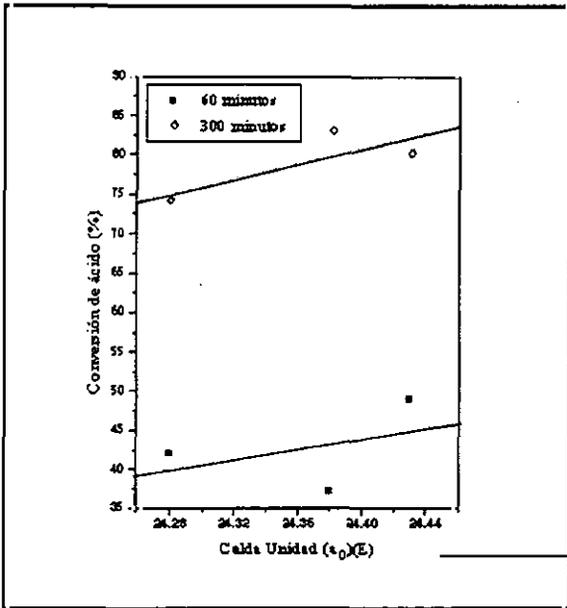


Figura 7.9. Correlación para la reacción de la glicerina para tiempo de reacción

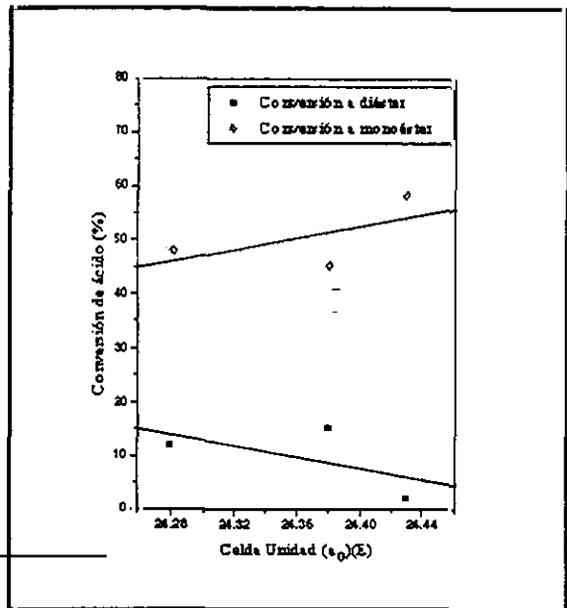


Figura 7.10. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

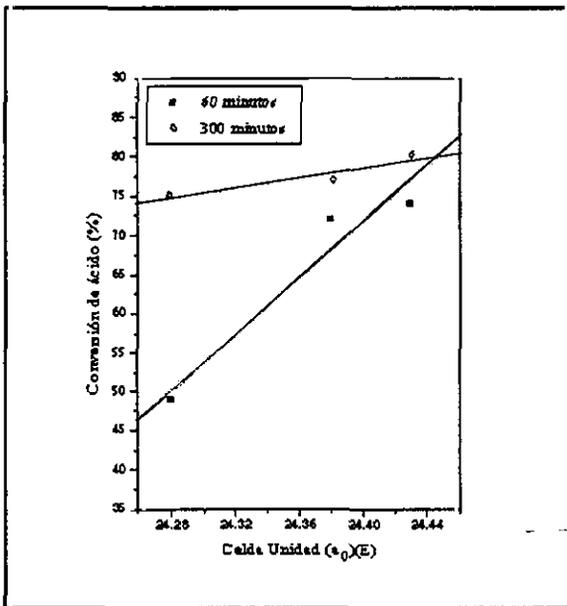


Figura 7.11. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol para tiempo de reacción

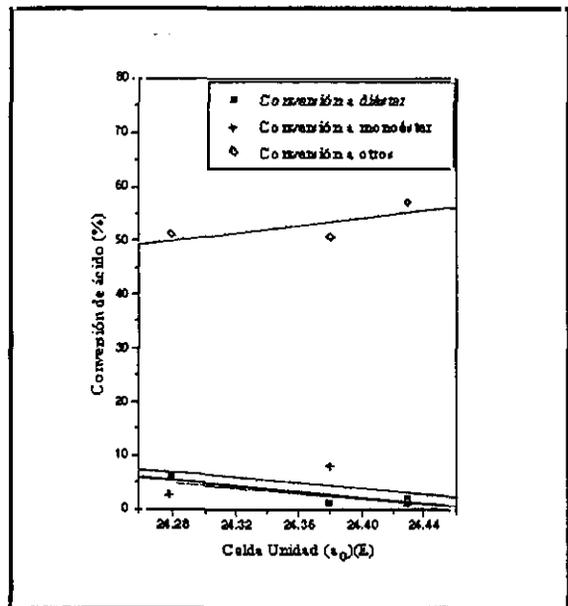


Figura 7.12. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos

TABLA 7.2. Correlaciones para el tamaño de celda unidad

| | Alcohol Oléico | 1,4- Butanodiol | | 1,2,3-Propanotriol |
|-------------|-----------------------|------------------------|------------------|---------------------------|
| 60 minutos | $Y=2548.7-102.6 X$ | $Y=-4214.35+175.7 X$ | | $Y=-653.4+28.57 X$ |
| | $r=-0.99$ | $r=0.96$ | | $r=0.43$ |
| 300 minutos | $Y=1669.1-77.86 X$ | $Y=-1018.7+ 45 X$ | | $Y=-1173.9+51.4 X$ |
| | $r=-0.91$ | $r=0.98$ | | $r=0.90$ |
| C_{32-34} | $Y=-1344.38-55.7 X$ | Monoester | $Y=-782.2+34.3X$ | $Y=-1237.5+52.8 X$ |
| | $r=0.97$ | | $r=-0.75$ | $r=0.59$ |
| C_{36} | $Y=1404.4-55.71 X$ | Diester | $Y=527.1-21.4 X$ | $Y=1297.44-52.8 X$ |
| | $r=-0.97$ | | $r=-0.61$ | $r=-0.59$ |
| C_{38-40} | ----- | Otros | $Y=315.2-12.8 X$ | ----- |
| | ----- | | $r=-0.98$ | ----- |

En este caso, al correlacionar la conversión de ácido en cada caso frente al tamaño de celda unidad se obtienen regresiones lineales.

De ellas, aquellas que tienen en cuenta la distribución de productos, figuras 7.7, 7.9 y 7.11. muestran que la tendencia lineal es creciente para los ésteres ligeros y decrecientes para los pesados en todos los casos. Por lo que concierne a las demás figuras, aquellas que consideran el tiempo de reacción se puede observar que la tendencia es decreciente para el oleato de oleilo, figura 7.7. y creciente para los otros dos ésteres considerados, especialmente para el 4-hidroxibutanoato de oleilo a tiempos cortos de reacción. Esto indica que la reacción se ve favorecida con el aumento de tamaño de la celda unidad, existiendo bloqueo de la estructura en este caso en concreto al avanzar la reacción. La

tendencia no es tan marcada en el glicerol monoleato donde al igual que para el oleato de oleilo el tiempo de reacción no parece influir ya que en ambos casos las dos rectas son paralelas.

La tendencia decreciente para el oleato de oleilo, figura 7.7., indica que cuanto menor es el tamaño de celda unidad mayor rendimiento se obtiene, ya que la reacción tiene lugar sobre la superficie externa del cristal.

7.3. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD

La relación entre el número de aluminios por celda unidad con los resultados obtenidos en este trabajo, rendimiento y distribución de productos, se va a realizar por separado para los sistemas zeolíticos tipo USY e HYD, ya que aunque ambos están constituidos por zeolitas tipo faujasita, el método de desaluminación empleado les confiere como ya se ha comentado anteriormente, propiedades diferentes, debiendo considerarse como familias zeolíticas independientes.

7.3.1. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD PARA LAS ZEOLITAS USY

En las figuras 7.13. a 7.18 se muestran las correlaciones del número de aluminios por celda unidad con los rendimientos y distribución de productos para las tres reacciones objeto de estudio, esterificación de ácido oléico con alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y 1,4-butanodiol, para las zeolitas de la familia USY, desaluminadas por tratamiento con vapor.

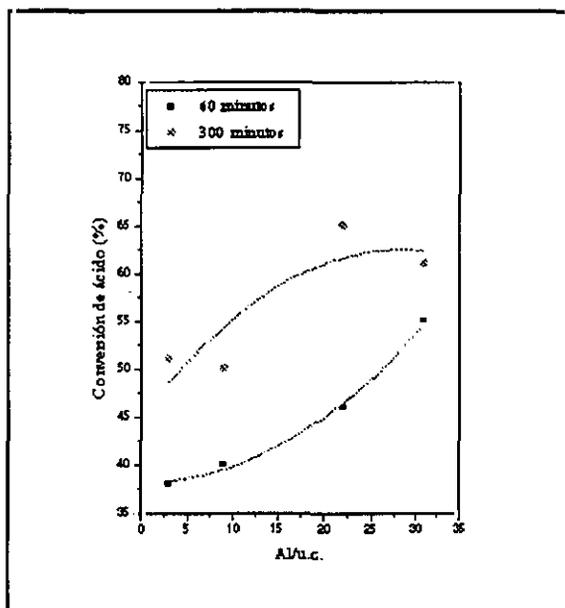


Figura 7.13. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

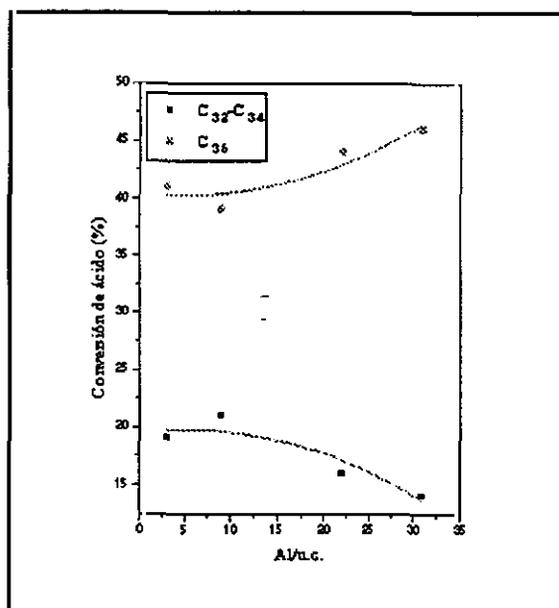


Figura 7.14. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

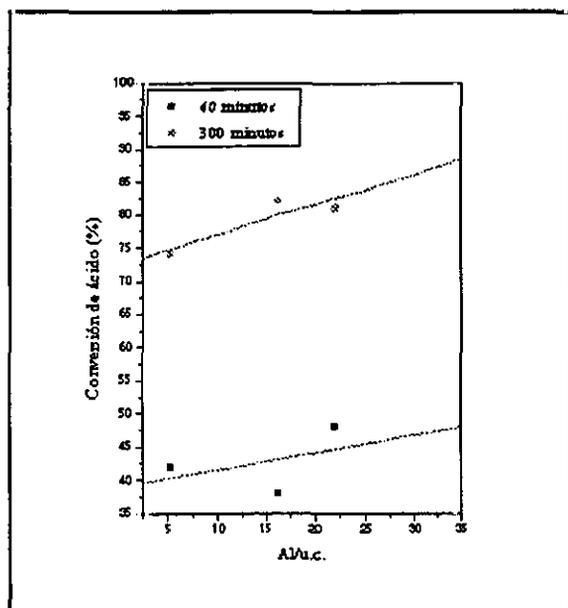


Figura 7.15. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción

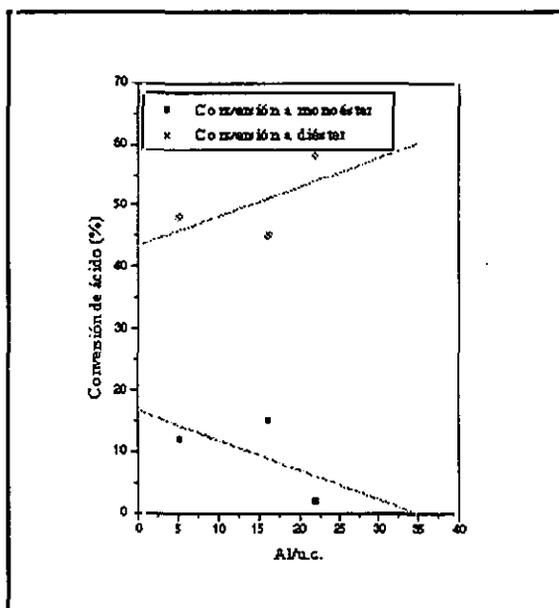


Figura 7.16. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

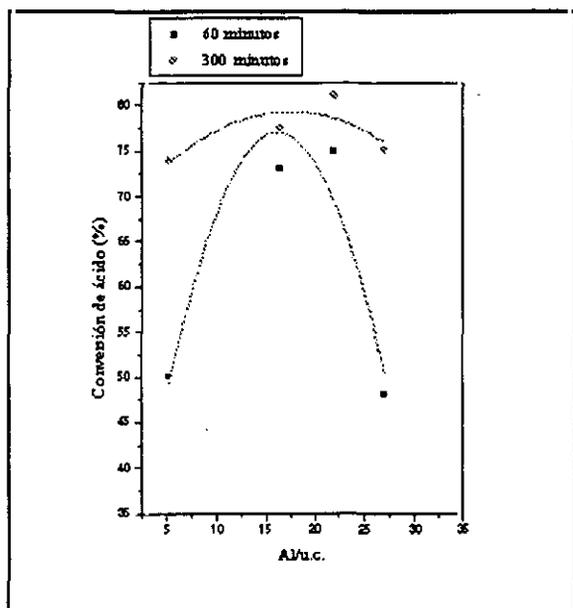


Figura 7.17. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol con el tiempo de reacción

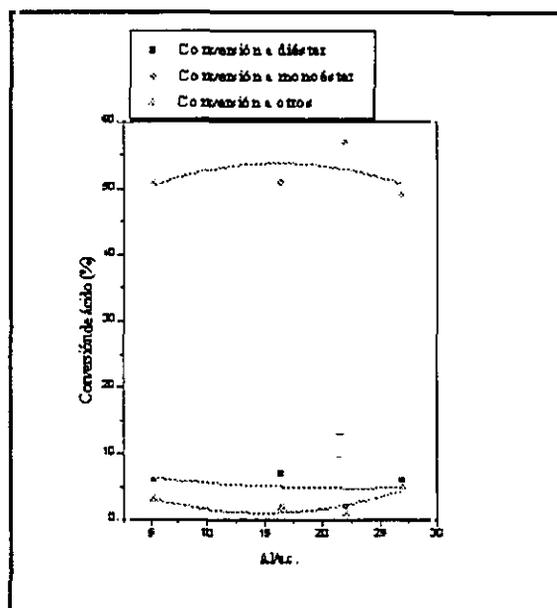


Figura 7.18. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos

TABLA 7.3. Correlaciones para el número de aluminios por celda unidad para las zeolitas USY

| | Alcohol Oléico | 1,4- Butanodiol | | 1,2,3-Propanotriol |
|-------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| 60 min | $Y=38.2-0.02X+0.018 X^2$ | $Y=16.07+7.50X-0.23X^2$ | | $Y=38.8+0.26 X$ |
| | $r=-0.99$ | $r=0.95$ | | $r=0.89$ |
| 300 min | $Y=45.17+1.21X-0.021X^2$ | $Y=67.88+1.3X-0.037X^2$ | | $Y=72.30+0.47 X$ |
| | $r=0.87$ | $r=0.90.81$ | | $r=0.89$ |
| C_{32-34} | $Y=19.58+0.08X-0.009X^2$ | Monoester | $Y=46.51+0.9X-0.027X^2$ | $Y=-43.33+0.48 X$ |
| | $r=0.93$ | | $r=0.48$ | $r=0.6$ |
| C_{36} | $Y=40.4-0.082X+0.009X^2$ | Diester | $Y=7.4-0.22X+0.00477X^2$ | $Y=16.66-0.48 X$ |
| | $r=0.93$ | | $r=0.32$ | $r=-0.60$ |
| C_{38-40} | ----- | Otros | $Y=6.12-0.68X+0.023X^2$ | ----- |
| | ----- | | $r=0.84$ | ----- |

7.3.2. NUMERO DE ALUMINIOS POR CELDA UNIDAD PARA LAS ZEOLITAS

HYD

En las figuras 7.19. a 7.22 se muestran las correlaciones del número de aluminios por celda unidad con los rendimientos y distribución de productos para las tres reacciones objeto de estudio, esterificación de ácido oléico con alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y 1,4-butanodiol, para las zeolitas de la familia HYD, desaluminadas por tratamiento con SiCl_4 .

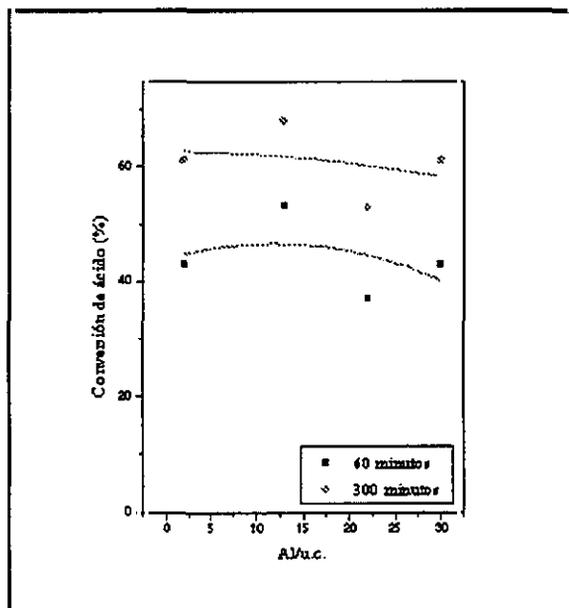


Figura 7.19. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

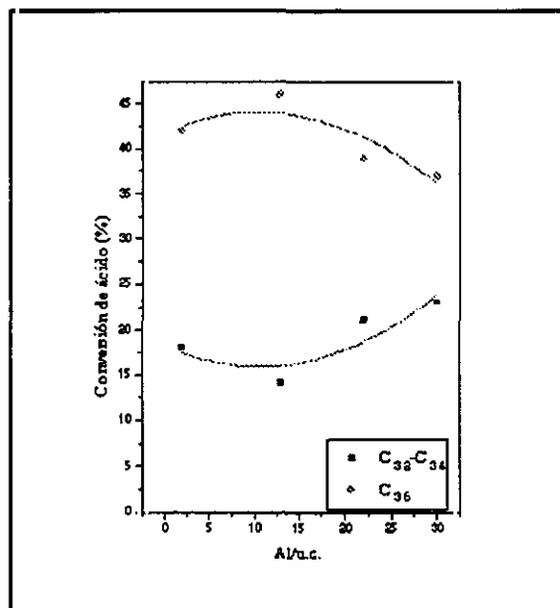


Figura 7.20. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

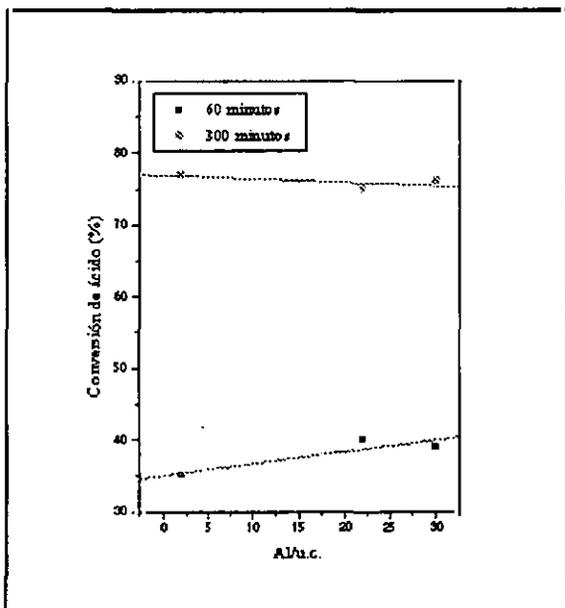


Figura 7.21. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción

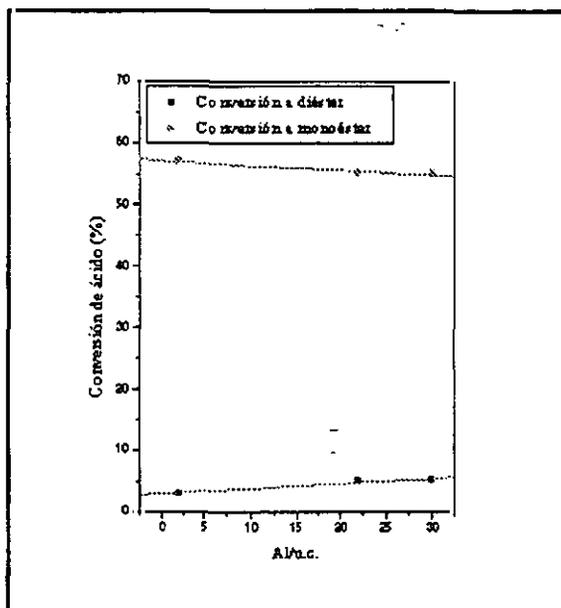


Figura 7.22. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

TABLA 7.4. Correlaciones para el número de aluminios por celda unidad para las zeolitas HYD

| | Alcohol Oléico | 1,2,3-Propanotriol | |
|-------------|--|------------------------------|-------------------------------|
| 60 minutos | $Y=43.93+0.45X-0.019X^2$ $r=0.41$ | $Y=35.1+0.16 X$ $r=0.89$ | |
| 300 minutos | $Y=62.74-0.013X-0.0045X^2$ $r=0.31$ | $Y=76.8-0.04 X$ $r=-0.69$ | |
| C_{32-34} | $Y=18.26-.45X+0.0212X^2$ $r=0.87$ | Monoéster | $Y= 2.91+0.082X$ $r=0.98$ |
| C_{36} | $Y=41.73+0.449X-0.021X^2$ $r=0.87$ | Diéster | $Y=57.05-0.07 X$ $r=-0.96$ |
| C_{38-40} | ----- ----- | Otros | ----- ----- |

Al considerar el número de aluminios por celda unidad, como variable independiente para cada reacción y cada familia de sistemas zeolíticos, USY o HYD, se

observan correlaciones lineales cuando se trata de reacciones de obtención de mono y diglicéridos, y funciones cuadráticas cuando se trata de las reacciones de obtención de oleato de oleilo o 4-hidroxibutanoato de oleilo.

Es de destacar que cuando de los sistemas zeolíticos tipo HYD se trata no parece existir una marcada influencia del número de aluminios por celda unidad sobre la conversión total o la distribución de productos obtenida en cada caso.

Sin embargo cuando se trata de los sistemas zeolíticos tipo USY cabe hacer dos apreciaciones. En primer lugar se observa una marcada influencia cuando se consideran las figuras que marcan la conversión frente al número de aluminios por celda unidad para diferentes tiempos de reacción. La conversión aumenta al aumentar el número de aluminios por celda unidad, salvo para el caso de las reacciones con 1,4-butanodiol donde para tiempos cortos de reacción se aprecia un máximo marcado, que queda con menor curvatura cuando el tiempo de reacción aumenta. En segundo lugar, cuando se consideran las figuras que tienen en cuenta la distribución de productos las influencias más acusadas son para el oleato de oleilo y el glicerol monoleato.

7.4. ACIDEZ

La relación entre la acidez con los resultados obtenidos en este trabajo, rendimiento y distribución de productos, se va a realizar por separado para los sistemas zeolíticos tipo USY e HYD, ya que aunque ambos están constituidos por zeolitas tipo faujasita, el método de desaluminación empleado les confiere como ya se ha comentado anteriormente, propiedades diferentes, debiendo considerarse como familias zeolíticas independientes, especialmente cuando de parámetros de acidez se trata ya que en las zeolitas USY

predomina la acidez Lewis y en las HYD la acidez Brönsted .

7.4.1. ACIDEZ PARA LAS ZEOLITAS USY

De forma análoga al apartado anterior en las figuras 7.23 a 7.28 se muestran las correlaciones de la acidez con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica USY.

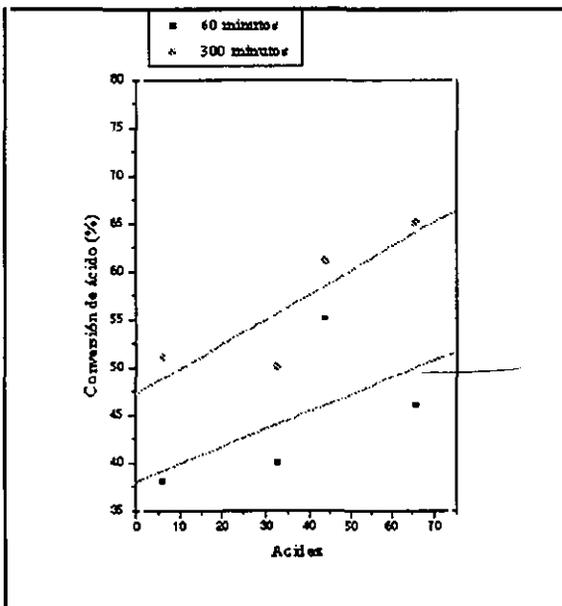


Figura 7.23. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

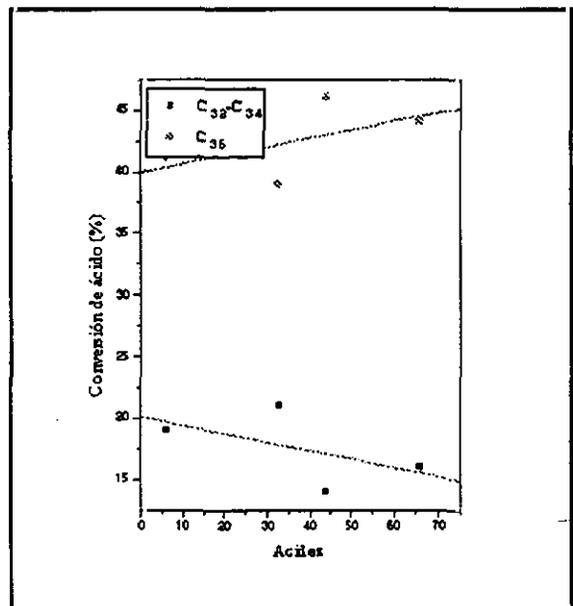


Figura 7.24. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

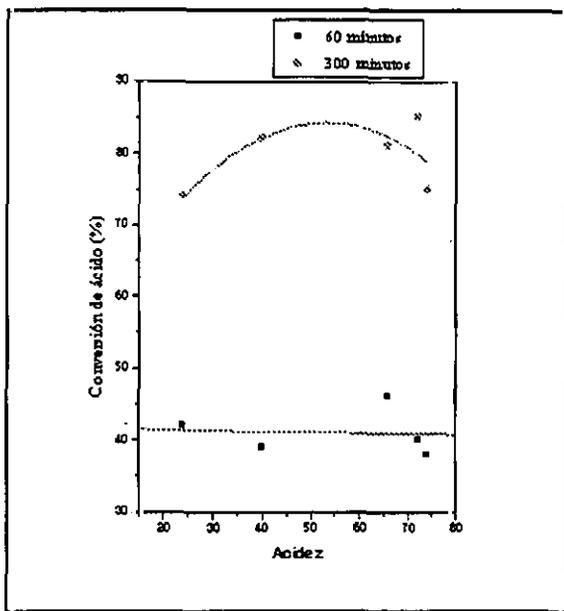


Figura 7.25. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción

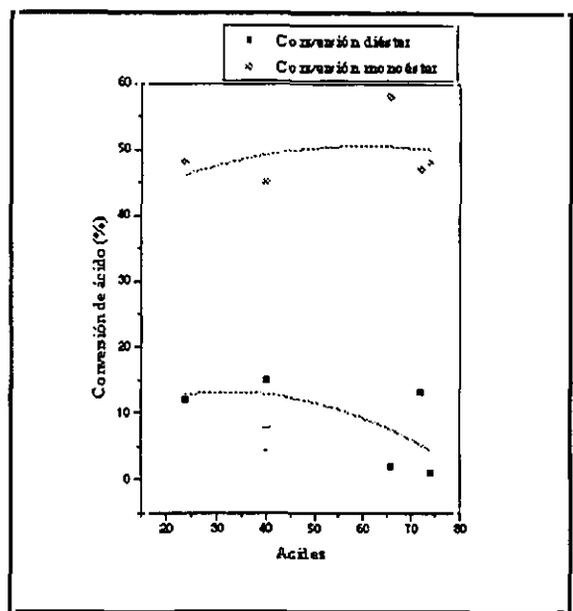


Figura 7.26. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

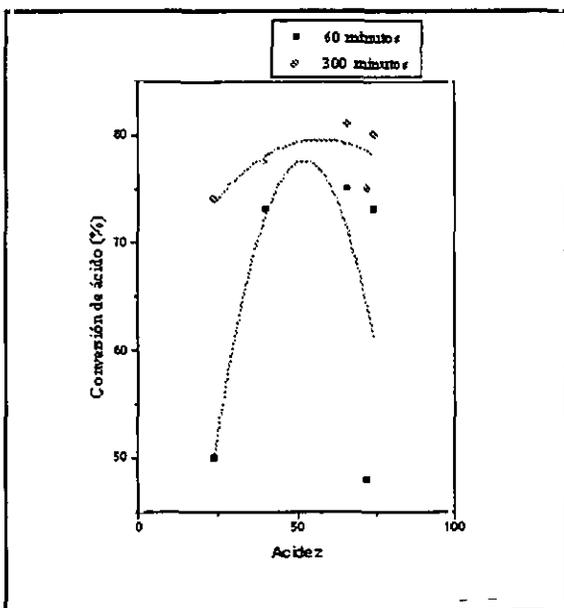


Figura 7.27. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol con el tiempo de reacción

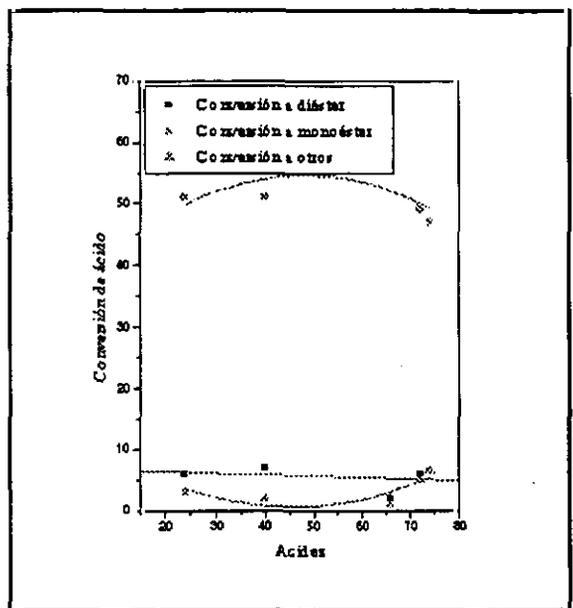


Figura 7.28. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos

TABLA 7.5. Correlaciones de la acidez para las zeolitas USY

| | Alcohol Oléico | 1,4- Butanodiol | | 1,2,3-Propanotriol |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 60 min | $Y=38.01+0.18 X$ | $Y=-15.9+3.58X-0.034X^2$ | | $Y=41.6-0.01 X$ |
| | $r=0.59$ | $r=0.66$ | | $r=-0.1$ |
| 300 min | $Y=47.25+0.255 X$ | $Y=62.43+0.60X-0.0052X^2$ | | $Y=49.8+1.29X-0.012X^2$ |
| | $r=0.85$ | $r=0.69$ | | $r=0.72$ |
| C₃₂₋₃₄ | $Y=20.1-0.07 X$ | Monoester | $Y=35.81+0.77X-0.008X^2$ | $Y=38.66+0.39X-0.0032X^2$ |
| | $r=-0.55$ | | $r=0.52$ | $r=0.33$ |
| C₃₆ | $Y=39.92+0.07 X$ | Diester | $Y=6.85-0.02X$ | $Y=7.94+0.32X-0.005X^2$ |
| | $r=0.55$ | | $r=-0.27$ | $r=0.61$ |
| C₃₈₋₄₀ | ----- | Otros | $Y=13.53-0.56X+0.006X^2$ | ----- |
| | ----- | | $r=0.81$ | ----- |

7.4.2. ACIDEZ PARA LAS ZEOLITAS HYD

A continuación en las figuras 7.29 a 7.32 se muestran las correlaciones de la acidez con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica HYD.

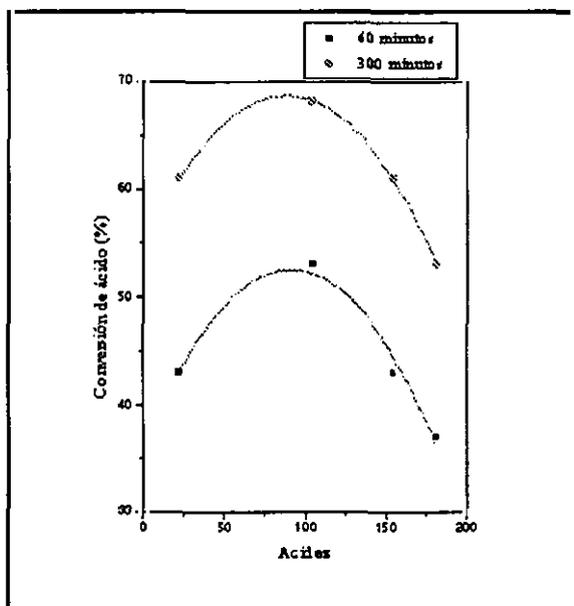


Figura 7.29. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

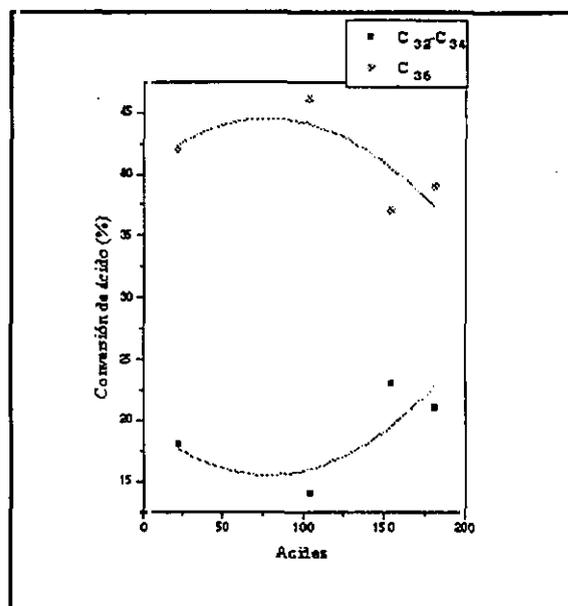


Figura 7.30. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

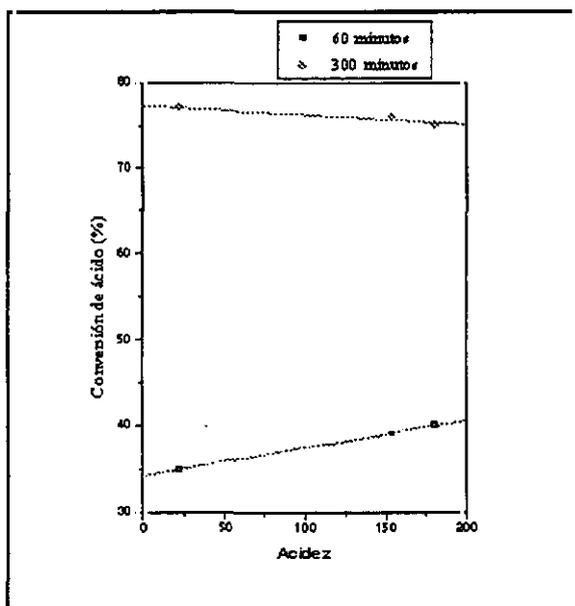


Figura 7.31. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción

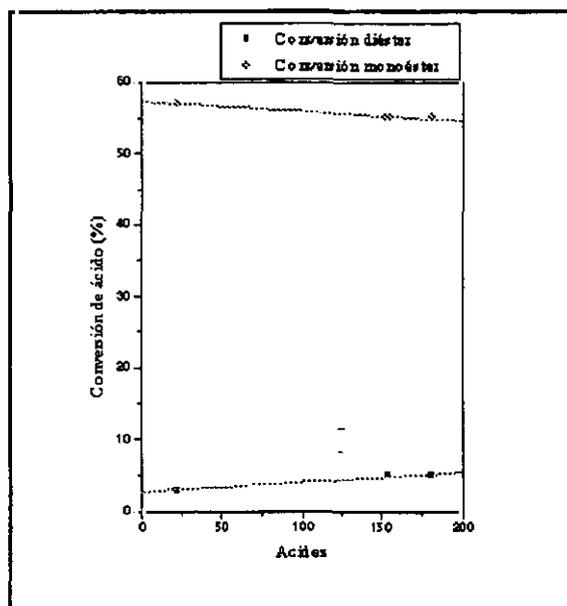


Figura 7.32. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

TABLA 7.6. Correlaciones de la acidez para las zeolitas HYD

| | Alcohol Oléico | 1,2,3-Propanotriol | |
|-------------|---|-------------------------------|---------------------------------|
| 60 minutos | $Y=36.17+0.36X-0.0019X^2$ $r=0.98$ | $Y=34.30+0.031 X$ $r=0.99$ | |
| 300 minutos | $Y=55+0.31X-0.0017X^2$ $r=-0.99$ | $Y=77.3-0.011 X$ $r=-0.93$ | |
| C_{32-34} | $Y=19.67-0.10X+6.92 \cdot 10^{-4}X^2$ $r=0.76$ | Monoéster | $Y=57.26-0.0134 X$ $r=-0.98$ |
| C_{36} | $Y=40.32+0.1077X-6.9 \cdot 10^{-4}X^2$ $r=-0.76$ | Diéster | $Y=2.73+0.014 X$ $r=0.99$ |
| C_{38-40} | ----- ----- | Otros | ----- ----- |

De forma análoga al apartado 7.3. se obtienen funciones lineales y funciones cuadráticas al correlacionar la acidez de los sistemas zeolíticos.

Para los sistemas zeolíticos USY se obtienen correlaciones lineales para el oleato de oleilo en todos los casos y para el glicerol monoleato a tiempos cortos de reacción, o el diéster del 1,4-butanodiol. En todos los casos al considerar la distribución de productos la influencia no parece ser muy marcada. Al considerar el tiempo de reacción la tendencia más acusada la presenta como en el apartado 7.3 la reacción con 1,4-butanodiol a tiempos cortos de reacción, existiendo un máximo de acidez para el que se obtiene la conversión máxima que se corresponde con el "máximo" de las otras curvas de forma aproximada.

En lo que se refiere a los sistemas catalíticos HYD, las tendencias más marcadas se obtienen para la reacción de obtención de oleato de oleilo. El máximo de acidez se halla desplazado hacia la derecha respecto a los sistemas zeolíticos tipo USY, lo que indica que esta reacción necesita centros ácidos fuertes. Por contra la escasa pendiente de las rectas de correlación para el glicerol monoleato indican la poca influencia de la acidez en el proceso de esterificación.

7.5. VOLUMEN DE MESOPORO

En el presente apartado se correlacionan de nuevo de forma independiente por las razones anteriormente expuestas para cada sistema zeolítico, el volumen de mesoporo con los rendimientos y distribuciones de productos obtenidas.

7.5.1. VOLUMEN DE MESOPORO PARA LAS ZEOLITAS USY

Las figuras 7.33 y 7.34 muestran las correlaciones entre el volumen de mesoporo con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica USY.

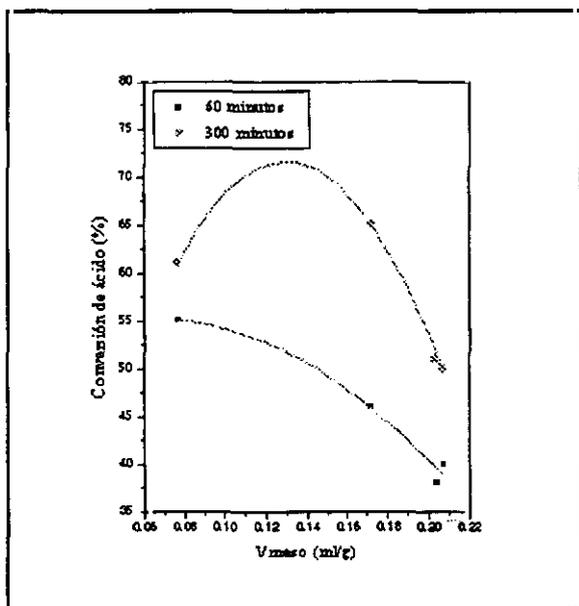


Figura 7.33. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo

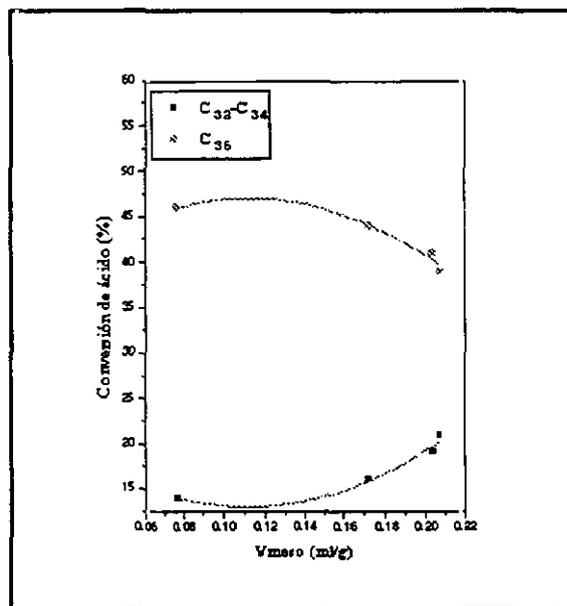


Figura 7.34. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

TABLA 7.7. Correlaciones del volumen de mesoporo para las zeolitas USY

| | Alcohol Oléico |
|-------------|---------------------------------------|
| 60 minutos | $Y=51.46+109.6X-827.2X^2$ r=0.98 |
| 300 minutos | $Y=8.76+964.87X-3707.3X^2$ r=0.99 |
| C_{32-34} | $Y=23.42-185.89X+825.17X^2$ r=0.98 |
| C_{36} | $Y=36.58+185.9X-825.17X^2$ r=0.98 |
| C_{38-40} | ----- ----- |

7.5.2. VOLUMEN DE MESOPORO PARA LAS ZEOLITAS HYD

Las figuras 7.35 a 7.38 muestran las correlaciones de la acidez con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica HYD.

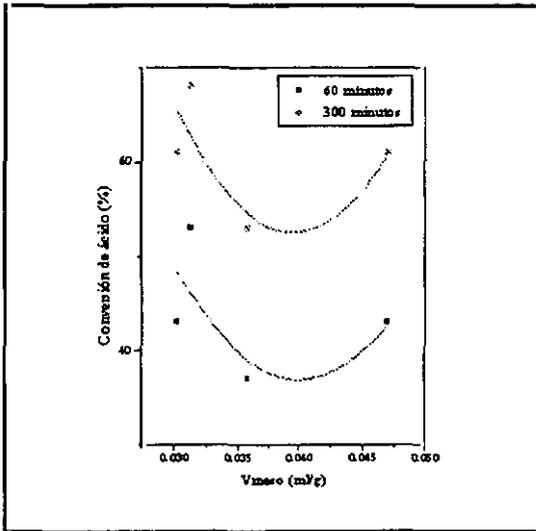


Figura 7.35. Correlación para la reacción de esterificación del alcohol oléico con el tiempo

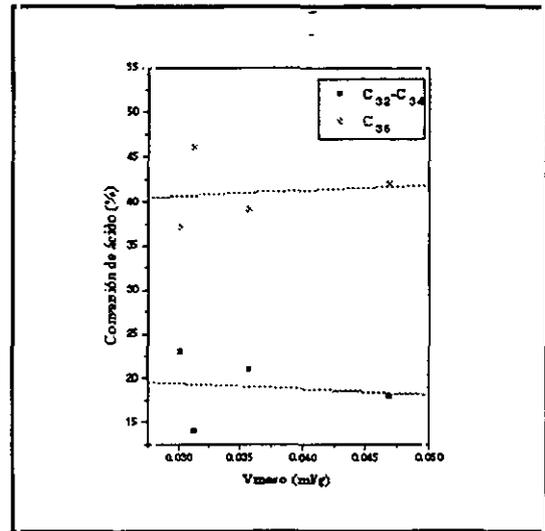


Figura 7.36. Correlación de la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

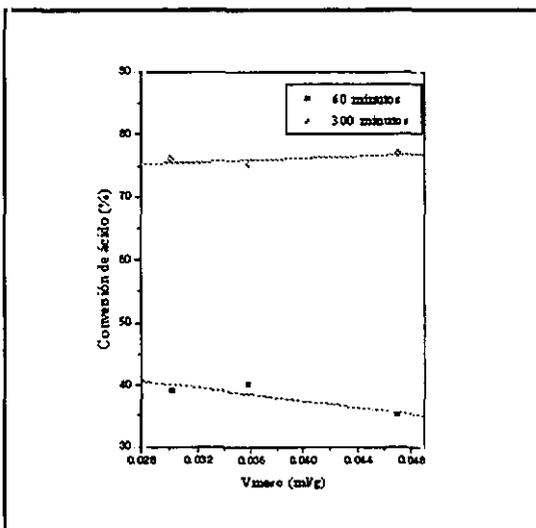


Figura 7.37. Correlación de la reacción de la glicerina con el tiempo

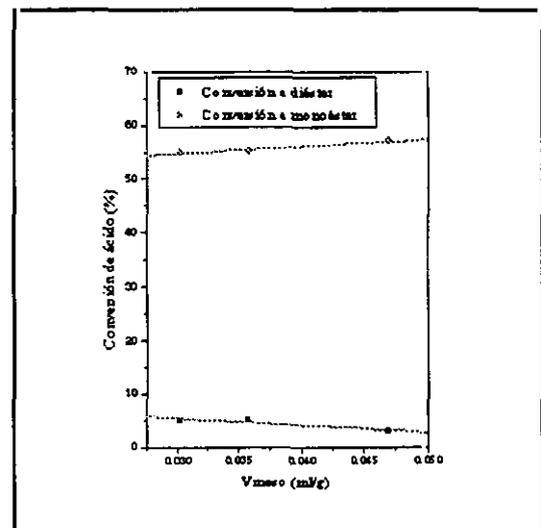


Figura 7.38. Correlación de la reacción de la glicerina, distribución de productos

TABLA 7.8. Correlaciones del volumen de mesoporo para las zeolitas HYD

| | Alcohol Oléico | 1,2,3-Propanotriol | |
|-------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------|
| 60 minutos | $Y=228.84-96068X+120183.8X^2$ | $Y=48.09-267.9 X$ | |
| | $r=0.61$ | $r=-0.87$ | |
| 300 minutos | $Y=281.58-11601.56X+146917X^2$ | $Y=73.11+76.5 X$ | |
| | $r=0.73$ | $r=0.65$ | |
| C_{32-34} | $Y=21.26-62.80 X$ | Monoéster | $Y= 9.14-127.6 X$ |
| | $r=-0.12$ | | $r=-0.94$ |
| C_{36} | $Y=38.73+62.80 X$ | Diéster | $Y=50.86+127.55 X$ |
| | $r=0.12$ | | $r=0.94$ |
| C_{38-40} | ----- | Otros | ----- |
| | ----- | | ----- |

La correlación es parabólica para el oleato de oleilo con las zeolitas USY y lineal para la distribución de productos de la reacción de obtención de oleato de oleilo y para la obtención de glicerol monooleato con con los sistemas zeolíticos HYD.

Salvo para los tiempos de reacción en las figuras que tratan de la esterificación del alcohol oléico no se aprecia una marcada influencia del volumen de mesoporo en las conversiones y selectividades obtenidas. Por lo que se refiere a la conversión obtenida para

diferentes tiempos, no solo se observa que la concavidad de las curvas se invierte de un sistema zeolítico respecto al otro, es decir, mientras para los sistemas zeolíticos USY existe un valor máximo óptimo para el volumen de mesoporo que conduce a las mayores conversiones, para los sistemas zeolíticos HYD lo que se obtiene es un mínimo de conversión para un valor del volumen de mesoporo por encima o por debajo del cual se obtienen los mejores rendimientos.

7.6. SUPERFICIE ESPECIFICA

Las correlaciones se han llevado a cabo como en los apartados anteriores, considerando independientemente cada una de las familias zeolíticas, USY e HYD.

7.6.1. SUPERFICIE ESPECIFICA PARA LAS ZEOLITAS USY

De forma análoga al apartado anterior en las figuras 7.39 y 7.40 se muestran las correlaciones de la superficie específica con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica USY.

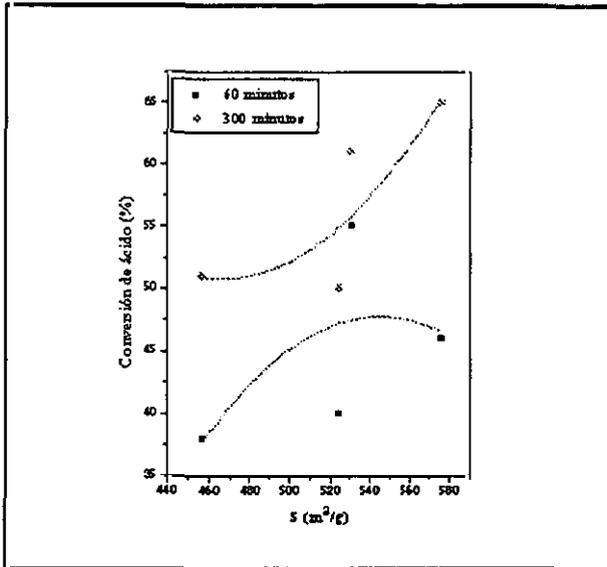


Figura 7.39. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

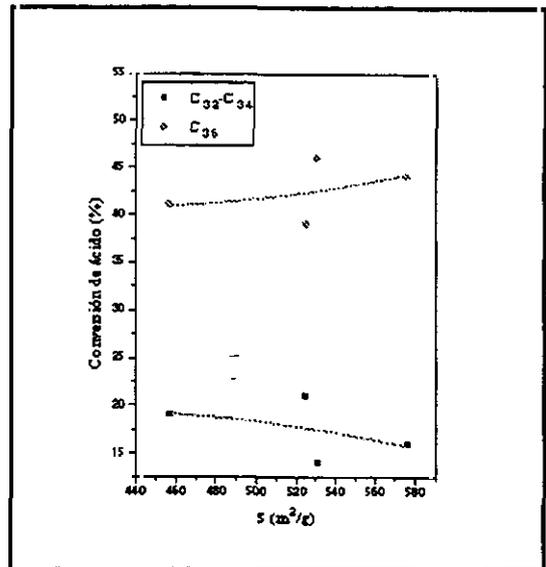


Figura 7.40. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

TABLA 7.9. Correlaciones de la superficie específica para las zeolitas USY

| | Alcohol Oléico |
|-------------|--|
| 60 minutos | $Y = -332.96 + 1.39X - 0.0012X^2$ |
| | $r = 0.61$ |
| 300 minutos | $Y = -313.32 - 1.12X + 0.0012X^2$ |
| | $r = 0.83$ |
| C_{32-34} | $Y = -3.87 + 0.112X - 1.36 \cdot 10^{-4}X^2$ |
| | $r = 0.44$ |
| C_{36} | $Y = 63.87 - 0.11X + 1.36 \cdot 10^{-4}X^2$ |
| | $r = 0.44$ |
| C_{38-40} | ----- |
| | ----- |

7.6.2. SUPERFICIE ESPECIFICA PARA LAS ZEOLITAS HYD

De forma análoga al apartado anterior en las figuras 7.41 a 7.44 se muestran las correlaciones de la superficie específica con los rendimientos y distribución de productos obtenida para la reacción de esterificación entre el ácido oléico con el alcohol oléico, 1,2,3-propanotriol y el 1,4-butanodiol para la familia zeolítica HYD.

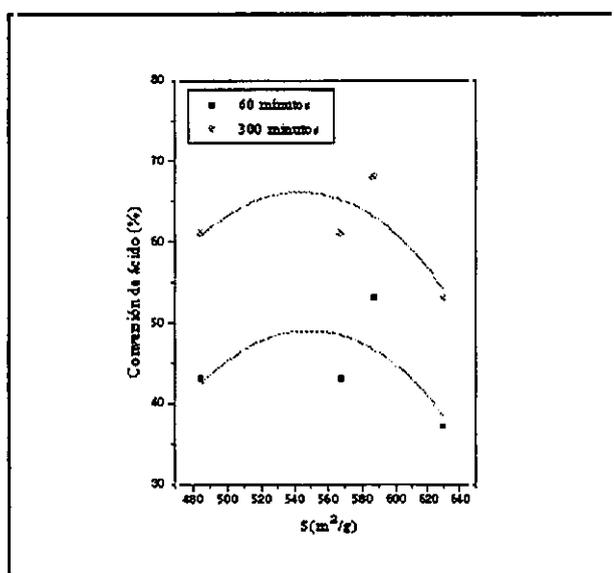


Figura 7.41. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción

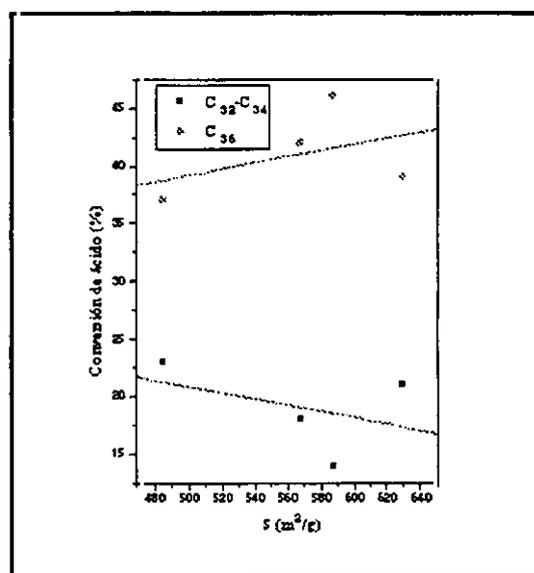


Figura 7.42. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos

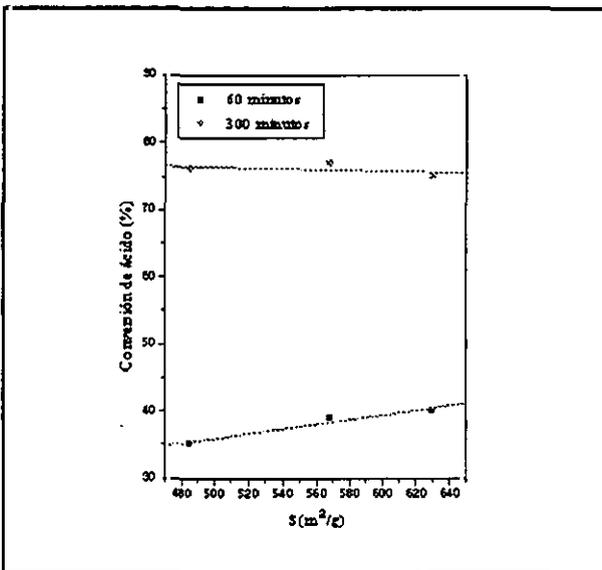


Figura 7.43. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción

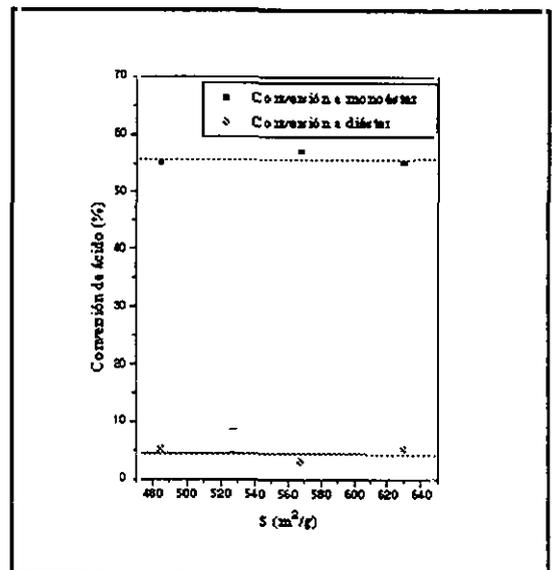


Figura 7.44. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos

TABLA 7.10. Correlaciones de la superficie específica para las zeolitas HYD

| | Alcohol Oléico | 1,2,3-Propanotriol | |
|-------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|
| 60 minutos | $Y = -433.24 + 1.75X - 0.0016X^2$ | $Y = 35.23 + 0.0038 X$ | |
| | $r = 0.67$ | $r = 0.11$ | |
| 300 minutos | $Y = -410.02 + 1.75X - 0.0016X^2$ | $Y = 79.28 - 0.006 X$ | |
| | $r = 0.78$ | $r = -0.42$ | |
| C_{32-34} | $Y = 34.50 - 0.027 X$ | Monoéster | $Y = 54.92 - 0.0013 X$ |
| | $r = -0.42$ | | $r = 0.1$ |
| C_{36} | $Y = 25.49 + 0.027 X$ | Diéster | $Y = 5.075 - 0.0013 X$ |
| | $r = 0.42$ | | $r = -0.1$ |
| C_{38-40} | ----- | Otros | ----- |
| | ----- | | ----- |

Se obtienen parábolas para las reacciones del alcohol oléico salvo para los sistemas

zeolíticos HYD, con la distribución de productos que se obtienen relaciones lineales. Las correlaciones para las reacciones del 1,2,3-propanotriol empleando sistemas zeolíticos HYD son lineales y no parecen tener influencia marcada.

Para las reacciones en que interviene el alcohol oléico se observa que la tendencia es positiva cuando se consideran los ésteres de mayor peso molecular y negativa para los de bajo peso molecular para ambos sistemas zeolíticos, ya sean correlaciones lineales o parabólicas. Las tendencias más acusadas aparecen para los tiempos de reacción, existiendo máximos de conversión hacia una superficie de 600 m²/g.

7.7. CORRELACIONES CONJUNTAS

En el presente apartado se procede a correlacionar de forma conjunta las propiedades de los sistemas zeolíticos tratadas individualmente en el apartado anterior, por familias zeolíticas y sin tener en cuenta aquellas propiedades que son combinación lineal ($Al/u.c = f(\text{Celda unidad, Acidez})$). Tampoco se tendrá en cuenta la familia de zeolitas HYD, ya que al disponer de pocos catalizadores el máximo número de variables independientes a correlacionar sería de 3 en el mejor de los casos y la determinación se vería afectada en gran medida por los errores experimentales y del método de cálculo.

Las correlaciones conjuntas obtenidas al aplicar los resultados obtenidos en las reacciones de esterificación, rendimiento y distribución de productos y las propiedades fisicoquímicas de los sistemas zeolíticos ensayados se muestran en las tablas 7.11, 7.12 y 7.13 respectivamente.

TABLA 7.11. Correlaciones para la obtención de oleato de oleilo

| | Modelo | Media de |
|-------------|---|------------------------|
| 60 minutos | $Y = -5925.9 + 199.7 C_u + 1571.6 V_m + 3.76 S - 1.15 A - 5040.23 V_m^2 - 0.0034 S^2$ | $-2.94 \cdot 10^{-12}$ |
| | $r = 0.97$ | |
| 300 minutos | $Y = -1.11 + 403.6 C_u + 2867.5 V_m + 4.17 S - 1.98 A - 8620.12 V_m^2 - 0.0036 S^2$ | $-5.56 \cdot 10^{-12}$ |
| | $r = 0.99$ | |
| C_{32-34} | $Y = -774.6 - 34.3 C_u - 173.4 V_m + 0.41 S + 0.17 A + 580.23 V_m^2 - 0.0005 S^2$ | $3.94 \cdot 10^{-13}$ |
| | $r = 0.56$ | |
| C_{36} | $Y = -714.6 + 34.3 C_u + 173.4 V_m - 0.41 S - 1.15 A - 0.17 V_m^2 - 0.0005 S^2$ | $-3.7 \cdot 10^{-13}$ |
| | $r = 0.55$ | |

Para la reacción de obtención del oleato de oleilo, ya sea considerando el rendimiento de la reacción o la distribución de productos las funciones obtenidas son lineales en lo que a la acidez se refiere y cuadráticas para el tamaño de celda unidad y el volumen de mesoporo. Esto indica que cualquier variación que se lleve a cabo sobre las propiedades de carácter cuadrático tendrá una considerable respuesta en lo que a rendimiento y distribución de productos concierne.

TABLA 7.12. Correlaciones conjuntas para la obtención de glicerol monooleato

| | Modelo | Media de los |
|--------------------|---|-----------------------|
| 60 minutos | $Y = -2.55 \cdot 10^7 + 2.1 \cdot 10^6 C_u - 6910.4 A - 4.38 \cdot 10^4 C_u^2 - 0.47A^2 + 285.3 AC_u$ $r = 0.98$ | $-4.64 \cdot 10^{-9}$ |
| 300 minutos | $Y = -4.9 \cdot 10^7 + 4.1 \cdot 10^6 C_u - 1.36 \cdot 10^4 A - 8.36 \cdot 10^4 C_u^2 - 0.47A^2 + 285.3 AC_u$ $r = 0.99$ | $-8.94 \cdot 10^{-9}$ |
| Monoéster | $Y = 8.4 \cdot 10^7 - 6.9 \cdot 10^6 C_u + 23586.2 A + 1.43 \cdot 10^5 C_u^2 + 1.70A^2 - 973.9 AC_u$ $r = 0.98$ | $1.52 \cdot 10^{-8}$ |
| Diéster | $Y = 6.50 \cdot 10^6 - 5.4 \cdot 10^5 C_u + 2303.6 A + 11117.1 C_u^2 + 0.20A^2 - 95.20 AC_u$ $r = 0.987$ | $1.18 \cdot 10^{-9}$ |

TABLA 7.13. Correlaciones conjuntas para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo

| | Modelo | Media de los |
|--------------------|--|------------------------|
| 60 minutos | $Y=1.90 \cdot 10^8 - 1.6 \cdot 10^7 C_u + 53742.38 A + 3.24 \cdot 10^5 C_u^2 + 3.9 A^2 - 2219.1 C_u A$ | 3.47 $\cdot 10^{-8}$ |
| | r=0.99 | |
| 300 minutos | $Y=3.91 \cdot 10^7 - 3.2 \cdot 10^5 C_u + 10980.82 A + 66652.3 C_u^2 + 0.78 A^2 - 453.4 C_u A$ | 7.19 $\cdot 10^{-9}$ |
| | r=0.99 | |
| Monoéster | $Y=-1.18 \cdot 10^6 + 97570.9 C_u - 121.2 A - 2009.5 C_u^2 + 0.0006 A^2 + 4.99 C_u A$ | -2.14 $\cdot 10^{-10}$ |
| | r=0.978 | |
| Diéster | $Y=-1.72 \cdot 10^6 + 1.4 \cdot 10^5 C_u - 586.7 A - 2944.3 C_u^2 - 0.05 A^2 - 24.2 C_u A$ | 3.15 $\cdot 10^{-10}$ |
| | r=0.98 | |
| Otros | $Y=2.90 \cdot 10^6 - 2.4 \cdot 10^5 C_u + 707.93 A + 4953.7 C_u^2 + 0.047 A^2 - 29.22 C_u A$ | 5.29 $\cdot 10^{-10}$ |
| | r=0.99 | |

En este caso, obtención del glicerol monooleato y 4-hidroxi butanoato de oleilo, la dependencia con las propiedades de catalizador correlacionadas es de tipo cuadrático existiendo además una dependencia cruzada, esto al igual que en el caso anterior indica que cualquier variación que se lleve a cabo en la acidez y/o en el tamaño de celda unidad producirá una gran variación en el rendimiento y distribución de productos obtenida. Además al existir interacción cruzada entre la acidez y el tamaño de celda unidad indica la importancia del número de aluminios por celda unidad en el proceso de esterificación de polioles.

Por consiguiente, determinando los parámetros fisicoquímicos de los sistemas zeolíticos a emplear como sistemas catalíticos, se puede establecer a partir de las

correlaciones obtenidas en este trabajo, cuales de los mismos son las más importantes en los procesos de esterificación con alcoholes y polioles. Este conocimiento, es de gran interés, desde el punto de vista industrial a fin de diseñar y mejorar los sistemas catalíticos zeolíticos modificando las propiedades fisicoquímicas de los mismos en función de los objetivos propuestos, rendimiento y/o distribución de productos.

**8. ANALISIS, MODELADO Y
OPTIMACION DE LA SINTESIS
DE GLICEROL MONOLEATO**

8. ANALISIS, MODELADO Y OPTIMACION DE LA SINTESIS DE GLICEROL MONOLEATO

En el presente apartado se va a realizar el análisis y modelado cinético y posteriormente la optimación de la síntesis del glicerol monooleato para un posible cambio de escala e implantación industrial.

Mediante el análisis y modelado de la reacción determinaremos un modelo cinético, no de forma rigurosa, para poder bien simular los reactores discontinuos que se emplearían en esta síntesis, bien comprobar, en el caso hipotético de tener reactores tipo tanque funcionando, la viabilidad de los mismos para la síntesis objeto de estudio.

La optimación del proceso de síntesis, mediante las técnicas de diseño factorial de experimentos y superficie de respuesta, permitirán determinar las condiciones de operación idóneas para la posible puesta en planta del proceso de esterificación.

El sistema catalítico zeolítico empleado en este apartado será un binder constituido al 50% por la zeolita elegida en el apartado 6.3.6 y el 50% por un material arcilloso inerte, para conferirle la adecuada resistencia mecánica de cara a su aplicación industrial. La única propiedad que se ha ido modificando en este sistema catalítico en relación con el ensayado en el apartado 6.3.7. ha sido el diámetro de partícula, que ha sido fijado en

0.50mm, por su similitud a los empleados en planta.

Para comprobar la bondad de los modelos obtenidos en este apartado, cinético y tecnológico, obtenido en el diseño factorial de experimentos, se han realizado dos experimentos en un reactor de dos litros, comprobando adicionalmente el cambio de escala, a fin de estudiar la conversión y rendimiento teórico para el proceso de síntesis de glicerol monooleato, y compararlos con los obtenidos experimentalmente en estos ensayos.

8.1. ANALISIS Y MODELADO CINETICO PARA LA OBTENCION DE GLICEROL MONOLEATO

8.1.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Para el análisis y modelado cinético de la reacción de esterificación entre el ácido oléico y el propanotriol, se han realizado trece experimentos con la zeolita elegida, NaY, a fin de determinar la influencia de la temperatura de reacción, concentración inicial de catalizador y relación molar ácido/alcohol, su constante cinética y la energía de activación del proceso de esterificación.

Las condiciones de operación empleadas en este apartado se muestran en la tabla 8.1. Las figuras 8.1 y 8.2 muestran curvas experimentales típicas de rendimiento frente a tiempo de reacción obtenidas en los experimentos cinéticos.

Antes de proceder al análisis cinético de los resultados experimentales, se va a describir el efecto en el proceso de obtención de glicerol monooleato, de las variables

describir el efecto en el proceso de obtención de glicerol monooleato, de las variables independientes: temperatura, concentración de catalizador y relación molar inicial de los reactantes.

En todos los experimentos la velocidad de agitación fue fijada en 600 r.p.m, porque no se ha determinado la influencia de la transferencia de materia en el proceso entre 300 y 800 r.p.m. La presión de trabajo fue fijada en 16 mmHg, para poder considerar el sistema como un proceso irreversible ya que el agua formada en el proceso de esterificación se va eliminando continuamente.

TABLA 8.1. Experimentos cinéticos realizados

| EXP | Temperatura | Relación Molar Alcohol/Acido | Concentración Catalizador (% peso) |
|-----|-------------|------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 160 | 1:1 | 0.3 |
| 2 | 160 | 1:3 | 0.3 |
| 3 | 160 | 3:1 | 0.3 |
| 4 | 170 | 1:1 | 0.3 |
| 5 | 170 | 1:3 | 0.3 |
| 6 | 170 | 3:1 | 0.3 |
| 7 | 180 | 1:1 | 0.3 |
| 8 | 180 | 1:3 | 0.3 |
| 9 | 180 | 3:1 | 0.3 |
| 10 | 180 | 1:1 | 0 |
| 11 | 180 | 1:1 | 1 |
| 12 | 180 | 1:1 | 3 |
| 13 | 180 | 1:1 | 5 |

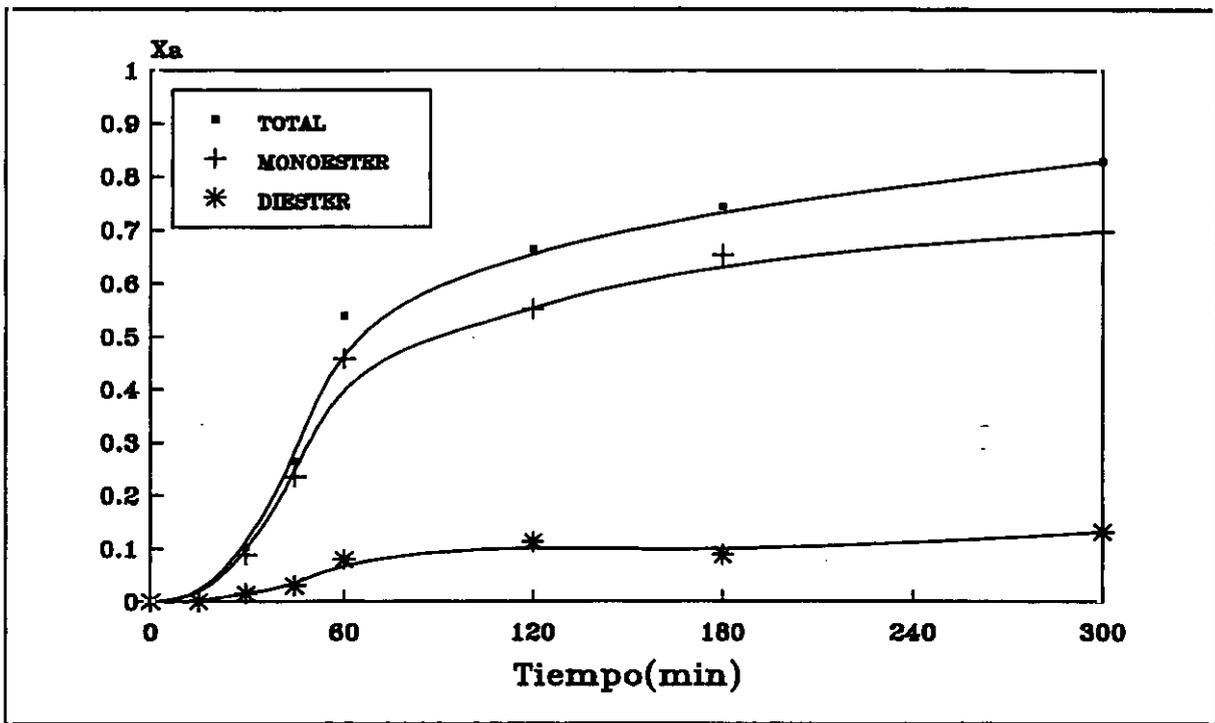


Figura 8.1. T=180°C P=55mmHg RM=1:1 C=0.3% Catalizador=NaY

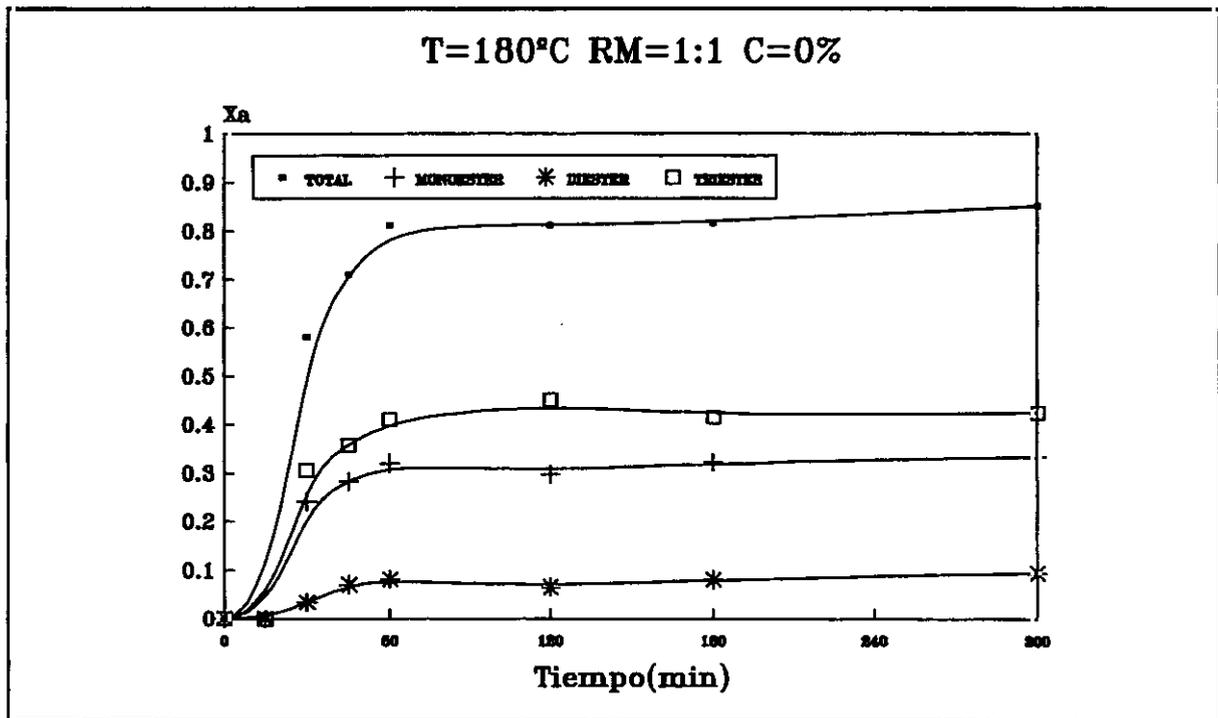


Figura 8.2. T=180°C P=55mmHg RM=1:1 C=0%

8.1.1.1. Influencia de la concentración de catalizador

Los experimentos llevados a cabo para determinar la influencia de la concentración de catalizador se muestran en la tabla 8.2. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 8.3-8.4.

TABLA 8.2. Estudio de la influencia de la concentración de catalizador

| TEMPERATURA (°C) | RELACION MOLAR ALCOHOL/ACIDO | CONCENTRACION CATALIZADOR (%PESO) |
|------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 180 | 1:1 | 0 |
| 180 | 1:1 | 0.3 |
| 180 | 1:1 | 1 |
| 180 | 1:1 | 3 |
| 180 | 1:1 | 5 |

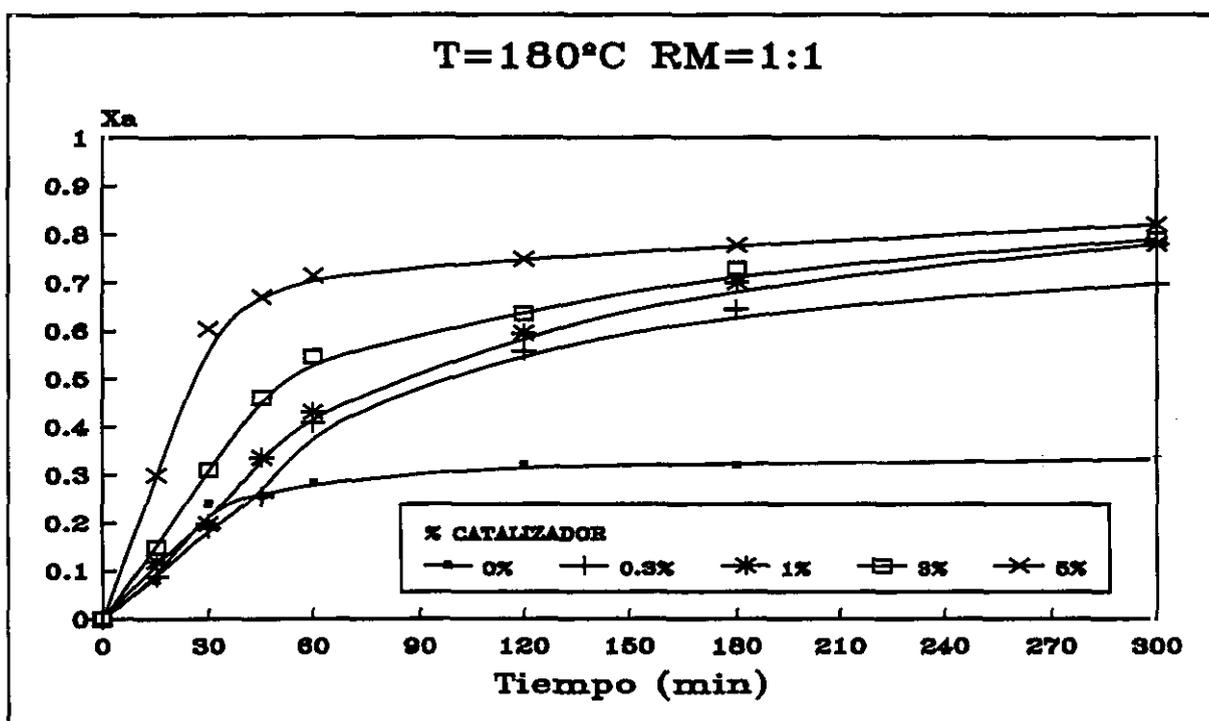


Figura 8.3. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes concentraciones de catalizador

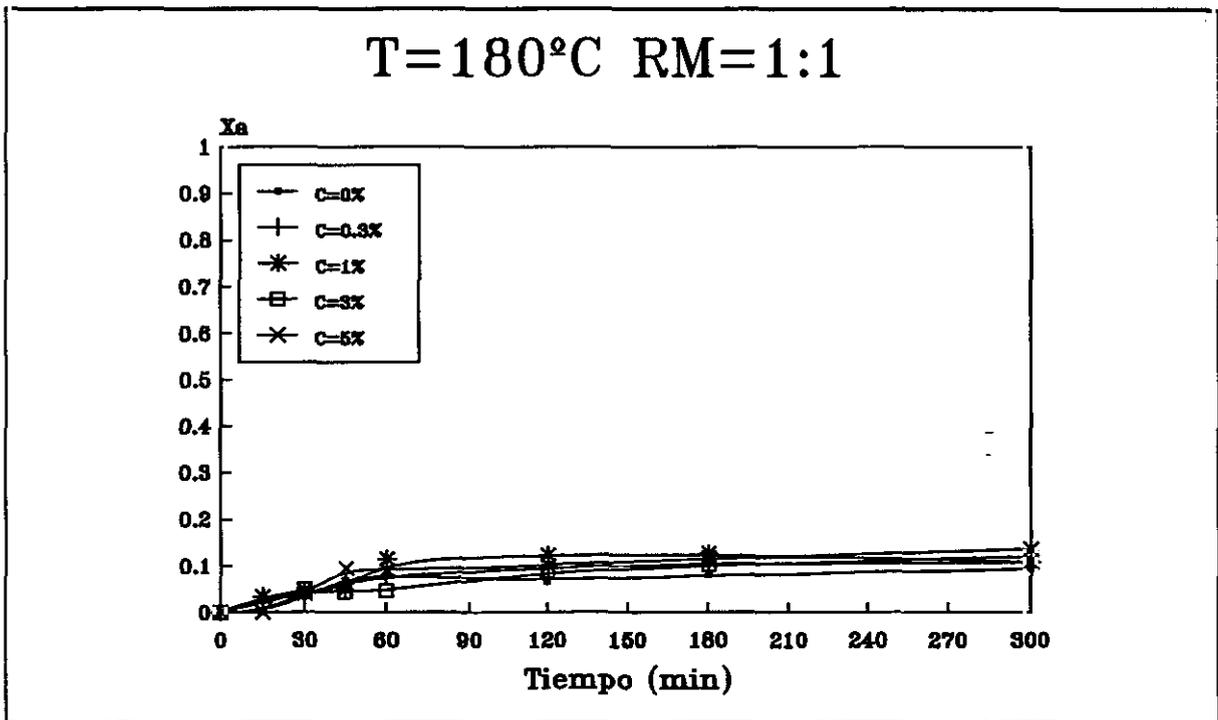


Figura 8.4. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes concentraciones de catalizador

En la figura 8.3. se observa que la conversión aumenta al aumentar la cantidad de catalizador, si bien es de destacar que para tiempos largos de reacción la influencia de la cantidad de catalizador en la conversión producida se va reduciendo. Esto parece confirmar que la velocidad de la reacción, puede verse limitada por la velocidad de difusión de los reactivos y productos en el catalizador.

8.1.1.2. Influencia de la temperatura

A fin de determinar la influencia de la temperatura de operación en la velocidad de reacción, se realizaron experimentos a diferentes temperaturas los cuales se detallan en la tabla 8.3.

TABLA 8.3. Estudio de la influencia de la temperatura

| TEMPERATURA (°C) | RELACION MOLAR | CONCENTRACION CATALIZADOR |
|------------------|----------------|---------------------------|
| 160 | 1:3 | 0.3 |
| | 1:1 | |
| | 3:1 | |
| 170 | 1:3 | 0.3 |
| | 1:1 | |
| | 3:1 | |
| 180 | 1:3 | 0.3 |
| | 1:1 | |
| | 3:1 | |

Las figuras 8.5 y 8.6 muestran los valores de conversión de ácido oléico a glicerol monooleato y glicerol dioleato para las diferentes temperaturas ensayadas para la relación molar alcohol/ácido unidad.

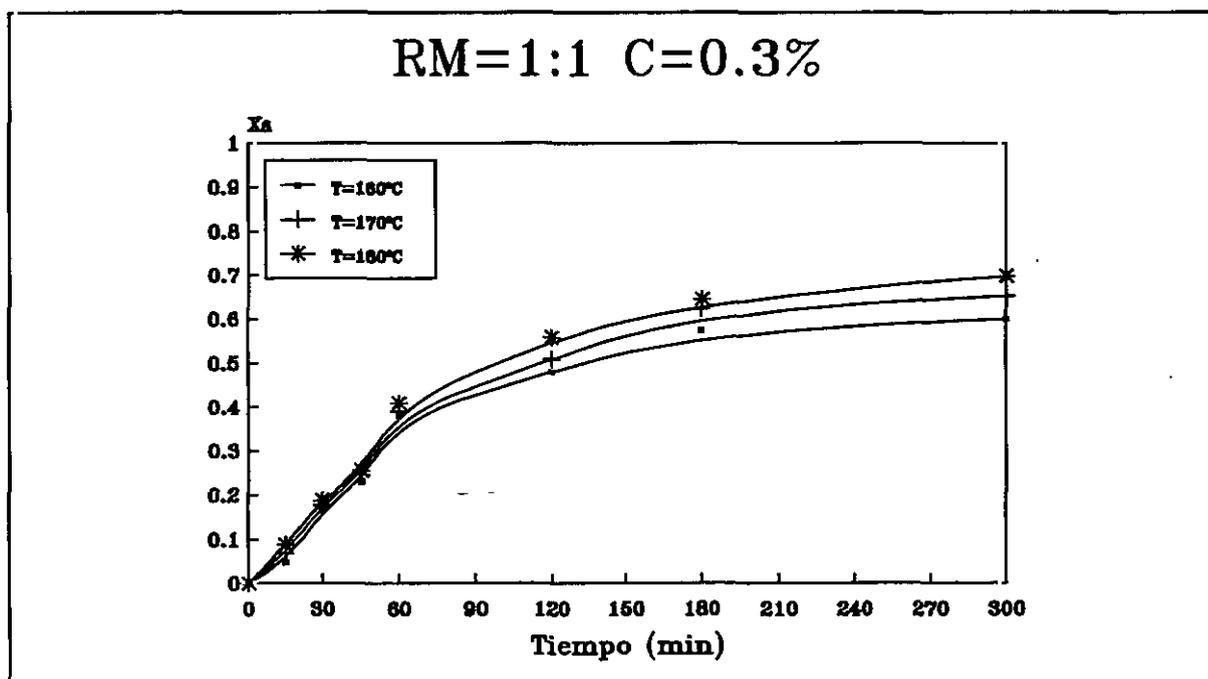


Figura 8.5. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes temperaturas de reacción

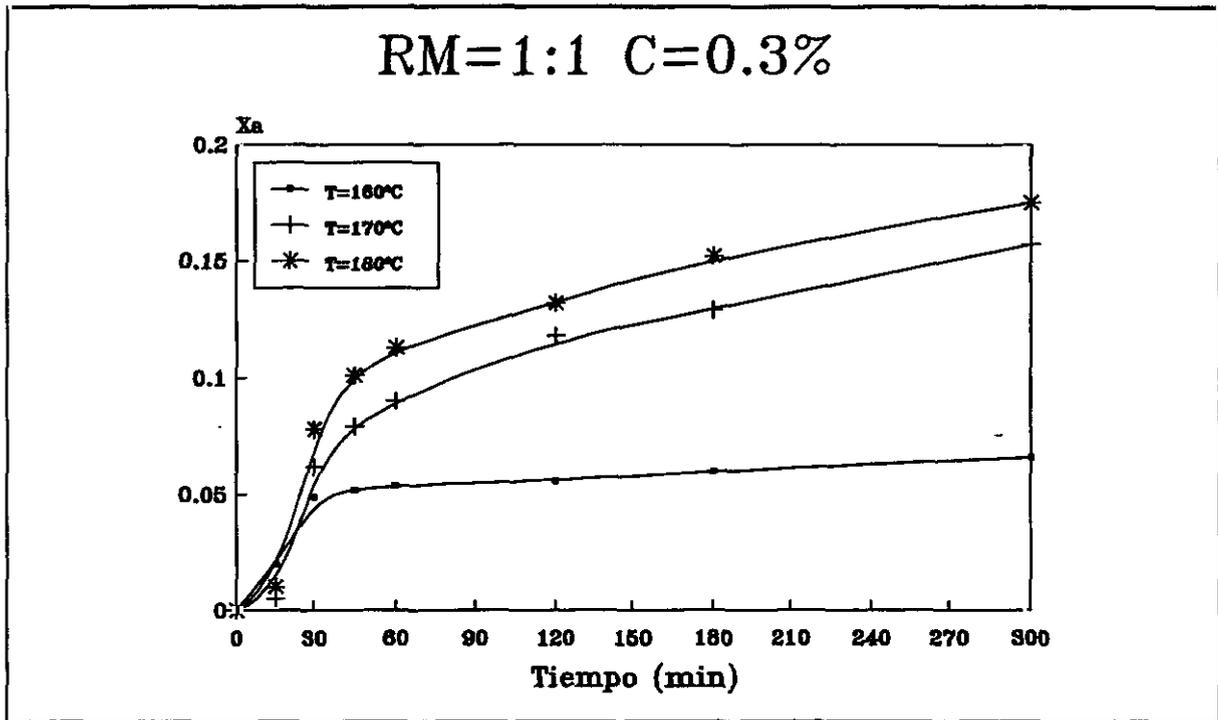


Figura 8.6. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes temperaturas de reacción

En las mismas se observa que al aumentar la temperatura de operación aumenta la velocidad de reacción, manteniendo el resto de las variables de operación constantes.

Esta variable parece influir decisivamente en la velocidad de reacción de la reacción de formación de glicerol dioleato, especialmente en la transición de 160°C a 170°C y en mucha menor proporción para la reacción de formación del glicerol monooleato. Este efecto tiene lugar siempre independientemente de las concentraciones de catalizador y relaciones molares iniciales ensayadas.

Así al aumentar la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas involucradas en la reacción que en consecuencia se difunden más fácilmente al aumentar la temperatura de reacción, hasta el límite impuesto por el tamaño de poro.

8.1.1.3. Influencia de la relación molar alcohol/ácido inicial

Finalmente se procede al estudio de la influencia de la relación molar alcohol/ácido en el proceso de esterificación. Los experimentos realizados con tal propósito se muestran en la tabla 8.4.

TABLA 8.4. Estudio de la influencia de la relación molar ácido/alcohol

| TEMPERATURA (°C) | RELACION MOLAR ALCOHOL/ACIDO | CONCENTRACION CATALIZADOR (%PESO) |
|------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 160 | 3:1 | 0.3 |
| 170 | | |
| 180 | | |
| 160 | 1:1 | 0.3 |
| 170 | | |
| 180 | | |
| 160 | 1:3 | 0.3 |
| 170 | | |
| 180 | | |

Al igual que en los dos apartados anteriores los resultados de los experimentos se muestran en las figuras 8.7 y 8.8.

En las mismas puede observarse como era de esperar que al aumentar la relación molar alcohol/ácido aumenta tanto la conversión de ácido a glicerol monooleato como a glicerol dioleato. Cuando la relación molar ácido/alcohol decrece, la conversión aumenta,

como indican las figuras 8.7-8.8, independientemente del valor que puedan tener las demás variables.

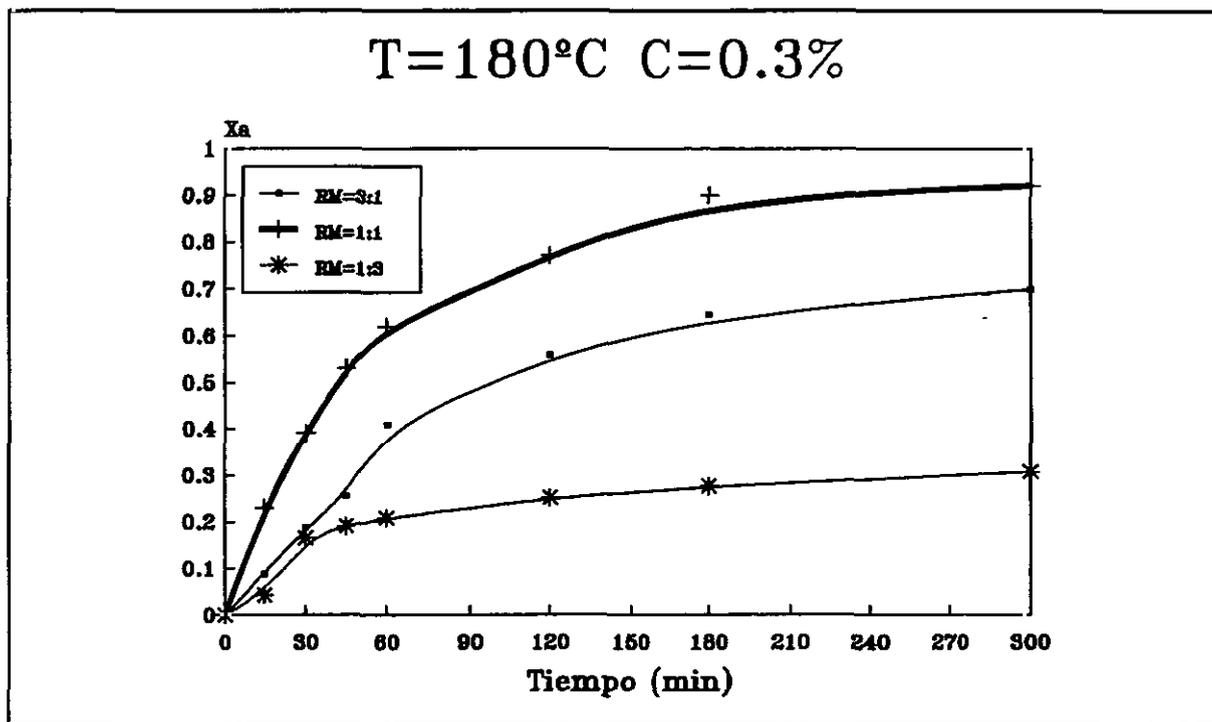


Figura 8.7. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes relaciones molares alcohol/ácido

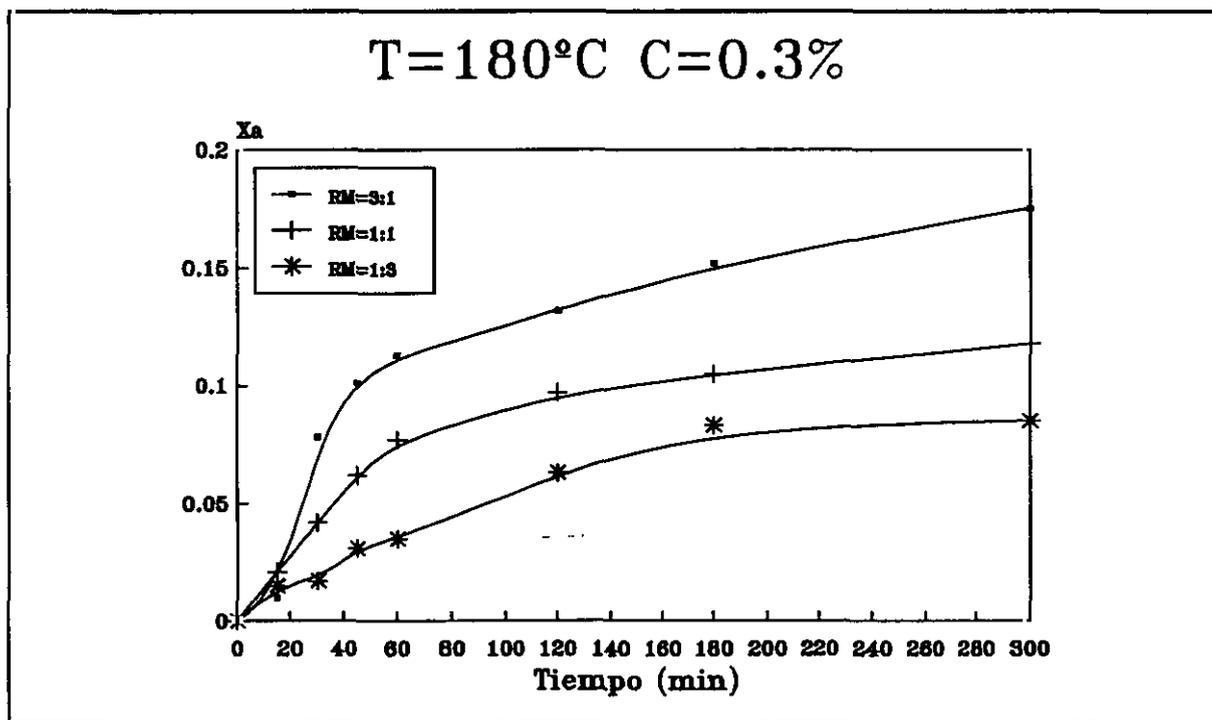


Figura 8.8. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes relaciones molares alcohol/ácido

8.1.2. ANALISIS CINETICO

De las curvas experimentales obtenidas y de trabajos previos, se puede suponer que el modelo cinético de la reacción entre el ácido oléico y el 1,2,3-propanotriol, puede ser descrita, de forma no rigurosa, por un modelo potencial de segundo orden, orden uno respecto al alcohol y orden uno respecto al ácido. El sistema de reacción cuando opera en condiciones de vacío puede considerarse como un proceso irreversible ya que el agua formada en la reacción es eliminada continuamente. Para determinar a partir de los datos experimentales el modelo cinético de la reacción se va a emplear el método integral.

De los resultados experimentales obtenidos, no habiéndose encontrado ningún máximo en las gráficas de conversión frente a tiempo para el monoleato, se puede considerar la reacción de esterificación para la obtención del monoleato y el dioleato como reacciones en paralelo:



y



En nuestro caso particular al ir eliminando constantemente el agua producida en la reacción, se puede considerar este como un sistema irreversible.

Considerando el sistema de reacción como un sistema pseudo homogéneo, el modelo cinético a ensayar puede expresarse como un modelo potencial de segundo orden, de orden uno respecto al ácido y de orden uno respecto al alcohol:

$$-r_{AC} = -\frac{1}{W} \frac{dN_{AC}}{dt} = K N_{AL} N_{AC} \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que las cantidades de alcohol y ácido que han reaccionado en cualquier tiempo, t, son iguales y vienen dadas por para la reacción hacia el monoéster:

$$N_{ALO} X_{ALO} = N_{ACO} X_{ACO} \quad (2)$$

y para el diéster:

$$N_{ALO} X_{ALO} = \frac{N_{ACO} X_{ACO}}{2} \quad (3)$$

De este modo se puede escribir la ecuación (1) en función de la conversión del ácido, X_{AC} , sin más que sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) según corresponda a la expresión cinética del monoéster o del diéster, como:

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K (N_{ACO} - N_{ACO} X_{AC}) (N_{ALO} - N_{ACO} X_{AC}) \quad (4)$$

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K (N_{ACO} - N_{ACO} X_{AC}) (N_{ALO} - \frac{N_{ACO}}{2} X_{AC}) \quad (5)$$

Sacando factor común N_{ACO} , se tiene:

de (4):

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC}) (M - X_{AC}) \quad (6)$$

de (5):

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC}) (M - \frac{X_{AC}}{2}) \quad (7)$$

Siendo $M = \frac{N_{ALO}}{N_{ACO}}$

Las ecuaciones (6) y (7) presentan dos posibles soluciones según las integremos para valores de $M=1$ o $M \neq 1$:

Si $M=1$:

-La expresión de la velocidad de reacción para conversión total de ácido a monoéster:

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC})^2 \quad (8)$$

$$\frac{1}{N_{ACO}} \frac{X_{AC}}{1 - X_{AC}} = W K t \quad (9)$$

-La expresión de la velocidad de reacción para conversión total de ácido a diéster:

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC}) (1 - 0.5 X_{AC}) \quad (10)$$

$$\frac{1}{N_{ACO}} \ln \frac{1 - 0.5 X_{AC}}{1 - X_{AC}} = 0.5 W K t \quad (11)$$

Si $M \neq 1$:

-La expresión de la velocidad de reacción para conversión total de ácido a monoéster:

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC}) (M - X_{AC}) \quad (12)$$

$$\ln \frac{M - X_{AC}}{M (1 - X_{AC})} = N_{ACO} W (M - 1) K t \quad (13)$$

-La expresión de la velocidad de reacción para conversión total de ácido a diéster:

$$-r_{AC} = \frac{N_{ACO}}{W} \frac{dX_{AC}}{dt} = K N_{ACO}^2 (1 - X_{AC}) (M - 0.5 X_{AC}) \quad (14)$$

$$\ln \frac{M - 0.5 X_{AC}}{M (1 - X_{AC})} = N_{ACO} W (M - 0.5) K t \quad (15)$$

Ahora bien para abordar el estudio cinético del proceso de esterificación es necesario conocer el comportamiento de la conversión de ácido con la **concentración inicial de catalizador**. Como muestra la figura 8.9, para las tres temperaturas ensayadas, la relación entre la conversión de ácido y las concentraciones iniciales de catalizador ensayadas es lineal. Este comportamiento permite, en el modelo cinético propuesto, considerar la concentración del sistema catalítico como constante, dentro del intervalo ensayado.

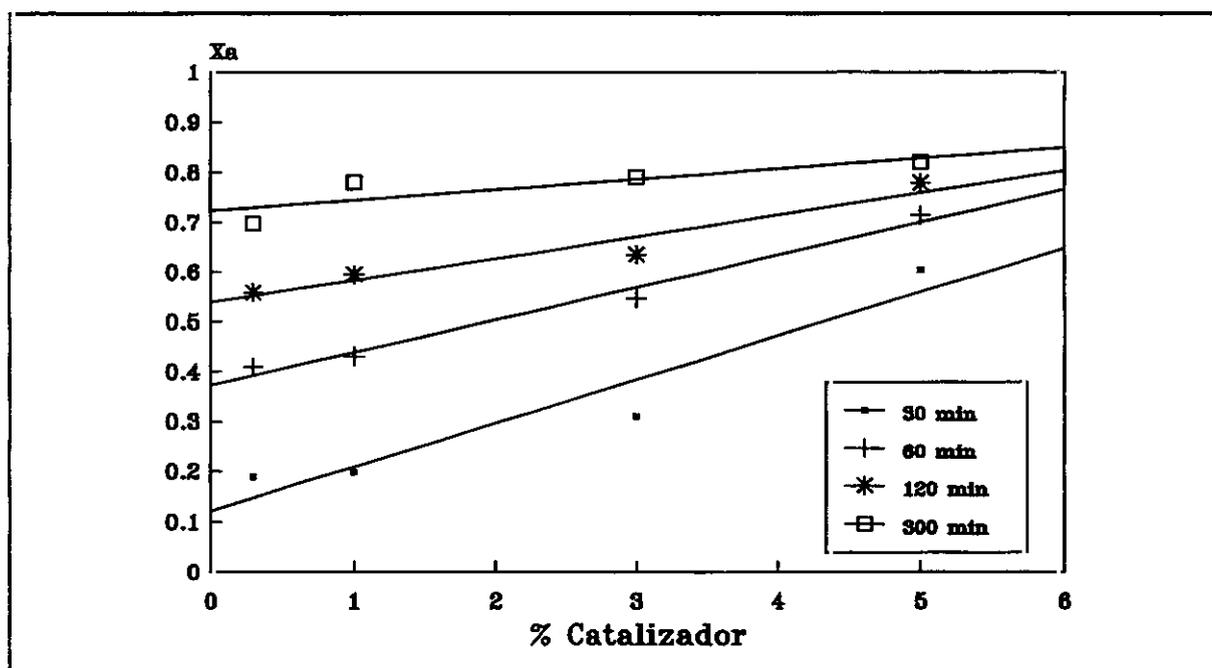


Figura 8.9. Conversión de ácido a glicerol monooleato para diferente concentración de catalizador

8.1.2.1. Determinación de las constantes cinéticas

Ajustando los valores experimentales obtenidos, de acuerdo con las ecuaciones anteriormente deducidas:

-Para el monoéster:

$$\frac{1}{N_{AC0}} \ln \frac{X_{AC}}{1 - X_{AC}} = W K t \quad (9)$$

$$\ln \frac{M - X_{AC}}{M (1 - X_{AC})} = N_{AC0} W (M - 1) K t \quad (13)$$

-Para el diéster:

$$\frac{1}{N_{AC0}} \ln \frac{1 - 0.5 X_{AC}}{1 - X_{AC}} = 0.5 W K t \quad (11)$$

$$\ln \frac{M - 0.5 X_{AC}}{M (1 - X_{AC})} = N_{AC0} W (M - 0.5) K t \quad (15)$$

según proceda, se obtiene en ambos casos la constante de velocidad efectiva K. Estas fueron calculadas aplicando regresiones lineales forzadas a pasar por el origen de coordenadas a series de experimentos individuales de la misma concentración de catalizador, a los experimentos de una misma temperatura y finalmente a todos los experimentos realizados.

Como función objetivo para la determinación de las constantes cinéticas ha sido empleada la suma de las desviaciones medias relativas de los datos experimentales frente a los calculados.

TABLA 8.5. Determinación de las constantes cinéticas de la reacción de obtención de glicerol monooleato

| Parámetros de regresión | T=160°C C _{CAT} =0.3% | T=170°C C _{CAT} =0.3% | T=180°C C _{CAT} =0.3% |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Constante | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Error de estim. Cte | 1.112 | 1.142 | 0.494 |
| Coef. determinac.(r ²) | 0.886 | 0.921 | 0.9263 |
| Tamaño de la muestra | 8.000 | 8.000 | 8.000 |
| Grados de libertad | 7.000 | 7.000 | 7.000 |
| K (mol⁻¹. g_{CAT}⁻¹.min⁻¹) | 0.170 | 0.206 | 0.235 |
| Error K | 0.014 | 0.015 | 0.015 |

TABLA 8.6. Determinación de las constantes cinéticas de la reacción de obtención de glicerol dioleato

| Parámetros de regresión | T=160°C C _{CAT} =0.3% | T=170°C C _{CAT} =0.3% | T=180°C C _{CAT} =0.3% |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Constante | 0,000 | 0.0000 | 0.000 |
| Error de estim. Cte. | 0.014 | 0.019 | 0.03 |
| Coef. determinac.(r ²) | -0.522 | 0.614 | 0.629 |
| Tamaño de la muestra | 8.000 | 8.000 | 8.000 |
| Grados de libertad | 7.000 | 7.000 | 7.000 |
| K (mol⁻¹. g_{CAT}⁻¹.min⁻¹) | 0.009 | 0.021 | 0.046 |
| Error K | 0.002 | 0.003 | 0.004 |

8.1.2.2. Determinación de la energía de activación.

Para obtener la ecuación cinética completa se necesita conocer el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción. Para ello emplearemos la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{E}{R T} \right) \quad (20)$$

Representando LnK frente a 1/RT se obtiene una recta cuya pendiente es la energía

de activación y la ordenada en el origen es $\ln K_0$. En la figura 8.10 se muestran las representaciones de $\ln K$ frente a $1/RT$ para el glicerol monooleato y el glicerol dioleato. En las tablas 8.7 y 8.8 se muestran los resultados obtenidos respectivamente para ambos casos.

TABLA 8.7. Determinación de la energía de activación para la reacción de obtención de glicerol monooleato

| | |
|---|---------|
| (Ln K₀) | - 5.593 |
| K₀ (mol⁻¹. g⁻¹_{CAT}. min⁻¹) | 268.54 |
| Error de estim. LnK ₀ | 0.022 |
| Coef. determinac.(r ²) | 0.990 |
| Tamaño de la muestra | 3 |
| Grados de libertad | 1 |
| Ea cal/(mol.K) | 6330.02 |
| Error Ea | 625.23 |

TABLA 8.8. Determinación de la energía de activación para la reacción de obtención de glicerol dioleato

| | |
|---|------------------------|
| (Ln K₀) | 31.689 |
| K₀ (mol⁻¹. g⁻¹_{CAT}. min⁻¹) | 5.733.10 ¹³ |
| Error de estim. LnK ₀ | 0.003 |
| Coef. determinac.(r ²) | 0,98 |
| Tamaño de la muestra | 3 |
| Grados de libertad | 1 |
| Ea (cal/molK) | 31300.2 |
| Error Ea | 89.61 |

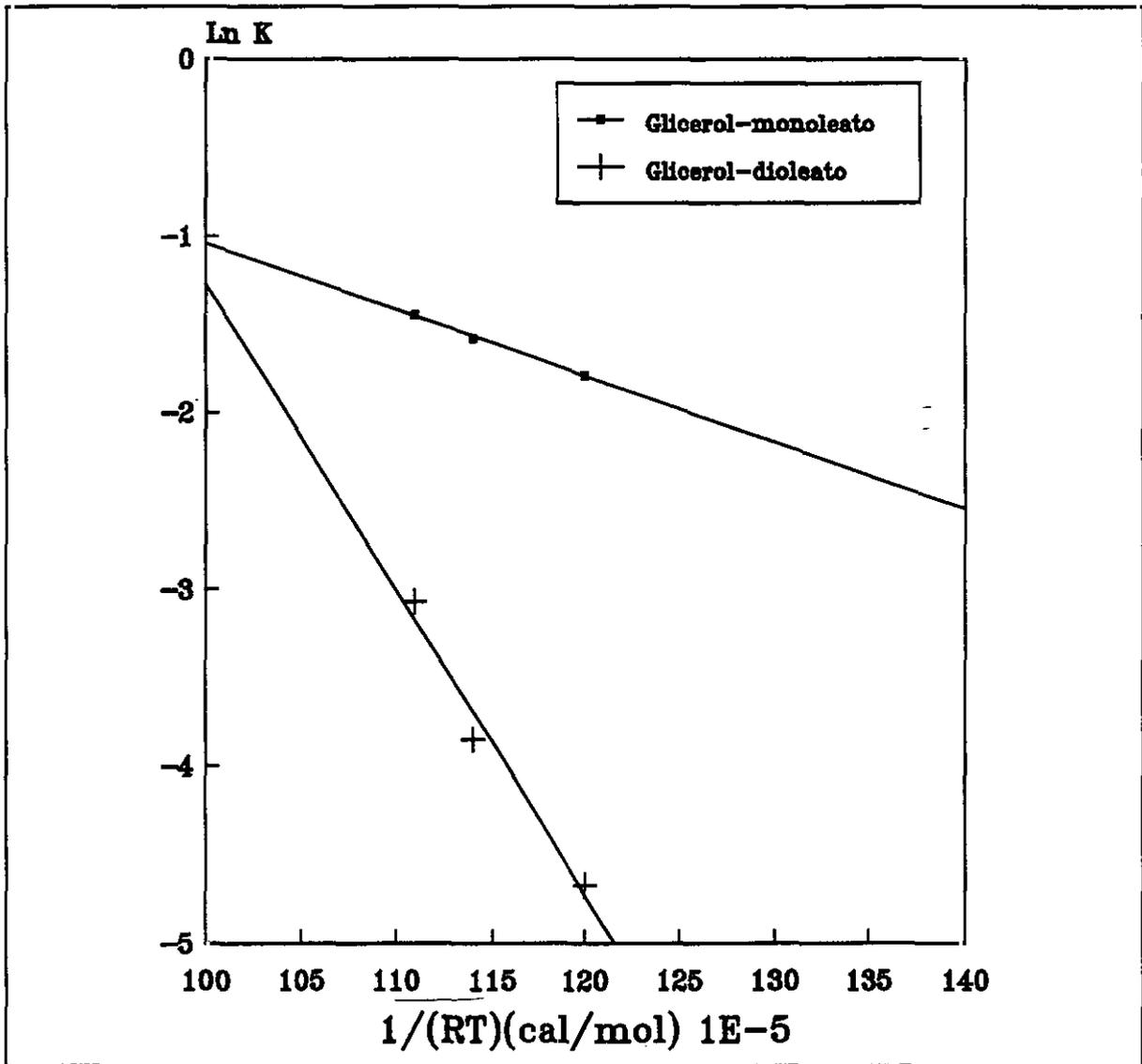


Figura 8.10. Representación de la ecuación de Arrhenius

8.1.2.3. Modelo cinético

De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior se obtiene que, con las reservas adecuadas ya que se trata solo de una aproximación, los datos experimentales de la reacción de esterificación entre el ácido oléico y el propanotriol, usando como sistema catalítico la zeolita NaY, pueden ser descritos por las siguientes expresiones de la velocidad de reacción:

a) Para el monooleato:

$$-r_{AC} = 268.56 \exp(-6330.02/RT) N_{AL} N_{AC} \text{ (mol.g}^{-1}\text{CAT}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

b) Para el dioleato:

$$-r_{AC} = 5.733 \cdot 10^{13} \exp(-31300.2/RT) N_{AL} N_{AC} \text{ (mol.g}^{-1}\text{CAT}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

8.1.2.4. Comprobación del modelo cinético

Para determinar la validez de los resultados experimentales obtenidos, se va a realizar un análisis de residuos de todos los datos experimentales obtenidos. En las figuras 8.11 y 8.12. se muestra el análisis de residuos (en tanto por uno) de todos los puntos experimentales de todos los ensayos realizados.

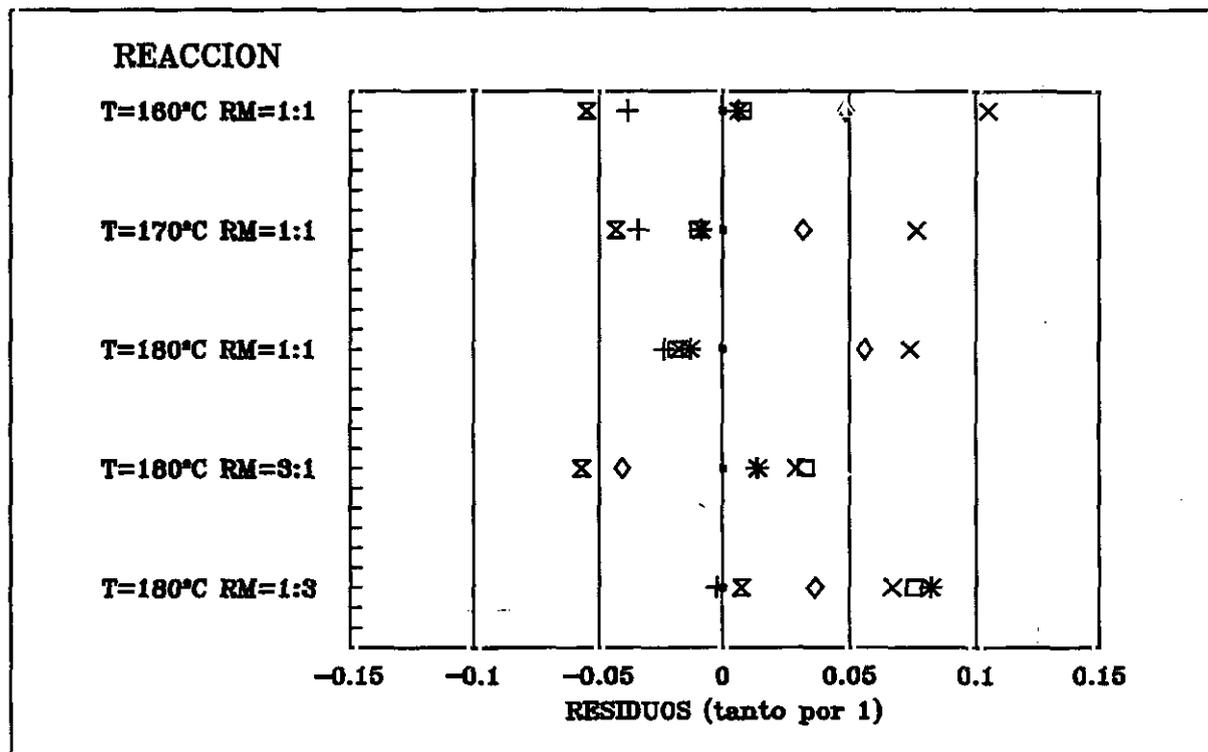


Figura 8.11. Análisis de residuos para la obtención de glicerol monooleato

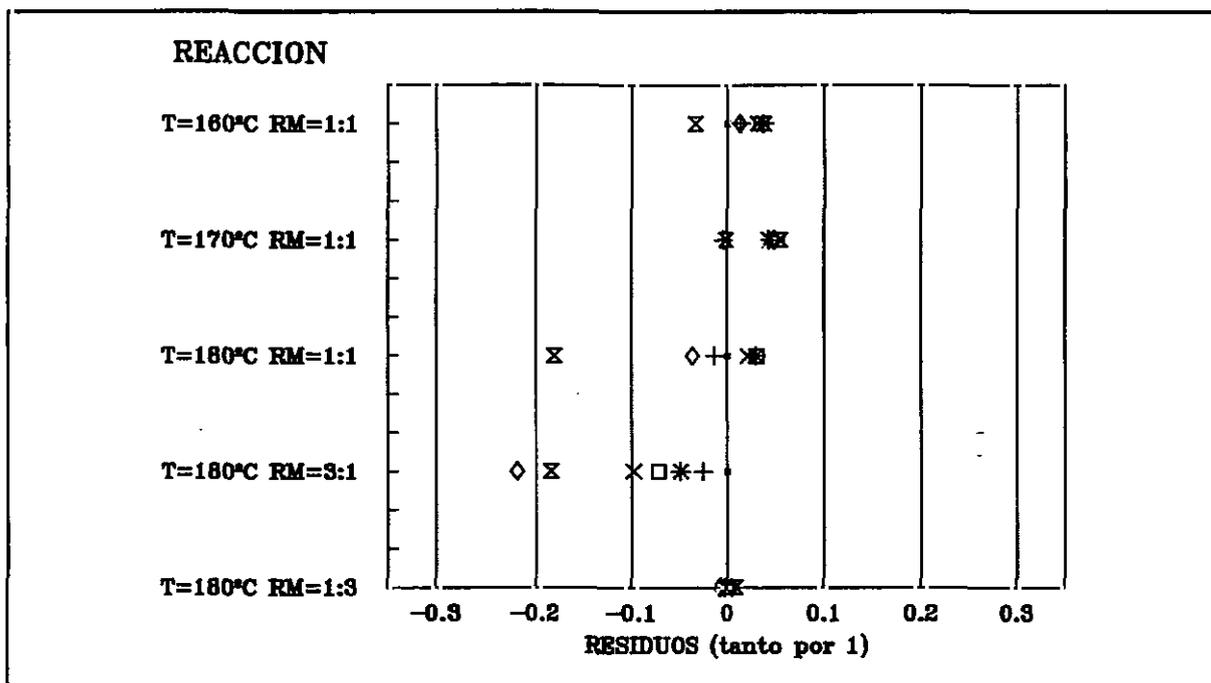


Figura 8.12. Análisis de residuos de la obtención de glicerol dioleato

Se observa que son pocos los puntos que sobrepasan el 10%, para el producto objeto de este trabajo de investigación, glicerol monooleato, lo cual confirma la validez de los resultados obtenidos. Para el producto secundario obtenido en la figura 8.12. se muestra el análisis de residuos (en tanto por uno) de todos los puntos experimentales de todos los ensayos realizados, se observa que pocos puntos sobrepasan el 20%, para el producto secundario de la reacción de esterificación entre el ácido oléico y el 1,2,3-propanotriol, glicerol dioleato, lo cual confirma la validez de los resultados obtenidos. Los valores por encima del 10% (~3% de los datos) o 20% (~5% los datos) según el producto pueden ser debidos a fallos en el equipo, del método analítico empleado, del modelo cinético propuesto y a la propagación de errores en los sucesivos cálculos realizados.

8.2.OPTIMACION DEL PROCESO DE OBTENCION DE GLICEROL MONOLEATO

En el presente capitulo se va a proceder a la optimación del proceso de obtención del glicerol monoleato empleando la zeolita NaY como catalizador. La técnica a emplear será el **diseño factorial de experimentos**.

El diseño a emplear será un diseño factorial completo 2^2 , al que se añadieron cuatro puntos centrales para la determinación del error experimental. Al igual que en el diseño realizado previamente la respuesta a medir será la conversión de ácido oléico. Los niveles de las distintas variables estudiadas se fijará de acuerdo con los resultados previos. En el presente estudio la presión de trabajo no se incluye como variable del diseño ya que como se vio previamente al trabajar a presión reducida se obtienen mejores rendimientos. Así los niveles fijados quedan como se muestra en la tabla 8.9:

TABLA 8.9. Definición de las variables

| | NIVEL MAXIMO (+1) | NIVEL CENTRAL (0) | NIVEL MINIMO (-1) | DESIGNACION |
|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| TEMPERATURA (°C) | 180 | 170 | 160 | X_T |
| CONCENTRACION DE CATALIZADOR (% peso) | 5 | 3 | 1 | X_C |

A lo largo de la experimentación se han mantenido constantes:

-Presión de trabajo: 16 mmHg.

-Relación molar alcohol/ácido: 1:1

-Numero de revoluciones del agitador: 600 r.p.m.

-Tiempo de reacción: 300 min

-Se emplean en el diseño como respuesta las conversiones obtenidas a 30, 60, 180 y 300 min de reacción.

En la tabla 8.10 se muestra la matriz de experimentación:

TABLA 8.10. Matriz de experimentación

| Exp N° | Bloque | T | C | T(°C) | C(%) | X ₃₀ | X ₆₀ | X ₁₈₀ | X ₃₀₀ |
|--------|--------|----|----|-------|------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 170 | 3 | 44 | 63 | 76 | 89 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 180 | 5 | 62 | 80 | 89 | 92 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 180 | 1 | 32 | 54 | 82 | 84 |
| 4 | 1 | -1 | 1 | 160 | 5 | 38 | 53 | 79 | 85 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 160 | 1 | 35 | 49 | 70 | 79 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 170 | 3 | 43 | 64 | 76 | 88 |
| 7 | 2 | 0 | 0 | 170 | 3 | 44 | 65 | 77 | 87 |
| 8 | 2 | 0 | 0 | 170 | 3 | 46 | 63 | 76 | 87.5 |

Del estudio de las diferentes respuestas se obtienen los resultados mostrados en las tablas 8.11 y 8.12 que representan las pruebas estadísticas significativas y los efectos de las variables e interacciones de las mismas:

TABLA 8.11. Pruebas de significación

| NIVEL DE CONFIANZA: 95% | | | |
|--|--------------|---------|---------|
| S=1.258 | $Y_c=44.125$ | Y=42.94 | 30 min |
| INTERVALO DE CONFIANZA= ± 2.00 | | | |
| CURVATURA: C= Y- Y_c =-1.18 | | | |
| EFECTO DE CURVATURA: 2.83 | | | |
| INFLUENCIAS SIGNIFICATIVAS: T(+) C(+) TC(+) | | | |
| S=0.957 | $Y_c=63.67$ | Y=61.16 | 60 min |
| INTERVALO DE CONFIANZA= ± 1.52 | | | |
| CURVATURA: C= Y- Y_c =-2.05 | | | |
| EFECTO DE CURVATURA: 2.15 | | | |
| INFLUENCIAS SIGNIFICATIVAS: T (+) C(+) TC(+) | | | |
| S=0.50 | $Y_c=76$ | Y=77.46 | 180 min |
| INTERVALO DE CONFIANZA= ± 0.80 | | | |
| CURVATURA: C= Y- Y_c =1.46 | | | |
| EFECTO DE CURVATURA: 1.13 | | | |
| INFLUENCIAS SIGNIFICATIVAS: T(+) C(+) | | | |
| S=3.85 | $Y_c=87.67$ | Y=86.28 | 300 min |
| INTERVALO DE CONFIANZA= ± 1.30 | | | |
| CURVATURA: C= Y- Y_c =-1.38 | | | |
| EFECTO DE CURVATURA: 1.85 | | | |
| INFLUENCIAS SIGNIFICATIVA: T(+) C(+) | | | |

TABLA 8.12. Principales efectos e interacciones

| EFFECTOS | X_{30} | X_{60} | X_{180} | X_{300} |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| T | 10.5 | 16 | 13 | 6 |
| C | 16.5 | 15 | 6 | 7 |
| TC | 13.5 | 11 | 1 | 1 |

Los modelos matemáticos, estadísticos e industriales que mejor se ajustan a los datos experimentales obtenidos con los efectos e interacciones para cada tiempo considerado se detallan a continuación:

Modelos estadísticos:

| | |
|-----------|--|
| X_{30} | $Y = 45 + 5.25 * X_T + 8.25 * X_C + 6.75 * X_T * X_C \quad r=0.97$ |
| X_{60} | $Y = 61.375 + 8 * X_T + 7.5 * X_C + 5.5 * X_T * X_C \quad r=0.92$ |
| X_{180} | $Y = 77.625 + 6.5 * X_T + 3 * X_C + 0.5 * X_T * X_C \quad r=0.93$ |
| X_{300} | $Y = 86.5 + 3 * X_T + 3.5 * X_C + 0.5 * X_T * X_C \quad r=0.88$ |

Modelo industrial:

| | |
|-----------|--|
| X_{30} | $Y = 113.5 - 0.487 * T - 53.25 * C + 0.3375 * T * C \quad r=0.95$ |
| X_{60} | $Y = 54.375 - 0.0257 * T - 43 * C + 0.275 * T * C \quad r=0.93$ |
| X_{180} | $Y = - 24.625 + 0.575 * T - 2.75 * C + 0.025 * T * C \quad r=0.94$ |
| X_{300} | $Y = 43 + 0.225 * T - 2.5 * C + 0.025 * T * C \quad r=0.87$ |

Dado el marcado efecto de curvatura que se observa en el análisis estadístico de los datos, debido probablemente a la marcada influencia de la temperatura, es necesario plantear un modelo no lineal que tenga en cuenta los términos cuadráticos. Para ello se emplea un diseño factorial completo que incluya además de los niveles máximo y mínimo y los puntos centrales, los denominados puntos estrella.

Los niveles de las variables se muestran en la tabla 8.13 y la matriz de experimentación en la tabla 8.14.

TABLA 8.13. Definición de las variables

| | PUNTO ESTRELLA MAXIMO (+ α) | NIVEL MAXIMO (+1) | NIVEL CENTRAL (0) | NIVEL MINIMO (-1) | PUNTO ESTRELLA MINIMO (- α) | DESIGNACION |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------|
| TEMPERATURA (°C) | 184 | 180 | 170 | 160 | 156 | X _T |
| CONCENTRACION DE CATALIZADOR (% peso) | 5.8 | 5 | 3 | 1 | 0.2 | X _C |

La matriz de experimentación del diseño factorial completo se muestra en la tabla:

TABLA 8.14. Matriz del diseño factorial completo

| Exp N° | Bloque | T | C | T(°C) | C(%) | X ₃₀ | X ₆₀ | X ₁₈₀ | X ₃₀₀ |
|--------|--------|------------|------------|-------|------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 170 | 3 | 44 | 63 | 76 | 89 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 180 | 5 | 62 | 80 | 89 | 92 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 180 | 1 | 32 | 54 | 82 | 84 |
| 4 | 1 | -1 | 1 | 160 | 5 | 38 | 53 | 75 | 85 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 160 | 1 | 35 | 49 | 70 | 79 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 170 | 3 | 43 | 64 | 76 | 88 |
| 7 | 2 | 0 | 0 | 170 | 3 | 44 | 65 | 77 | 87 |
| 8 | 2 | - α | 0 | 156 | 3 | 43 | 55 | 67 | 74 |
| 9 | 2 | 0 | α | 170 | 5.8 | 49 | 70 | 81 | 90 |
| 10 | 2 | α | 0 | 184 | 3 | 36 | 64 | 85 | 91 |
| 11 | 2 | 0 | - α | 170 | 0.2 | 48 | 66 | 79 | 93 |
| 12 | 2 | 0 | 0 | 170 | 3 | 46 | 63 | 76 | 88 |

Del estudio de las diferentes respuestas se obtienen las influencias e interacciones que se muestra en la tabla 8.15 :

TABLA 8.15. Principales efectos e interacciones

| EFFECTOS | X_{30} | X_{60} | X_{180} | X_{300} |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| T | 7.7248 | 14.7175 | 12.86 | 9.010 |
| C | 8.6 | 8.91 | 5.828 | 2.439 |
| TC | 13.5 | 11 | 1 | 1 |
| TT | 0.625 | -2.87 | 1 | -6.5 |
| CC | 1.375 | 0.625 | 2 | 2.5 |

En las figuras 8.13 a 8.16 se representan los promedios estadísticos de los diferentes efectos para cada uno de los tiempos de reacción considerados.

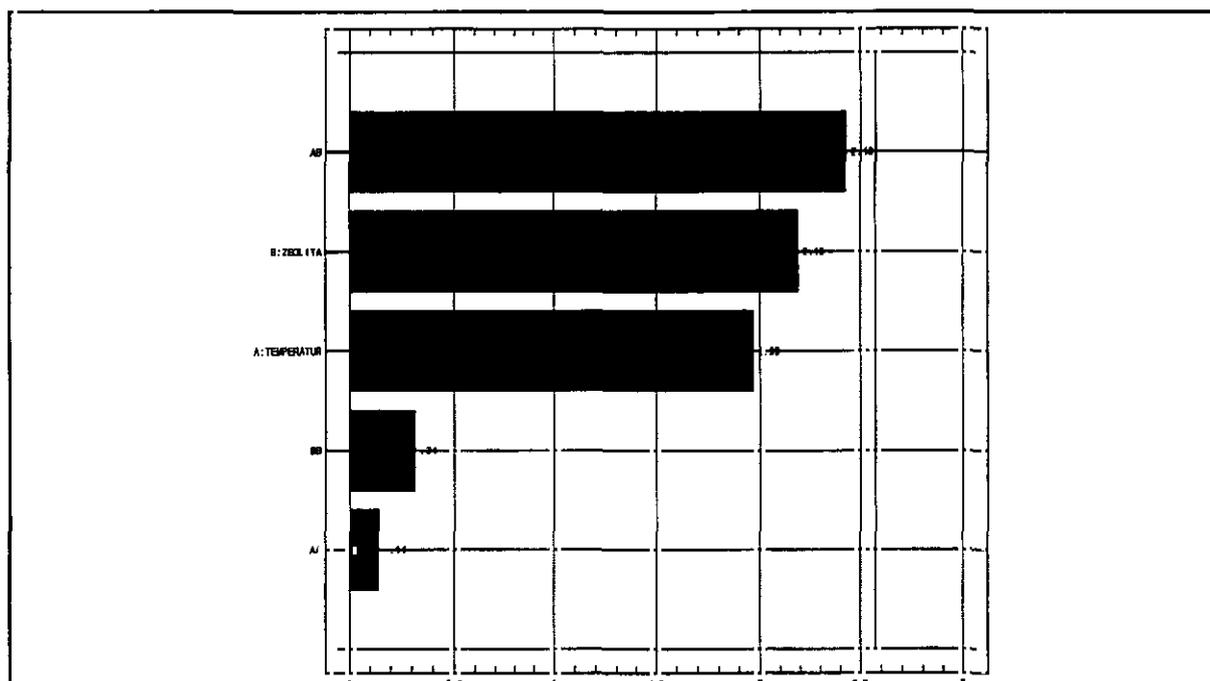


Figura 8.13. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 30 min de reacción

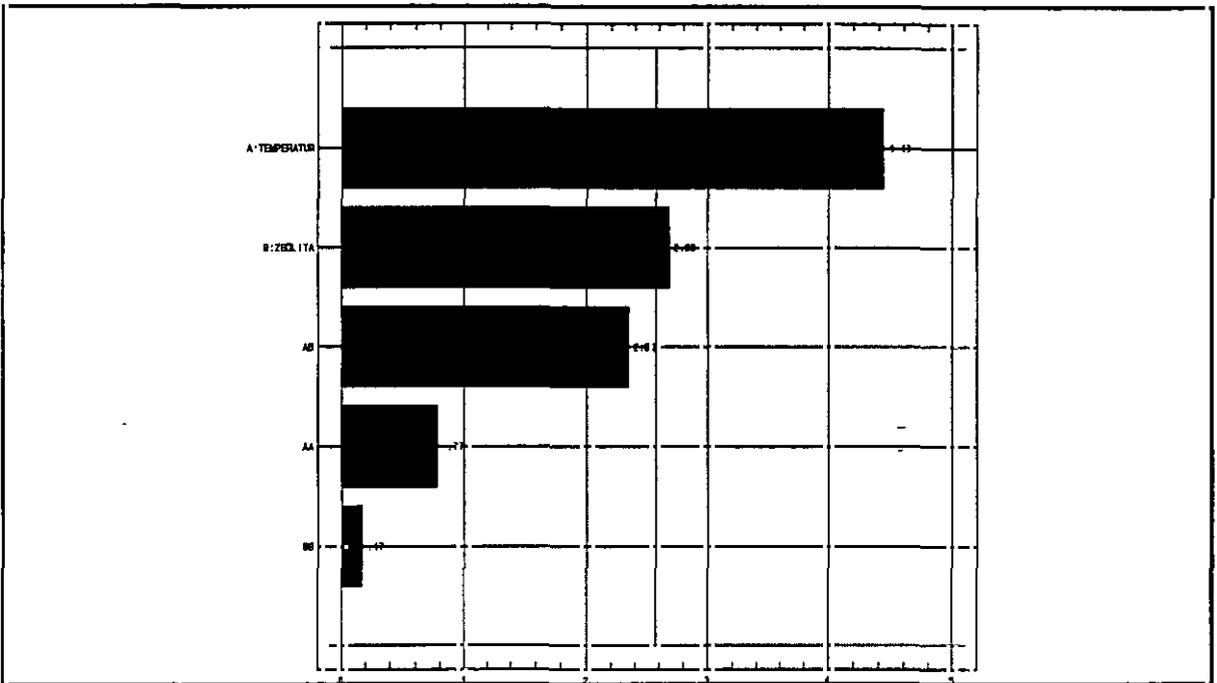


Figura 8.14. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 60 min de reacción

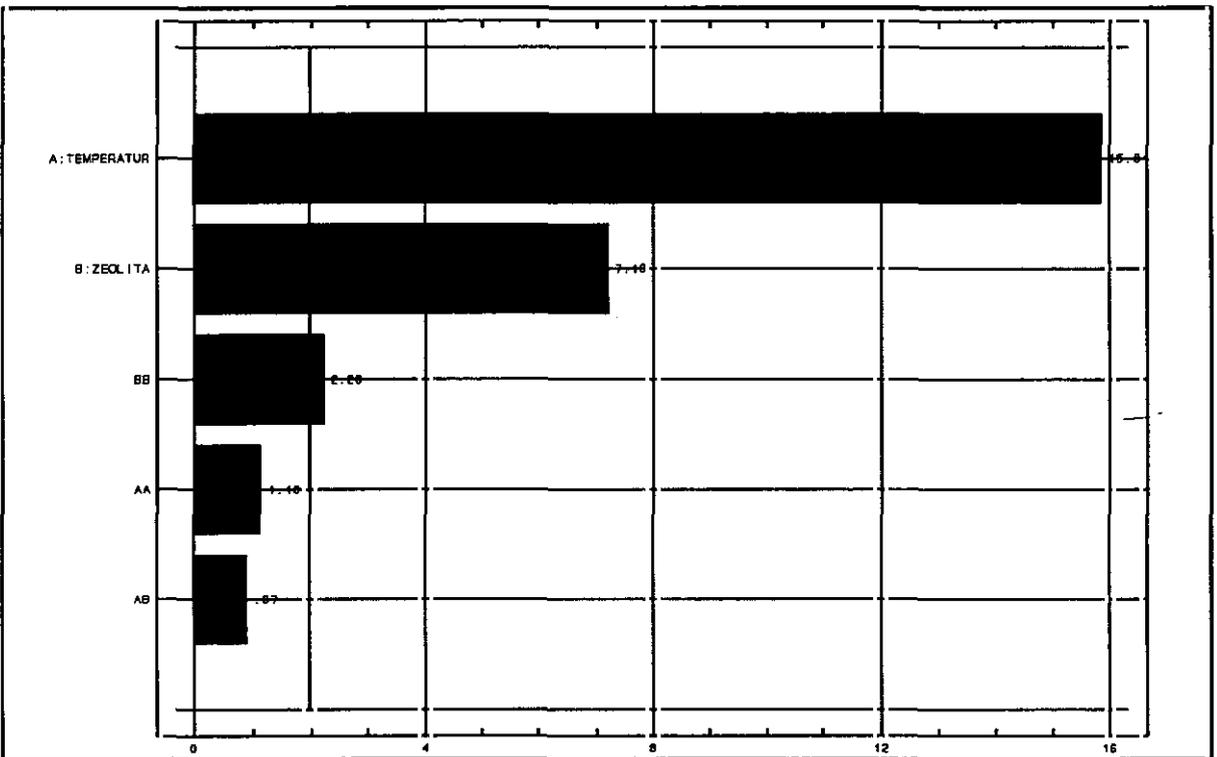


Figura 8.15. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 180 min de reacción

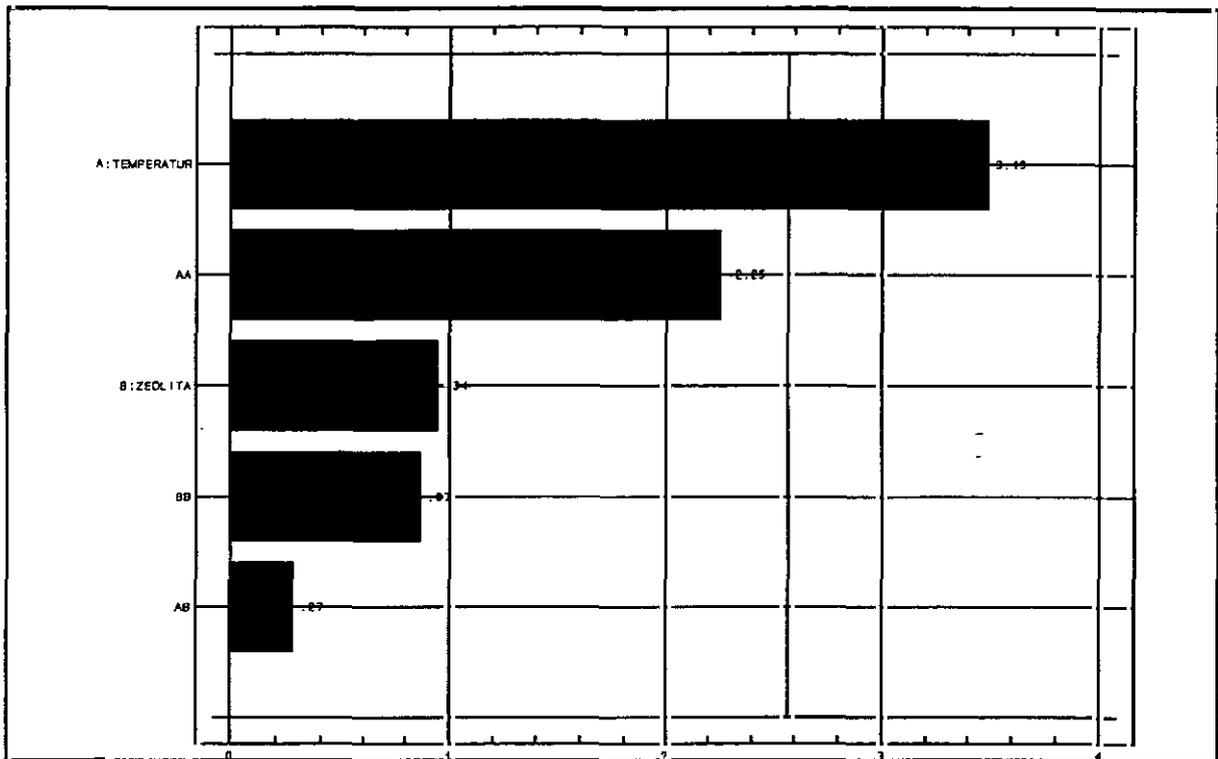


Figura 8.16. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 300 min de reacción

Las funciones obtenidas del ajuste de los datos a modelos cuadráticos por regresión múltiple se muestran a continuación, los modelos incluyen todas las variables independientes, y sus interacciones independientemente de su nivel de significación:

Modelos estadísticos:

| | |
|-----------|---|
| X_{30} | $Y = 44.25 + 3.86 * X_T + 4.30 * X_C + 6.75 * X_T * X_C - 0.3125 * X_T^2 + 0.68 * X_C^2 \quad r=0.97$ |
| X_{60} | $Y = 63.75 + 7.35 * X_T + 4.45 * X_C + 5.5 * X_T * X_C - 1.437 * X_T^2 + 0.31 * X_C^2 \quad r=0.89$ |
| X_{180} | $Y = 76.25 + 6.4319 * X_T + 2.91 * X_C + 0.5 * X_T * X_C + 0.5 * X_T^2 + X_C^2 \quad r=0.99$ |
| X_{300} | $Y = 88 + 4.51 * X_T + 1.22 * X_C + 0.5 * X_T * X_C - 3.25 * X_T^2 + 1.25 * X_C^2 \quad r=0.81$ |

Modelo industrial:

| | |
|-----------|---|
| X_{30} | $Y = 38.14 + 0.298 * T - 29.91 * C + 0.17 * T * C - 0.00158 * T^2 + 0.36 * C^2 \quad r=0.97$ |
| X_{60} | $Y = -166.33 + 2.584 * T - 24.41 * C + 0.14 * T * C - 0.0072 * T^2 + 0.36 * C^2 \quad r=0.89$ |
| X_{180} | $Y = 75.04 - 0.446 * T - 0.96 * C + 0.012 * T * C + 0.0025 * T^2 - 0.0026 * C^2 \quad r=0.97$ |
| X_{300} | $Y = -440.25 + 5.9266 * T - 2.857 * C + 0.0127 * T * C - 0.0165 * T^2 + 0.223 * C^2 \quad r=0.81$ |

En las figuras 8.17 a 8.20 se muestran las superficies de respuesta de los datos experimentales y las calculadas para 180 minutos de reacción. Para los otros tiempos de reacción considerados las figuras son análogas. Del estudio comparativo de ambas se deduce que el campo experimental ensayado (figuras 8.19 y 8.20) puede ser explicado adecuadamente por los modelos matemáticos obtenidos (figuras 8.17 y 8.18).[†]

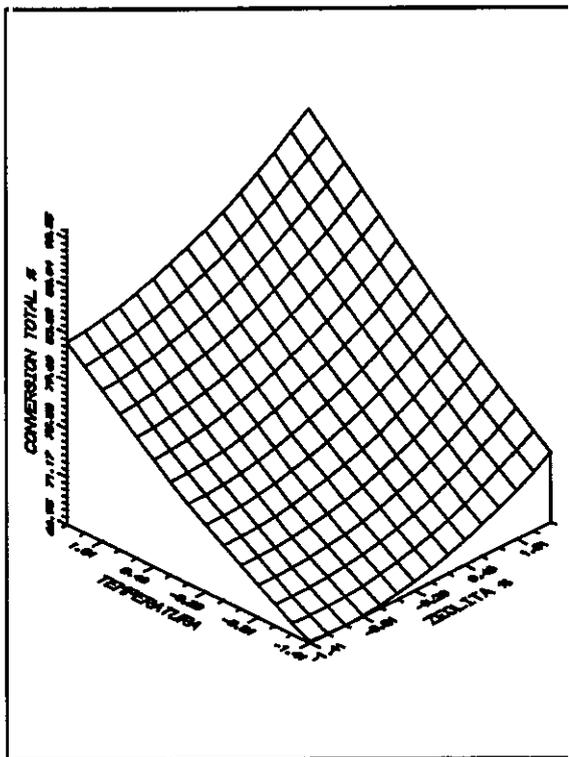


Figura 8.17. Superficie de respuesta calculada para 180 min de reacción

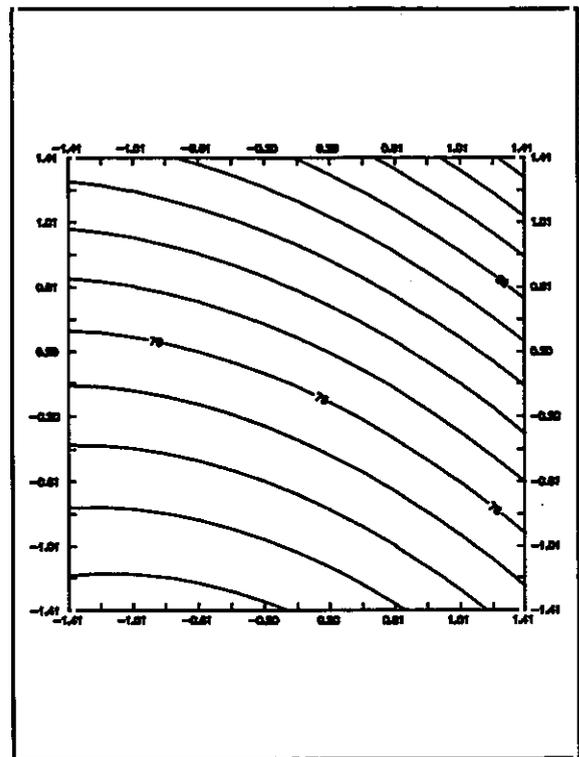


Figura 8.18. Curvas de nivel calculadas para 180 min de reacción

[†]Véase Apéndice II

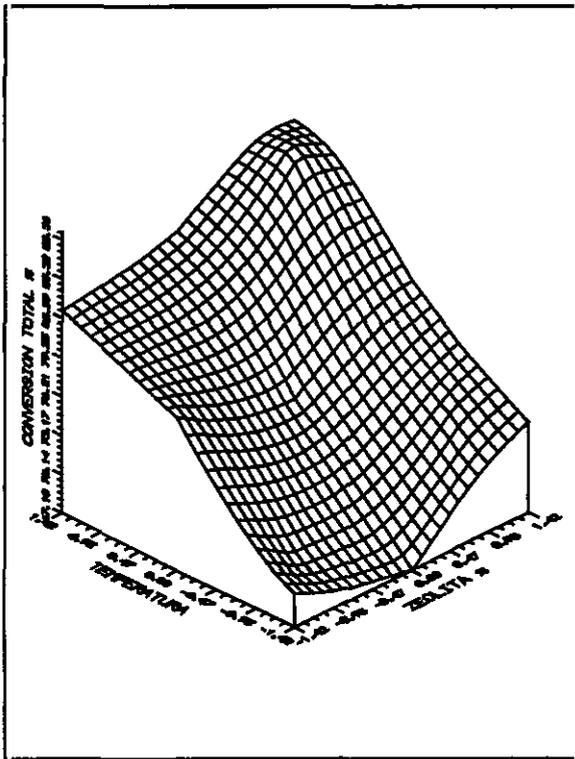


Figura 8.19. Superficie de respuesta experimental para 180 min de reacción

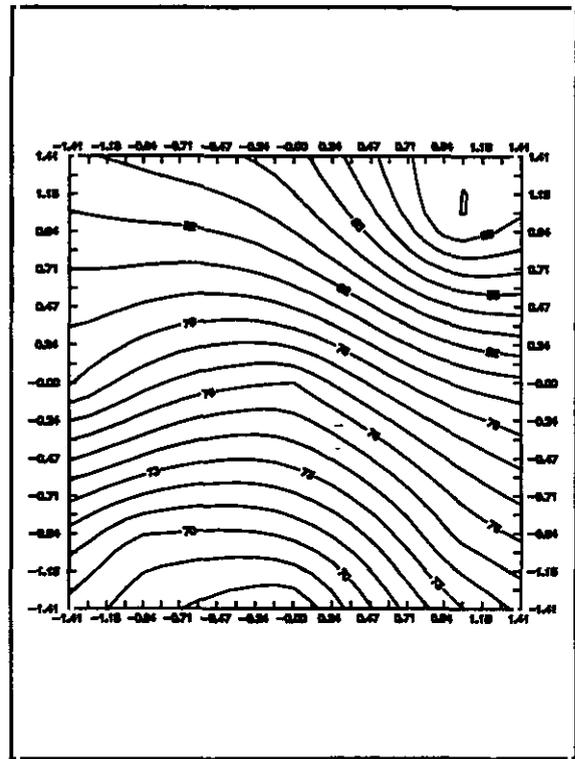


Figura 8.20. Curvas de nivel experimentales para 180 min de reacción

8.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Del análisis estadístico de los datos, se deduce que tanto para la etapa lineal como para la no lineal dentro del intervalo estudiado, la temperatura es el factor predominante, presentando una influencia positiva sobre el proceso, o lo que es lo mismo, la conversión aumenta al aumentar la temperatura. De cualquier forma se observa que su efecto en el intervalo del punto estrella superior $[(\alpha,0), (0,0)]$, es de 3 unidades, que representa 21.43% de aumento de conversión por grado C es casi cuatro veces y media inferior que en el intervalo $[(-\alpha,0), (0,0)]$, punto estrella inferior, donde la variación es de 13.9 unidades de conversión o en forma porcentual, representa un aumento del 99.3% de conversión por grado C considerado. Lo que indica la disminución de la velocidad de reacción probablemente debida a la desactivación del catalizador. Observándose este hecho para

todos los tiempos de reacción mayores de 30 minutos en ambos modelos.

8.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR

Por lo que se refiere a la concentración de catalizador, este tiene una influencia positiva en el proceso de esterificación pero este pasa de ser el factor predominante a tiempos cortos de reacción (hasta 30 min), para ir cayendo progresivamente, lo que indica la desactivación del catalizador durante el transcurso de la reacción de esterificación.

8.2.3. INFLUENCIA CRUZADA TEMPERATURA-CONCENTRACION DE CATALIZADOR

Lo anterior explica lo que ocurre con la interacción entre los factores. Así la interacción TC pierde en ambos modelos, lineal y no lineal, importancia a lo largo de la reacción, tanto por la desactivación del catalizador como por el agotamiento de los reactivos, lo que se traduce en una menor velocidad de reacción a tiempos largos. La interacción es positiva, lo que indica que aunque disminuye la velocidad de reacción el efecto de la temperatura a tiempos largos en la velocidad de reacción es superior a la pérdida de actividad del catalizador.

En las figuras 8.21 a 8.22 se muestran las representaciones de los valores experimentales frente a los predichos y el análisis de residuos para uno de los tiempos de reacción estudiados[†]. Observándose en las mismas la bondad de los modelos estadísticos obtenidos para el campo experimental ensayado en el presente trabajo de investigación.

[†]Véase Apéndice II

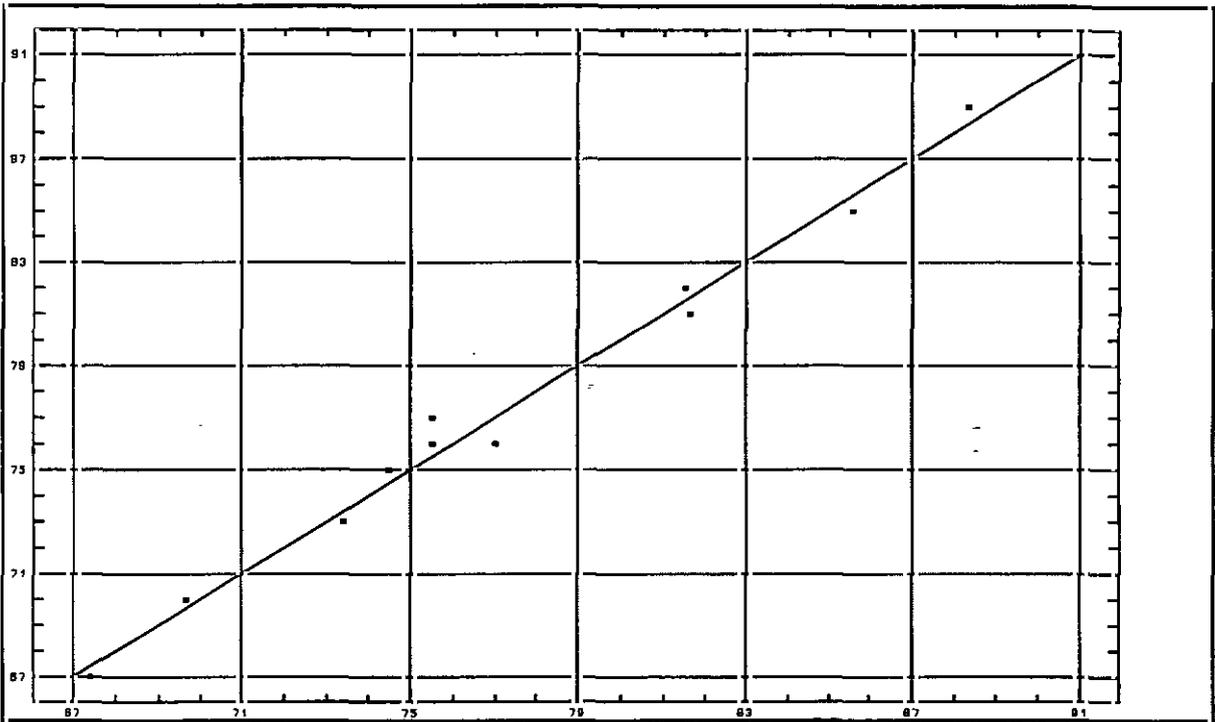


Figura 8.21. Representación gráfica de los valores experimentales frente a los predichos para 180 min de reacción

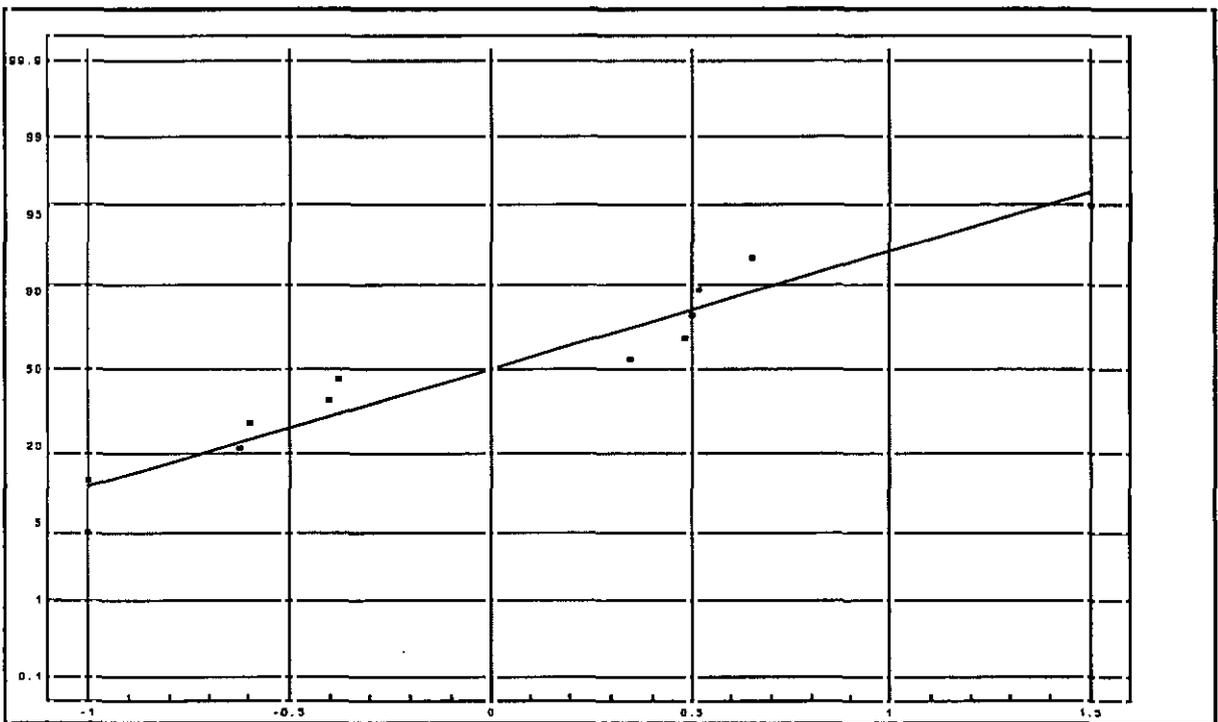


Figura 8.22. Probabilidad estadística de los residuos para 180 min de reacción

8.3. COMPROBACION DE LOS MODELOS CINETICO Y TECNOLÓGICO

Una vez determinado el modelo cinético que describe la reacción de esterificación del ácido oléico con el 1,2,3-propanotriol y los valores óptimos para las mismas mediante el diseño de experimentos, se llevaron a cabo dos experimentos en un reactor tipo tanque agitado de dos litros, con sus correspondientes paletas deflectoras; a fin de comprobar por un lado la bondad de los resultados obtenidos y por otro proceder al cambio de escala con vistas a la implantación industrial del proceso.

A la hora de proceder a la simulación de un reactor tanque discontinuo, no será necesario un modelo de flujo al no haber circulación de especies químicas. Las ecuaciones de simulación necesarias, en el caso de operación isoterma, como se trata en el presente trabajo, se detallan a continuación:

-Ecuación de conservación de materia:

A la hora de proceder al diseño de cualquier reactor ha de tenerse en cuenta que ha de cumplirse para todo elemento de volumen del mismo el principio de conservación de materia expresado como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de componente A} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{de componente A} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida de} \\ \text{componente A} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de componente A} \end{array} \right\}$$

En nuestro caso como no existe entrada ni salida:

{Velocidad de producción de monoleato} = {Velocidad de Acumulación de monoleato}

$$V_R R_{MO} = \frac{dN_{MO}}{dt} \quad (17)$$

$$\text{Siendo } R_{MO} = v_{MO} r_{MO}$$

$$V_R R_{MO} = - \frac{dN_{AC}}{dt} \quad (18)$$

En función de la velocidad de reacción:

$$V_R (-r_{AC}) = - \frac{dN_{AC}}{dt} \quad (19)$$

Donde:

$$(-r_{AC}) = v_{MO} r_{MO} + v_{DI} r_{DI}$$

$$t = C_{ACO} \int_0^{X_{AC}} \frac{dX_{AC}}{(-r_A)} \quad (21)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior la expresión de la velocidad de reacción postulada en el apartado 8.1.2. e integrando convenientemente y posteriormente despejando X_{AC} que es el valor que nos interesa hallar para las condiciones de operación

que se muestran en la tabla 8.16 en el reactor de 2 litros. En estas condiciones se han realizado dos experimentos a fin de minimizar errores, los resultados de dichos experimentos se muestran así mismo en la tabla 8.16.

TABLA 8.16. Condiciones de operación para el cambio de escala

| | |
|--|---------------|
| Temperatura (°C) | 180 |
| Presión (mmHg) | 16 |
| Concentración de Catalizador (%peso) (50%zeolita+50%Binder) | 5 |
| Relación molar (ácido/alcohol) | 1:1 |
| Volumen de reactor (l) | 2 |
| Número de moles iniciales de ácido | 2.4 |
| Tiempo de reacción (min) | 300 |
| Masa de Catalizador W (gr) | 55 |
| K (mol ⁻¹ . l ⁻¹ . min ⁻¹) | 13.073 |
| Conversión experimental (%) | |
| Experimento 1 | Experimento 2 |
| 79 | 78 |

Sustituyendo los valores de operación ensayados en la expresión del modelo cinético se obtiene una conversión teórica del:

$$X_{MO}=90\%$$

Del diseño factorial de experimentos se ha obtenido para reacción de esterificación del ácido oléico con el 1,2,3-propanotriol la siguiente expresión de conversión:

$$Y = -440.25 + 5.9266 * T - 2.857 * C + 0.0127 * T * C - 0.0165 * T^2 + 0.223 * C^2 \quad (22)$$

Sustituyendo los valores reales de las variables en la expresión anterior, se obtiene la conversión total de ácido para 300 minutos de reacción.

$$Y = 90\% \text{ de conversión de ácido total}$$

Como de los experimentos realizados sabemos que la selectividad de la reacción en dichas condiciones es del 90% hacia el monoéster se obtiene:

$$X_{AC} = 81\% \text{ de conversión a monoéster}$$

Tomando los valores de conversión experimentales y refiriéndolos a los obtenidos mediante los modelos cinéticos y tecnológico se comprueba la bondad de los modelos obtenidos en el presente trabajo. En la tabla 8.17. se detallan los resultados experimentales obtenidos, los teóricos y la relación entre ambos.

TABLA 8.17. Comprobación del modelo cinético y tecnológico

| | | $X_{MO} \%$ | Bondad del modelo $\frac{X_{MO\text{EXPERIMENTAL}}}{X_{MO\text{TEORICA}}}$ | |
|-------------------------------|--------------------|-------------|--|---------------|
| | | | Experimento 1 | Experimento 2 |
| Valores Teóricos | Modelo Cinético | 90 | 0.88 | 0.87 |
| | Modelo Tecnológico | 81 | 0.98 | 0.96 |
| Valores Experimentales | Experimento 1 | 79 | | |
| | Experimento 2 | 78 | | |

Del estudio de estos resultados se deduce que los modelos propuestos explican el campo experimental ensayado correctamente, así el tecnológico (estadístico) explica al 100% los resultados obtenidos, mientras que el modelo cinético lo determina con una fiabilidad del 90%, tanto el tiempo de reacción necesario, el volumen de reactor y conversión obtenida dependiendo que variables se elijan como de diseño. Estos valores obtenidos indican la bondad de los modelos obtenidos en el presente trabajo de investigación.

9.RESUMEN Y CONCLUSIONES

9. RESUMEN Y CONCLUSIONES

9.1. RESUMEN

En la presente memoria de investigación se informa de los resultados obtenidos en el diseño de sistemas zeolíticos como catalizadores de síntesis de productos de Química Fina mediante la esterificación de mono y polialcoholes con ácido oléico.

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor discontinuo tipo tanque agitado, que trabaja a vacío y en regimen isoterma.

La programación y realización de experimentos se ha realizado según el modelo Clásico de diseño y el Análisis Factorial de Experimentos, ya que permite un conocimiento progresivo de la influencia de las distintas variables en el proceso y la aplicación de los resultados en los sucesivos grupos de experimentos.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación se han llevado a cabo tres procesos de esterificación con diferentes alcoholes, alcohol oléico, 1,4-butanodiol y 1,2,3-propanotriol, modificando las propiedades fisico-químicas de los sistemas zeolíticos de forma programada y secuencial a fin de obtener el catalizador que mejores rendimientos y selectividades ofrece para cada proceso.

A tal fin se han obtenido las correlaciones empíricas de las propiedades físico-químicas más significativas con la conversión y distribución de productos, tanto de forma individual como en forma de correlación conjunta. Obteniéndose influencias lineales para el tamaño medio de cristal y tamaño de celda unidad e influencias cuadráticas para algunas de las otras propiedades correlacionadas dependiendo del proceso considerado. Para las correlaciones conjuntas se han obtenido modelos cuadráticos en todos los casos donde no hay productos cruzados cuando se trata del oleato de oleilo y si existen cuando se consideran los ésteres de polioles.

Determinado el sistema zeolítico más adecuado para el proceso de esterificación del ácido oléico con el 1,2,3-propanotriol se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación y el modelo cinético del proceso, optimándose posteriormente el proceso mediante la aplicación del Diseño Factorial de Experimentos y obteniéndose el modelo tecnológico que relaciona las variables de operación involucradas en la esterificación del ácido oléico con el 1,2,3-propanotriol.

9.2. CONCLUSIONES

Como resultados de la investigación desarrollada se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1-Se ha desarrollado una metodología que permite diseñar sistemas catalíticos zeolíticos para la obtención de mono, di y triésteres de alcoholes y polialoholes con ácidos insaturados de alto peso molecular, para la obtención de productos de Química Fina de la forma más selectiva posible.

2-Se ha mejorado el rendimiento y selectividad del sistema catálítico zeolítico mediante la modificación de sus propiedades fisicoquímicas, relación sílice-alúmina, tamaño medio de cristal, tamaño de celda unidad, superficie específica, volumen de mesoporo, volumen de microporo, acidez y contenido en Na₂O.

3-Se han determinado las correlaciones empíricas de las propiedades fisicoquímicas más significativas de los sistemas zeolíticos ensayados con la conversión y distribución de productos en cada proceso estudiado:

-Esterificación de ácido oléico con alcohol oléico

60 minutos

$$Y = -5925.9 + 199.7 C_u + 1571.6 V_m + 3.76 S - 1.15 A - 5040.23 V_m^2 - 0.0034 S^2$$

300 minutos

$$Y = -1.11 + 403.6 C_u + 2867.5 V_m + 4.17 S - 1.98 A - 8620.12 V_m^2 - 0.0036 S^2$$

C₃₂₋₃₄

$$Y = -774.6 - 34.3 C_u - 173.4 V_m + 0.41 S + 0.17 A + 580.23 V_m^2 - 0.0005 S^2$$

C₃₆

$$Y = -714.6 + 34.3 C_u + 173.4 V_m - 0.41 S - 1.15 A - 0.17 V_m^2 - 0.0005 S^2$$

-Esterificación de ácido oléico con 1,2,3-propanotriol

60 minutos

$$Y = -2.55 \cdot 10^7 + 2.1 \cdot 10^6 C_u - 6910.4 A - 4.38 \cdot 10^4 C_u^2 - 0.47 A^2 + 285.3 A C_u$$

300 minutos

$$Y = -4.9 \cdot 10^7 + 4.1 \cdot 10^6 C_u - 1.36 \cdot 10^4 A - 8.36 \cdot 10^4 C_u^2 - 0.47A^2 + 285.3 AC_u$$

Monoéster

$$Y = 8.4 \cdot 10^7 - 6.9 \cdot 10^6 C_u + 23586.2 A + 1.43 \cdot 10^5 C_u^2 + 1.70A^2 - 973.9 AC_u$$

Diéster

$$Y = 6.50 \cdot 10^6 - 5.4 \cdot 10^5 C_u + 2303.6 A + 11117.1 C_u^2 + 0.20A^2 - 95.20 AC_u$$

-Esterificación de ácido oléico con 1,4-butanodiol

60 minutos

$$Y = 1.90 \cdot 10^8 - 1.6 \cdot 10^7 C_u + 53742.38 A + 3.24 \cdot 10^5 C_u^2 + 3.9 A^2 - 2219.1 C_u A$$

300 minutos

$$Y = 3.91 \cdot 10^7 - 3.2 \cdot 10^6 C_u + 10980.82 A + 66652.3 C_u^2 + 0.78A^2 - 453.4 C_u A$$

Monoéster

$$Y = -1.18 \cdot 10^6 + 97570.9 C_u - 121.2 A - 2009.5 C_u^2 + 0.0006 A^2 + 4.99 C_u A$$

Diéster

$$Y = -1.72 \cdot 10^6 + 1.4 \cdot 10^5 C_u - 586.7 A - 2944.3 C_u^2 - 0.05 A^2 - 24.2 C_u A$$

Otros

$$Y = 2.90 \cdot 10^6 - 2.4 \cdot 10^5 C_u + 707.93 A + 4953.7 C_u^2 + 0.047 A^2 - 29.22 C_u A$$

4-Se han determinado los modelos cinético y tecnológico que relacionan las variables de operación del proceso de esterificación del 1,2,3-propanotriol con el ácido oléico.

-Modelo Cinético:

a) Para el monooleato:

$$-r_{AC} = 268.56 \exp(-6330.02/RT) N_{AL} N_{AC} \text{ (mol.g}^{-1}_{CAT} \cdot \text{min}^{-1} \text{)}$$

b) Para el dioleato:

$$-r_{AC} = 5.733 \cdot 10^{13} \exp(-31300.2/RT) N_{AL} N_{AC} \text{ (mol.g}^{-1} \text{CAT.min}^{-1} \text{)}$$

-Modelo Tecnológico:

$$Y = 88 + 4.51 * X_T + 1.22 * X_C + 0.5 * X_T * X_C - 3.25 * X_T^2 + 1.25 * X_C^2 \quad r=0.81$$

5-Las condiciones de operación para la implantación industrial del proceso de esterificación aparecen a continuación.

| | |
|---|--------|
| Temperatura (°C) | 180 |
| Presión (mmHg) | 16 |
| Concentración de Catalizador (%peso) (50%zeolita+50%Binder) | 5 |
| Tamaño de partícula (mm) | 0.5 |
| Relación molar (ácido/alcohol) | 1:1 |
| Número de moles iniciales de ácido | 2.4 |
| Tiempo de reacción (min) | 300 |
| Masa de Catalizador W (gr) | 55 |
| K (mol ⁻¹ . l ¹ . min ⁻¹) | 13.073 |

Teniendo en cuenta que para el sistema zeolítico ensayado, zeolita NaY, se ha modificado el tamaño de partícula y su resistencia química, con vistas a su aplicación industrial.

APENDICE I

APENDICE I: DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

A.1 DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.

El diseño factorial de experimentos supone una planificación previa a la experimentación propiamente dicha. Para ello, es necesario realizar un estudio de las variables que influyen en el proceso, del intervalo permitido para cada una de las mismas y de la **respuesta** o respuestas que se deben medir para referir el estudio a esta últimas.

Consiste en una técnica estadística que permite minimizar el número de experimentos necesario para conocer y cuantificar la influencia que ejercen las variables sobre el proceso objeto de estudio.

Cada una de las variables independientes que influyen sobre el proceso se denominan **factores**. Y cada uno de los distintos factores puede poseer varios valores en cada experimento, a dichos valores se les denomina **niveles** de un factor.

Dependiendo del número de niveles, obtendremos diferentes modelos matemáticos. Así, para obtener un modelo lineal (de primer orden), necesitamos conocer dos niveles, +1 y -1, que son el nivel superior y el nivel inferior respectivamente; mientras que para

obtener un modelo de segundo orden, necesitamos añadir un nivel más (nivel 0), dicho nivel viene determinado por el valor medio entre los niveles superior e inferior.

El **número de experimentos** necesario, viene determinado por el número de niveles ensayados, elevado al número de factores que influyen en el proceso. A partir del número de experimentos, podemos obtener el **número de grados de libertad** del diseño factorial, restando la unidad al número de experimentos obtenido.

A.2 MODELOS MATEMATICOS.

Los modelos matemáticos que se obtienen a partir del diseño factorial de experimentos, sirven para expresar, de forma numérica, la relación entre los factores que influyen en un proceso determinado y la respuesta obtenida a partir de dicho proceso.

La forma del modelo matemático obtenido, depende del número de factores que tengan una influencia significativa sobre la respuesta, así como del número de niveles ensayado para cada uno de los factores.

Los modelos matemáticos empleados normalmente, son polinomios ortogonales. Teniendo en cuenta n factores y m niveles, la forma general de dichos modelos es la siguiente:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum_{i=1}^{j-1} \dots \sum_{m=1}^n a_{ij\dots m} X_i X_j \dots X_m$$

Siendo:

Y: Respuesta medida.

a_0 : Término residual.

a_i : Efecto del factor i.

a_{ij} : Efecto de las interacciones de orden dos.

$a_{ij...m}$: Efecto de las interacciones de orden m.

El modelo matemático obtenido, sólo es válido entre los valores límites elegidos para los factores, y una vez obtenido se deriva para maximizar o minimizar la respuesta, según convenga en cada caso.

A.3 ESTIMACION DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES.

El **parámetro de influencia (I)**, viene definido por la variación media obtenida en la respuesta al variar el factor correspondiente entre los niveles superior e inferior de experimentación. Para un factor determinado, la influencia ejercida por él mismo viene determinada por la siguiente expresión:

$$I_X = \frac{\sum Y_{X=(+)} - \sum Y_{X=(-)}}{\frac{N}{2}} \quad [A.2]$$

Donde los términos del numerador denotan la suma de las respuestas obtenidas cuando el factor X está en los niveles superior e inferior respectivamente, y siendo N el número de experimentos correspondientes al diseño factorial.

De la misma manera pueden calcularse las influencias correspondientes a las interacciones de orden n.

A.4 ERROR EN LA RESPUESTA.

Los errores en las respuestas obtenidas, siguen una distribución **Gaussiana**, pero para realizar el estudio estadístico, se dispone de un número reducido de experimentos y por lo tanto se recurre a la distribución de **Student**.

Para determinar cuales de las influencias son significativas, se recurre al cálculo del **intervalo de confianza**. El intervalo de confianza viene definido por la siguiente expresión:

$$\text{INTERVALO-CONFIANZA: } \pm \frac{t.S}{n^{1/2}} \quad [\text{A.3}]$$

Donde t es el número estadístico de Student, correspondiente al nivel de confianza elegido y a los n-1 grados de libertad, S es el error estimado en la respuesta con n-1 grados de libertad (**desviación estándar**), y n es el número de experimentos realizados para calcular el error en la respuesta.

El cálculo de la desviación estándar puede realizarse empleando la expresión que se muestra a continuación:

$$S = \left[\frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - Y_m)^2}{(r-1)} \right]^{1/2} \quad [\text{A.4}]$$

Siendo:

$$Y_m = \sum_{i=1}^r \frac{Y_i}{r} \quad [\text{A.5}]$$

A.5 SISTEMAS NO LINEALES.

Cuando la respuesta de un sistema no es lineal, necesitamos introducir un tercer nivel. Esto sucede cuando tiene lugar el efecto de **curvatura**.

El efecto de curvatura total se define como la diferencia entre el promedio de la respuesta de los experimentos realizados en los puntos centrales y valor promedio de las respuestas de los de los experimentos factoriales:

$$c = Y_m - Y \quad [\text{A.6}]$$

$$Y_m = \sum_{i=1}^k \frac{Y_{mi}}{k} \quad [\text{A.7}]$$

$$Y = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{n} \quad [\text{A.8}]$$

Donde:

k: Número de experimentos en los puntos centrales.

n: Número total de experimentos factoriales.

El intervalo de confianza viene determinado por la siguiente expresión:

$$\pm t.S. \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{k} \right)^{1/2} \quad [A.9]$$

Siendo t el número estadístico de Student y s el error estimado en la respuesta.

Una vez estimada la curvatura, puede procederse a ejecutar el diseño compuesto de experimentos.

A.5.1 DISEÑOS COMPUESTOS: PLANIFICACION.

Los efectos cuadráticos se obtienen mediante la planificación de un diseño compuesto central de experimentos.

A.5.1.1 Diseños compuestos centrales.

Para realizar este tipo de planificación, se procede sumando a la matriz del diseño factorial (2^k), $2k+1$ combinaciones más.

Para determinar los **puntos estrella** puede elegirse un valor de α , tal que los coeficientes de regresión sean ortogonales entre sí, con el fin de minimizar el error y conseguir un diseño rotacional.

Si hacemos r repeticiones de los experimentos correspondientes a las condiciones de trabajo en los puntos centrales, el número central de experimentos para un diseño compuesto central a dos niveles, sería:

$$N=2^k+2.k+r \quad [A.10]$$

Con esto, se evita el tener que añadir nuevos niveles, lo cual, daría lugar a una mayor complicación en los cálculos matemáticos del diseño.

A.5.1.2 Superficies de respuesta.

Empleando este tipo de diseños, podemos ajustar los resultados obtenidos a una superficie de respuesta de segundo orden, en la que las variables independientes son los factores y la variable dependiente es la medida. El modelo al que se llega es el siguiente:

$$Y=a_0+\sum_{i=1}^n a_i X_i+\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} X_i X_j+\dots+\sum_{i=1}^{j=1} \dots \sum_{m=1}^n a_{ij\dots m} X_i X_j \dots X_m$$

Donde se cumple que:

$$X_1^2+X_2^2+\dots+X_m^2=\alpha^2=CTE. \quad [A.12]$$

y además:

$$\alpha = 2^{(k/4)} \quad [A.13]$$

Los resultados experimentales deben ajustarse a una superficie cuadrática que puede obtenerse mediante la utilización de análisis por regresión múltiple.

Para aplicar el método de las superficies de respuesta, debe procederse de la manera siguiente:

- (1) Se varía cuidadosamente el valor de los factores que influyen sobre el proceso que se pretende estudiar.
- (2) Se realizan las medidas de las respuestas entre los valores límites de operación que se fijaron en un principio.
- (3) Los resultados obtenidos se analizan para determinar la forma de ajustar las variables con el fin de mejorar la respuesta medida.

La metodología de trabajo a emplear, se divide en dos grandes etapas:

- (a) **Etapas de primer orden:** Se parte de un modelo matemático de primer orden, se realiza un diseño factorial adecuado, se ajustan los datos y se representan las superficies de respuesta, determinando la dirección de la máxima pendiente.
- (b) **Etapas de segundo orden:** Se parte de un modelo matemático de segundo orden, se realiza un diseño compuesto central, se ajustan los datos obtenidos y se representan gráficamente las superficies de respuesta. Analizando los resultados obtenidos, se llega a la respuesta óptima.

APENDICE II

B. APENDICE II

B.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

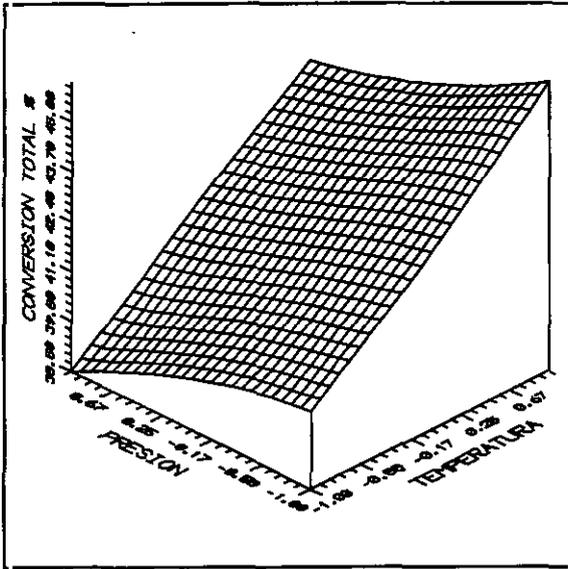


Figura 5.11. Valores experimentales

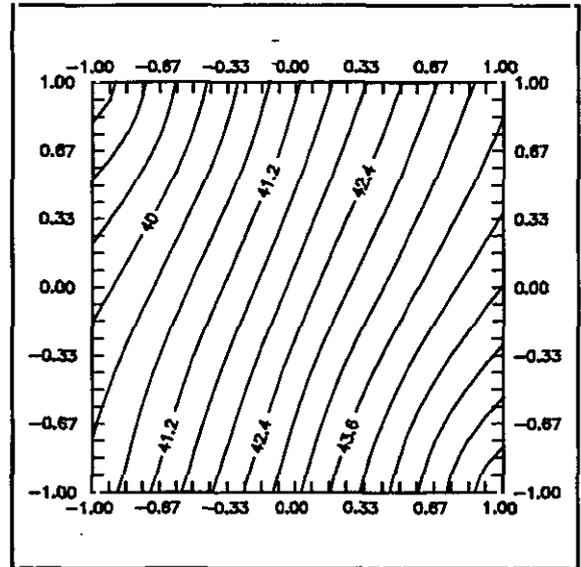


Figura 5.12. Curvas de nivel experimentales

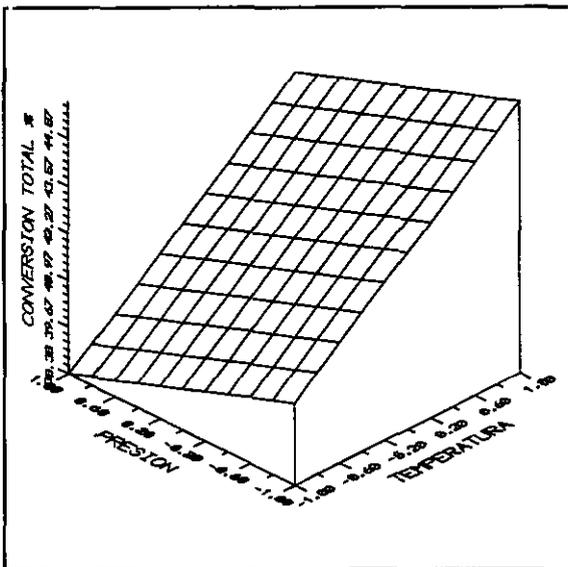


Figura 5.13. Valores calculados

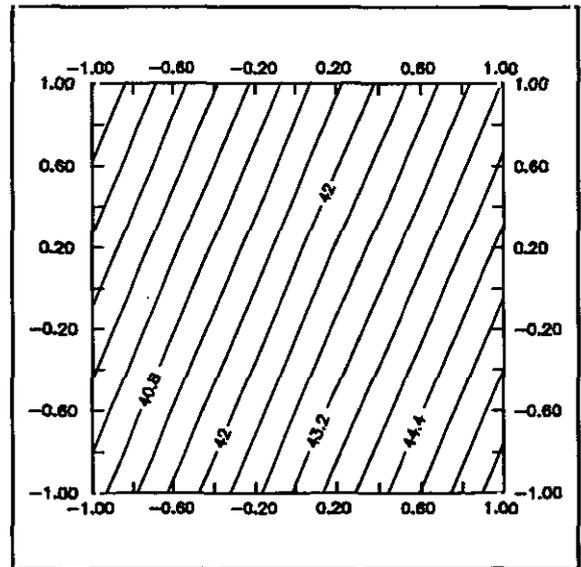


Figura 5.14. Curvas de nivel calculadas

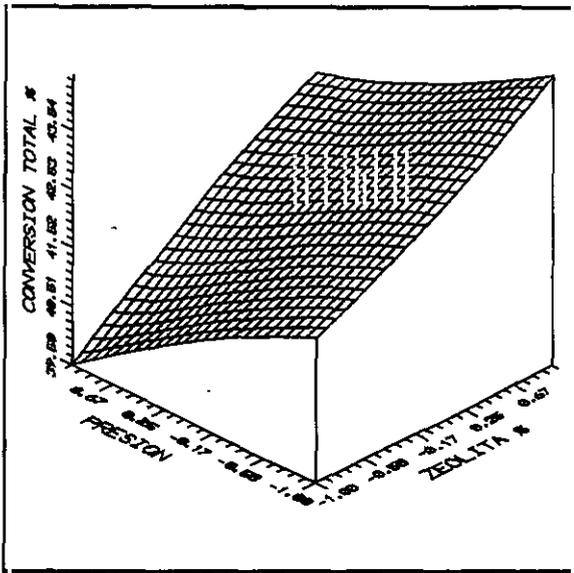


Figura 5.15. Valores experimentales

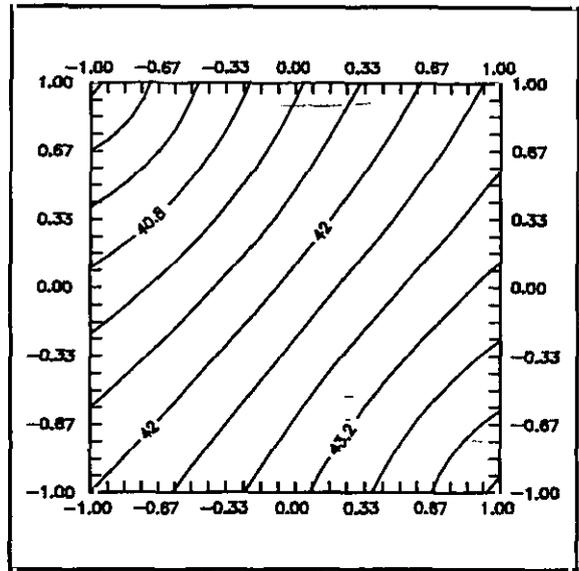


Figura 5.16. Curvas de nivel experimentales

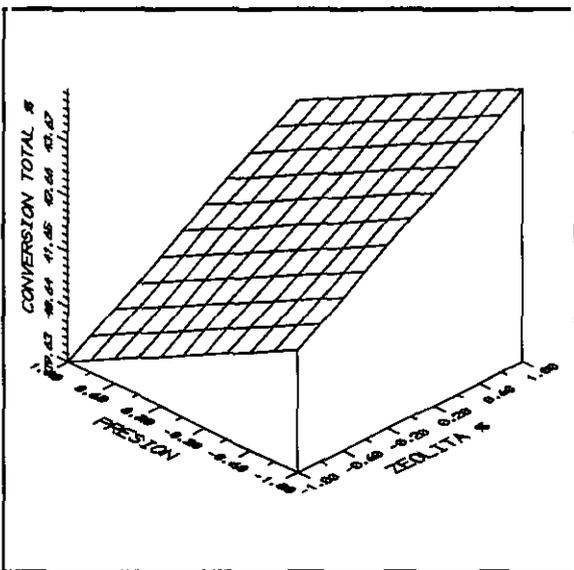


Figura 5.17. Valores calculados

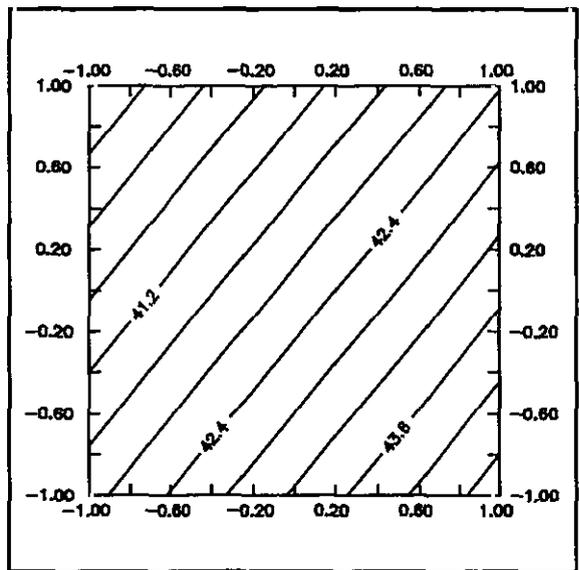


Figura 5.18. Curvas de nivel calculadas

B.2. OPTIMACION DEL PROCESO DE OBTENCION DE GLICEROL 1-OLEATO

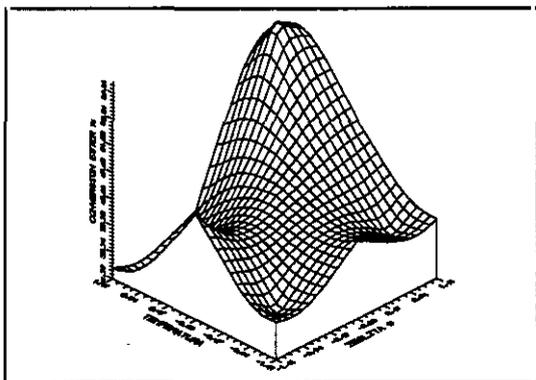


Figura 7.16. Superficie de respuesta experimental para 30 min

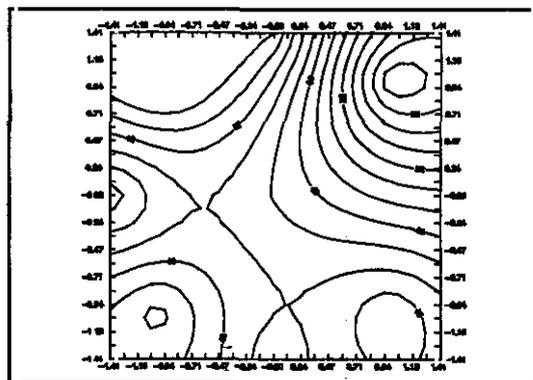


Figura 7.17. Curvas de nivel experimentales para 30 min de reacción

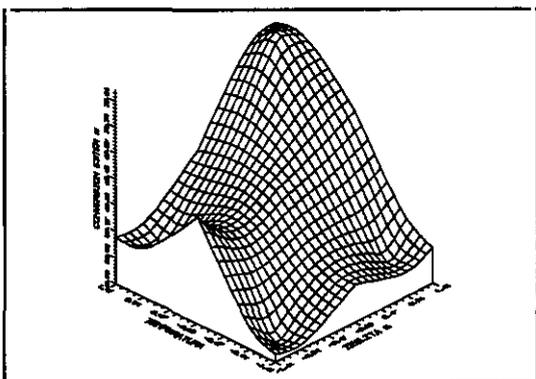


Figura 7.18. Superficie de respuesta experimental para 60 min

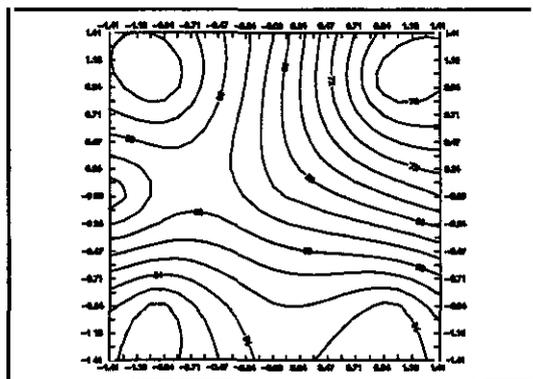


Figura 7.19. Curvas de nivel experimentales para 60 min de reacción

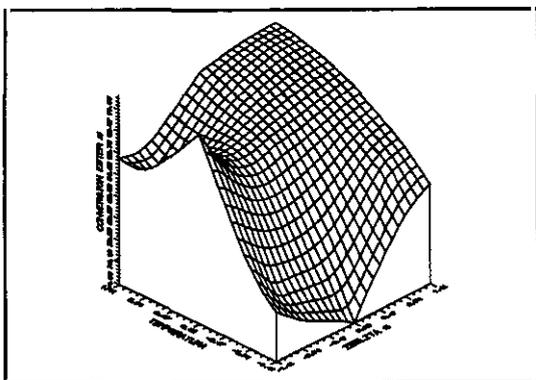


Figura 7.20. Superficie de respuesta experimental para 300min

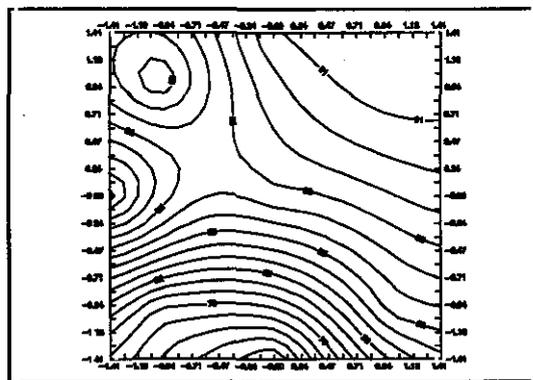


Figura 7.21. Curvas de nivel experimentales para 300 min de reacción

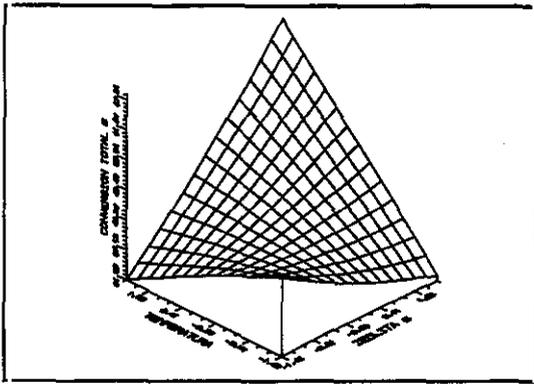


Figura 7.22. Superficie de respuesta teorica para 30 min de reaccion.

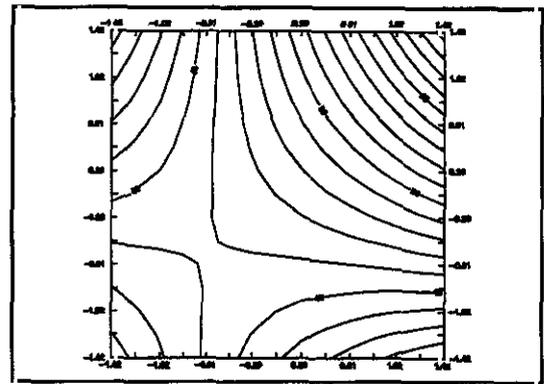


Figura 7.23. Curvas de nivel teoricas para 30 min de reaccion

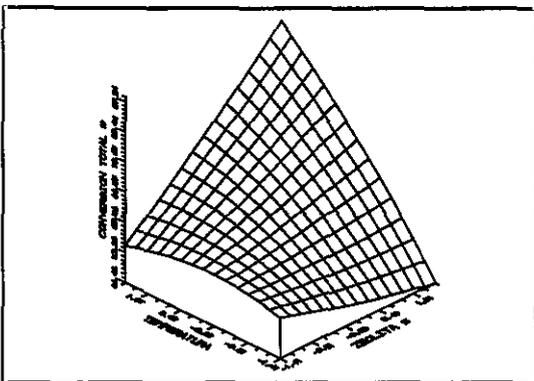


Figura 7.24. Superficie de respuesta teorica para 60 min de reaccion

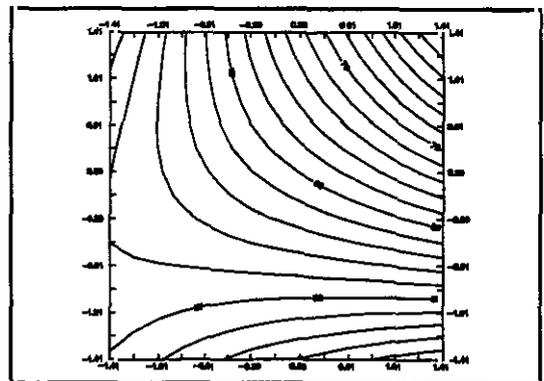


Figura 7.25. Curvas de nivel teoricas para 60 min de reaccion

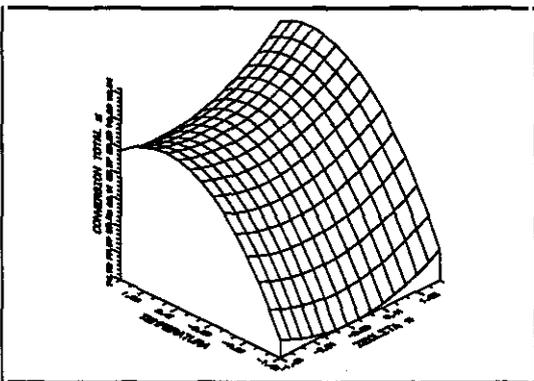


Figura 7.26. Superficie de respuesta teorica para 300 min de reaccion

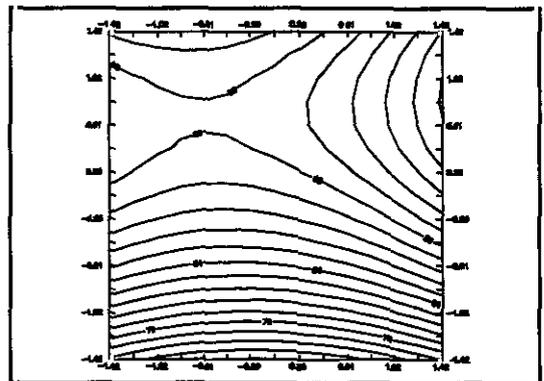


Figura 7.27. Curvas de nivel teoricas para 300 min de reaccion

I. INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 1

| | |
|---|------|
| TABLA 1.1.- Principales ceras y aceites según su origen | -7- |
| TABLA 1.2.- Usos industriales de aceites y ceras | -7- |
| TABLA 1.4.- Composición del aceite de Jojoba según el origen de la planta | -14- |
| TABLA 1.5.- Características del aceite de jojoba | -16- |
| TABLA 1.6.- Contenido Porcentual en ésteres | -16- |
| TABLA 1.7.-Composición de los monoglicéridos comerciales | -29- |
| TABLA 1.8.- Propiedades físicas del glicerol-1-oleato | -30- |

CAPITULO 2

| | |
|--|------|
| TABLA 2.1.-Diámetro medio de diferentes zeolitas según el número de tetraedros en el anillo | -79- |
| TABLA 2.2. Variación de la difusividad con el tipo de zeolita | -92- |
| TABLA 2.3. Aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes | -94- |
| TABLA 2.4. Aplicaciones de las zeolitas en la industria petroquímica | -96- |

CAPITULO 3

| | |
|--|-----|
| TABLA 3.1.Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas | 117 |
| TABLA 3.2 Composición de la zeolita calcinada | 118 |
| TABLA 3.3 Asignación de bandas infrarrojas para la zeolita NaY | 118 |
| TABLA 3.4. Comparación de los parámetros de la zeolita NaY y la Sílice-Alúmina | 120 |
| TABLA 3.5. Propiedades físicas de los reactivos empleados | 121 |

CAPITULO 4

| | |
|---|-----|
| TABLA 4.1. Variación de las propiedades fisicoquímicas de la zeolita NaY con los sucesivos ciclos de calcinación | 134 |
| TABLA 4.2. Frecuencias de vibración de los tetraedros SiO ₄ | 142 |

| | |
|--|-------|
| TABLA 4.3. Modos de vibracionales | 143 |
| TABLA 4.4. Condiciones de operación del cromatógrafo HP 5890 Series II. | 148 |
| TABLA 4.5. Tiempos de retención de los picos del análisis de la figura 4.1 | 149 |
| TABLA 4.6. Tiempos de retención de los picos de la figura 4.2. | 150 |
| TABLA 4.7. Tiempos de retención de los picos de la figura 4.3 | 151 |
| TABLA 4.8. Condiciones de operación para el desarrollo de la cromatografía en capa fina. | 152 |
| TABLA 4.9. Condiciones de operación de la cromatografía de gases-espectrometría de masas | 155 |
| CAPITULO 5 | |
| TABLA 5.1. Definición de las variables | 162 |
| TABLA 5.2. Matriz experimental del diseño factorial puro 23 | 163 |
| TABLA 5.3. Pruebas de significación | 163 |
| TABLA 5.4. Condiciones de operación para la esterificación de los diferentes alcoholes | 169 |
| CAPITULO 6 | |
| TABLA 6.1. Condiciones de experimentación y resultados obtenidos | -176- |
| TABLA 6.2. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con zeolitas tipo USY | -178- |
| TABLA 6.3. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con zeolitas de diferente tamaño de cristal | -180- |
| TABLA 6.4. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con zeolitas tipo HYD | -183- |
| TABLA 6.5. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de oleato de oleilo con distintos sistemas zeolíticos | -184- |

| | |
|--|-------|
| TABLA 6.6. Comparación del catalizador diseñado con los catalizadores industriales | -189- |
| TABLA 6.7. Condiciones de operación y experimentos realizados | -191- |
| TABLA 6.8. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con zeolitas tipo USY | -193- |
| TABLA 6.9. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con diferentes sistemas zeolíticos | -196- |
| TABLA 6.10. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo con zeolitas de diferente relación Si/Al | -198- |
| TABLA 6.11. Comparación del catalizador con los catalizadores industriales | -199- |
| TABLA 6.12. Experimentos realizados y resultados obtenidos | -201- |
| TABLA 6.13. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monoleato con zeolitas de diferente tamaño de cristal | -203- |
| TABLA 6.14. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monoleato con zeolitas tipo HYD | -206- |
| TABLA 6.15. Experimentos realizados y resultados obtenidos para la obtención de glicerol monoleato con diferentes sistemas zeolíticos | -207- |
| TABLA 6.16. Comparación de los catalizadores industriales con los catalizadores diseñados | -210- |
| TABLA 6.17. Experimentos realizados y resultados obtenidos | -212- |
| CAPITULO 7 | |
| TABLA 7.1. Correlaciones obtenidas para el tamaño medio de cristal | -222- |
| TABLA 7.2. Correlaciones para el tamaño de celda unidad | -225- |
| TABLA 7.3. Correlaciones para el número de aluminios por celda unidad para las zeolitas USY | -228- |
| TABLA 7.4. Correlaciones para el número de aluminios por | |

| | |
|---|-------|
| celda unidad para las zeolitas HYD | -230- |
| TABLA 7.5. Correlaciones de la acidez para las zeolitas USY | -234- |
| TABLA 7.6. Correlaciones de la acidez para las zeolitas HYD | -236- |
| TABLA 7.7. Correlaciones del volumen de mesoporo para las zeolitas USY | -239- |
| TABLA 7.8. Correlaciones del volumen de mesoporo para las zeolitas HYD | -241- |
| TABLA 7.9. Correlaciones de la superficie específica para las zeolitas USY | -243- |
| TABLA 7.10. Correlaciones de la superficie específica para las zeolitas HYD | -245- |
| TABLA 7.11. Correlaciones para la obtención de oleato de oleilo | -247- |
| TABLA 7.12. Correlaciones conjuntas para la obtención de glicerol monooleato ... | -248- |
| TABLA 7.13. Correlaciones conjuntas para la obtención de 4-hidroxi-butanoato de oleilo | -249- |

CAPITULO 8

| | |
|--|-------|
| TABLA 8.1. Experimentos cinéticos realizados | -255- |
| TABLA 8.2. Estudio de la influencia de la concentración de catalizador | -257- |
| TABLA 8.3. Estudio de la influencia de la temperatura | -259- |
| TABLA 8.4. Estudio de la influencia de la relación molar ácido/alcohol | -261- |
| TABLA 8.5. Determinación de las constantes cinéticas de la reacción de obtención de glicerol monooleato | -268- |
| TABLA 8.6. Determinación de las constantes cinéticas de la reacción de obtención de glicerol dioleato | -268- |
| TABLA 8.7. Determinación de la energía de activación para la reacción de obtención de glicerol monooleato | -269- |
| TABLA 8.8. Determinación de la energía de activación para la reacción de obtención de glicerol dioleato | -269- |
| TABLA 8.9. Definición de las variables | -273- |
| TABLA 8.10. Matriz de experimentación | -274- |

| | |
|---|-------|
| TABLA 8.11. Pruebas de significación | -275- |
| TABLA 8.12. Principales efectos e interacciones | -275- |
| TABLA 8.13. Definición de las variables | -277- |
| TABLA 8.14. Matriz del diseño factorial completo | -277- |
| TABLA 8.15. Principales efectos e interacciones | -278- |
| TABLA 8.16. Condiciones de operación para el cambio de escala | -287- |

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1

| | |
|--|------|
| Figura 1.1. Consumo de productos grasos en la CEE (1990) (miles de TM) | -9- |
| Figura 1.2 .Grasas y aceites utilizadas en alimentación a nivel mundial | -9- |
| Figura 1.3. Diagrama de composiciones de equilibrio de Fenge y Bailey | -27- |
| Figura 1.4. Disminución del contenido en monoglicérido de un monoglicérido comercial en función del tiempo y la temperatura | -27- |
| Figura 1.5. Modificaciones de los monoglicéridos | -31- |
| Figura 1.6. Origen de los emulgentes alimenticios | -32- |
| Figura 1.7. Principales derivados de los monoglicéridos | -35- |
| Figura 1.8. Esquema básico del método de diseño de un catalizador industrial . . . | -55- |
| Figura 1.9. Esquema de retroalimentación para el diseño de catalizadores | -61- |

CAPITULO 2

| | |
|--|------|
| Figura 2.1 Consumo de zeolitas a nivel mundial (1990) | -76- |
| Figura 2.2 Consumo de zeolitas por aplicaciones (1990) | -76- |
| Figura 2.3. Esquema del método de síntesis de a) zeolitas pobres en sílice y b) ricas en sílice | -77- |
| Figura 2.4. a) Unidad secundaria b) estructura de la sodalita c) Estructura de la zeolita A d) Estructura de la faujasita | -78- |
| Figura 2.5. Estructuras zeolíticas | -80- |
| Figura 2.6. Estructura de la Faujasita | -81- |
| Figura 2.7. Estructura de la Mordenita | -81- |
| Figura 2.8. Estructura de la Zeolita- β | -81- |
| Figura 2.9. Varición del régimen difusional con el tamaño de poro | -91- |

CAPITULO 3

| | |
|---|-----|
| Figura 3.1 Esquema de la Instalación | 114 |
| Figura 3.2. Reactor Tanque Empleado | 115 |
| Figura 3.3. Difractograma de Rayos X de la zeolita YNa | 119 |
| Figura 3.4. Espectro infrarrojo de la red de la zeolita YNa | 119 |
| Figura 3.5. Isoterma de adsorción/desorción de N2 de la zeolita YNa | 120 |
| Figura 3.6. Presiones de vapor de los reactivos empleados | 125 |

CAPITULO 4

| | |
|--|-----|
| Figura 4.1. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el alcohol oleico | 149 |
| Figura 4.2. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el 1,2,3-Propanotriol | 150 |
| Figura 4.3. Cromatograma de la muestra de reacción entre el ácido oleico y el 1,4-Butanodiol | 151 |
| Figura 4.4. 1.-Monoéster, 2.-Diéster, 3.-Triéster, 4.-Muestra de reacción, 5.-Acido oleico | 154 |
| Figura 4.5. Espectro de masas de la reacción entre el ácido oleico y la glicerina .. | 156 |
| Figura 4.6. Espectro de masas de la reaccion entre el ácido oleico y la glicerina .. | 157 |
| Figura 4.7. Espectro de masas de la mezcla de reacción entre el ácido oleico y el 1,4-Butanodiol | 158 |

CAPITULO 5

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1. Representación de los efectos e interacciones | 164 |
| Figura 5.2. Respuesta elegida en función de los principales efectos | 164 |
| Figura 5.3. Probabilidad estadística frente a cada uno de los efectos estandarizados estudiados | 165 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.4. Valores predichos para la respuesta para cada uno de los niveles de las variables estudiadas | 166 |
| Figura 5.5. Representación gráfica de valores experimentales frente a predichos .. | 167 |
| Figura 5.6. Representación gráfica de los residuos obtenidos para la respuesta frente a los valores predichos de la respuesta | 167 |
| Figura 5.7. Datos experimentales | 168 |
| Figura 5.8. Curvas de nivel para los datos experimentales | 168 |
| Figura 5.9. Valores calculados | 168 |
| Figura 5.10. Curvas de nivel para los valores calculados | 168 |

CAPITULO 6

| | |
|--|-------|
| Figura 6.1. Conversión de ácido oleico frente a tiempo de reacción para la esterificación del ácido oleico y el alcohol oleico | -177- |
| Figura 6.2. Distribución de tamaño de cristalitos para las zeolitas a) USY-285 b) USY-248 c) USY-259 | -180- |
| Figura 6.3. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oleico con alcohol oleico | -181- |
| Figura 6.4. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación del alcohol oleico. | -185- |
| Figura 6.5. Conversión de ácido a oleato de oleilo frente a tiempo de reacción para diferentes sistemas zeolíticos | -186- |
| Figura 6.6. Conversión de ácido oleico a monoéster para la esterificación del ácido oleico y el 1,4-butanodiol | -192- |
| Figura 6.7. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oleico con 1,4 - Butanodiol | -194- |

| | |
|--|-------|
| Figura 6.8. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación del 1,4-butanodiol. | -197- |
| Figura 6.13. Conversión de ácido oleico a glicerol 1-monoleato para la esterificación del ácido oleico y la glicerina | -202- |
| Figura 6.10. Influencia del tamaño medio de cristal en la actividad de la zeolita para diferentes tiempos de reacción para la esterificación de ácido oleico con 1,2,3- Propanotriol | -204- |
| Figura 6.11. Distribución de productos obtenida con cada una de las zeolitas ensayadas para la esterificación de la glicerina. | -208- |
| Figura 6.12. Conversión de ácido total a glicerol monoleato frente a tiempo | -213- |
| CAPITULO7 | |
| Figura 7.1. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -220- |
| Figura 7.2. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -220- |
| Figura 7.4. Correlación la reacción con la glicerina para tiempo de reacción | -221- |
| Figura 7.3. Correlación para la reacción de la glicerina distribución de productos | -221- |
| Figura 7.5. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol para tiempo de reacción | -221- |
| Figura 7.6. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos | -221- |
| Figura 7.8. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -223- |
| Figura 7.7. Correlación para la reacción del alcohol oléico para tiempo de reacción | -223- |
| Figura 7.9. Correlación para la reacción de la glicerina para tiempo de reacción . | -224- |

| | |
|---|-------|
| Figura 7.10. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -224- |
| Figura 7.12. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos | -224- |
| Figura 7.11. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol para tiempo de reacción | -224- |
| Figura 7.13. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -227- |
| Figura 7.14. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -227- |
| Figura 7.15. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción | -227- |
| Figura 7.16. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -227- |
| Figura 7.18. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos | -228- |
| Figura 7.17. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol con el tiempo de reacción | -228- |
| Figura 7.19. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -229- |
| Figura 7.20. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -229- |
| Figura 7.22. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -230- |
| Figura 7.21. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción | -230- |

| | |
|--|-------|
| Figura 7.24. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -232- |
| Figura 7.23. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -232- |
| Figura 7.25. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción | -233- |
| Figura 7.26. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -233- |
| Figura 7.28. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol, distribución de productos | -233- |
| Figura 7.27. Correlación para la reacción del 1,4-butanodiol con el tiempo de reacción | -233- |
| Figura 7.29. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -235- |
| Figura 7.30. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -235- |
| Figura 7.32. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -236- |
| Figura 7.31. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción | -236- |
| Figura 7.33. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo | -238- |
| Figura 7.34. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -238- |
| Figura 7.35. Correlación para la reacción de esterificación del alcohol oléico con el tiempo | -240- |

| | |
|---|-------|
| Figura 7.36. Correlación de la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -240- |
| Figura 7.38. Correlación de la reacción de la glicerina, distribución de productos . | -240- |
| Figura 7.37. Correlación de la reacción de la glicerina con el tiempo | -240- |
| Figura 7.39. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -243- |
| Figura 7.40. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -243- |
| Figura 7.41. Correlación para la reacción del alcohol oléico con el tiempo de reacción | -244- |
| Figura 7.42. Correlación para la reacción del alcohol oléico, distribución de productos | -244- |
| Figura 7.43. Correlación para la reacción de la glicerina con el tiempo de reacción | -245- |
| Figura 7.44. Correlación para la reacción de la glicerina, distribución de productos | -245- |

CAPITULO 8

| | |
|--|-------|
| Figura 8.1. T=180°C P=55mmHg RM=1:1 C=0.3% Catalizador=NaY-256- | |
| Figura 8.2. T=180°C P=55mmHg RM=1:1 C=0% | -256- |
| Figura 8.3. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes concentraciones de catalizador | -257- |
| Figura 8.4. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes concentraciones de catalizador | -258- |
| Figura 8.5. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes temperaturas de reacción | -259- |

| | |
|--|-------|
| Figura 8.6. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes temperaturas de reacción | -260- |
| Figura 8.7. Conversión de ácido a glicerol monooleato frente a tiempo para diferentes relaciones molares alcohol/ácido | -262- |
| Figura 8.8. Conversión de ácido a glicerol dioleato frente a tiempo para diferentes relaciones molares alcohol/ácido | -262- |
| Figura 8.9. Conversión de ácido a glicerol monooleato para diferente concentración de catalizador | -266- |
| Figura 8.10. Representación de la ecuación de Arrhenius | -270- |
| Figura 8.11. Análisis de residuos para la obtención de glicerol monooleato | -271- |
| Figura 8.12. Análisis de residuos de la obtención de glicerol dioleato | -272- |
| Figura 8.13. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 30 min de reacción | -278- |
| Figura 8.14. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 60 min de reacción | -279- |
| Figura 8.15. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 180 min de reacción | -279- |
| Figura 8.16. Representación del promedio estadístico de los principales efectos e interacciones para 300 min de reacción | -280- |
| Figura 8.17. Superficie de respuesta calculada para 180 min de reacción | -281- |
| Figura 8.18. Curvas de nivel calculadas para 180 min de reacción | -281- |
| Figura 8.19. Superficie de respuesta experimental para 180 min de reacción | -282- |
| Figura 8.20. Curvas de nivel experimentales para 180 min de reacción | -282- |
| Figura 8.21. Representación gráfica de los valores experimentales frente a los predichos para 180 min de reacción | -284- |
| Figura 8.22. Probabilidad estadística de los residuos para 180 min de reacción .. | -284- |

APENDICE II

| | |
|---|--------|
| Figura 5.11. Valores experimentales | -XIII- |
| Figura 5.12. Curvas de nivel experimentales | -XIII- |
| Figura 5.14. Curvas de nivel calculadas | -XIII- |
| Figura 5.13. Valores calculados | -XIII- |
| Figura 5.15. Valores experimentales | -XIV- |
| Figura 5.16. Curvas de nivel experimentales | -XIV- |
| Figura 5.17. Valores calculados | -XIV- |
| Figura 5.18. Curvas de nivel calculadas | -XIV- |
| Figura 7.16. Superficie de respuesta experimental para 30 min | -XV- |
| Figura 7.17. Curvas de nivel experimentales para 30 min de reacción | -XV- |
| Figura 7.18. Superficie de respuesta experimental para 60 min | -XV- |
| Figura 7.19. Curvas de nivel experimentales para 60 min de reacción | -XV- |
| Figura 7.20. Superficie de respuesta experimental para 300min | -XV- |
| Figura 7.21. Curvas de nivel experimentales para 300 min de reacción | -XV- |
| Figura 7.22. Superficie de respuesta teorica para 30 min de reacción. | -XVI- |
| Figura 7.23. Curvas de nivel teoricas para 30 min de reacción | -XVI- |
| Figura 7.24. Superficie de respuesta teorica para 60 min de reacción | -XVI- |
| Figura 7.25. Curvas de nivel teoricas para 60 min de reacción | -XVI- |
| Figura 7.26. Superficie de respuesta teorica para 300 min de reacción | -XVI- |
| Figura 7.27. Curvas de nivel teoricas para 300 min de reacción | -XVI- |