

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Mixto (UPV-CSIC) de Tecnología Química



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ZSCHIMMER & SCHWARZ

ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN LECHO FIJO

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Aarón Martínez Castelló

Dirigida por: Dr. Antonio Leyva-Pérez

Dra. Judit Oliver Meseguer

Tutora empresa: Dra. Carmina Alfonso Padilla

València, diciembre de 2022

Dr. ANTONIO LEYVA PÉREZ, Científico Titular del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

Dra. Judit Oliver Meseguer, Investigadora Juan de la Cierva Incorporación del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN: Que la presente tesis doctoral, titulada: “Esterificación de ácidos grasos en lecho fijo”, ha sido desarrollada por AARÓN MARTÍNEZ CASTELLÓ, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Dr. Antonio Leyva Pérez

Dra. Judit Oliver Meseguer

Agradecimientos:

Nunca pensé que llegaría el momento de escribir los agradecimientos de mi tesis doctoral, y mucho menos tras dejar mi primer intento de realizar el doctorado, pero este momento ha llegado y no puedo más que agradecer al Dr. Antonio Levya por motivarme a hacer el doctorado. Sus palabras de ánimo, sus ideas y su enfoque positivo, seguro que lo sacamos me decía, Antonio, ¡¡aquí está!! Muchas gracias de todo corazón. Pero si Antonio me ayudó a tener la valentía de volver a enfrentarme a la tesis doctoral, la Dra. Judit Oliver me ha ayudado a saber cómo lidiar con una tesis y con todas las actividades relacionadas con ella, sin sus consejos, sus ideas y su forma de hacer fácil la química nada de esto hubiera sido posible, moltes gracias Judit, de veritat, no puc estar més agraït.

Quiero también agradecer la oportunidad que me brindó mi empresa Zschimmer & Schwarz para realizar el doctorado industrial. El apoyo y facilidades que me han brindado tanto Carlos Vivas como Pedro Hernández no lo olvidaré jamás, gracias por permitirme realizar este proyecto y haber participado tan activamente en él. Moltes gracias.

Especialmente quiero agradecer a Alfredo y Jorge el esfuerzo que han realizado en sacar este proyecto a adelante, que lejos queda cuando se nos quedaba bloqueado el reactor...o cuando cada día nos salía una nueva “situación” a solventar durante la puesta en marcha de la planta. Moltes gracias de tot cor. Gracias a todos aquellos que de una forma u otra me han ayudado a sacar esta tesis adelante; Mónica, Javi, Roberto, Dani, segurament m’oblido d’algu, en qualsevol cas, moltes gracias a tots. Mención especial per a Carmina, qui front a les adversitats, sempre s’alça! eres una referencia en tot lo que fas, gracias pel teu suport i guía durant aquest temps. Por último, quisiera dar las gracias a mi familia, sin ellos no sería la persona que hoy soy. Gracias por el amor que me habéis transmitido y por haberme apoyado siempre en todo lo que he intentado. Gracias.

I ara si, per últim, Cris, gràcies, per ser la meua companyera, amiga i dona, però sobretot, per acompanyar-me en lo més bonico que he fet en la vida, que és ser pare de uns xiquets meravellosos, Àlex i Marina, vos vull moltíssim.

Abreviaturas

ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| c | cuadruplete |
| CG | cromatografía de gases |
| CG-MS | cromatografía de gases-masas |
| d | doblete |
| EHL | Laurato de etilhexilo (por el inglés 2-ethylhexyl laurate) |
| EHP | Palmitato de etilhexilo (por el inglés 2-ethylhexyl palmitate) |
| EHS | Estearato de etilhexilo (por el inglés 2-ethylhexyl stearate) |
| i | intensa |
| IR | infrarrojos |
| <i>J</i> | constante de acoplamiento en RMN (expresada en hercios) |
| Hz | hercios |
| m | multiplete |
| mi | muy intensa |
| PAFR | Resina ácida fenolsulfónica formaldehído (Phenolsulphonic Acid— Formaldehyde Resin) |
| ppm | partes por millón |
| ROI | Retorno de inversión (por el inglés return on investment) |
| δ (ppm) | desplazamiento químico (expresado en partes por millón) |
| ν (cm⁻¹) | desplazamiento químico (expresado en cm ⁻¹) |

Índice

| | |
|--|-----------|
| Abreviaturas | 7 |
| 1. Introducción | 17 |
| 1.1 ¿Por qué doctorado industrial? | 17 |
| 1.2 Descripción de la empresa | 17 |
| 1.3 Situación actual en la industria de ésteres | 18 |
| 1.4 Química de esterificación | 22 |
| 1.5 Comparativa entre reactores discontinuos (“batch”) y continuos para la reacción de esterificación | 22 |
| 1.5.1 “Batch” o discontinuo | 22 |
| 1.5.2 Reactor continuo | 26 |
| 1.6 Aplicación de los ésteres en la tecnología Inkjet | 28 |
| 2. Objetivos | 29 |
| 3. Materiales y métodos | 33 |
| 3.1 General | 35 |
| 3.2 Técnicas instrumentales | 35 |
| 3.3 Procedimientos experimentales | 36 |
| 4. Experimentación en el laboratorio | 41 |
| 4.1 Introducción | 43 |
| 4.2 Discusión de resultados | 44 |
| 4.2.1 “Screening” de catalizadores para la reacción de esterificación | 44 |
| 4.2.2 “Screening” catalizadores comerciales para la esterificación | 58 |
| 4.2.2.1 Catalizadores comerciales basados en resinas de intercambio iónicas.. | 58 |
| 4.2.2.2 Catalizadores comerciales basados en carbones sulfonados activados.. | 60 |
| 4.2.2.3 Estudio de lixiviados en los catalizadores. Reutilizaciones | 62 |
| 4.2.3 Síntesis de monoésteres en laboratorio | 76 |
| 4.2.4 Caracterización de monoésteres en laboratorio | 81 |
| 4.3 Conclusiones | 85 |
| 5. Escalado a planta piloto | 87 |
| 5.1 Introducción | 89 |
| 5.2 Discusión resultados | 89 |
| 5.2.1 Diseño del reactor en lecho fijo | 89 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.2 “Screening” catalizadores esterificación reacción en la planta piloto | 95 |
| 5.2.2.1 Estudio del lixiviado de los catalizadores. Reutilizaciones | 96 |
| 5.2.3 Síntesis y caracterización de monoésteres en la planta piloto | 97 |
| 5.3 Conclusiones | 104 |
| 6. Estudio de la viabilidad técnica y económica | 105 |
| 6.1 Introducción | 107 |
| 6.2 Viabilidad técnica | 108 |
| 6.3 Viabilidad económica | 112 |
| 6.4 Conclusiones | 117 |
| 7. Uso de los ésteres producidos en continuo a nivel industrial | 119 |
| 7.1 Formulaciones de tintas digitales en base solvente | 121 |
| 7.2 Conclusiones | 127 |
| 8. Conclusiones generales | 129 |
| 9. Bibliografía | 133 |
| 10. Publicaciones | 139 |
| 11. Resumen de la tesis | 143 |

1. Introducción

1. Introducción

1.1 ¿Por qué doctorado industrial?

Se entiende por doctorado Industrial la tesis desarrollada en el seno de una empresa, en este caso la empresa es Zschimmer & Schwarz España (ZSE), situada en Villarreal (Castellón) que pertenece a la multinacional Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH (Z&S).

Este tipo de tesis pretende fomentar la investigación dentro del tejido empresarial y la participación de la industria en los programas de doctorado, incentivar la transferencia de conocimiento entre la universidad y su entorno, e impulsar la inserción laboral de los jóvenes investigadores.

Derivado del gran interés que los ésteres de ácidos grasos han despertado en los últimos años como alternativas a los lubricantes clásicos entre los principales clientes y mercados a los que desde Zschimmer & Schwarz se llega, se propuso por parte de la empresa la realización de una tesis industrial.

Se planteó la posibilidad de investigar nuevas rutas de síntesis de ésteres derivados de ácidos grasos que no fuera la típica reacción en “batch” o discontinuo clásica, con el objetivo de intentar mejorar la productividad y los costes de fabricación de dichos ésteres, ya que esto siempre es un punto de mejora en cualquier unidad de negocio. Para ello se planteó el uso de un reactor de lecho fijo en continuo. Con los resultados que se obtuviesen de esta tesis industrial se realizaría una comparativa en cuanto a la posibilidad de utilizar rutas de síntesis alternativas frente a la producción de ésteres en “batch”, dado que Zschimmer & Schwarz ya posee una línea productiva en “batch” para este tipo de producto.

1.2 Descripción de la empresa

Se trata de una compañía química con sede central en Lahnstein (Alemania). Fundada en 1894, es proveedor internacional de aditivos y especialidades para diferentes industrias. Cuenta con más de 30 empresas filiales y participaciones en 15 países.

Zschimmer & Schwarz España (ZSE) está situada en la provincia de Castellón, centrada en la fabricación de aditivos y auxiliares que responden a las necesidades de las industrias cosmética,

detergencia, cerámica, agroquímica, etc. La empresa produce sus propias materias primas y soluciones tecnológicas, incluyendo el desarrollo de aditivos químicos con el fin de obtener resultados reproducibles y la fabricación de productos de alta calidad a través de la incorporación de nuevas tecnologías.

Las actividades de Z&S van desde la investigación hasta la fabricación de materias primas, productos químicos y especialidades para diversos sectores. El grupo se divide en las siguientes unidades de negocio: cuidado personal, detergencia, cerámica, textil, fibras, especialidades industriales (agro, tratamiento de agua, industria papelera, construcción, etc.), pinturas y recubrimientos, lubricantes y cuero. A nivel de producto, el grupo es productor de una amplia gama de tensioactivos, fosfonatos, ésteres, polímeros, etc.

El grupo Z&S cuenta con aproximadamente 1450 empleados en todo el mundo, con 30 filiales en 27 localizaciones diferentes y unas ventas de más de 600 millones de euros, cifras de 2018. Por otra parte, ZSE cuenta con 56 empleados, unas ventas de aproximadamente 29 millones de euros con una capacidad de producción de más de 15000 toneladas de producto al año.

La empresa sigue la estrategia competitiva de diferenciación en I+D, puesto que produce sus propias materias primas y soluciones tecnológicas de alta complejidad para diferentes sectores, y desarrolla nuevos productos, introduciéndolos en el mercado con una rápida adaptación y resultados positivos. Junto a la apuesta por el I+D, se une la innovación transversal, llevando las tecnologías y soluciones que funcionan en un sector a otros donde pueden ejercer un valor diferencial.

1.3 Situación actual en la industria de ésteres

Los ésteres sintéticos son fluidos base de rendimiento, que generalmente muestran volatilidades mucho más bajas que otros fluidos base. Además, las estructuras de los ésteres tienen un alto nivel de resistencia a la termo-oxidación. Esta peculiar estructura hace que se generen viscosidades y puntos de vertido muy interesantes para las diferentes industrias, ya que a ciertas temperaturas pueden ser sólidos, pero luego a la temperatura de trabajo tener una viscosidad apropiada para la función a desempeñar. Estas excelentes características los hacen particularmente adecuados para su uso como fluidos base para aceites de cadenas de alta temperatura, aceites para compresores, aceites de motor o grasas para altas temperaturas.

En los últimos años, la industria de los ésteres ha ido aumentando aún más su peso en el mercado debido a su incipiente aceptación en diferentes industrias como son, por ejemplo, la lubricación o la industria de alimentos y bebidas, debido a su agradable olor y sabor, lo que está impulsando las ventas en el mercado. Además, debido a su capacidad para solubilizar diversas sustancias, los ésteres se encuentran entre los disolventes más utilizados en los sectores químico, alimentario y textil. En consecuencia, se estima que la demanda general del mercado se acelerará en los próximos años.

El mercado global de ésteres se valoró en 2021 en 74000 millones de euros y se espera que alcance los 122000 millones de euros para 2029, registrando un crecimiento anual acumulado (CAGR) del 6,4% durante el período de pronóstico de 2022-2029.¹

El volumen de fabricación estimado de ésteres a nivel global para las diferentes aplicaciones se estima en unas 400000 toneladas anuales. De estas, el reparto en cuanto a los usos que se les da se puede ver resumido en la Figura 1.1, en la que se puede observar que el grueso del consumo de ésteres se utiliza en la industria de la refrigeración y de la aviación.

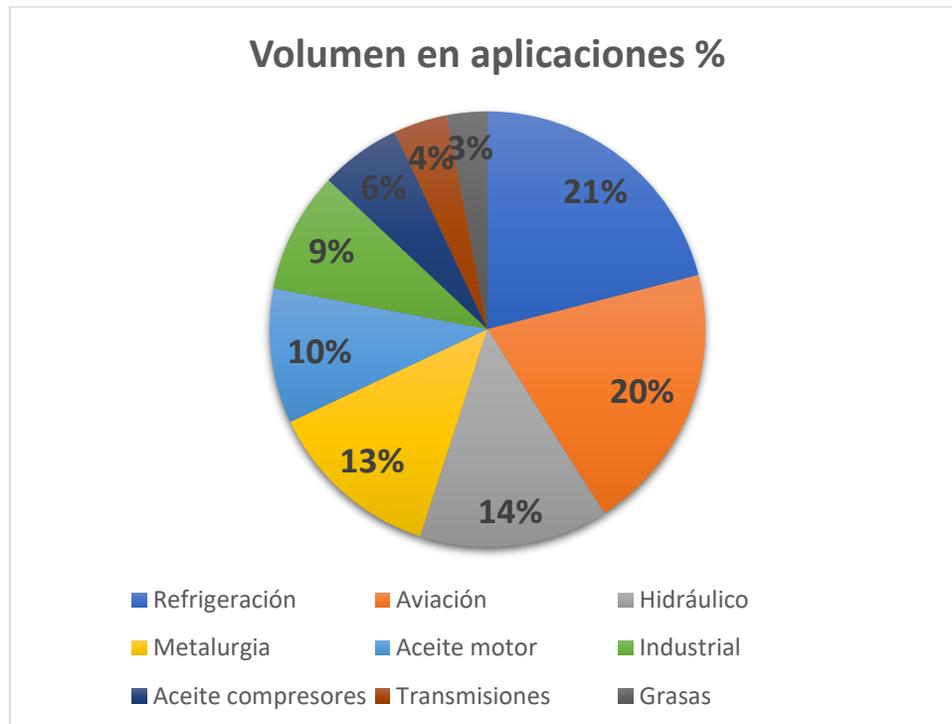


Figura 1.1 Distribución de uso de los ésteres industriales en diferentes sectores.

En la Figura 1.2 vemos como los ésteres derivados del trimetilolpropano son los que son producidos en mayores cantidades, seguidos de los ésteres de polioles, como por ejemplo el pentaeritritol. Una forma de mejorar la estabilidad de los aceites naturales es reemplazando el glicerol con polioles que no contengan β -hidrógenos. Debido al hidrógeno que se encuentra en la posición beta del esqueleto de glicerol en los triglicéridos, los aceites vegetales son sensibles al calor y se reducen a altas temperaturas, por lo que generalmente no son adecuados para muchas aplicaciones en la que se necesitan elevadas resistencias al calor. Por tanto, algunos de los polioles más comúnmente utilizados para este propósito incluyen neopentil glicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) y pentaeritritol (PE), también conocidos como neopentil polioles.

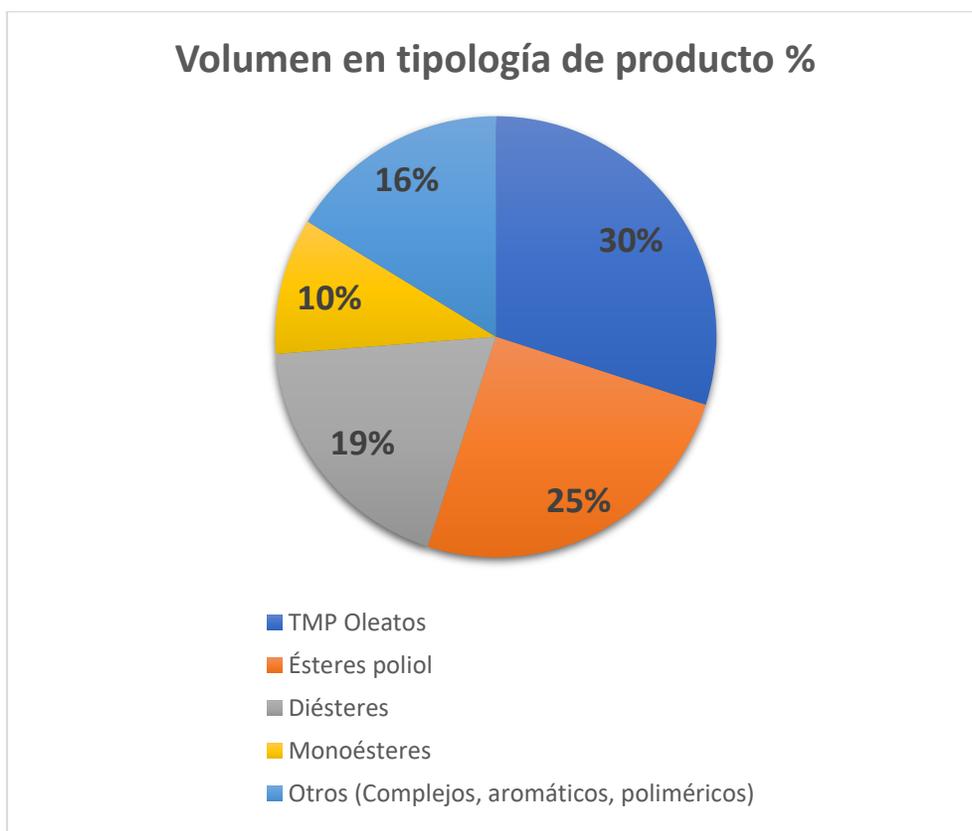


Figura 1.2. Distribución uso ésteres en diferentes sectores.

Dado que la reacción de esterificación es una química ampliamente conocida y explotada, aparecen nuevos fabricantes cada año, de ahí la importancia de investigar nuevas rutas de síntesis alternativas a las actuales con las que obtener alguna ventaja competitiva, ya sea en cuanto a mejora en la

productividad o en cuanto al coste productivo. Como se muestra en la Figura 1.3, el grupo Zschimmer & Schwarz tiene una cuota de mercado cercana al 4%. A pesar de estar dentro de los 10 mayores productores del mundo, esta cuota de mercado está bastante alejada de Cargill, que destaca como mayor fabricante con una cuota de mercado del 24%.

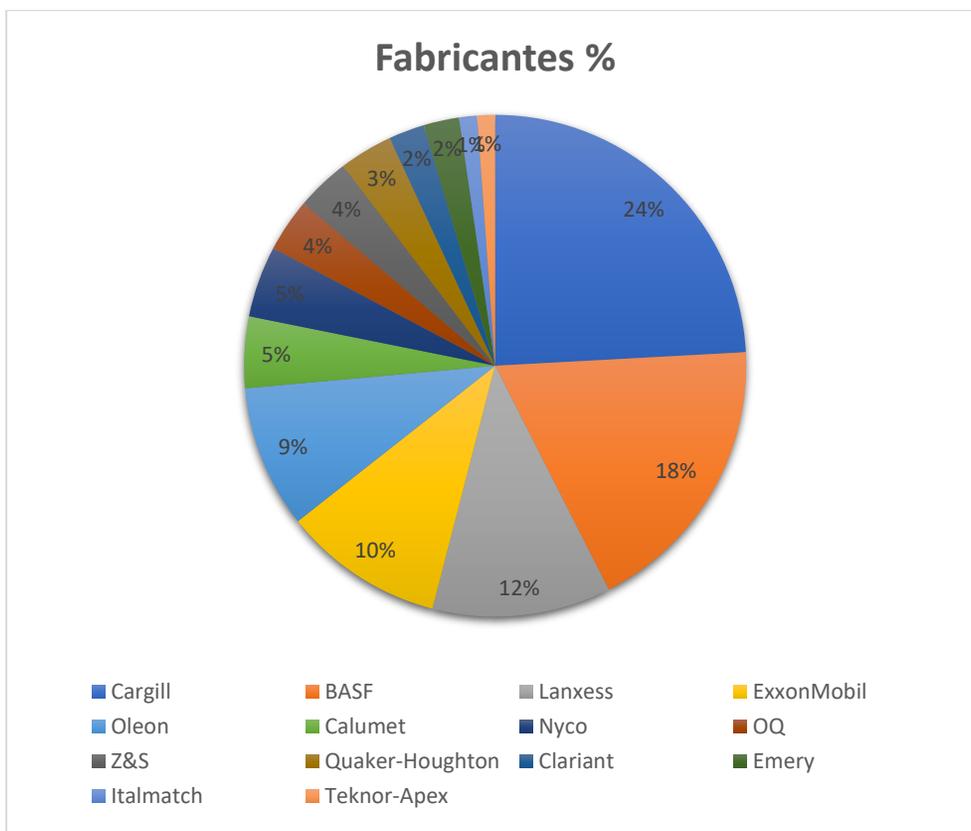


Figura 1.3. Distribución de ventas por fabricantes de ésteres.

1.4 Química de la esterificación

Como hemos visto en el apartado anterior, el incremento de la demanda de ésteres para su uso industrial se espera que siga aumentando durante un largo periodo de tiempo ya que la tendencia actual es la sustitución al menos parcialmente de los aceites minerales por ésteres, en muchas de las aplicaciones actuales de los aceites minerales.

El procedimiento más común para la producción de ésteres es el calentamiento de una mezcla de ácido y alcohol en presencia de cantidades catalíticas de un ácido, utilizando en exceso el reactivo más económico con el objetivo de aumentar el rendimiento de la reacción. Aunque a nivel industrial el catalizador más empleado es el ácido sulfúrico, hay otros catalizadores que también son utilizados como el ácido metanosulfónico o el óxido de zinc, así mismo se han investigado nuevas rutas de síntesis más sostenibles que no empleen materiales tan corrosivos como los ácidos anteriormente mencionados.² El ácido sulfúrico, en concreto, se utiliza tanto como catalizador como de elemento higroscópico que absorbe parte del agua generada durante la reacción. Habitualmente, este tipo de reacciones requieren de temperaturas elevadas y largos tiempos de reacción.

El mecanismo de la reacción de esterificación consiste en varios pasos, como se observa en la Figura 1.4.

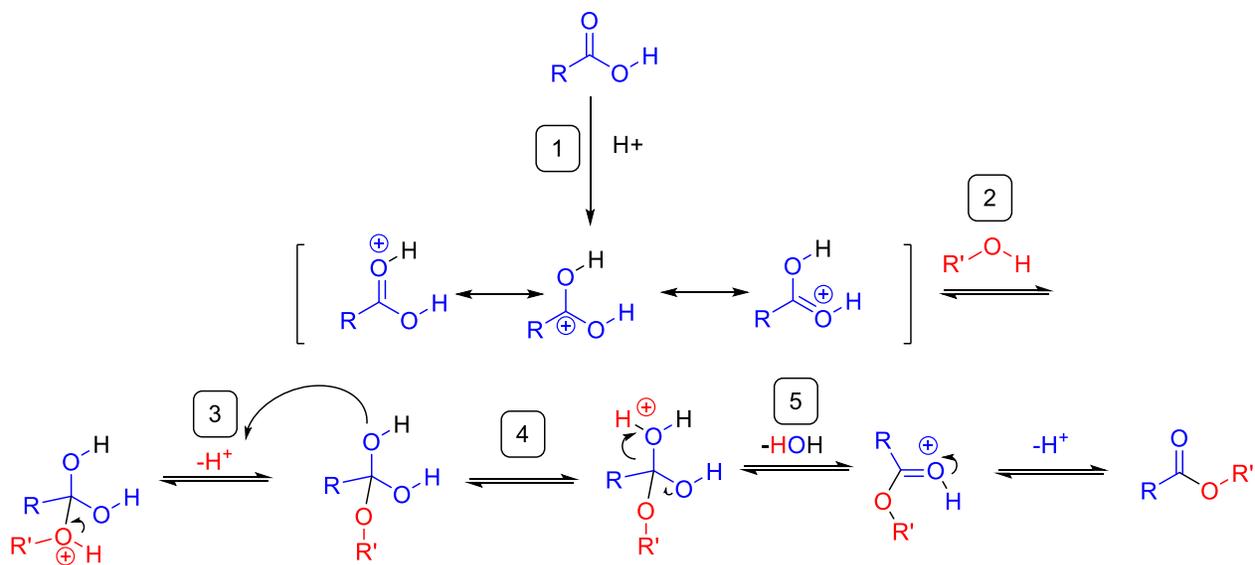


Figura 1.4. Mecanismo general de la reacción de esterificación.

1. Transferencia de un protón del catalizador ácido al oxígeno del grupo carbonilo del carboxilo, incrementando el carácter electrófilo del carbono carbonílico.
2. Ataque del átomo de oxígeno nucleofílico del alcohol al carbono carbonílico.
3. Transferencia de un protón del cation oxonio a una segunda molécula de alcohol, formándose un complejo activado.

4. Formación del nuevo ion oxonio por la protonación de uno de los grupos hidroxilo del complejo activado.
5. La pérdida de agua del último ion oxonio, y la posterior deprotonación, dando lugar al correspondiente éster.

Todos estos pasos son equilibrios, que deben desplazarse hacia el producto éster deseado.

Por lo general, este procedimiento de reacción requiere temperaturas elevadas y largos tiempos de reacción, debido a que es necesario desplazar el equilibrio mediante eliminación del agua. Por lo tanto, esta reacción presenta algunos inconvenientes, como por ejemplo que el alcohol sufra reacciones de eliminación formando olefinas o formaciones de éteres simétricos, así como la posible descarboxilación del ácido orgánico.

Los procesos modernos buscan, en términos generales, menores costes, menor consumo de energía, mayor selectividad y menos subproductos. En resumen, reacciones más limpias por lo que se tiende a procesos específicos en forma continua. Este concepto de fabricación está totalmente alineado con los principios de la química verde, en los que algunos de los aspectos clave incluyen: el uso de catalizadores en los procesos tecnológicos, el uso de materias primas obtenidas de fuentes renovables o el diseño de productos teniendo en cuenta su biodegradabilidad y emisiones, y la reducción de residuos.³

Dada la crisis energética que estamos sufriendo actualmente cada vez es más importante diseñar procesos más sostenibles, teniendo en cuenta los principios de la química verde desde las primeras fases iniciales de los mismos.

1.5 Comparativa de reactor en “batch” frente a continuo para la esterificación

1.5.1 Reactor “batch” o discontinuo

Tal y como hemos visto, la reacción de esterificación es un proceso ampliamente estudiado tanto a nivel académico como industrial, siendo el proceso más habitual empleado en la fabricación de ésteres. Este proceso normalmente se lleva a cabo en un reactor discontinuo o tipo “batch”. En la Figura 1.5 se puede observar la configuración típica de estos reactores, construidos con materiales resistentes a los ácidos a utilizar, típicamente acero AISI 316 equipado con agitador adecuado tipo

áncora. Los sistemas de calentamiento empleados en este tipo de reactores llevan aceite térmico que permite llegar a temperaturas de hasta 280 °C. Adicionalmente se necesitan un condensador de reflujo que junto con el sistema de vacío es lo que permite que la reacción se lleve a cabo de manera más efectiva, ya que la eliminación del agua durante la reacción, así como la recuperación del alcohol en exceso, que se lleva a cabo en el condensador, hace que la reacción se desplace hacia la formación del producto, por el principio de Le Châtelier, incrementando la formación de ésteres.

En general el proceso de fabricación de ésteres consta de cuatro etapas, que son: reacción, neutralización, destilación y filtración. En primer lugar, se lleva a cabo la reacción del ácido con el alcohol, habitualmente en presencia del catalizador ácido homogéneo. Se lleva la reacción a temperaturas de unos 200 °C, en agitación, y aplicando un vacío suave para que se elimine el agua generada. Al mismo tiempo, se evita que haya mucho arrastre del alcohol para que los reactivos puedan reaccionar formando el éster deseado. La reacción se detiene cuando se ha alcanzado un índice de acidez aproximado de 1 mg KOH/g, momento en el cual se procede a la neutralización del ácido restante. Este paso puede hacerse con diferentes bases como son el NaOH o el KOH, también se puede utilizar carbonatos, pero sus residuos son más difíciles de filtrar *a posteriori*. Una vez tenemos neutralizado el ácido remanente, se procede a la eliminación del alcohol restante por medio de destilación a vacío. Llegados a este paso, en el que tenemos el éster sin ácido ni alcohol, procedemos a filtrar el residuo generado mediante el uso de filtro prensa. En este momento ya tenemos el producto acabado y filtrado, listo para ser utilizado.

La principal ventaja que presenta este tipo de reactores es que permite realizar diferentes tipos de productos en el mismo reactor con una mínima limpieza entre diferentes producciones. Como desventaja es que el uso de ácidos fuertes como son el sulfúrico y fosfórico genera a largo plazo problemas de corrosión en la infraestructura empleada. Otra importante desventaja es que la generación de residuos en este tipo de procesos es elevada por lo que una minimización de estos justificaría en buena parte el cambio de tecnología a aquella en la que no se necesitara gestionar los mismos. Adicionalmente, los tiempos de producción necesarios para poder llevar a cabo la reacción de esterificación en batch y su posterior purificación habitualmente son largos comparado con las producciones en continuo.

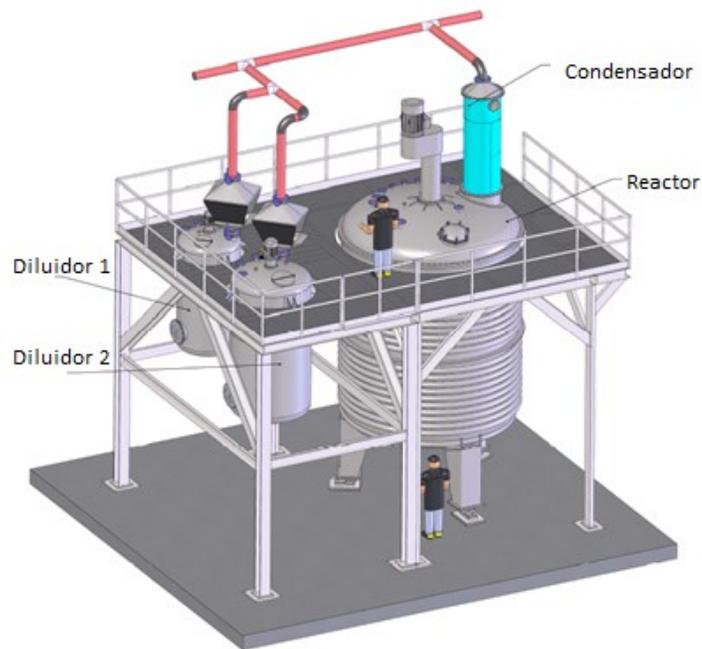


Figura 1.5. Reactor operación tipo “batch”.

1.5.2 Reactor continuo

Desde un punto de vista productivo, toda aquella operación de fabricación en la que se necesiten altos volúmenes interesa que sea de forma continua, ya que con ello se minimizan las operaciones de preparación y limpieza. En el caso que nos ocupa, que es la reacción de esterificación, *a priori* el reactor en continuo sería un buen candidato ya que la demanda de producto es altísima con la consiguiente competencia a nivel de precios que se genera a nivel mundial para el mismo tipo de productos. Además, el proceso se realizaría a presión ambiental y temperaturas no muy elevadas, por lo que el diseño del reactor sería asequible.

El planteamiento realizado para este tipo de reactor en continuo es la utilización de un reactor de lecho fijo usando sólidos como catalizadores ácidos heterogéneos, lo que nos permite minimizar la corrosión de los equipos con el consiguiente ahorro a largo plazo en el mantenimiento de la infraestructura (Figura 1.6).

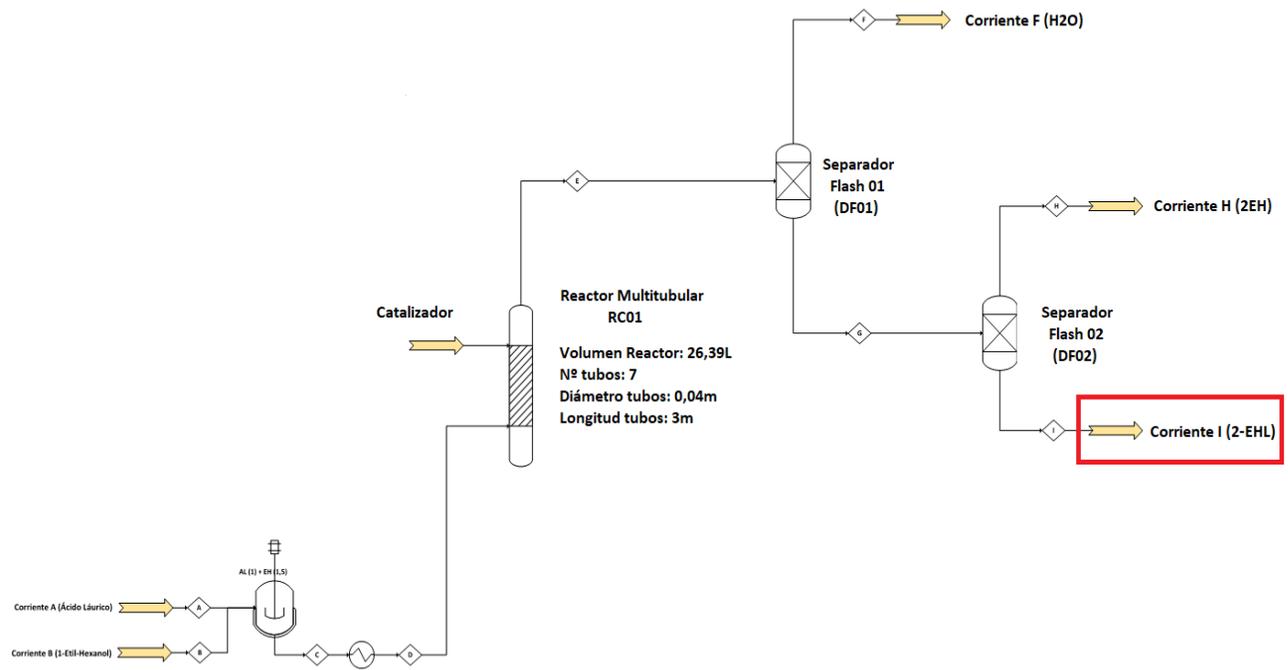


Figura 1.6. Reactor operación tipo continuo.

Una producción en continuo no solo aumenta el rendimiento de la reacción y la productividad del catalizador por tiempo, sino que también es claramente mucho más respetuosa con el medio ambiente, disminuyendo el factor E (factor $E = \text{Kg de deshechos} / \text{kg de producto}$) y evitando grandes cantidades de residuos en comparación con la producción por lotes o “batch”.

Las principales ventajas son, por consiguiente, la mejora en la productividad y el ahorro en cuanto a nivel de residuos generados. En cuanto a las desventajas, la principal es que debido a su naturaleza de operación en continuo se limita mucho la versatilidad en cuanto a los productos que se pueden fabricar, ya que, si se quieren producir diferentes tipos de productos en este tipo de reactor, vuelven a aparecer las operaciones de limpieza, limitando por tanto la productividad de la operación en continuo.

1.6 Aplicación de los ésteres en la tecnología Inkjet

Una de las principales aplicaciones que la empresa Z&S les da a los ésteres de ácidos grasos es para la formulación de tintas digitales cerámicas base solvente. Las propiedades inherentes a los ésteres hacen que sean considerados excelentes lubricantes y puedan actuar como “carriers” para los pigmentos inorgánicos que se utilizan en la preparación de las tintas. El consumo actual de los ésteres a nivel global es muy alto, de ahí el interés por encontrar alternativas a la fabricación de ésteres en batch ya que las fabricaciones en continuo generalmente son más eficientes y sostenibles.

Una tinta cerámica es la dispersión de un pigmento cerámico en un líquido. La parte líquida está formada por vehículos y aditivos, que tienen como función principal dispersar los pigmentos y ajustar la viscosidad y tensión superficial de la tinta para tener la correcta formación de la gota y una tinta estable. Garantizar la calidad de los vehículos utilizados en la formulación de las tintas es fundamental, ya que son los encargados de regular la viscosidad y la tensión superficial de las tintas, así como el comportamiento de secado. Las primeras formulaciones de tinta cerámica se conocían como tintas de sales solubles (complejos orgánicos-metálicos), que daban la coloración por reacción durante la cocción. Debido a la alta variabilidad durante un proceso de producción de baldosas, era imposible controlar el tono de color de las baldosas cuando se utilizaban tintas a base de sales solubles. Como resultado de estas dificultades, se lanzaron las primeras formulaciones de tintas cerámicas digitales base solvente pigmentadas inorgánicamente. En consecuencia, la intensidad del color aumentó y la tonalidad durante el proceso de producción de cerámica fue más estable.

En el capítulo 7 se abordará el empleo de las fabricaciones realizadas durante esta tesis en tintas digitales reales.

2. Objetivos

2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es la exploración del uso de nuevas tecnologías para la reacción de esterificación de ácidos grasos en reactores en continuo. Con este fin, se van a evaluar nuevas opciones tanto a nivel de catalizadores empleados como de tipo de reactores.

Para ello se han desarrollado una serie de experimentos a nivel de laboratorio, y con estos resultados se ha diseñado una planta piloto, en la que posteriormente se han llevado a cabo los procesos que mejor habían funcionado en el laboratorio. Además, se ha optimizado el proceso en la propia planta piloto.

Todo ello queda reflejado en los siguientes objetivos específicos que comprenden desde el capítulo 4 al capítulo 7 de la tesis,

- “Screening” de catalizadores sólidos para la reacción de esterificación
- Diseño del reactor de lecho fijo
- “Screening” de catalizadores de esterificación en la reacción en continuo
- Estudio de la viabilidad técnica y económica del proceso
- Posible uso de los ésteres producidos en la industria

Con los resultados obtenidos, el capítulo 8 presenta un resumen de las principales conclusiones y potenciales futuras investigaciones que se podrían llevar a cabo.

Cabe destacar que actualmente no hay en la literatura ninguna referencia de producción en continuo para la esterificación de ácidos grasos lineales de cadena larga con alcoholes. Sin embargo, para otros productos con ácidos más cortos como el 2-EHA (2-etilhexil acrilato) sí que hay literatura existente.

3. Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

3.1 General

Para el desarrollo de esta tesis doctoral todos los compuestos químicos utilizados han sido obtenidos de casas comerciales, incluyendo materias primas de partida, disolventes, catalizadores y productos acabados sin ninguna purificación previa. La mayor parte de los proveedores de los productos acabados son principalmente de filiales del grupo Z&S, para realizar los estudios con lotes reales industriales.

Los compuestos químicos que han sido sintetizados aparecen caracterizados junto con el procedimiento experimental de preparación.

3.2 Técnicas instrumentales

A continuación, se describen las técnicas instrumentales utilizadas tanto para la caracterización de los materiales de partida y los productos acabados, así como para hacer el seguimiento de las reacciones.

Cromatografía de gases (CG): Las medidas de muestras líquidas se han realizado en un instrumento Bruker 430-GC equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) cuya fase estacionaria está constituida por un 5% de fenilmetilsilicona. Alternativamente, las medidas de muestras líquidas se han realizado en un instrumento GC-2010 (Shimadzu) con una columna Teknokroma (TRB-5MS, 30 m x 0,25 mm 0,25 mm)

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Los análisis de GC-MS se realizaron en un instrumento Agilent 6890N equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) y un detector 5973N.

Resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT se han adquirido con un instrumento Bruker Avance de 400 MHz usando como disolvente CDCl_3 , que contiene tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia cuando los experimentos eran llevados a cabo en

el ITQ. Para los análisis realizados en Z&S se utilizó un instrumento RMN de ^1H de 60 MHz de la empresa Nanalysis.

Espectroscopia infrarroja (Fourier Transform Infrared Spectrometer) (FTIR): Las medidas se han llevado a cabo con un espectrofotómetro JASCO 4700 LE. Tanto el ITQ como Z&S disponen del mismo equipo de análisis.

Análisis elemental (AE): Las medidas se han llevado a cabo con un analizador elemental Fisons CHNS. El contenido de carbono, nitrógeno e hidrógeno de las distintas muestras se cuantificó con un analizador Fisons EA 1108CHN-S.

Índice de acidez: Las mediciones de los índices de acidez de los componentes caracterizados fueron realizados mediante el equipo Titrator Compact G20S de Mettler utilizando el método ASTM D974.

3.3 Procedimientos experimentales.

A continuación, se detallan algunos de los procedimientos experimentales llevados a cabo.

Preparación de sólidos ácidos a partir de lignina. Síntesis de lignina sulfonada. En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disuelven 10 g de lignina en 100 ml de ácido sulfúrico, bajo continua agitación magnética y se calienta la mezcla a 150 °C durante 5 h. A continuación, el sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con agua destilada. Para finalizar, el producto se seca a vacío o al aire a 100 °C durante al menos una noche. El producto obtenido se comparó con la referencia utilizada para confirmar su estructura.⁴

Preparación de resina porosa de ácido fenolsulfónico-formaldehído PAFR.

Una mezcla de una solución acuosa 2,0 M de ácido parafenolsulfónico (14,5 mL; 29,0 mmol) y una solución acuosa de formaldehído al 37 % (14,3 mL; 145 mmol) se agitó en un matraz de 300 mL con un condensador de reflujo a 120 °C (temperatura del baño de aceite) durante 6 h en condiciones de reflujo. El matraz se enfrió gradualmente hasta temperatura ambiente durante 12 h, para dar un gel de color parduzco pálido. El material obtenido se lavó con metanol y acetona y luego se secó a vacío, comparándose con el producto referenciado.⁵

Secado de Amberlyst en estufa. 25 g de Amberlyst-16 se secan en una estufa a 100 °C durante 24 h, obteniéndose al final 12 g de Amberlyst-16.

Secado de Amberlyst en el reactor. Se alimenta el reactor con 15 g de Amberlyst-16 comercial y se seca con una corriente de aire a 90 °C durante 2 h. A continuación, se introducen unos 5 g de Amberlyst-16 húmeda y se secan siguiendo el mismo procedimiento. Al final se obtienen unos 10 g de Amberlyst-16 seca ya introducida dentro del reactor.

Síntesis de monoésteres de cadena alifática larga, en batch. En un matraz de fondo redondo se añade una mezcla de alcohol (10 mol) y ácido graso de cadena larga (proporción molar 1:1) sobre 0,45 % en peso de catalizador y se calienta a las temperaturas indicadas en cada experimento (110-150 °C). La reacción se sigue con un equipo CG con detector FID o por RMN, en función del tamaño de la cadena.

Preparación de la mezcla de reacción para ácidos de cadena alifática mayor de 8 carbonos, para reactor en flujo. 10 moles de ácido dodecanoico se disuelven en 10 moles de 1-ethyl-2-hexanol a 80 °C. Esta mezcla se utilizará en la reacción posterior alimentando al reactor a dicha temperatura para que el ácido no vuelva a solidificar.

Síntesis de monoésteres de cadena alifática larga, en lecho fijo. Una mezcla de alcohol (10 mol) y ácido graso de cadena larga (proporción molar 1:1) se alimenta a un reactor con un lecho fijo tubular de catalizador sólido que contiene 11 g de Amberlyst-16, secada previamente, a 110 °C, con un flujo que oscila entre 0.005 ml/min y 0.5 ml/min. La reacción se sigue con un equipo CG con detector de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés) o por RMN, en función del tamaño de la cadena. Para 11 g de catalizador, la conversión de ácido es completa durante 30 días de reacción, sin ninguna desactivación del catalizador. El éster es el producto principal junto con <0.01% de ácido carboxílico.

Síntesis de cocoato de etilhexilo. Sobre una mezcla de ácidos grasos, provenientes del aceite de coco con ácidos carboxílicos de cadenas comprendidas entre 8 y 22 carbonos, se añade 1-etil-2-hexanol en proporción 1:1 (suma de ácidos: alcohol). Con esta mezcla se alimenta un reactor con un lecho fijo tubular de catalizador sólido que contiene 11 g de Amberlyst-16, secada previamente, a 110 °C, con un tiempo de contacto de 0,1-10 h. La reacción se sigue con un equipo de CG con detector FID o por RMN, en función del tamaño de la cadena. Para 50 mg de catalizador, la

conversión de ácido es completa hasta los 30 días de reacción, sin ninguna desactivación del catalizador. El éster es el producto principal junto con <0,01% de ácidos carboxílicos.

Caracterización de ésteres de cadena larga

Octanoato de 2-etilhexilo **3aa** (C₁₆H₃₂O₂). IR (ν, cm⁻¹) 2955 (i), 2926 (mi), 2853 (i), 1736 (mi), 1458 (i), 1170 (i). GC-MS (m/z, M+ 256), picos mayoritarios: 127, 143, 127 (100), 113, 97, 85, 70, 57, 41. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm; J, Hz): 3,99 (2H, q, J = 5,7 Hz), 2,30 (2H, dd, J = 7,5 Hz), 1,62-1,54 (3H, m), 1,40-1,24 (16H, m), 0,89 (6H, t, J = 6,9 Hz), 0,87 (3H, t, J = 7,2 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 173,1 (C), 67,2 (CH₂), 39,6 (CH), 34,1 (CH₂), 31,7 (CH₂), 30,2 (CH₂), 29,4 (CH₂), 29,1 (CH₂), 24,8 (CH₂), 23,6 (CH₂), 23,1 (CH₂), 22,9 (CH₂), 22,4 (CH₂), 13,8 (CH₃), 13,7 (CH₃), 10,7 (CH₃).

Laurato de 2-etilhexilo **3ba** (C₂₀H₄₀O₂). IR (ν, cm⁻¹) 2956 (i), 2923 (mi), 2855 (i), 1738 (mi), 1460 (i), 1171 (i). GC-MS (m/z, M+ 312), picos mayoritarios: 199, 183, 157, 112 (100), 99, 85, 70, 57, 43. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm; J, Hz): 3,94 (2H, q, J = 5,6 Hz), 2,24 (2H, dd, J = 7,6 Hz), 1,59-1,50 (3H, m), 1,34-1,21 (24H, m), 0,85 (6H, t, J = 7,2 Hz), 0,83 (3H, t, J = 6,8 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 173,6 (C), 66,3 (CH₂), 38,6 (CH), 34,1 (CH₂), 31,7 (CH₂), 30,2 (CH₂), 30,0 (CH₂), 29,4 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,1 (2xCH₂), 28,9 (CH₂), 28,7 (CH₂), 24,8 (CH₂), 23,6 (CH₂), 23,1 (CH₂), 22,9 (CH₂), 22,7 (CH₂), 22,4 (CH₂), 13,8 (CH₃), 13,7 (CH₃), 10,7 (CH₃).

Palmitato de 2-etilhexilo **3ca** (C₂₄H₄₈O₂). IR (ν, cm⁻¹) 2954 (i), 2920 (mi), 2857 (i), 1737 (mi), 1468 (i), 1167 (i). GC-MS (m/z, M+ 368), picos mayoritarios: 255, 239, 157, 112 (100), 70, 57, 43. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm; J, Hz): 3,96 (2H, q, J = 5,6 Hz), 2,26 (2H, dd, J = 7,6 Hz), 1,61-1,55 (3H, m), 1,34-1,21 (32H, m), 0,87 (6H, t, J = 7,2 Hz), 0,84 (3H, t, J = 6,9 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 173,4 (C), 66,8 (CH₂), 38,2 (CH), 33,9 (CH₂), 31,6 (CH₂), 30,8 (CH₂), 30,0 (CH₂), 29,6 (CH₂), 29,5 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,1 (CH₂), 28,9 (CH₂), 28,7 (CH₂), 24,5 (CH₂), 23,6 (CH₂), 23,1 (CH₂), 22,9 (CH₂), 22,7 (CH₂), 22,4 (CH₂), 22,3 (CH₂), 22,3 (CH₂), 13,8 (CH₃), 13,7 (CH₃), 10,7 (CH₃).

Estearato de 2-etilhexilo **3da** (C₂₆H₅₂O₂). IR (ν , cm⁻¹) 2956 (i), 2924 (mi), 2859 (i), 1733 (mi), 1464 (i), 1166 (i). GC-MS (m/z, M+ 396), picos mayoritarios: 312, 283, 267, 157, 112 (100), 70, 57, 43. RMN ¹H (δ , ppm; *J*, Hz): 3,92 (2H, q, *J* = 5,6 Hz), 2,23 (2H, dd, *J* = 7,2 Hz), 1,58-1,47 (3H, m), 1,34-1,16 (36H, m), 0,86 (6H, t, *J* = 6,9 Hz), 0,84 (3H, t, *J* = 7,2 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 173,6 (C), 66,5 (CH₂), 38,2 (CH), 33,9 (CH₂), 31,6 (CH₂), 30,8 (CH₂), 30,0 (CH₂), 29,6 (CH₂), 29,5 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,3 (CH₂), 29,1 (CH₂), 28,9 (CH₂), 28,7 (CH₂), 25,0 (CH₂), 24,5 (CH₂), 23,6 (CH₂), 23,1 (CH₂), 22,9 (CH₂), 22,7 (CH₂), 22,4 (CH₂), 22,3 (CH₂), 22,3 (CH₂), 13,8 (CH₃), 13,7 (CH₃), 10,7 (CH₃).

4.Experimentación en el laboratorio

4. Experimentación en el laboratorio

4.1 Introducción

El peso molecular determina, principalmente, las propiedades físicas de los ésteres. Los ésteres de bajo peso molecular son incoloros, con viscosidades bajas, muy volátiles y con aromas agradables. A medida que aumenta el peso molecular, la volatilidad de los ésteres va disminuyendo hasta el punto de poder llegar a ser sólidos.

La principal propiedad de los ésteres que los hace ser utilizados industrialmente es proporcionar lubricación en multitud de aplicaciones, como por ejemplo cosmética, detergencia, recubrimientos, etc. Los ésteres representan una alternativa más sostenible que los aceites minerales derivados del petróleo para este tipo de aplicaciones, dado que son fácilmente biodegradables y, además, su resistencia al envejecimiento es baja. En cambio, la estabilidad de oxidación de los lubricantes a partir de ésteres sintéticos, especialmente los productos saturados de alta pureza, es mucho mejor. Sin embargo, estos compuestos suelen ser menos biodegradables. A parte de la lubricación inherente a la estructura química del éster, en función del tipo de ácido graso o del alcohol empleado sus propiedades físicas varían. La Tabla 4.1 resume de las principales propiedades que presentan los ésteres lubricantes:

Tabla 4.1. Principales propiedades de los ésteres estudiados en la presente tesis.

| Productos | n° CAS | Viscosidad a 25 °C (mPas) | Densidad (g/mL) | Punto Vertido (°C) |
|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Laurato de 2- etilhexilo | 20292- 08-4 | 8,2 | 0,85 | -25 |
| Palmitato de 2- etilhexilo | 29806- 73-3 | 11,5 | 0,855 | -4 |
| Estearato de 2- etilhexilo | 22047- 49-0 | 13 | 0,855 | 4 |

De la Tabla 4.1 se puede deducir que tanto la viscosidad como el punto de vertido de los ésteres aumentan con la longitud de la cadena de ácido graso. El punto de vertido es la temperatura mínima a la que el producto empieza a fluir. Esta tendencia está en concordancia con las reactividades de los diferentes ácidos grasos. La razón de este comportamiento es que cuanto más larga es la cadena de ácido graso menos reactivo es el material de partida.

4.2 Discusión de resultados

Los catalizadores elegidos para llevar a cabo la reacción de esterificación fueron catalizadores heterogéneos ácidos. Se probaron diferentes tipologías de catalizadores desde las resinas de intercambio iónicas hasta montmorillonitas o sílices modificadas.

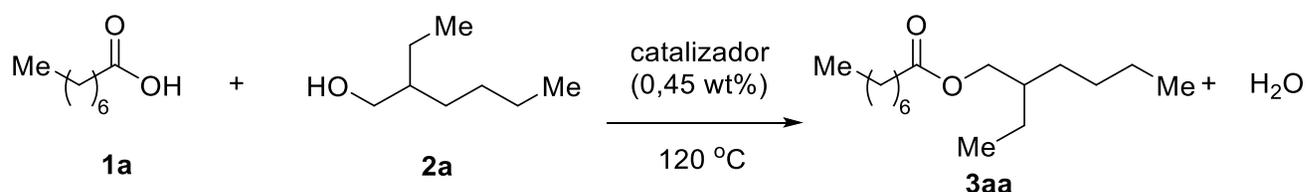
Para poder elegir el catalizador heterogéneo óptimo con el que llevar a cabo la reacción de esterificación en continuo, se compararon las velocidades iniciales de distintos ácidos sólidos en batch. Dado que los ácidos sulfúrico y metanosulfónico son los más empleados en condiciones homogéneas, se probaron catalizadores sólidos con grupos funcionales similares. Entre ellos se encuentran las resinas tipo Amberlyst, polímeros con estructura estireno-divinilbenceno que contienen ácido sulfónico covalentemente funcionalizado. Estas resinas han sido previamente utilizadas como catalizadores en la reacción de esterificación en continuo con ácidos de cadena corta como por ejemplo en la fabricación de ácido acético.⁶

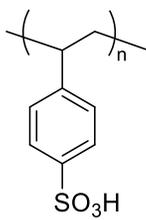
4.2.1 Screening catalizadores esterificación en ITQ

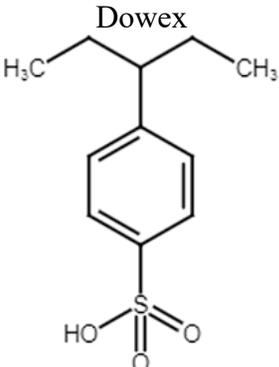
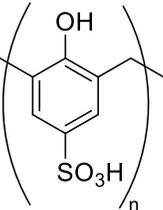
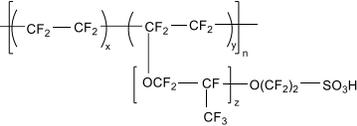
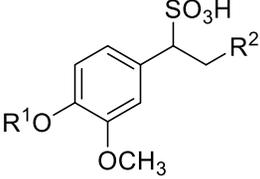
La reacción de esterificación se llevó a cabo utilizando el ácido octanoico y el 2-etil-1-hexanol en una relación molar 1:1. Se eligió el ácido octanoico como molécula modelo de ácido de cadena larga ya que es líquido a temperatura ambiente por lo que se puede llevar a cabo una mejor manipulación durante los primeros experimentos. Para poder medir la conversión se utilizaron diversas técnicas de caracterización de compuestos orgánicos, cromatografía de gases (CG), resonancia magnética nuclear (RMN) e infrarrojos (IR). Para comparar la actividad de los diferentes catalizadores, medimos la velocidad inicial vs. la cantidad de centros activos (protones) del

catalizador, parámetro descrito como TOF_0 (initial TurnOver Frequency, por sus siglas en inglés). Los resultados obtenidos para ácidos catalíticos sólidos comerciales se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Actividad de los diferentes catalizadores y TOF_0 para la reacción de esterificación del ácido octanoico con el 2-etil-1-hexanol (relación molar 1:1) a 120 °C, en batch (sin eliminación de agua). La temperatura de reacción se eligió para evitar la fusión de las resinas catalíticas. Los rendimientos finales de los ésteres fueron del 50-70% en la mayoría de los casos (controlado por el equilibrio). ^{a)} PAFR: resina porosa de ácido fenolsulfónico-formaldehído. ^{b)} N.D.: No determinado. ^{c)} Toda la actividad catalítica procede de especies activas en solución, desagregadas del sólido. ^{d)} wt% porcentaje en peso (weight percentage, por sus siglas en inglés). ^{e)} Valores tomados de datos comerciales o calculados según la fórmula química.



| Entrada | Catalizador | Cantidad (wt%) ^d | v_0 (mol/L·h ⁻¹) | Sitios ácidos (mmol H ⁺ ·g ⁻¹) ^e | TOF_0 (h ⁻¹) |
|---------|---|-----------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|
| 1 | None | – | 8,5 | - | – |
| 2 | Amberlyst-15  | 0,45 | 20,9 | 4,7 | 465 |
| 3 | Amberlyst-16 | 0,45 | 14,3 | 4,8 | 298 |
| 4 | Amberlyst-20 | 0,45 | 15,4 | 5,4 | 285 |
| 5 | Amberlyst-36 | 0,45 | 17,8 | 4,7 | 396 |

| | | | | | |
|-----------------|--|------|-------|-----|------|
| 6 | <p style="text-align: center;">Dowex</p>  | 0,45 | 23,3 | 3,3 | 706 |
| 7 ^a | <p style="text-align: center;">PAFR</p>  | 0,45 | 62,0 | 3,2 | 1937 |
| 8 | <p style="text-align: center;">Nafion</p>  | 4,5 | 28,1 | 0,8 | 351 |
| 9 ^b | Catalizador ZSL no calcinado | 0,45 | 36,4 | - | N.D. |
| 10 | Catalizador ZSL calcinado | 0,45 | 9,0 | - | N.D. |
| 11 | <p style="text-align: center;">Lignina sulfonada</p>  | 0,45 | 17,4 | - | N.D. |
| 12 | ZrO ₂ -SO ₃ H | 0,45 | 8,0 | 4,9 | 163 |
| 13 | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Davicat) | 0,45 | 10,9 | - | N.D. |
| 14 | Montmorillonite k-10 | 0,45 | 12,4 | - | N.D. |
| 15 | SiO ₂ -SO ₃ H | 0,45 | 40,8 | 7,2 | 566 |
| 16 ^c | SiO ₂ -AlCl ₃ | 0,45 | 109,7 | 4,5 | 2438 |

La reacción en cierta medida procede sin catalizador, con una velocidad inicial de $8,5 \text{ mol/L h}^{-1}$, sin embargo, el rendimiento a producto éster es sólo del 22% tras 24 h de reacción. Se probaron diferentes resinas ácidas Amberlyst y Dowex disponibles en el mercado y los resultados (entradas 2-6) mostraron buenas velocidades iniciales ($\sim 20 \text{ mol/L h}^{-1}$) y TOF_0 s ($300\text{-}700 \text{ h}^{-1}$), con rendimientos finales $\sim 50\%$, ya que la presencia de agua comienza a desencadenar la reacción inversa a altas conversiones en batch (sin eliminación de agua). En vista de ello, se preparó una resina porosa de ácido fenolsulfónico-formaldehído (PAFR) mediante un único paso de síntesis, ya que se ha demostrado que esta resina ácida es un catalizador muy activo en las reacciones de esterificación en presencia de agua.⁵ De hecho, el material PAFR dio una actividad catalítica tres veces mayor que las resinas comerciales (62 mol/L h^{-1} , $\text{TOF}_0 = 1937 \text{ h}^{-1}$, entrada 7). Por el contrario, un polímero de ácido orgánico más fuerte como el Nafion fue menos eficaz, ya que favoreció la deshidratación del alcohol (entrada 8). Las resinas Amberlyst, comerciales y ampliamente disponibles, junto con el PAFR, fueron seleccionadas para estudios posteriores en flujo (véase capítulo 5). Las condiciones de reacción (temperatura y proporción) se optimizaron utilizando la Amberlyst-16 disponible en el mercado.

A continuación, se probaron los ácidos sólidos a base de carbón vegetal para la reacción de esterificación en “batch”. En primer lugar, se adquirieron dos carbonos sólidos compuestos por grupos de azufre soportados sobre el carbón vegetal, que se utilizan industrialmente para la eliminación de Hg^{2+} en el agua. El primer material de carbón vegetal (Catalizador ZSL no calcinado, preparado en la filial Zschimmer & Schwarz Lahnstein) requería la oxidación de los grupos de azufre con peróxido de agua u oxígeno, antes de la reacción de esterificación, para generar los grupos sulfónicos. El segundo material (Catalizador ZSL calcinado) no requiere dicho tratamiento de oxidación ya que, en principio, ya posee grupos sulfurosos oxidados, pero no necesariamente grupos sulfónicos. Los resultados muestran que, efectivamente, sólo el material Catalizador ZSL no calcinado fue catalíticamente activo (36 mol/L h^{-1} , entradas 9-10), con casi el doble de actividad catalítica que los materiales Amberlyst. En vista del buen resultado obtenido para el Catalizador ZSL no calcinado, que sin embargo requiere un paso sintético adicional para ser operativo, preparamos lignina sulfonada en un solo paso a partir de lignina tratada con ácido sulfúrico, recuperando el ácido sulfúrico sobrante.⁴ El resultado catalítico del material de lignina sulfonada fue similar al de las resinas Amberlyst (17 mol/L h^{-1} , entrada 11), con una formación suave del éster a lo largo del tiempo de reacción y sin requerir ningún tratamiento adicional.

También se probaron ácidos sólidos inorgánicos. Mientras que la zirconia sulfatada, la sílice-alúmina comercial (Davicat) y la montmorillonita k-10 fueron poco activas para la reacción de esterificación, con velocidades iniciales apenas superiores a las del experimento en blanco (entradas 12-14), los grupos ácido sulfónico soportados en sílice comercial y el AlCl_3 soportado generaron actividades catalíticas superiores (40 y 110 mol/L h^{-1} , respectivamente, entradas 15-16) con $\text{TOF}_{05} \sim 1000$ o superiores. Sin embargo, una prueba de lixiviación por filtración en caliente del material de AlCl_3 soportado reveló que toda la actividad catalítica procedía de especies en solución (tentativamente AlCl_3 y HCl), lo que en principio excluye el uso de este material para el proceso industrial. Por el contrario, los catalizadores sólidos de PAFR y lignina sulfonada no mostraron ninguna lixiviación en las condiciones de reacción estudiadas, ya que la evolución de la reacción tras la filtración del catalizador se corresponde simplemente con la conversión del blanco (sin catalizador). En la Figura 4.1 podemos observar que el PAFR, a pesar de tener una velocidad inicial mayor, es incapaz de llegar a conversión completa en 24 horas obteniendo una conversión similar a la Amberlyst-15 en las condiciones descritas en la Tabla 4.1. Sin embargo, la lignina sulfonada, a pesar de su baja velocidad inicial, consigue alcanzar un 70% de conversión a las 24 horas.

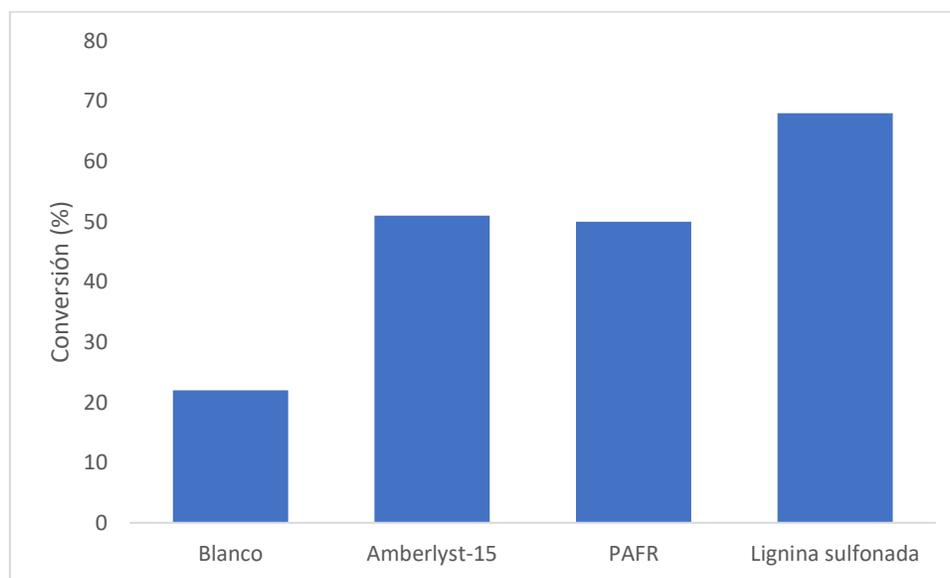


Figura 4.1. Comparativa de la conversión a éster alifático entre distintos catalizadores y sin catalizador después de 24 horas en reacción en batch.

Los mejores resultados se han obtenido con los catalizadores no comerciales, sin embargo, se decidió optimizar las condiciones (temperatura, flujo, medidas del reactor, etc.) utilizando las resinas comerciales Amberlyst debido a su elevada disponibilidad y bajo coste.

Una vez establecidas las condiciones de reacción en batch, estas se pueden extrapolar a la reacción en lecho fijo (Figura 4.2).¹⁴ Para realizar las reacciones en continuo se utilizaron Amberlyst-15 y 16 previamente secada en horno y el catalizador PAFR preparado.



Figura 4.2. Reactor utilizado para la esterificación en lecho fijo, conectado a una bomba que inyecta continuamente la solución de ácido y alcohol en sentido anti-gravitatorio.

Actualmente los ésteres de ácidos grasos son producidos a nivel industrial utilizando tecnología en batch, principalmente y siguiendo procesos no especialmente sostenibles, ya que utilizan altas temperaturas de entre 170-230 °C, a pH ácido. Estas condiciones de trabajo conllevan posteriores operaciones de neutralización, separación y tratamiento de los residuos generados.

Para evitar estas operaciones, se intenta establecer aquí un sistema de fabricación de ésteres en un reactor de lecho fijo. Una vez seleccionados los catalizadores más activos en las reacciones ya realizadas en batch, pasamos a estudiar cuáles son los principales parámetros a optimizar para poder llevar a cabo la reacción en continuo de la forma más eficiente posible. Se ha estudiado el efecto en

las condiciones de reacción de la temperatura, caudal de alimentación y ratio molar de reactivos. Obviamente, la temperatura tiene el efecto de aumentar la velocidad de reacción, pero esto siempre viene asociado a una disminución de la viscosidad de la mezcla de reactantes dando como resultado una mejora en la transferencia de masa, por lo que la ventaja es doble. En cuanto al caudal, un aumento de este genera un menor tiempo de residencia y por tanto menor conversión, pero al contrario si disminuimos el caudal, se aumenta el tiempo de residencia dentro del reactor, favoreciendo así la transferencia de masa entre reactantes y catalizadores, dando como resultado una mejor conversión. La influencia de la relación molar influye en favorecer una mejor conversión, al permitir una mejor evacuación del agua generada durante la reacción, así como reduciendo la viscosidad de la mezcla resultante con la ya comentada mejora de la conversión.¹⁵

Tabla 4.3. Optimización del flujo de entrada de la mezcla de reacción entre ácido octanoico y 2-etil-1-hexanol en relación molar 1:1 a diferentes temperaturas.

| Entrada | Flujo (ml/min) | Temperatura (°C) | Conversión (%) |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,05 | 130 | 99,2 |
| 2 | 0,05 | 140 | 98,8 |
| 3 | 0,10 | 130 | 86,8 |
| 4 | 0,10 | 140 | 100 |
| 5 | 0,15 | 130 | 99,5 |
| 6 | 0,15 | 140 | >99,9 |
| 7 | 0,20 | 130 | 97,0 |
| 8 | 0,20 | 140 | 98,1 |
| 9 | 0,5 | 140 | 55 |
| 10 | 0,75 | 140 | 38,9 |
| 11 | 1,0 | 140 | 28,3 |

De los datos de la Tabla 4.3 se deduce que se necesita un mayor tiempo de contacto entre el catalizador y la mezcla de reacción para aumentar la conversión. Cuando se realizaron las pruebas con flujos elevados ($>0,5$ ml/min) no se consiguió alcanzar el 100% de conversión en ninguno de los casos. Por tanto, 2 gramos de resina Amberlyst-15 (o 16) catalizan de forma cuantitativa la esterificación del ácido octanoico con el 2-etil-1-hexanol (1,1 eq.) a 140 °C, con un flujo de $0,15$ ml/min.

En el caso del catalizador PAFR, como se preparó en el laboratorio no teníamos una muestra homogénea en cuanto al tamaño de grano al contrario que la Amberlyst-16. Para homogenizar el tamaño de partícula del catalizador, tamizamos el sólido PAFR, obteniendo partículas de tamaño superior a 1 mm, entre $0,6$ y $0,8$ mm y menos de $0,6$ mm respectivamente. Los mejores resultados se obtuvieron con el tamaño de partícula intermedio, que se corresponde con el tamaño de partícula de las resinas Amberlyst comerciales. De los resultados obtenidos en la Figura 4.3, se puede concluir que 115 °C es la temperatura de reacción óptima para alcanzar conversión completa durante 21 días de reacción.

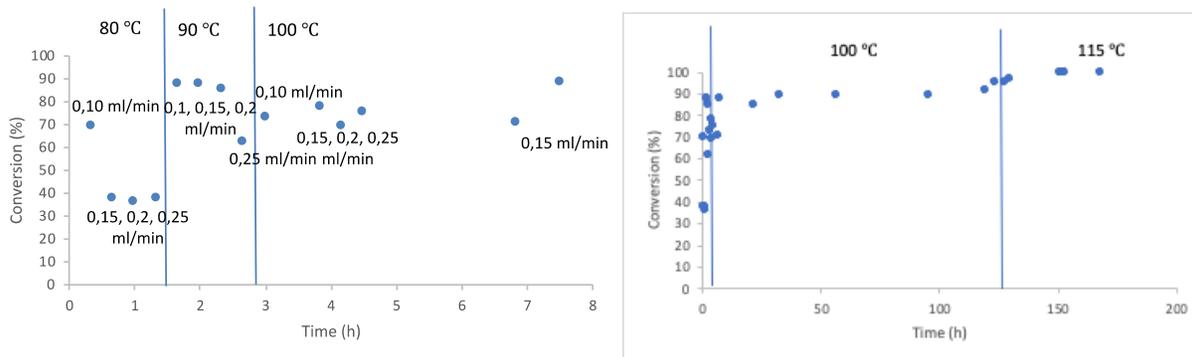


Figura 4.3. Izquierda: optimización de las condiciones de reacción para 1 gramo de PAFR durante 7 h totales de reacción en flujo. Derecha: segunda fase de optimización de las condiciones de reacción para 2 gramos de PAFR durante una semana de reacción en flujo. La actividad permaneció constante durante 21 días en reacción de flujo.

Diferentes ésteres estudiados en ITQ

El sistema optimizado se extendió a diferentes ésteres de cadena larga. Con la alta actividad catalítica obtenida por el PAFR, pasamos a la esterificación del aceite de coco. En primer lugar, procedimos a la hidrólisis del éster de aceite de coco disponible en el mercado, ya que no disponemos del ácido correspondiente. La hidrólisis con hidróxido de potasio disuelto en etanol, a reflujo (Figura 4.4) dio una mezcla de ácidos (de C8 a C18), que se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS).

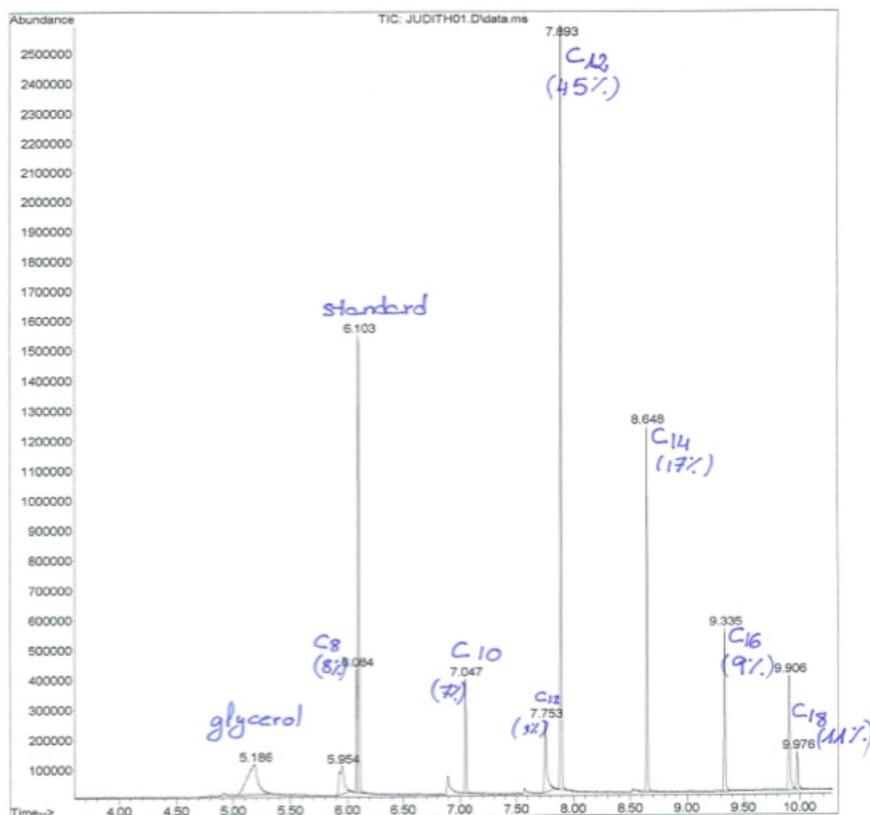
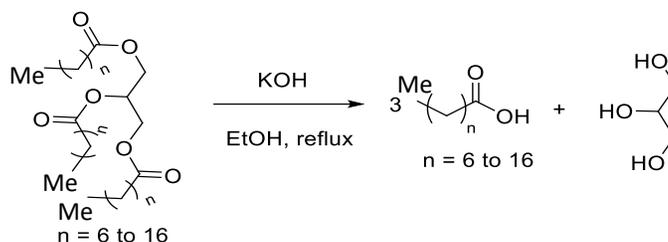


Figura 4.4. Cromatograma de gases (CG) de la mezcla de aceite de coco hidrolizado, donde se indican con los porcentajes de los diferentes ésteres que forman el aceite de coco.

Los resultados de la Figura 4.4 muestran la composición exacta del ácido del aceite de coco derivado del éster, por lo que ahora podemos simular esta mezcla de ácidos con los ácidos grasos individuales disponibles en el mercado.

Tabla 4.4. Porcentajes de cada ácido calculado por CG-MS y mezcla simulada.

| Ácido | Mezcla Ácido coco (%) | Mezcla simulada (%) |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Octanoico | 8 | 10 |
| Decanoico | 7 | 7 |
| Láurico | 45 | 60 |
| Mirístico | 17 | 0 |
| Palmítico | 9 | 12 |
| Esteárico | 11 | 12 |

En este punto, la solubilidad de los ácidos grasos complica el uso de esta mezcla en el reactor de lecho fijo. La mezcla de ácidos C8 a C18 se disuelve en 2-etil-1-hexanol a 80 °C, 1:2 (equivalentes) para disolver todos los ácidos (Figura 4.5 izquierda), por lo que es necesario un precalentamiento de la mezcla antes de entrar en el reactor de lecho fijo (Figura 4.5 derecha).



Figura 4.5. Izquierda: Mezcla de reacción antes y después de disolver los ácidos. Derecha: Reactor utilizado para la esterificación en lecho fijo, conectado a una bomba que inyecta continuamente la mezcla caliente de ácidos de aceite de coco y 2-etilhexanol.

La optimización del flujo para esta mezcla se llevó a cabo siguiendo la reacción por RMN de ^1H , observando que al igual que en los experimentos anteriores, un flujo de alrededor de 0,1 mL/min era suficiente para lograr la conversión total de la mezcla de ácidos y la selectividad completa a los ésteres deseados (Figura 4.6).

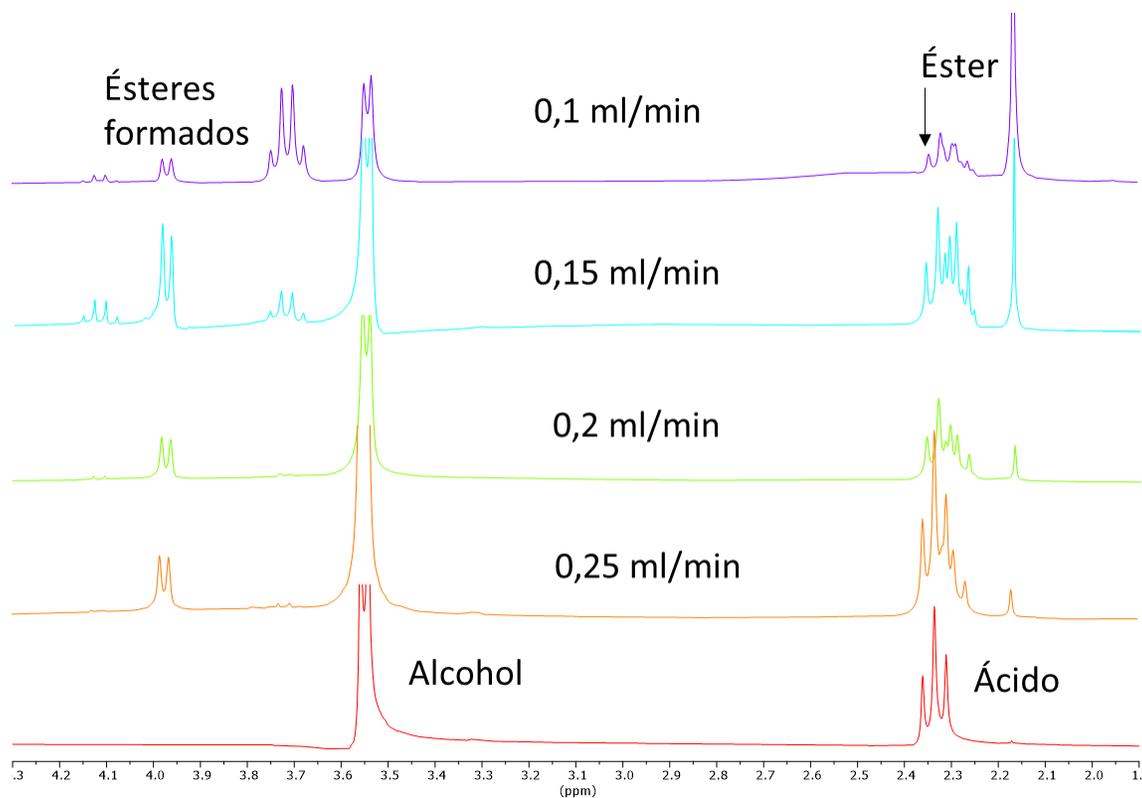


Figura 4.6. Optimización del flujo para la esterificación de la mezcla de reacción simulada, analizada por ^1H NMR.

Para obtener 100 g del producto deseado, realizamos la reacción a 115 °C utilizando 2 g de PAFR y flujos de entre 0,05 ml/min y 0,25 ml/min. Se tomaron periódicamente alícuotas de la reacción en flujo y se analizaron por RMN de ^1H para confirmar la formación de los productos deseados (Figura 4.7).

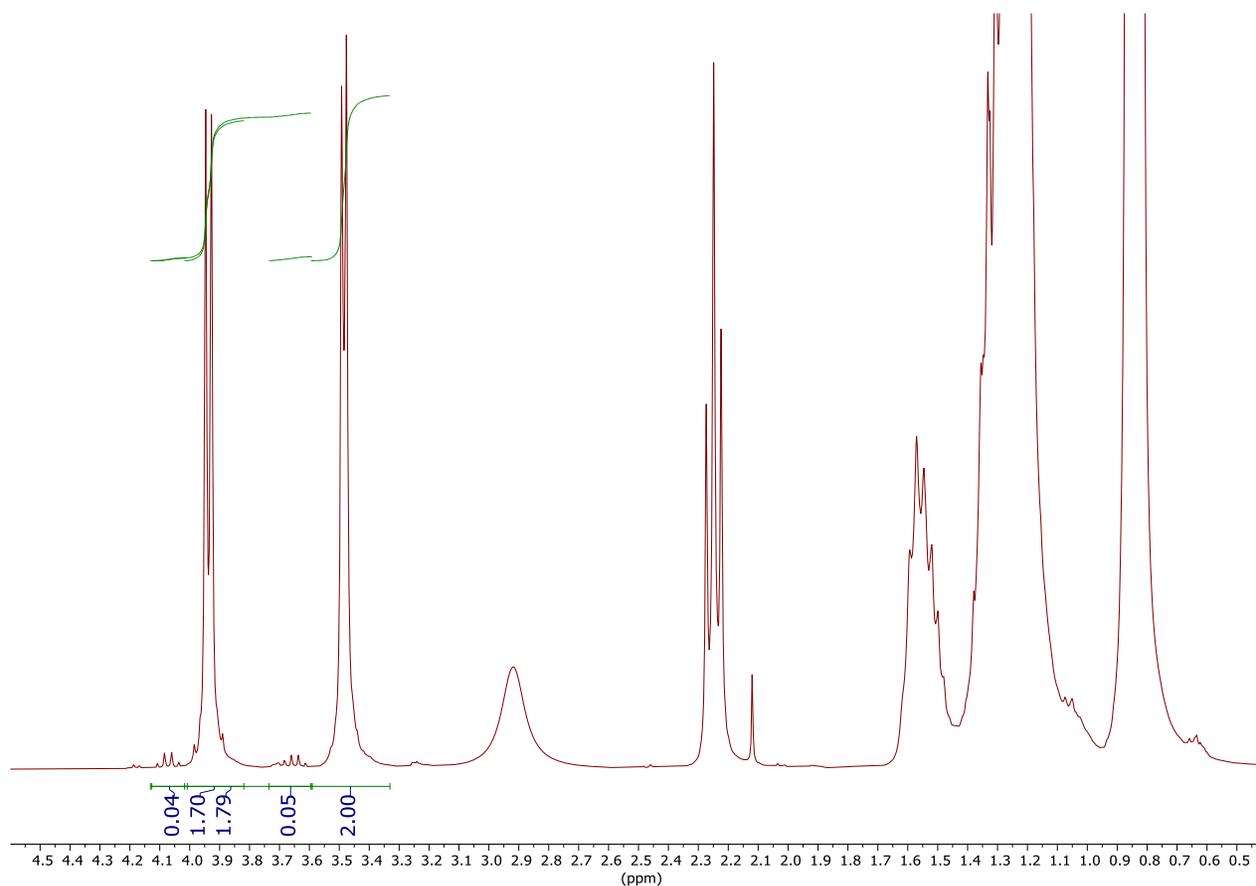


Figura 4.7. Análisis representativo de RMN de ^1H para la esterificación catalizada por PAFR de la mezcla de ácidos de aceite de coco y 2-EHA (2 eq.) en flujo, mostrando la conversión completa de los ácidos y la formación selectiva de los ésteres.

En la figura 4.7 se puede ver como aparecen los $-\text{CH}_2$ entre 3,9 y 4,1 ppm correspondientes a la formación de los ésteres, siendo la señal a 3,5 ppm correspondiente al 2-EH no consumido.

La cuantificación de los diferentes ésteres que componen el aceite de coco se obtuvo por CG y CG-MS para identificar la longitud de las cadenas alifáticas del éster (Figura 4.8).

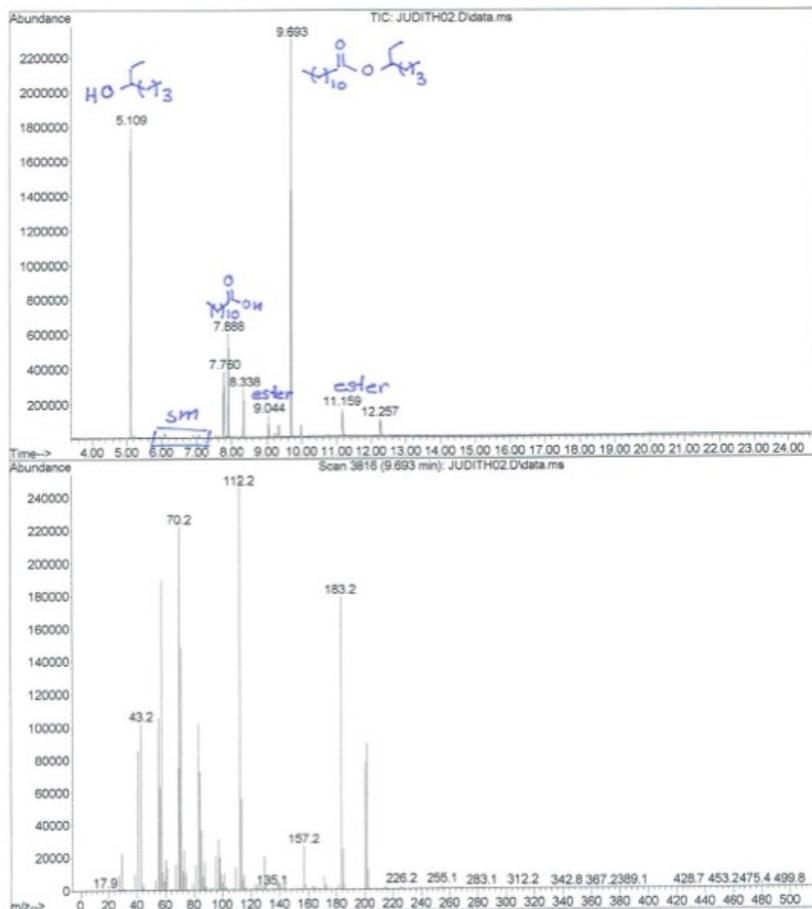


Figura 4.8. Gráfica superior, cromatograma GC-MS para la esterificación catalizada por PAFR de la mezcla de ácidos de aceite de coco y 2-EHA (2 eq.) en flujo, mostrando la conversión completa de los ácidos y la formación selectiva de los ésteres, gráfica inferior corresponde a fragmentación del EHL.

El catalizador sólido PAFR muestra una actividad y estabilidad superiores, sin embargo, no es comercial. Contactamos a los investigadores japoneses encargados de su desarrollo,¹⁶ ya que aparentemente se está fabricando en grandes cantidades para uso industrial. Sin embargo, tras varias rondas de conversación, no fue posible conseguir muestras de un posible catalizador sólido comercial, por lo que descartamos esta resina como catalizador para la reacción de esterificación a escala industrial.

4.2.2 “Screening” de catalizadores comerciales para la reacción de esterificación

4.2.2.1 Catalizadores comerciales basados en resinas de intercambio iónicas

Tras los estudios preliminares de viabilidad técnica realizados a escala de laboratorio, se decidió llevar a cabo ensayos con catalizadores comerciales a mayor escala. Las razones fueron seguir investigando la potencialidad de utilizar catalizadores heterogéneos para la esterificación de ácidos grasos, así como replicar el sistema de reacción utilizado en el laboratorio a pequeña escala. De entre las resinas de intercambio iónico ácidas disponibles comercialmente se han seleccionado las que son más reconocidas, como son la familia Amberlyst, así como de otros proveedores para su comparación. De entre los parámetros más importantes para tener en cuenta se encuentra la acidez total y el tamaño de poro medio de las resinas, así como la temperatura máxima de reacción permitida. En la Tabla 4.5 se puede ver resumidas las principales características de algunas de las resinas empleadas. A nivel comercial se pueden encontrar multitud de proveedores, tanto europeos como asiáticos. Han sido evaluados los que han ofrecido más garantías de suministro a largo plazo.

Tabla 4.5 Comparativa de los catalizadores de intercambio iónico comerciales.

| | SEPLITE ® CT101 | SEPLITE ® CT105 | AMBERL YST-16 WET | AMBERL YST-15 | PUROLIT E CT275 | PUROLIT E CT269 | PUROLIT E CT169 | NORIT RBGH 3 |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Apariencia física | Perlas opacas de color marrón oscuro | Cilindro 1 mm negro |
| Capacidad mínima eq/kg (H⁺) | 5,2 | 3,2 | 4,8 | 4,7 | 5,2 | 5,2 | 4,7 | N.D |
| Agua retención (%) | 50-58 | 50-56 | 52-58 | 52-57 | 51-59 | 51-57 | 51-57 | N.D |
| Area superficial (m²/g) | 32—59 | N.D | 30 | 53 | 20-40 | 35-50 | 35-50 | N.D |
| Tamaño de poro medio (Å) | 35-48 | N.D | 250 | 300 | 400-700 | 250-425 | 250-425 | N.D |
| Temperatura máxima (°C) | 120 | 100-180 | 130 | 120 | 145 | 130 | 180 | N.D |

Los experimentos realizados con los diferentes catalizadores se han realizado con ácido láurico y 2-etil-1-hexanol (relación molar 1:1,1), empleando 0,5 % catalizador en peso, a 130 °C, durante 5 h de reacción. La razón por la que fue elegido el ácido láurico fue debido a que el punto de fusión del ácido láurico es más bajo que el del ácido esteárico, siendo más fácil de manejar a nivel de laboratorio y posteriormente en planta piloto.

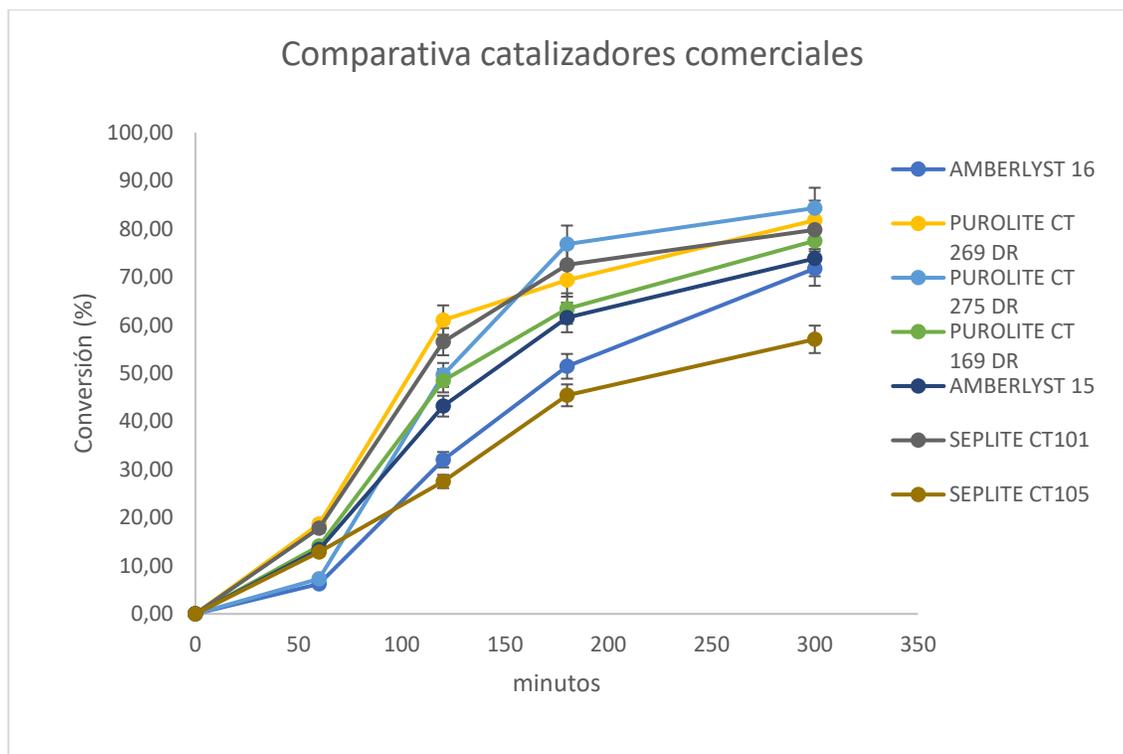
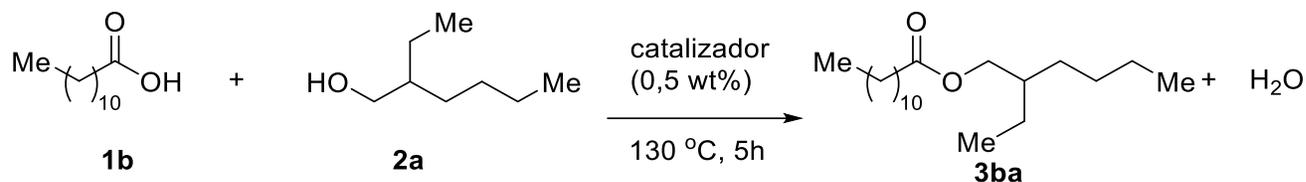


Figura 4.9. Cinéticas de los diferentes catalizadores comerciales basados en resinas de intercambio ácidas, en batch.

En la Figura 4.9 se puede observar que todos los catalizadores empleados tienen un perfil de reacción muy similar, dando como mejor resultado para la esterificación el empleo del Purolite CT 275. Este catalizador tiene el tamaño de poro medio mayor de entre todos los catalizadores, lo que nos hace pensar que facilita los pasos de adsorción y desorción del producto a través de los poros, dando como resultados una mayor velocidad de reacción y conversión final.

4.2.2.2 Catalizadores comerciales basados en carbones sulfonados activados.

De entre los materiales con mayor potencial para catalizar las reacciones de esterificación se encuentran los carbones sulfonados activados, ampliamente descritos en la literatura.¹⁷⁻²³ Para

esta comparativa se buscaron carbones activados comerciales modificados superficialmente con grupos sulfónicos. Con los resultados que se observan en la Figura 4.10 podemos concluir que se consigue una excelente conversión con el material Norit RBHG. La reacción se ha realizado con ácido láurico y 2-etil-1-hexanol (relación molar 1:1,1), empleando 0,5 % catalizador en peso, a 130 °C, durante 5 horas de reacción.

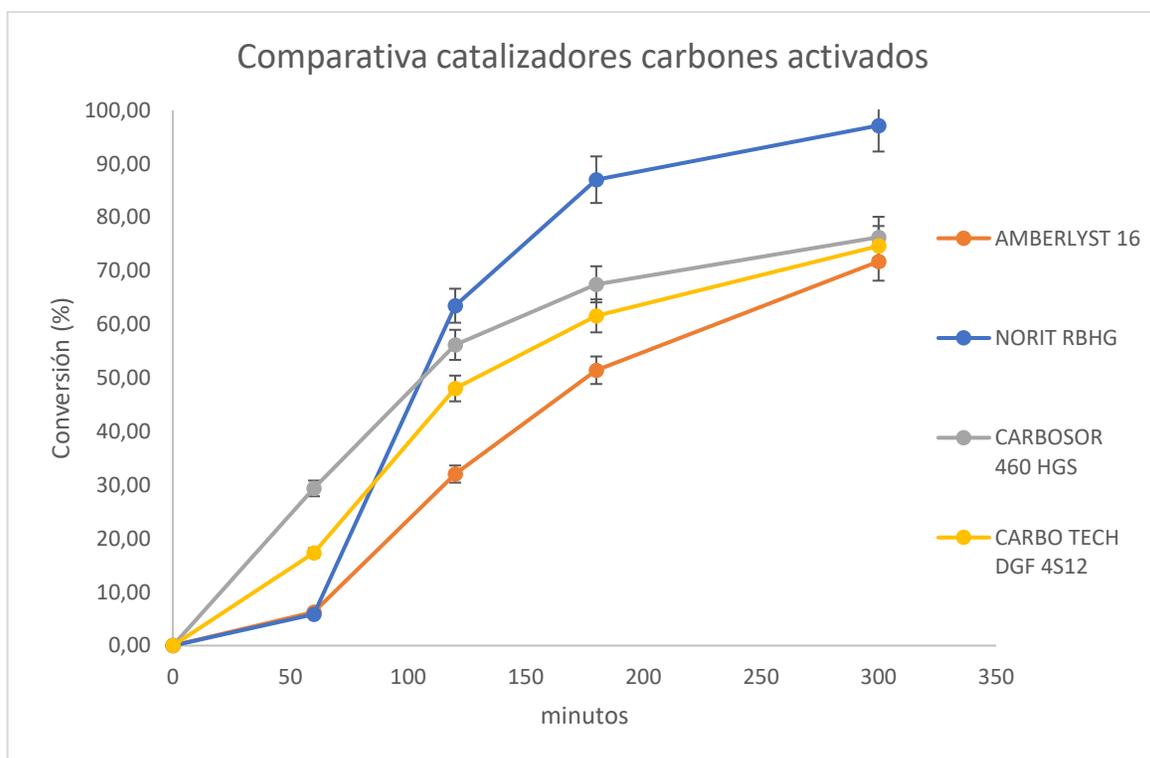
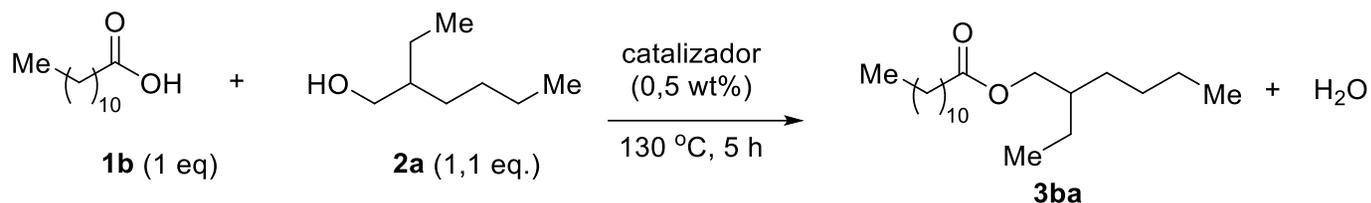


Figura 4.10. Cinéticas para diferentes catalizadores comerciales basados en carbones activos modificados, en batch.

4.2.2.3 Estudio del lixiviado de los catalizadores sólidos. Reutilización.

Los catalizadores ácidos heterogéneos utilizados pueden presentar lixiviación de alguno de sus componentes, pudiendo perder actividad y por tanto disminuir el rendimiento de la reacción.²⁴ A la vista de los resultados obtenidos se decide hacer un estudio de lixiviación de los catalizadores para determinar si la mayor conversión que está siendo observada con este tipo de catalizador sólido viene determinada por lixiviación de las especies ácidas en disolución.

En esta sección se compara la efectividad de los principales catalizadores estudiados: Amberlyst-16, y catalizador Norit RBHG, que contiene grupos SO_4 impregnados sobre el carbón, y adicionalmente se compara un catalizador preparado en la sede de la empresa Z&S, en ZSL. Se trata de un catalizador de carbón activado con ácido sulfúrico concentrado, conteniendo grupos SO_4 anclados sobre el carbón.

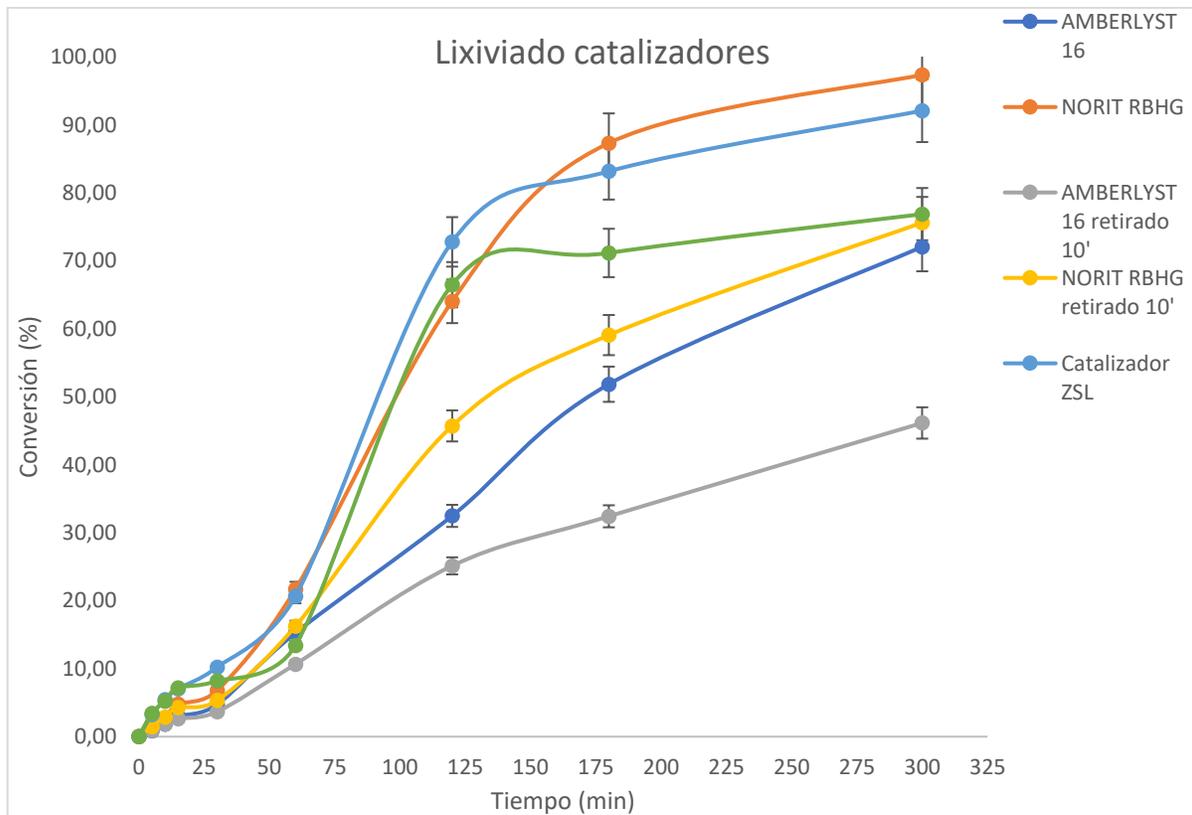


Figura 4.11. Comparativa del lixiviado de los catalizadores basados en carbones activos modificados y otros.

Tomando como referencia los experimentos con la Amberlyst-16 y con el Norit RBGH y el catalizador de ZSL, catalizadores de intercambio iónico y carbón activado, respectivamente, se prepararon una serie de experimentos en los cuales a los 10 minutos de haber empezado la reacción se retiraba el catalizador por filtración y se seguía la reacción de la disolución resultante.

En la Figura 4.11 se puede observar cómo al retirar el catalizador en el caso de la Amberlyst-16, la conversión disminuía mucho más acusadamente que en el caso del Norit RBHG, esto es debido a que en el caso del catalizador de intercambio iónico los grupos sulfónicos y las especies de azufre activas están ancladas covalentemente a la cadena de divinilbenceno y por tanto no hay especies ácidas en disolución que pueden seguir actuando como catalizador de la reacción. En cambio, en el caso del Norit RBHG, probablemente debido a su forma de preparación en la cual las especies de azufre están únicamente adsorbidas en la superficie del catalizador, tras 10 minutos de reacción las especies ácidas ya están en disolución y por tanto la reacción avanza, aunque retiremos el catalizador. Lo mismo ocurre con el catalizador de ZSL que, aunque sus especies a priori están ancladas covalentemente, presenta lixiviado de las especies activas en disolución, permitiendo que la reacción avance aunque retiremos el catalizador.

Con la intención de entender el comportamiento de estos catalizadores en la reacción, se llevaron a cabo una serie de experimentos para cada catalizador por separado, que se resumen a continuación. Todas las cinéticas mostradas se realizan en las siguientes condiciones (Figura 4.12).

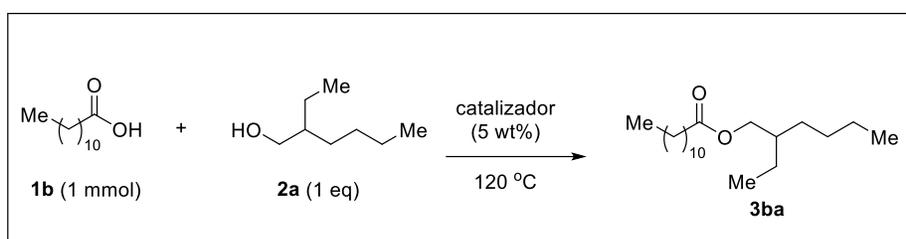


Figura 4.12. Reacción de esterificación de 2-etil-1-hexanol con ácido láurico.

Catalizador Amberlyst-16 seco

Se ha estudiado por análisis elemental la pérdida de centros ácidos (Tabla 4.6) tras su uso en la reacción de esterificación de ácido láurico con 2-etil-1-hexanol.

Tabla 4.6. Resultados análisis elemental catalizador Amberlyst-16 seco.

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|--------|--------|-------|--------|-------|
| Fresco | 15,645 | 48,072 | 0,000 | 30,812 | 5,471 |
| Después de 2 h de reacción | 12,692 | 40,691 | 0,000 | 41,364 | 5,253 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 13,994 | 45,170 | 0,000 | 35,290 | 5,546 |

Como se puede observar, prácticamente la totalidad de centros ácidos se mantiene tras retirar este catalizador. Aunque veamos que después de filtrar en caliente (Figura 4.13) hay especies catalíticamente activas en la disolución, la pérdida de los centros sulfónicos en la resina Amberlyst-16 es mínima si la comparamos con los siguientes catalizadores. Esto es debido a que en este caso los grupos sulfónicos forman parte, covalentemente, de la estructura de la resina, por lo que si se pierden es debido a que dicha estructura se ha visto modificada.

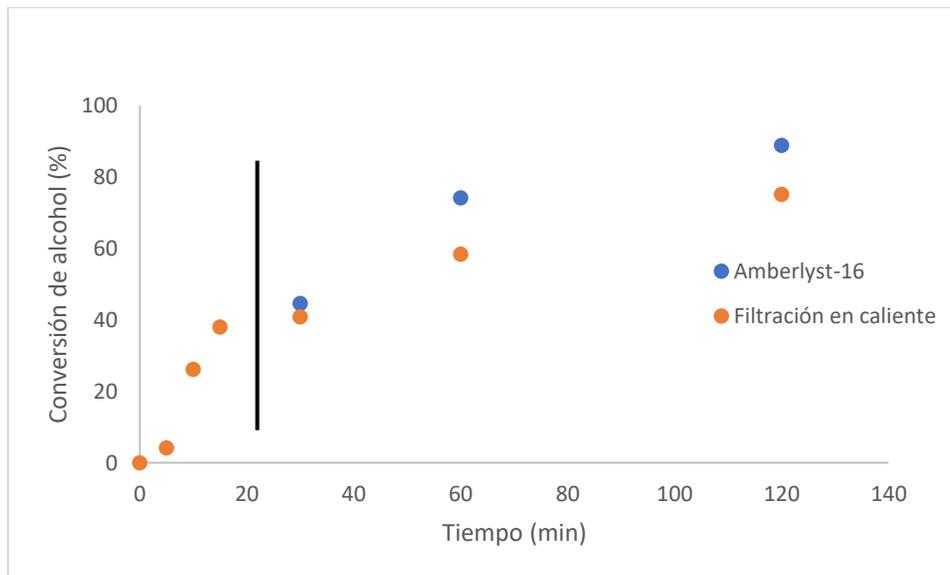


Figura 4.13. Test de filtrado en caliente para el catalizador Amberlyst-16.

Catalizador ZSL

Este catalizador en principio no necesita activación ya que los grupos activos ya forman enlaces covalentes con el soporte, aunque en este caso también lo hemos activado como en el caso del catalizador comercial, para poder tener una mejor comparativa. La activación del catalizador se realizó teniendo el catalizador durante 1 semana a 200 °C.

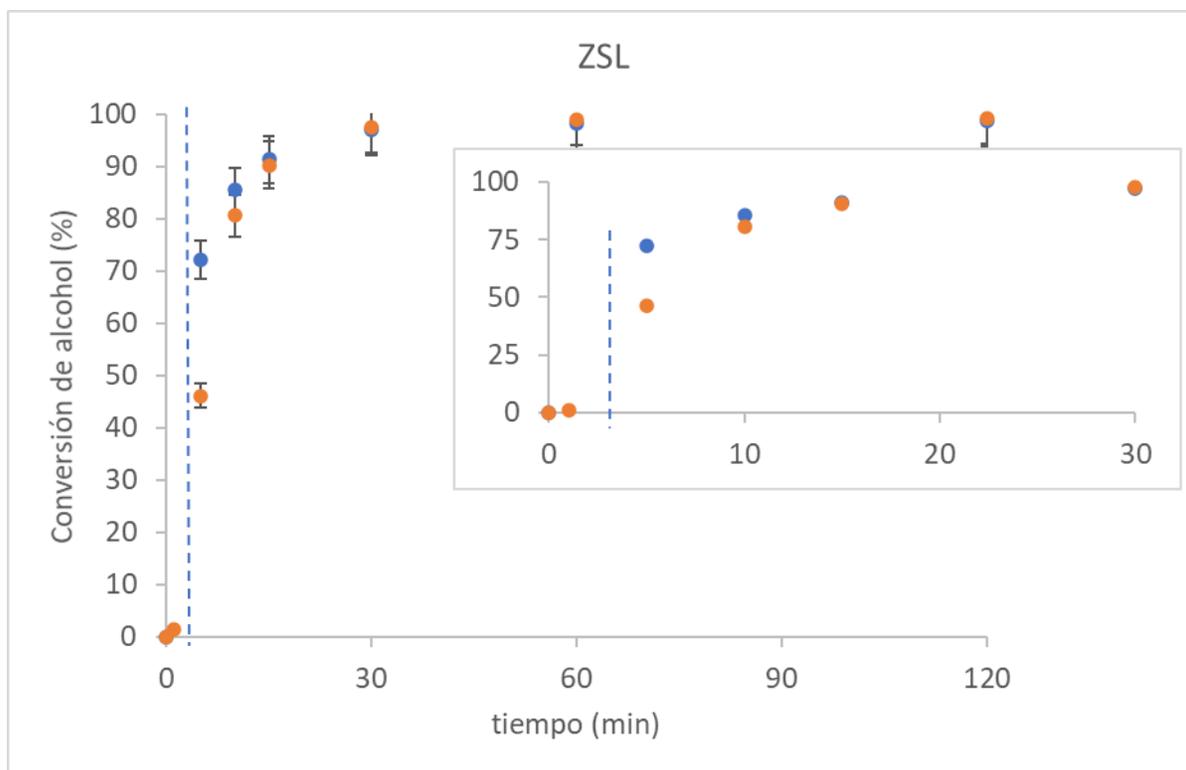


Figura 4.14. Test de filtrado en caliente para el catalizador ZSL activado.

Como se puede observar, al minuto de reacción ya tenemos las especies activas en la disolución (Figura 4.14), por lo que sabemos que a la larga este catalizador se va a desactivar por pérdida de centros ácidos catalíticos. Es por ello por lo que las velocidades iniciales al reusar el catalizador disminuyen hasta 4 veces en la tercera reutilización, aunque a partir de este la velocidad inicial ya se mantiene constante (Figura 4.15).

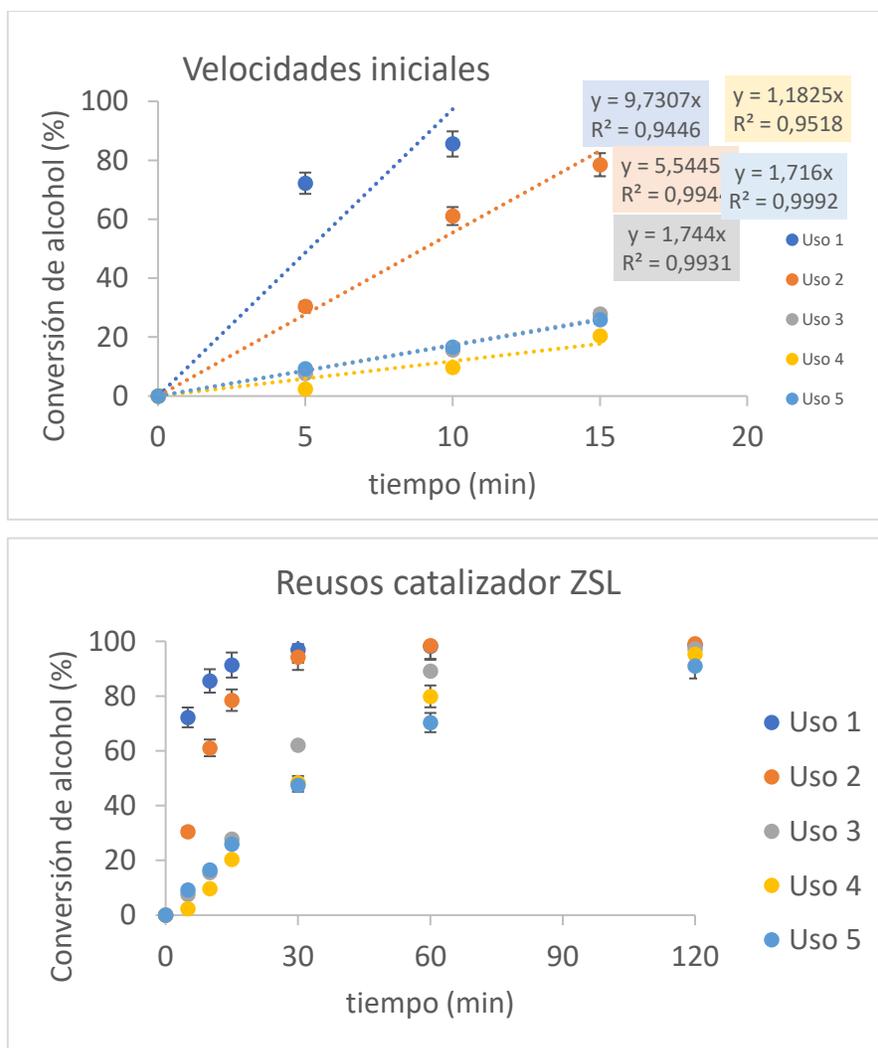


Figura 4.15. Velocidades iniciales y conversiones a EHL al realizar reusos del catalizador ZSL sin activar.

Se deja de utilizar al quinto uso porque el catalizador se ha pulverizado durante el secado, muy posiblemente esta pulverización sea debida a la pérdida de la estructura del propio catalizador (Tabla 4.7).

Tabla 4.7 Conversiones finales después de cada reutilización de los catalizadores (I).

| Usos | Amberlyst-16 | ZSL no activado |
|------|--------------|-----------------|
| 1 | 88,9% | 98,7% |
| 2 | 88,6% | 99,2% |
| 3 | 95,6% | 97,2% |
| 4 | -- | 95,3% |
| 5 | -- | 91,0% |

Al analizar el contenido de S del catalizador por análisis elemental se observa la pérdida de los grupos ácidos después de usarlo durante dos horas, incluso después de filtrarlo a los 5 minutos para la prueba de lixiviado (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Resultados análisis elemental catalizador de ZSL sin activar.

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|---------------|--------|-------|--------|-------|
| Fresco | 12,241 | 44,709 | 0,191 | 41,351 | 1,508 |
| Después de 2 h de reacción | 4,383 | 65,446 | 0,202 | 27,097 | 2,872 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 9,187 | 50,599 | 0,192 | 38,102 | 1,92 |

En el caso de activar este catalizador, tenemos dos opciones: activarlo solamente al inicio durante 1 semana a 200 °C y para los siguientes usos solamente lavar y secar o, como segunda opción, activarlo durante 1 semana a 200 °C cada vez que se va a usar el catalizador.

Al hacer la prueba de lixiviado después de activar el catalizador, se observa una menor conversión en el caso de la reacción filtrada, pero aún seguimos teniendo especies activas en la disolución (Figura 4.15).

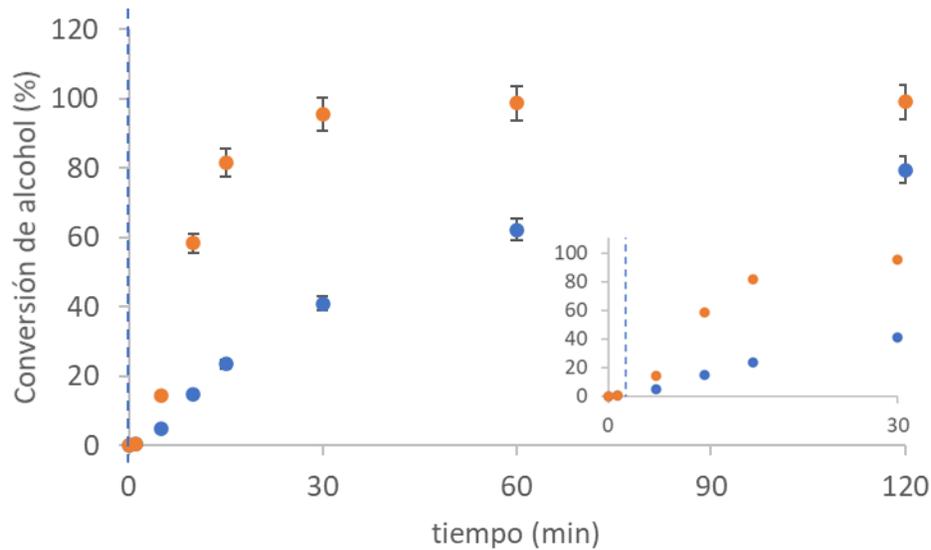


Figura 4.16 Test de filtrado en caliente para el catalizador de ZSL activado, la zona ampliada muestra los primeros 30 minutos.

Si comparamos los resultados de análisis elemental (Tabla 4.9) con los resultados para el catalizador no activado (Tabla 4.8) se observa que, al activar el catalizador, la cantidad de S disminuye un 40% y que la cantidad de C aumenta, pero no la de O. Además, tal y como se podía pensar después de ver la gráfica del test de filtrado en caliente, en este caso la cantidad de S disminuye a la mitad en comparación a cuando no se activa (1/4).

Tabla 4.9 Resultados análisis elemental catalizador de ZSL activado.

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Fresco después de activar | 7,541 | 52,274 | 0,335 | 38,338 | 1,512 |
| Después de 2 h de reacción | 3,755 | 70,465 | 0,207 | 21,085 | 4,488 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 3,688 | 66,284 | 0,222 | 26,61 | 3,196 |

Al reutilizar este catalizador, activado solamente para el primer uso, la velocidad inicial disminuye 1/3 pero a partir del tercer uso se mantiene más o menos constante (Figura 4.17), obteniendo a las 2 horas conversiones similares (Tabla 4.10).

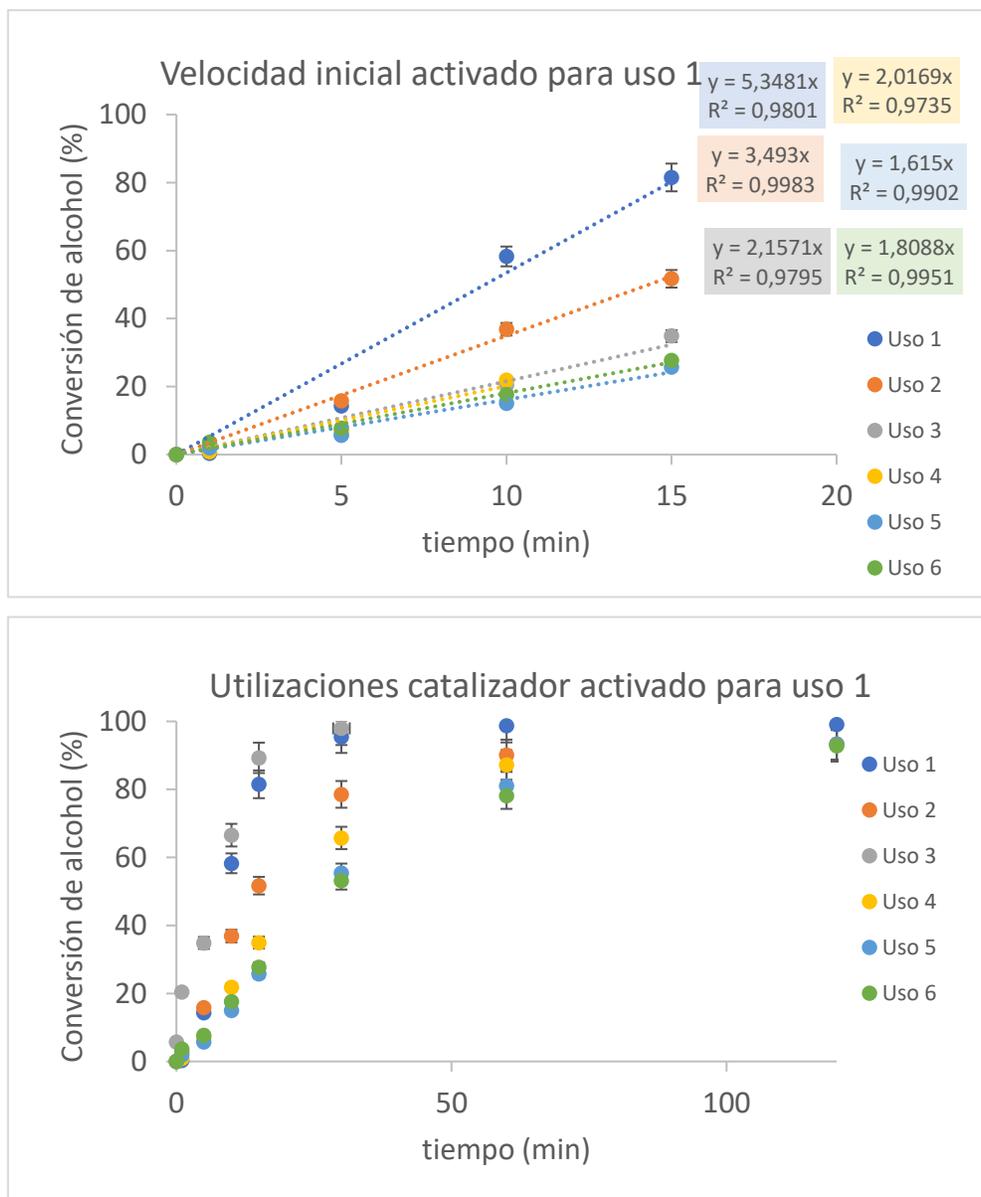


Figura 4.17. Velocidades iniciales y conversiones a EHL al realizar reutilizaciones del catalizador de ZSL activado solamente para el primer uso.

Tabla 4.10. Conversiones finales después de cada reutilización de los catalizadores (II).

| Usos | Amberlyst-16 | ZSL no activado | ZSL activado 1 vez |
|------|--------------|-----------------|--------------------|
| 1 | 88,9% | 98,7% | 99,1% |
| 2 | 88,6% | 99,2% | 93,4% |
| 3 | 95,6% | 97,2% | 98,0% |
| 4 | -- | 95,3% | 96,5% |
| 5 | -- | 91,0% | 93,3% |
| 6 | -- | -- | 92,8% |

Después del uso 6, se ha analizado el catalizador por análisis elemental, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Resultados análisis elemental catalizador de ZSL activado (II).

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|
| Fresco después de activar | 7,541 | 52,274 | 0,335 | 38,338 | 1,512 |
| Después de 2 h de reacción | 3,755 | 70,465 | 0,207 | 21,085 | 4,488 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 3,688 | 66,284 | 0,222 | 26,61 | 3,196 |
| Después de 6 usos | 1,341 | 79,287 | 0,384 | 14,879 | 4,109 |

Si activamos el catalizador entre reutilizaciones, observamos una clara disminución de la velocidad inicial y de la conversión final sin que se mantenga constante en el siguiente uso (Figura 4.18).

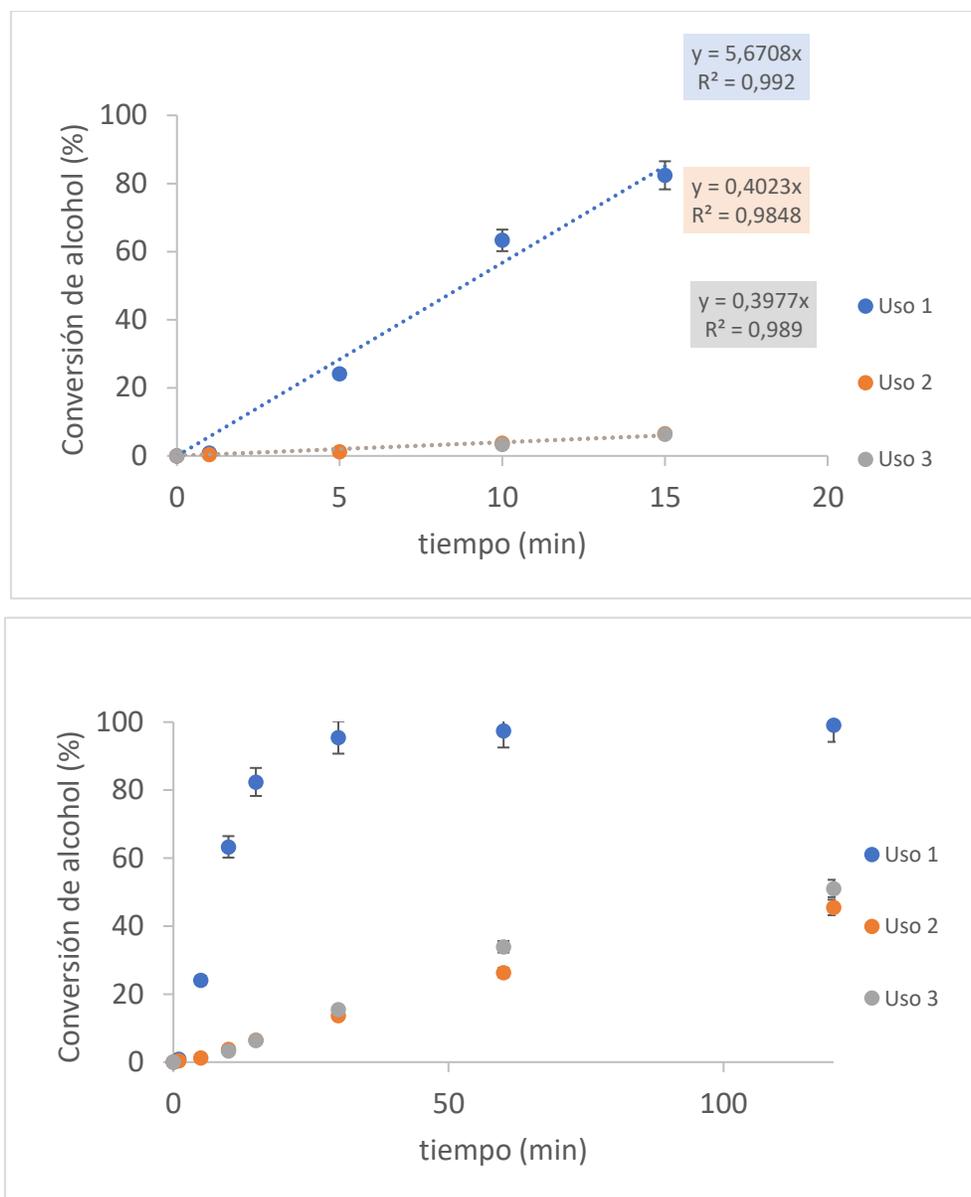


Figura 4.18. Velocidades iniciales y conversiones a EHL al realizar reutilizaciones del catalizador de ZSL activado después de cada uso a 200 °C durante 1 semana.

Cabe destacar que, en el caso de activar el catalizador, ya se observa una pérdida considerable de los grupos sulfato (del 12,2% al 7,5%, respectivamente), observándose pérdida de velocidad inicial en la segunda utilización del catalizador.

Catalizador comercial Norit RBHG

Este catalizador necesita ser activado a 200 °C durante una semana para oxidar los grupos sulfato. Tal y como hemos hecho en el caso anterior, se ha activado solamente al inicio durante 1 semana a 200 °C y para los siguientes usos solamente se lavó y secó. También se ha activado durante 1 semana a 200 °C cada vez que se va a usar el catalizador.

Al hacer la prueba de lixiviado después de activar el catalizador, se observa una conversión similar en el caso de la reacción filtrada, por lo que este método de activación no fija todas las especies activas en el carbón (Figura 4.19).

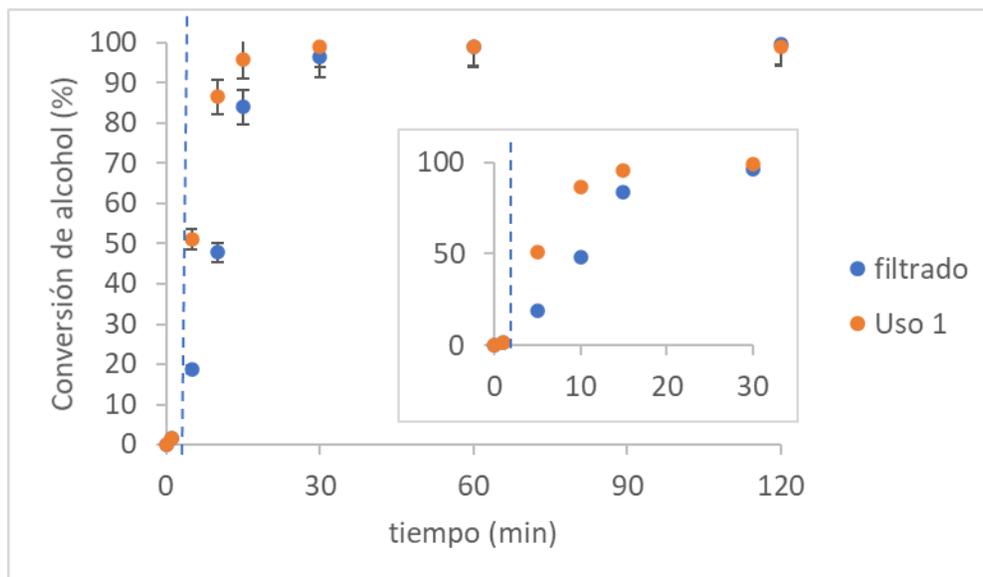


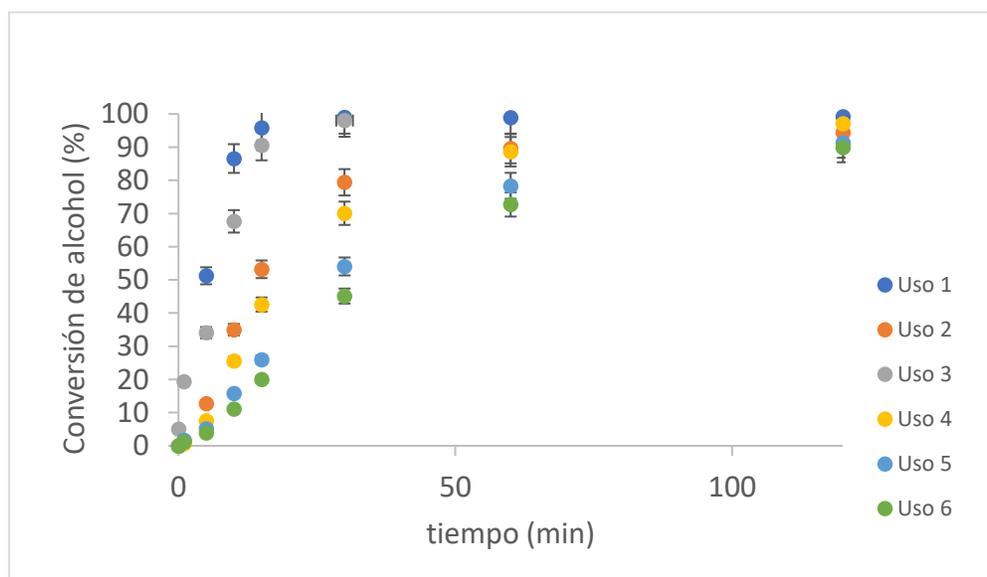
Figura 4.19. Test de filtrado en caliente para el catalizador Norit RBHG activado sin ningún tratamiento, destacando en el cuadro inferior los primeros 30 minutos.

Si comparamos los resultados de análisis elemental (Tabla 4.12) con el catalizador no activado se observa que, al activar el catalizador, la cantidad de S disminuye un 50% y que la cantidad de C aumenta, pero no la de O. Además, la cantidad de S disminuye muy poco después del filtrado en caliente. Aun así, la poca cantidad de S perdida es suficiente para continuar la reacción en disolución (Tabla 4.12).

Tabla 4.12 Resultados análisis elemental catalizador Norit RBHG activado (I).

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|
| Fresco después de activar | 5,987 | 68,117 | 0,313 | 23,849 | 1,734 |
| Después de 2 h de reacción | 3,001 | 73,684 | 0,208 | 17,983 | 5,124 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 5,774 | 61,236 | 0,2 | 29,067 | 3,723 |

Al reutilizar este catalizador activando solamente para el primer uso, la velocidad inicial disminuye poco más de la mitad en el segundo uso y poco a poco va disminuyendo en cada reutilización (Figura 4.20), aunque las conversiones finales se mantienen al cabo de 2 horas hasta la reutilización 5, donde la conversión baja hasta el 90% (Tabla 4.13).



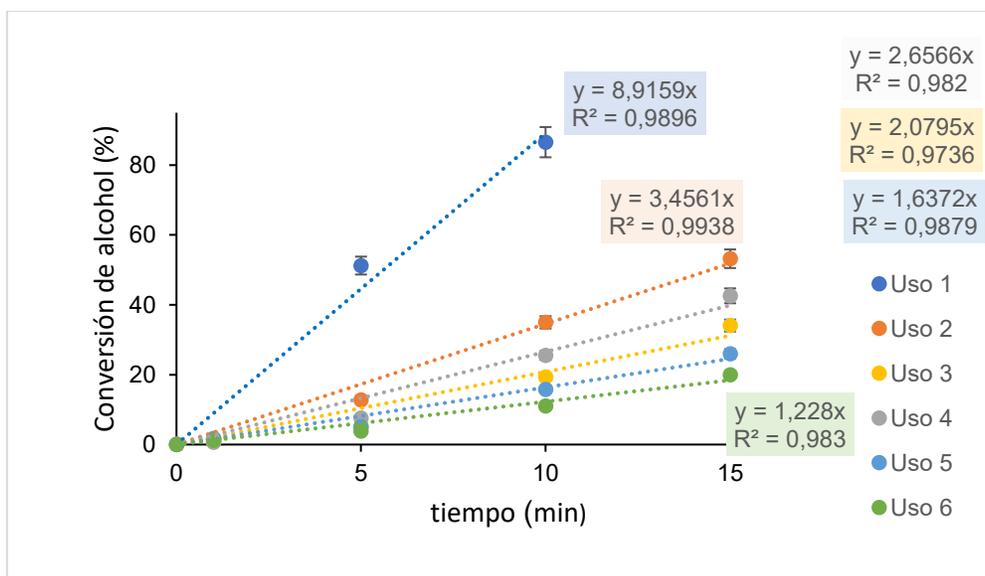


Figura 4.20. Velocidades iniciales y conversiones a EHL al realizar reutilización del catalizador Norit RBHG activado durante 1 semana a 200 °C.

Tabla 4.13. Conversiones finales después de cada reutilización de los catalizadores (III).

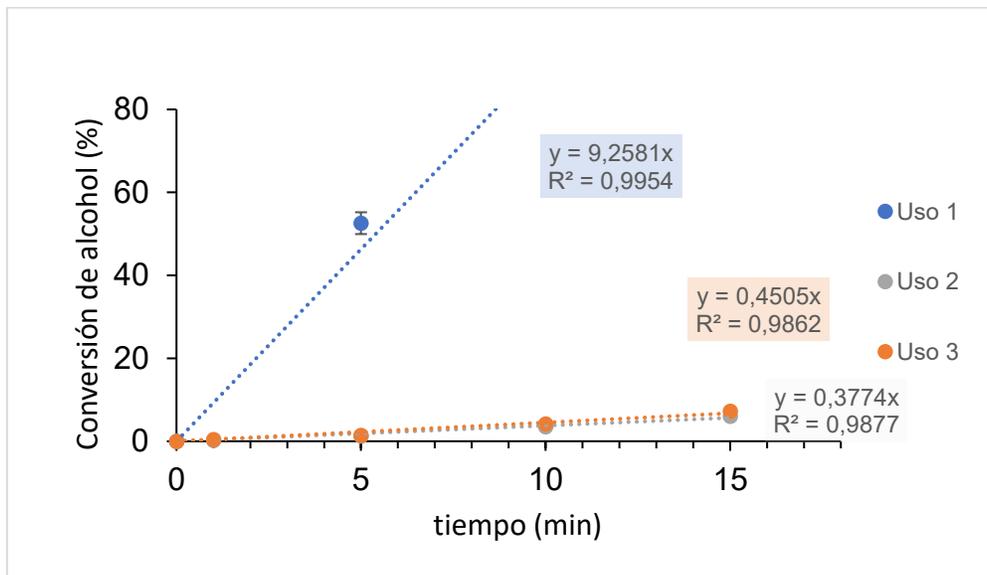
| Usos | Amberlyst-16 | ZSL activado 1 vez | Norit RBHG activado 1 vez |
|------|--------------|--------------------|---------------------------|
| 1 | 88,9% | 99,1% | 99,2% |
| 2 | 88,6% | 93,4% | 94,4% |
| 3 | 95,6% | 98,0% | 98,0% |
| 4 | -- | 96,5% | 97,1% |
| 5 | -- | 93,3% | 91,4% |
| 6 | -- | 92,8% | 89,9% |

Después del uso 6 se ha analizado el catalizador por análisis elemental, obteniendo los resultados indicados en la Tabla 4.14. Cabe destacar que después de 6 usos ya no hay S en la muestra.

Tabla 4.14. Resultados análisis elemental catalizador Norit RBHG activado (II).

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|
| Fresco después de activar | 5,987 | 68,117 | 0,313 | 23,849 | 1,734 |
| Después de 2h de reacción | 3,001 | 73,684 | 0,208 | 17,983 | 5,124 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 5,774 | 61,236 | 0,2 | 29,067 | 3,723 |
| Después de 6 usos | 0 | 82,991 | 0,309 | 13,427 | 3,273 |

Si activamos el catalizador entre los diferentes usos observamos una clara disminución de la velocidad inicial y de la conversión final sin que se mantenga constante en el siguiente uso (Figura 4.21).



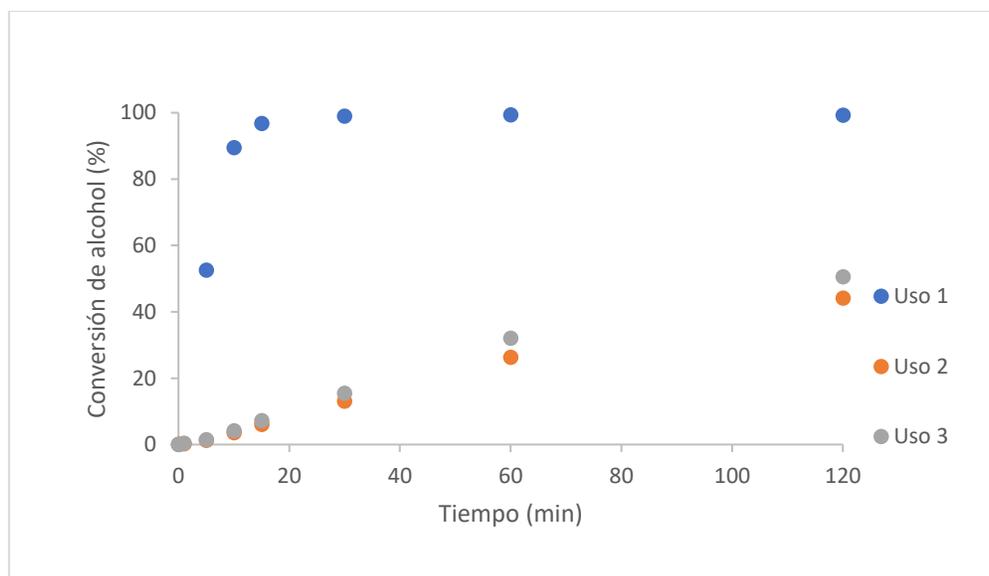


Figura 4.21. Velocidades iniciales y conversiones a EHL al realizar reusos del catalizador Norit RBHG activado durante 1 semana a 200 °C entre cada reutilización.

De los estudios de lixiviaciones realizados se puede deducir que la resina Amberlyst-16 es la más estable a la lixiviación y por tanto la más adecuada para posteriores pruebas en planta piloto.

4.2.3 Síntesis de monoésteres con catalizadores comerciales.

A raíz de los resultados obtenidos durante la selección y optimización del catalizador, se han llevado a cabo una serie de experimentos en los cuales se han sintetizado monoésteres a escala de laboratorio, entre ellos,

- Laurato de 2-etilhexilo **3ba**,
- Palmitato de 2-etilhexilo **3ca**,
- Estearato de 2-etilhexilo **3da**,

Estas moléculas fueron escogidas debido a su amplia utilidad en la formulación de tintas cerámicas en base solvente utilizadas en la decoración Inkjet, y que todas ellas constituyen el rango de viscosidades utilizadas para estas formulaciones en combinación con otra tipología de productos.

Las condiciones de reacción idóneas para cada producto han sido probadas en reacciones tipo batch. En líneas generales, para hacer el seguimiento de reacción se ha utilizado el índice de acidez como indicador de la conversión alcanzada, dado que es un método ampliamente aceptado en la industria química debido a su rapidez y facilidad del método. A continuación, vemos como se calcula el índice de acidez y la conversión.

$$\text{Índice acidez } \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{(56,1 \cdot C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}})}{m} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

56,1= peso molecular solución titradora (g/mol)

C_{KOH} = concentración de la solución KOH titradora (g/mol)

V_{KOH} = volumen necesario de KOH para la titración (mL)

m = masa de la muestra.

Para calcular la conversión se emplea la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión: } C_E = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

C_E = conversión a éster

IA_0 = Valor inicial Ácidez (mg KOH/g)

IA_t = Valor final Ácidez (mg KOH/g)

Las mediciones de IR y de RMN han sido realizadas sobre muestras o bien que estaban ya en buena conversión o porque queríamos observar algún parámetro específico de la reacción.

Uno de los productos que más interés despierta entre las diferentes industrias es el laurato de 2-etilhexilo **3ba**, debido a sus excelentes propiedades lubricantes, que les permite ser usadas principalmente en la formulación de tintas digitales cerámicas solvente, así como el bajo punto de vertido que le confiere la cadena de 12 carbonos proveniente del ácido.²⁵

En la Tabla 4.15 se resumen las reacciones de esterificación llevadas a cabo con el ácido láurico y 2-etilhexanol en exceso, utilizando el catalizador sólido Amberlyst-16. Anteriormente, se ha estudiado la relación entre temperaturas y conversión. La conversión de la reacción como se ha comentado se ha obtenido en base al índice de acidez, medido en todos los experimentos a los 300 minutos. La adición un pequeño exceso de alcohol hace que, siguiendo el principio de Le Chatelier, la reacción se desplace rápidamente hacia la formación de productos. Incluso trabajando en batch se consiguen resultados muy buenos con el exceso de alcohol, permitiendo llegar a conversiones muy altas. En el ensayo 7, aun excediendo la temperatura máxima recomendada por el fabricante para la Amberlyst-16, se consigue una buena conversión, posiblemente no se observa descenso en la conversión debido a que el tiempo de reacción fue relativamente corto para degradar la resina.

Tabla 4.15. Resultados obtenidos utilizando ácido láurico y 2-etilhexanol con Amberlyst-16 como catalizador, en batch.

| Ensayo | Ácido: Alcohol | T (°C) | % Catalizador | Índice Acidez (mg KOH/g) | Conversión (%) |
|--------|-------------------|-----------|---------------|-----------------------------------|-------------------|
| 1 | 1:1 | 130 | 0,45 | 33,66 | 87,98 |
| 2 | 1:1,5 | 130 | 0,45 | 9,76 | 96,51 |
| 3 | 1:1,5 | 130 | 0,45 | 8,65 | 96,91 |
| 4 | 1:1,5 | 140 | 0,45 | 7,84 | 97,20 |
| 5 | 1:1,5 | 140 | 0,45 | 7,77 | 97,23 |
| 6 | 1:1,5 | 120 | 0,45 | 18,35 | 93,45 |
| 7 | 1:1,5 | 150 | 0,45 | 5,21 | 98,14 |
| 8 | 1:1,5 | 130 | 0,45 | 8,88 | 96,83 |

El siguiente producto que se sintetizó fue el palmitato de 2-etilhexilo **3ca** (2-EHP). En la Tabla 4.16 se muestran los resultados obtenidos. En ellos se puede observar como el ácido palmítico, al ser una cadena más corta de 14 carbonos en lugar de los 16 del esteárico, produce una conversión mayor

para las mismas condiciones de reacción. Los resultados han sido validados por repetición de los experimentos. En todos ellos ha sido utilizado 0,45% en peso de catalizador, derivado de los estudios realizados en el apartado 4.2.1.

Tabla 4.16. Resultados obtenidos utilizando ácido palmítico y 2-etilhexanol con Amberlyst-16 como catalizador, en batch.

| Ensayo | Ácido: Alcohol | T (°C) | % Catalizador | Índice Acidez (mg KOH/g) | Conversión (%) |
|--------|-------------------|--------|---------------|--------------------------------|----------------|
| 1 | 1:1 | 110 | 0,45 | 62,01 | 62,72 |
| 2 | 1:1 | 120 | 0,45 | 57,22 | 64,90 |
| 3 | 1:1 | 130 | 0,45 | 37,40 | 73,48 |

En la Tabla 4.17 se pueden observar una primera serie de ensayos realizados utilizando ácido esteárico y 2-etilhexanol como ácido y alcohol, respectivamente. El producto resultante es el estearato de 2-etilhexilo **3da**. Como se puede observar, se ha seguido la conversión de la reacción en base al índice de acidez medido en todos los experimentos a los 300 minutos del inicio de la reacción. Con la intención de encontrar las mejores condiciones de reacción, se ha ido variando las temperaturas en primer lugar, para después ir modificando la relación molar ácido-alcohol.

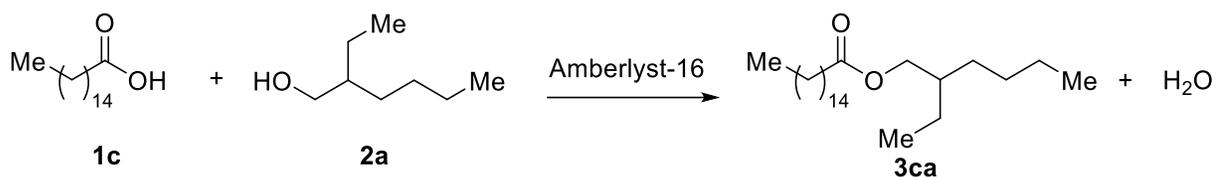
A la vista de los resultados en las entradas 1, 2 y 3, la temperatura no tiene aparentemente una gran influencia en la conversión, pero en cambio la entrada 4 sí que muestra un incremento más acusado en la conversión, siendo esta la temperatura más indicada para llevar a cabo la esterificación.

Una vez analizada la influencia de la temperatura, se procedió a variar la cantidad de catalizador para ver qué influencia tenía sobre cada una de las reacciones. Como conclusiones, se puede extraer el gran efecto que tiene el aumento de temperatura hasta los 130 °C sobre la conversión final, y que la máxima permitida por el catalizador son 140 °C. La utilización de un exceso de alcohol también hace aumentar la conversión (ensayo 10).

En los ensayos 4-9 se buscaba averiguar el efecto que podía tener el aumento de catalizador en la reacción. Los resultados obtenidos hacen pensar que un aumento del % de catalizador no tiene un

efecto directo sobre la conversión, muy posiblemente porque la presencia de las especies activas de catalizador en la prueba 4 con un 0,45 % de catalizador ya son suficientes para rebajar la energía de activación de la reacción y hacer que la reacción se acelere.

Tabla 4.17. Resultados obtenidos utilizando ácido esteárico y 2-etilhexanol con Amberlyst-16 como catalizador.



| Ensayo | Ácido: Alcohol | T (°C) | % Catalizador | Índice Acidez (mg KOH/g) | Conversión (%) |
|--------|-------------------|-----------|------------------|-----------------------------|----------------|
| 1 | 1:1 | 110 | 0,34 | 76,11 | 61,95 |
| 2 | 1:1 | 120 | 0,39 | 74,81 | 62,60 |
| 3 | 1:1 | 120 | 0,39 | 86,97 | 56,52 |
| 4 | 1:1 | 130 | 0,45 | 36,3 | 81,85 |
| 5 | 1:1 | 130 | 0,53 | 37,4 | 81,30 |
| 6 | 1:1 | 130 | 0,62 | 42,75 | 78,63 |
| 7 | 1:1 | 130 | 0,7 | 41,78 | 79,11 |
| 8 | 1:1 | 130 | 0,87 | 32,73 | 83,64 |
| 9 | 1:1 | 130 | 1,3 | 33,63 | 83,19 |
| 10 | 1:5 | 130 | 0,34 | 14,63 | 92,69 |

4.2.4 Caracterización de monoésteres en el laboratorio y comparación con resultados con catalizadores comerciales.

Una parte muy importante de cualquier proceso químico, a parte obviamente de la síntesis de los productos deseados, es la caracterización de estos últimos, así como de las materias primas utilizadas para ello. Para una correcta caracterización se ha utilizado los siguientes equipos:

- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN)
- Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR)
- Titrador automático para medir el índice de acidez.

Anteriormente hemos mencionado que el seguimiento de la reacción lo realizamos con el índice de acidez, ya que esta es una medida muy rápida que nos indica los moles de ácido restantes y por tanto podemos sacar un valor de conversión inmediatamente. Esta medida requiere una instrumentación sencilla y barata, disponible en todas las empresas del sector. En cambio, el uso de ya sea IR o del RMN requieren una instrumentación más compleja y cara, aunque nos dan información a nivel estructural cualitativo y cuantitativo de las especies presentes en nuestra reacción.

En la Tabla 4.18 aparecen los resultados de las mediciones por FTIR de la molécula 2-EHS de un producto comercial. Se han analizado diferentes muestras calculando la altura del pico de la banda correspondiente a la formación del carbonilo del éster ($1750-1715\text{ cm}^{-1}$). Se puede ver como todas las muestras medidas tienen valores muy parecidos, en torno a 0,222. Las conversiones calculadas para las diferentes muestras indican que el proveedor es capaz de fabricar diferentes lotes manteniendo siempre los mismos valores de acidez residual.

Tabla 4.18. Resultados por IR del 2-EHS comercial.

| Lotes comerciales | Altura del pico en IR | Índice Acidez (mg KOH/g) | Conversión (%) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1120 | 0,222332 | 2,75 | 98,625 |
| 1220 | 0,222461 | 2,56 | 98,72 |

| | | | |
|-------------|----------|------|--------|
| 1320 | 0,222893 | 2,11 | 98,945 |
| 1420 | 0,222926 | 2,67 | 98,665 |
| 1620 | 0,222671 | 2,25 | 98,875 |

A la vista de los resultados obtenidos en base a la caracterización del 2-EHS comercial, nos marcamos el objetivo de caracterizar toda la reacción de esterificación de 2-EHS tomando muestras cada hora, para ver la evolución de las diferentes bandas y calculando la altura tal y como hicimos en la muestra comercial, así como la conversión, los resultados se muestran en la Tabla 4.19. Las condiciones de reacción fueron relación molar ácido alcohol 1:1,5, temperatura =130 °C, y 0,45 % catalizador Amberlyst-16. Los resultados obtenidos son excelentes (Tabla 4.19), y ahora podemos llegar a fabricar 2-EHS con el catalizador heterogéneo Amberlyst-16 a nivel de laboratorio en calidad muy similar a las que se consigue a nivel industrial.

Tabla 4.19. Resultados por IR del 2-EHS sintetizado en laboratorio.

| Tiempo (min) | Altura del pico en IR | Índice Acidez (mg KOH/g) | Conversión (%) |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 0 | / | / | |
| 60 | 0,0392529 | 88,84 | 55,58 |
| 120 | 0,0810163 | 64,12 | 67,94 |
| 180 | 0,106137 | 34,15 | 82,925 |
| 300 | 0,156762 | 12,02 | 93,99 |
| 360 | 0,167474 | 7,01 | 96,495 |
| 480 | 0,183221 | 2,3 | 98,85 |
| 540 | 0,19005 | 2,43 | 98,785 |
| 660 | 0,19669 | 2,47 | 98,765 |
| 800 | 0,21898 | 2,37 | 98,815 |

Con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos por medio del índice de acidez e IR, se decidió hacer el seguimiento de la misma reacción tanto por IR (Figura 4.21) como por RMN (Figura 4.22). En la Figura 4.22 podemos observar dos espectros correspondientes a la reacción del 2-EHS, el espectro azul corresponde a la mezcla de reacción medido a los 60 minutos, en la cual se ve claramente el pico correspondiente al ácido residual presente en el producto final, a una frecuencia de 1700 cm^{-1} . El espectro en color verde es el correspondiente a 800 minutos, es decir el producto acabado, si comparamos ambos espectros podemos observar cómo desaparece el pico correspondiente al ácido (1700 cm^{-1}) y aparece el pico correspondiente al C=O del éster, sobre los 1750 cm^{-1} . También podemos ver como la banda sobre 3300 cm^{-1} prácticamente desaparece, esta es la correspondiente al 2-etilhexanol. Esta banda también es del agua, que en nuestro caso no tenemos porque o el agua se ha evaporado o al estar en distinta fase respecto al 2-EHS no tenemos en la muestra.

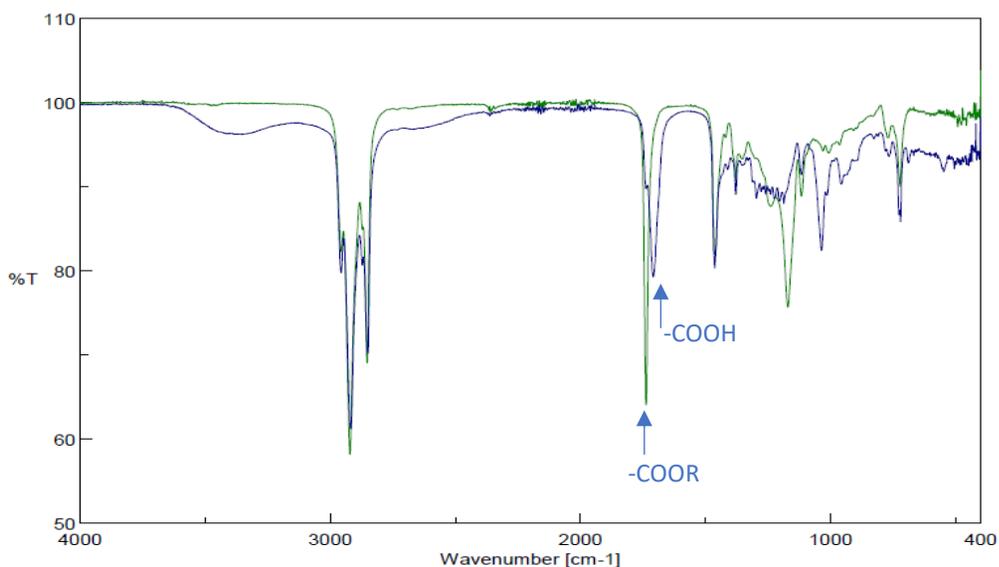


Figura 4.22. Seguimiento de la reacción de la formación de 2-EHS mediante IR.

^1H -RMN:

Otra de las técnicas utilizadas para caracterizar y seguir la reacción del 2-EHS es el RMN de protón. Esta técnica, a diferencia del IR, es cuantitativa sin necesidad de calibrado, lo que nos permite saber con exactitud la cantidad de éster formado o de reactivos remanentes en el producto final.

En la Figura 4.23 aparecen dos espectros superpuestos de RMN de las muestras a 300 y 800 minutos, correspondientes a la reacción indicada en la Tabla 4.19, en los que se puede ver como en el espectro azul aparecen el alcohol y el agua remanentes en la reacción a un desplazamiento de 3,8 ppm y 4,6 ppm respectivamente. En el espectro rojo, a 800 minutos del inicio de la reacción, los resultados obtenidos nos indican que han desaparecido el agua y el alcohol, dando por concluida en este momento la reacción, habiendo alcanzado la conversión correcta.

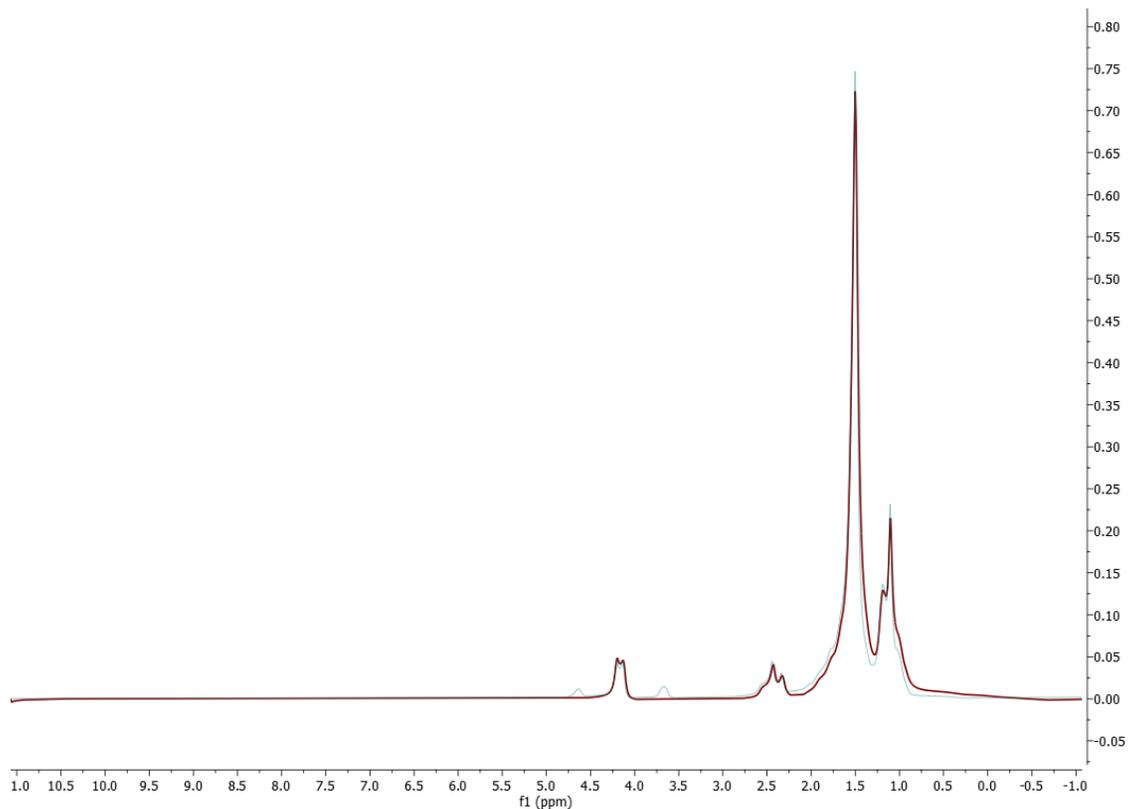


Figura 4.23. Seguimiento reacción 2-EHS mediante ¹H-RMN.

4.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo nos permiten concluir los siguientes puntos:

- De los diferentes tipos de catalizadores sólidos, los catalizadores comerciales más activos para la reacción de esterificación de ácido octanoico con 2-etilhexanol, en batch, es el catalizador comercial tipo Norit RBHG, pero debido al lixiviado durante la reacción nos impide utilizarlos a nivel de planta piloto. Por tanto, el catalizador más adecuado para ser probado en planta piloto es la resina Amberlyst-16, ya que ha presentado el mejor rendimiento y es estable a la lixiviación, su temperatura máxima de operación es ligeramente superior a la del Amberlyst-15 (130 °C frente a los 120 °C de la Amberlyst-15), lo que nos permitirá poder aumentar la temperatura con el consiguiente incremento de conversión. El catalizador no comercial PAFR es el más activo, pero tras diversos contactos con los investigadores encargados de su desarrollo, no fue posible obtenerlo en grandes cantidades.
- Las condiciones óptimas de reacción para llevar a cabo la reacción de esterificación en batch son relación molar 1:1,5 ácido: alcohol, con temperatura de 130 °C y catalizador 0,45% en peso respecto del ácido carboxílico.
- Las condiciones óptimas de reacción para llevar a cabo la reacción de esterificación en continuo, son relación molar 1:1 ácido: alcohol, temperatura 140 °C, y caudal de alimentación 0,15 mL/min.
- Con las condiciones indicadas anteriormente, se han podido preparar los ésteres EHS, EHP y EHL en muy altos rendimientos. Estos ésteres son usados a nivel industrial como lubricantes y como parte de las formulaciones de las tintas digitales cerámicas en base solvente.

5.Escalado a planta piloto

5. Escalado a planta piloto

5.1. Introducción

Dado que los resultados obtenidos en el laboratorio eran muy prometedores se decide investigar la potencialidad de fabricar ésteres de cadena larga en un reactor en continuo a escala planta piloto. Para ello se contactó con varias empresas de ingeniería a las que presentarles el proyecto y desarrollar un reactor adaptado a nuestras necesidades.

En este capítulo se van a resumir las principales investigaciones realizadas con un reactor de lecho fijo, ubicado en la empresa Zschimmer & Schwarz España, para la fabricación de ésteres de ácidos grasos de cadena larga. Este proceso está protegido en base a un documento depositado ante notario que confiere a la empresa Zschimmer & Schwarz “freedom to use” o libertad de fabricación con el procedimiento aquí descrito.

5.2 Discusión de resultados

Las empresas de ingeniería contactadas plantearon diversas propuestas a partir del planteamiento inicial del proceso de reacción, llevado a cabo en el laboratorio, y se diseñó la planta piloto que se muestra en el siguiente apartado.

5.2.1 Diseño del reactor de lecho fijo

Atendiendo a las conclusiones obtenidas de la experimentación en el laboratorio para la esterificación catalítica en continuo, se destaca las siguientes especificaciones sobre las que diseñar la planta:

- **Parámetros del laboratorio:**

- ✓ Los ensayos se han realizado en un reactor de diámetro (\emptyset): 4,4 mm, con longitud total de 230 mm y habiendo introducido 10 mm, en cada extremo, de sílice inerte, siendo por tanto la longitud efectiva ocupada por el catalizador de 210 mm.
- ✓ Los mejores resultados de esterificación, utilizando el catalizador: Amberlyst-16, se han obtenido con flujos de paso comprendidos entre 0,1 ml/min y 0,2 ml/min; habiendo sido deficientes los resultados obtenidos con flujo de 1 ml/min.
- ✓ Las cargas de catalizadores utilizadas han sido de 1 g y 2 g, habiendo obtenido mejores resultados con 2 g de carga.
- ✓ La granulometría de los catalizadores está comprendida entre 0,6 mm y 0,8 mm y la densidad aparente media es de 0,574 g/cm³.
- ✓ La temperatura óptima de reacción para Amberlyst-16 está comprendida entre 130 °C y 140 °C.
- ✓ La temperatura óptima de reacción, para PAFR, es de 115 °C.

En base a estas especificaciones, la empresa fabricante de la planta presenta la idea de un reactor tubular y con un intercambiador de calor asociado. Se acuerda que el producto final debe tener un máximo de agua del 0,1% (1000 ppm), por lo que se incorpora un sistema flash (a la salida del reactor) a 150 °C para eliminar el agua generada durante la reacción. Dado que en este caso se perdería efectividad en el intercambiador de calor, también se apunta la idea de incorporar un equipo deshidratador a vacío (como el utilizado en plantas de biodiesel). También es necesario incluir en el proceso el sistema de preparación del material de partida: mezcla entre un ácido (sólido a T^a ambiente) y un alcohol de alto peso molecular con T^a ebullición de 180 °C.

De acuerdo con los puntos enumerados, se deducen los siguientes parámetros operativos indicados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resumen de los parámetros operativos obtenidos en el laboratorio

| | |
|--|---|
| Velocidad transversal de paso por el reactor (0,1 mL/min) | $Vt = \frac{F}{\pi * r^2} = 0,657 \text{ cm/min}$ |
| Tiempo contacto catalizador con reactivos | $t = \frac{h}{V} = \frac{21}{0,657} = 32 \text{ min}$ |

Con estos datos, se decidieron hacer unas modificaciones en la propuesta de reactor que se resumen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resumen de los valores necesarios para la construcción del reactor, en base a los datos obtenidos en el laboratorio

| Datos del reactor considerado | Valores iniciales planteados | Valores Finales ejecutados |
|--|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Diámetro | 160 mm | 160 mm |
| Nº Tubos reacción | 5 (Ø:40x43 mm) | 7 (Ø:40x43 mm) |
| Altura tubos | 6 m | 3 m |
| Volumen útil de catalizador | 37,7 L | 26,38 L |
| Carga de catalizador (Amberlyst-16) | 21,64 Kg | 15,14 Kg |
| Velocidad de paso, por carga de catalizador (50 L/h) | 2,31 L/(h·Kg cat) | 3,3 L/(h·Kg cat) |
| Velocidad transversal de paso por el reactor (con 50 L/h) | 0,132 m/min | 0,0947 m/min |
| Tiempo de contacto del catalizador con el líquido a esterificar | 45,5 min | 31,67 min |

En la Figura 5.1 podemos ver la planta piloto con reactores de lecho fijo situada en la planta de ZSE en Villarreal.



Figura 5.1. Planta piloto de reactor de lecho fijo instalada en Zschimmer & Schwarz España.

Los motivos de las propuestas de mejora son los siguientes:

- La ficha técnica del catalizador indicaba que la altura mínima del lecho debe ser de 0,6 m, pero no indicaba la altura máxima, por lo que tendríamos el peligro de que exista un apelmazamiento excesivo con una altura del lecho de 6 m y se genere mucha pérdida de carga que dificulte el paso del líquido a esterificar. Por tanto, se decide disminuir la altura de los tubos de los reactores de los 6 metros previstos inicialmente a 3 metros. El sentido del flujo de alimentación debe ser ascendente (contra gravitatorio) para evitar apelmazamiento y reducir la pérdida de carga.
- El desdoblamiento del reactor en dos unidades permitirá trabajar en paralelo (con 25 L/h por unidad) o en serie (con caudal único de 50 L/h), respetando en ambos casos los parámetros operativos críticos considerados en el diseño inicial.
- Instalando indicadores de presión en puntos estratégicos se puede averiguar la pérdida de carga con 1 m de lecho y con 3 m de lecho, permitiendo realizar la extrapolación de resultados para el diseño de los reactores de la futura planta industrial.
- Para facilitar la carga y descarga de los catalizadores en los reactores se decide incorporar entradas de aire comprimido en la cabeza de los reactores catalíticos. Una vez acabado el ciclo de reacción catalítica, el reactor se encuentra lleno del líquido de esterificación, debiendo sangrar el mismo, antes de proceder a la descarga del catalizador agotado. El uso de aire comprimido facilita esta operación, así como la conducción del líquido (no esterificado) hasta el depósito inicial de mezcla, para su reprocesamiento.
- Con la intención de poder realizar el secado de catalizadores húmedos (como Amberlyst-16), se propone comunicar los reactores catalíticos con la bomba de vacío de la unidad deshidratadora de ésteres (a través del condensador C1, del diagrama de proceso). También deberían incorporarse tomas de aire en la base de los reactores catalíticos. Con las modificaciones indicadas, una vez introducido el catalizador húmedo en los reactores, se aportaría vapor de calefacción (por el exterior de los tubos catalíticos) generando una cámara de calefacción (de 150 °C aprox.) y barriendo la humedad con la entrada de aire, que se conduciría al condensador (C1) y de aquí a la bomba de vacío.

Después de evaluar las diferentes propuestas con la empresa de ingeniería, ITQ y ZSE, el proceso queda definitivamente como se expone en la Figura 5.2.

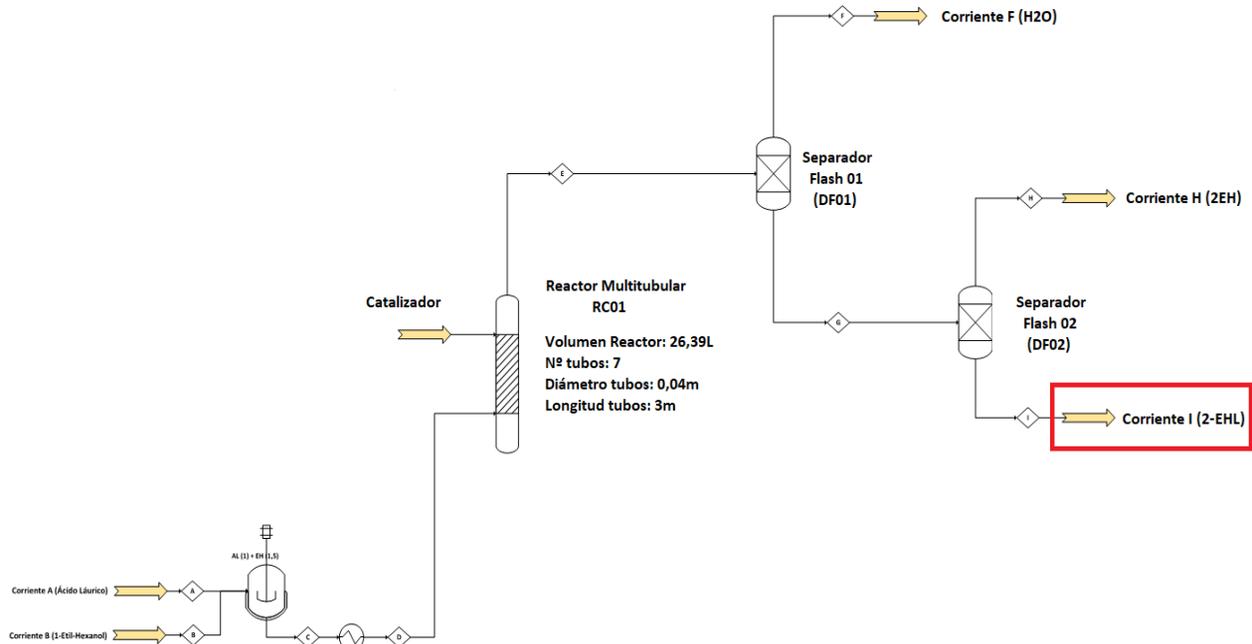


Figura 5.2.-Diagrama del proceso

La planta está diseñada para realizar la mezcla del ácido y del alcohol en un primer depósito de mezcla (R01), que se precalienta a 80 °C para asegurar que los reactivos están perfectamente mezclados. A continuación, la mezcla a través de un depósito pulmón (DPC01) donde la mezcla ya está homogeneizada y caliente en espera a ser alimentada por la parte inferior a los reactores que contienen el catalizador RC01 y RC02. Estos dos pueden trabajar en serie o en paralelo. A la salida del reactor, una vez ya generado el éster y el agua como subproducto de reacción, estos se dirigen hacia el depósito flash DF01 donde el agua será eliminada y hacia el depósito flash DF02, donde el alcohol restante acabará de ser eliminado. Tras realizar este proceso el producto se enfría y estará acabado para su venta.

Aunque las condiciones de reacción han sido estudiadas a nivel de laboratorio, se considera que, dado el salto de escala, se volverá a realizar un estudio de los catalizadores para identificar cuáles son las mejores condiciones posibles para la reacción.

5.2.2 Screening de los catalizadores de esterificación reacción en la planta piloto

De los resultados obtenidos en laboratorio, se vio que los catalizadores que podían ser más prometedores a la hora de esterificar ácidos grasos de cadena larga fueron el Purolite CT 275. En la Tabla 5.3, se muestra los resultados en la planta piloto a diferentes relaciones molares ácido láurico/2-etilhexanol y a diferentes caudales, y ambos catalizadores muestran buena conversión. Es cierto que el Purolite muestra un punto más en conversión que la Amberlyst-16, y este efecto puede ser debido a que los poros que constituyen la resina son de diámetro superior comparado con el de la resina Amberlyst, esto puede favorecer la desorción de los productos una vez llevada a cabo la reacción, dando como resultado una ligerísima mejor conversión. Aun teniendo en cuenta que se obtuvieron mejores resultados con la resina Purolite CT 275, los siguientes experimentos tanto de viabilidad técnica como económica fueron todos ellos llevados a cabo con la resina Amberlyst-16 por una cuestión de disponibilidad del material.

Tabla 5.3. Resultados obtenidos en la planta piloto usando los catalizadores comerciales Amberlyst-16 y Purolite CT 275 para la reacción entre ácido láurico y 2-etilhexanol

| Experimento | Condiciones | Catalizador | T (°C) | Caudal (L/h) | Conversión (%) |
|-------------|-------------|-----------------|--------|--------------|----------------|
| 1 | 1/1,25 | Amberlyst-16 | 130 | 20 | 87,0 |
| 2 | 1/1,5 | Amberlyst-16 | 130 | 20 | 92,6 |
| 3 | 1/1,25 | Purolite CT 275 | 130 | 20 | 88,2 |
| 4 | 1/1,5 | Purolite CT 275 | 130 | 20 | 93,8 |

5.2.2.1 Estudio del lixiviado de los catalizadores. Reutilizaciones

En el apartado 4.2.2.3, donde se describe los ensayos realizados para comprobar la lixiviación de los catalizadores, se observó como los catalizadores basados en carbonos activados modificados superficialmente con corrientes de SO₂ tienen lixiviación de los grupos azufre, perdiendo su actividad con el tiempo de reacción. En el caso de los experimentos llevados a cabo en la planta piloto, se decidió únicamente probar aquellos catalizadores que no mostraron lixiviado, ya que si a nivel de laboratorio ya se observaba una desactivación acusada por lixiviado, a nivel de planta piloto esta sería mucho más pronunciada.

El catalizador Amberlyst-16 se probó de nuevo en la planta piloto con el objetivo de estudiar la posible pérdida de centros ácidos del catalizador (Tabla 5.4). El procedimiento de trabajo fue el siguiente: se arranca la planta piloto a primera hora de la mañana, y se trabaja de manera ininterrumpida durante toda la jornada laboral, y al finalizar la jornada se vacían los reactores para evacuar el agua generada durante el día. Este procedimiento se ha llevado a cabo durante 700 horas de trabajo sin observar pérdidas de conversión a la salida del reactor.

Tabla 5.4. Resultados de análisis elemental del catalizador Amberlyst-16 seco, en la planta piloto

| | S% | C% | N% | O% | H% |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fresco | 15,645 | 48,072 | 0,000 | 30,812 | 5,471 |
| Después de 2 h de reacción | 12,692 | 40,691 | 0,000 | 41,364 | 5,253 |
| Después de filtrar a los 5' (lixiviado) | 13,994 | 45,170 | 0,000 | 35,290 | 5,546 |
| Después de usar en planta piloto (700 h) | 11,093 | 60,484 | 0,000 | 21,449 | 6,974 |

Como se puede observar, la pérdida de centros activos es como máximo de 1/3, ya que el aumento del porcentaje de C, H y O se podría deber a restos de EHL adsorbidos en el catalizador que no se han lavado bien. Teniendo en cuenta que este análisis elemental corresponde a una muestra de

catalizador que ha estado trabajando durante 700 horas en la planta piloto es un resultado bastante esperanzador, ya que, aunque ha disminuido el porcentaje de centros activos el catalizador no ha perdido actividad catalítica y se ha conseguido mantener alta conversión durante las 700 horas empleadas.

5.2.3 Síntesis y caracterización de monoésteres en la planta piloto

Las propiedades físicas requeridas para el 2-EHL y 2-EHS comerciales, que tenemos como moléculas objetivo, se resumen en la siguiente Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Principales propiedades físicas de los ésteres comerciales a fabricar

| Molécula | Acidez máxima (mg KOH/g) | Alcohol libre (ppm) | Punto vertido (°C) | Viscosidad a 25°C (mPa.s) |
|----------|--------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| 2-EHL | <1 | <500 | -25 | 6 |
| 2-EHS | <1 | <500 | 4 | 12 |

Teniendo en cuenta estos valores y con los resultados obtenidos previamente, se decide investigar la viabilidad de la fabricación en continuo tanto del 2-EHL como del 2-EHS.

- **2-EHL**

Con los resultados obtenidos con el screening de catalizadores y siguiendo el mismo esquema de trabajo, se procedió a fabricar 2-EHL en la planta piloto. La razón por la que se ha elegido el ácido láurico como siguiente molécula para hacer pruebas es por ser de cadena más corta respecto al ácido esteárico. Si los resultados obtenidos con ambas tipologías de ácidos grasos son similares, se asume que serán muy parecidos para el resto de cadenas de carbonos.

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados de las pruebas realizadas con el ácido láurico y el 2-etilhexanol. Los resultados obtenidos de conversión siempre son referidos a conversión medida a la salida del reactor, a falta de realizar la deshidratación y posterior desodorización, en los equipos DF001 y DF002 respectivamente. En los experimentos EPL-1 a EPL-4 se verificó la estabilidad de las conversiones a igualdad de temperatura. Posteriormente, en los experimentos EPL-5 y EPL-6,

se comprobó que aumentando el caudal y por tanto disminuyendo el tiempo de residencia dentro del reactor, la conversión disminuía drásticamente. En el experimento EPL-8 se incorporó nitrógeno con la intención de ver si la conversión mejoraba por permitir una mejor desorción de los productos dentro del reactor, siendo el resultado prácticamente igual al anterior sin adicionar N₂. El ensayo EPL-10, realizado a 140 °C, se llevó a cabo para determinar si era conveniente subir a más temperatura la reacción para mejorar la conversión. Teniendo en cuenta que la temperatura máxima teórica de estabilidad de la Amberlyst es 135 °C, se decidió continuar los ensayos con la temperatura de reacción máxima de 130 °C.

Las conclusiones a los que llegamos indican que podemos conseguir conversiones altas con unas condiciones finales de 130 °C y 20 L/h de caudal. Esto es debido a la mayor reactividad por unidad de área del catalizador con ácido láurico, por ser una cadena más corta que el esteárico.

Tabla 5.6. Resultados de fabricación de 2-EHL en la planta piloto.

| Experimento | Ácido laurico/2- etilhexanol | T (°C) | Caudal (L/h) | Conversión (%) | Reactor 1 | Reactor 2 | N ₂ |
|-------------|---------------------------------|-----------|-----------------|-------------------|--------------|--------------|----------------|
| EPL-1 | 1:1 | 130 | 12 | 93 | x | | |
| EPL-2 | 1:1 | 130 | 12 | 94,8 | x | x | |
| EPL-3 | 1:1 | 130 | 12 | 92,6 | | x | |
| EPL-4 | 1:1 | 135 | 12 | 89,0 | x | x | |
| EPL-5 | 1:1,2 | 130 | 12 | 93,5 | x | | |
| EPL-6 | 1:1,2 | 130 | 50 | 88 | x | | |
| EPL-7 | 1:1,2 | 130 | 12 | 93,5 | x | | |
| EPL-8 | 1:1,2 | 130 | 12 | 93,8 | x | | x |
| EPL-9 | 1:1,2 | 130 | 12 | 94,2 | x | | |
| EPL-10 | 1:1,2 | 140 | 12 | 95,8 | x | | |
| EPL-11 | 1:1,2 | 130 | 12 | 95,6 | x | | |
| EPL-12 | 1:1,2 | 130 | 20 | 94,9 | x | | |

Tal y como se puede observar en las Figuras 5.3 y 5.4, en las que se muestran los correspondientes espectros de IR y RMN, respectivamente, y comparando el 2-EHL comercial con el EPL-12 producido en la planta piloto, se observan diferencias en el RMN principalmente debidas a la presencia de ácido láurico y 2-etilhexanol residuales.

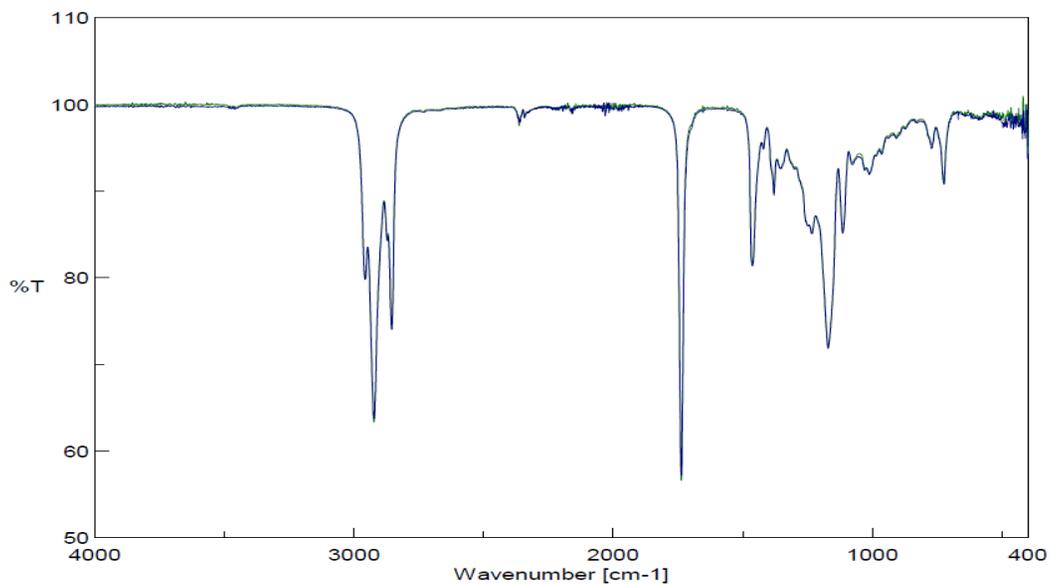


Figura 5.3. IR correspondiente a 2-EHL comercial (espectro azul) producción frente a EPL-12 (espectro verde).

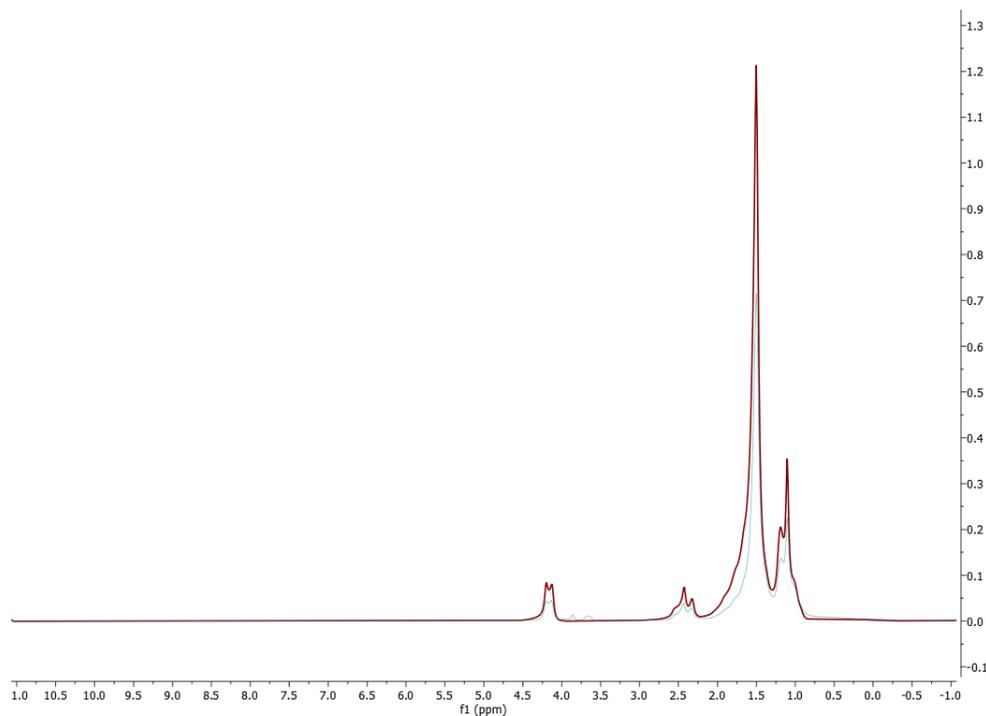


Figura 5.4. RMN correspondiente a 2-EHL comercial (espectro rojo) frente a EPL-12 (espectro verde).

- **2-EHS**

La Tabla 5.6 se muestra las distintas pruebas llevadas a cabo en la planta piloto con ácido esteárico y 2-etilhexanol como reactivos para identificar cuáles son las mejores condiciones de reacción. Los resultados obtenidos de conversión siempre son referidos a conversión medida a la salida del reactor, a falta de realizar la deshidratación y posterior desodorización en los equipos DF001 y DF002 respectivamente. Las condiciones más favorables de trabajo son, relación molar 1:1,2, 130 °C y 12 L/h trabajando en un reactor únicamente. Como se deduce de los resultados de la Tabla 6, el trabajar con relaciones ácido: alcohol 1:1 (EPS-1 a EPS-4) genera conversiones bajas respecto al trabajar con exceso de alcohol 1:1,2 (EPS-5 – EPS-12). Así mismo, se puede observar como el aumento del caudal disminuye la conversión derivada del menor tiempo de residencia dentro del reactor, penalizando la conversión (EPS-6).

Siguiendo la misma estrategia de experimentos, se han ido variando diferentes parámetros. En primer lugar, la relación molar para ver el efecto sobre la conversión, viendo como efectivamente un exceso de alcohol favorecía la conversión tal y como sucedía con el 2-EHL. Los resultados de las pruebas EPS-11 y EPS-12 nos dan unos resultados de conversión a éster de 95,3% y 94,8%, respectivamente.

Tabla 5.16 Resultados fabricación de 2-EHS en la planta piloto.

| Experimento | Ácido esteárico/2- etilhexanol | T (°C) | Caudal (L/h) | Conversión (%) | Reactor 1 | Reactor 2 |
|--------------------|---|-------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| EPS-1 | 1.1 | 130 | 12 | 92,2 | x | |
| EPS-2 | 1.1 | 130 | 12 | 94,3 | x | x |
| EPS-3 | 1.1 | 130 | 12 | 92,1 | | x |
| EPS-4 | 1.1 | 135 | 12 | 88,9 | x | x |
| EPS-5 | 1:1.2 | 130 | 12 | 93,5 | x | |
| EPS-6 | 1:1.2 | 130 | 50 | 87,5 | x | |
| EPS-7 | 1:1.2 | 130 | 12 | 94,6 | x | |
| EPS-8 | 1:1.2 | 130 | 12 | 94,7 | x | |
| EPS-9 | 1:1.2 | 130 | 12 | 94,5 | x | |
| EPS-10 | 1:1.2 | 140 | 12 | 96,1 | x | |
| EPS-11 | 1:1.2 | 130 | 12 | 95,3 | x | |
| EPS-12 | 1:1.2 | 130 | 20 | 94,8 | x | |

Con el objetivo de alcanzar la conversión del 99%, como se ha mencionado anteriormente, hay que eliminar el agua que se genera durante la reacción y el exceso de 2-etilhexanol restante. Para ello se hace pasar la corriente del EPS-12 sobre una unidad Flash DF01 donde se elimina el agua a 90 °C y posteriormente la misma corriente pasa por la unidad DF02 a 158 °C y 950 mbar de vacío,

donde se elimina el exceso de alcohol restante, dando como resultado el espectro de color azul que se puede observar en la Figura 5.5 de FTIR. El espectro verde corresponde a la muestra referencia de 2-EHS.

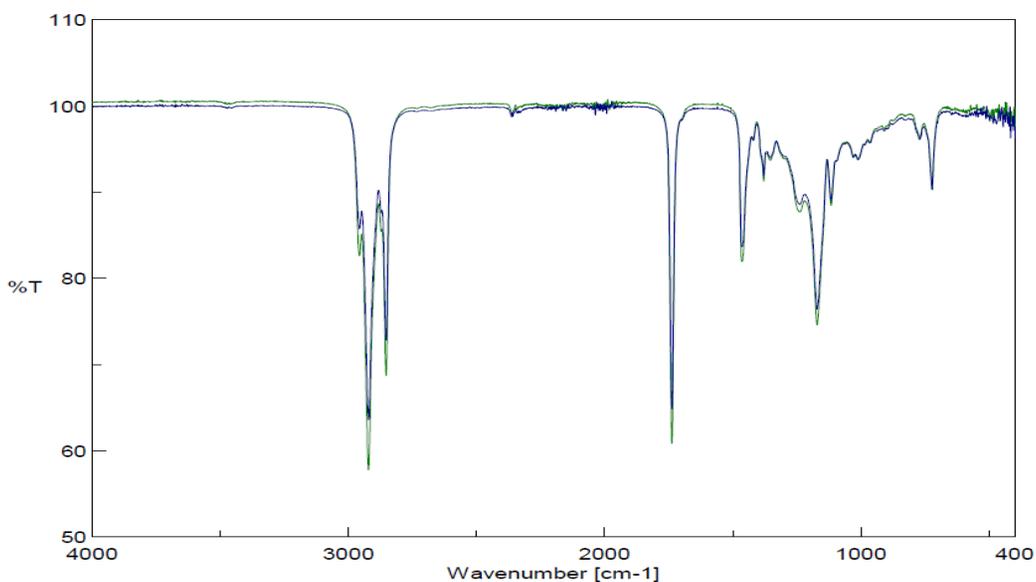


Figura 5.5. IR correspondiente a 2-EHS comercial (espectro verde) frente a EPS-12 (espectro azul).

La Tabla 5.17 muestra el índice de acidez a la salida de los diferentes reactores flash, donde se aprecia una bajada en el índice de acidez a medida que se consigue una mayor deshidratación. Esto es debido a que, al eliminar el agua, se desplaza definitivamente el equilibrio hacia la producción de éster.

Tabla 5.17 Resultados purificación 2-EHS

| Experimento | Índice Acidez Salida Reactor (mg KOH/g) | Índice Acidez Salida Flash 1 (mg KOH/g) | Índice Acidez Salida Flash 2 (mg KOH/g) |
|-------------|---|---|---|
| EPS-12 | 10,2 | 7,6 | 5,4 |

Tal y como se puede observar en las Figuras 5.5 y 5.6, en las que se muestran los espectros de IR y RMN, respectivamente, comparando el 2-EHS comercial con el EPS-12 producido en la planta piloto, se aprecian diferencias en el RMN principalmente debidas a la presencia de ácido y alcohol residuales.

En la Figura 5.6 se puede observar el espectro de RMN de la molécula de 2-EHS. En ella se puede ver el espectro de la muestra de 2-EHS de referencia (verde), y el perteneciente al EP-15 (rojo), todavía contiene cierta cantidad de impurezas a eliminar. Estas impurezas que aparecen a desplazamiento 5,5 ppm se debe a la presencia de ciertas cantidades de ácido oleico en el lote utilizado de ácido esteárico, ya que el ácido esteárico a diferencia del láurico sí que puede presentarlas.

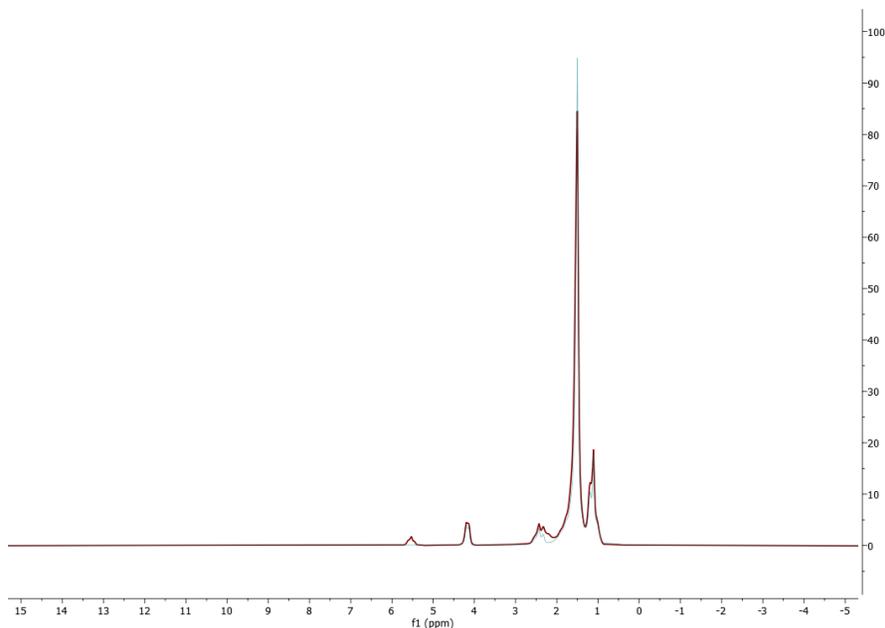


Figura 5.6. RMN correspondiente a 2-EHS comercial (espectro verde) frente al de producción EP-15 (espectro rojo).

5.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos en la planta piloto nos permiten concluir lo siguiente:

- Los experimentos en planta piloto confirman que se puede fabricar en continuo tanto 2-EHL como 2-EHS obteniendo conversiones cercanas al 95-96%.
- El catalizador Amberlyst-16 ha mostrado ser activo tanto para la esterificación de ácido láurico como de ácido esteárico, siendo necesario utilizar un exceso de alcohol (1:1,2) para obtener conversiones aceptables.
- El proceso de purificación del éster a la salida de reactor en las unidades Flash 1 y 2 disminuye el índice de acidez y por tanto mejora la conversión.
- Con los resultados de conversión obtenidos, aun después de la purificación, todavía no se llegan a los requeridos para su venta a nivel comercial, siendo necesaria una pureza cercana al 99%.
- Los resultados de conversión obtenidos tanto para la fabricación de 2-EHL como de 2-EHS nos indican que es posible fabricar ésteres a nivel planta piloto en continuo, pero no alcanzando los valores de conversión necesarios para poder comercializarlos, aunque podría utilizarse a nivel interno por mezclado con el éster comercial (ver capítulo 6).

6. Estudio de la viabilidad técnica y económica

6. Estudio de la viabilidad técnica y económica

6.1 Introducción

Un campo en la que los ésteres han encontrado una excelente aplicación es la formulación de tintas digitales cerámicas en base solvente, donde las primeras formulaciones, basadas principalmente en aceites minerales y derivados de glicol éteres, han sido prácticamente sustituidos en su totalidad por ésteres de diferentes tipologías como son los basados en 2-etilhexanol.

En este capítulo se ha realizado el estudio de viabilidad en base a una de las moléculas que mayor consumo hay en Z&S, el laurato de 2-etilhexilo.

6.2 Viabilidad técnica

Con los experimentos mostrados en el apartado 5.2.3, se decide fabricar de forma continua con las siguientes condiciones de reacción:

- Temperatura: 135 °C
- Ácido laurico / 2-etilhexanol (1:1,5)
- Catalizador: Amberlyst-16
- Caudal Bomba alimentación: 20 L/h

El procedimiento de trabajo ha sido el mismo que en experimentos anteriores: se arranca la planta piloto a primera hora de la mañana, y se trabaja de manera ininterrumpida durante toda la jornada laboral; al finalizar la jornada se vacían los reactores para evacuar el agua generada durante el día por la reacción de esterificación. Este procedimiento se ha llevado a cabo durante 700 horas de trabajo sin observar pérdidas de conversión a la salida del reactor.

En la Tabla 6.1 y en la Figura 6.1 se muestra un resumen del análisis de unas muestras representativas obtenidas en diferentes puntos de la planta que son, a la salida del reactor, a la salida del flash 1 y del flash 2.

Tabla 6.1 Resultados de fabricación en continuo del 2-EHL.

| Muestra | Unidad de reacción | Índice Ácidez (mg KOH/g) | Alcohol libre (ppm) |
|----------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1 | Reactor | 12,7 | 135960 |
| 2 | Flash 1 | 5,1 | 97441 |
| 3 | Flash 1 | 5,5 | 96055 |
| 4 | Reactor | 11,2 | 108876 |
| 5 | Reactor | 11,7 | 102860 |
| 6 | Flash 1 | 5,5 | 90770 |
| 7 | Flash 2 | 3,2 | 676 |
| 8 | Flash 1 | 5,6 | 88255 |
| 9 | Flash 2 | 3,4 | 1022 |
| 10 | Flash 1 (12 h) | 5,6 | 84643 |
| 11 | Flash 2 (12 h) | 3,2 | 2230 |
| 12 | Muestra final IBC | 3,2 | 2258 |
| 13 | 2-EHL Filtrado | 2,5 | 3065 |

La Figura 6.1 muestra la relación índice de acidez (conversión), alcohol libre y los resultados que se obtienen son bastante estables para cada unidad de reacción, obtenido valores alrededor de 110000 ppm de alcohol libre e índices de acidez de 11-12 a la salida del reactor, equivale a una conversión de 92%. En el flash 1 los valores se mantienen estables alrededor de 90000 ppm con valores de acidez entre 5,5 y 6 mg KOH/g, que equivale a conversiones cercanas al 96%. Finalmente, en el flash 2, los valores de alcohol libre se mantienen alrededor de 3000 ppm y valores de acidez de 3 mg KOH/g que corresponde a una conversión del 98%.

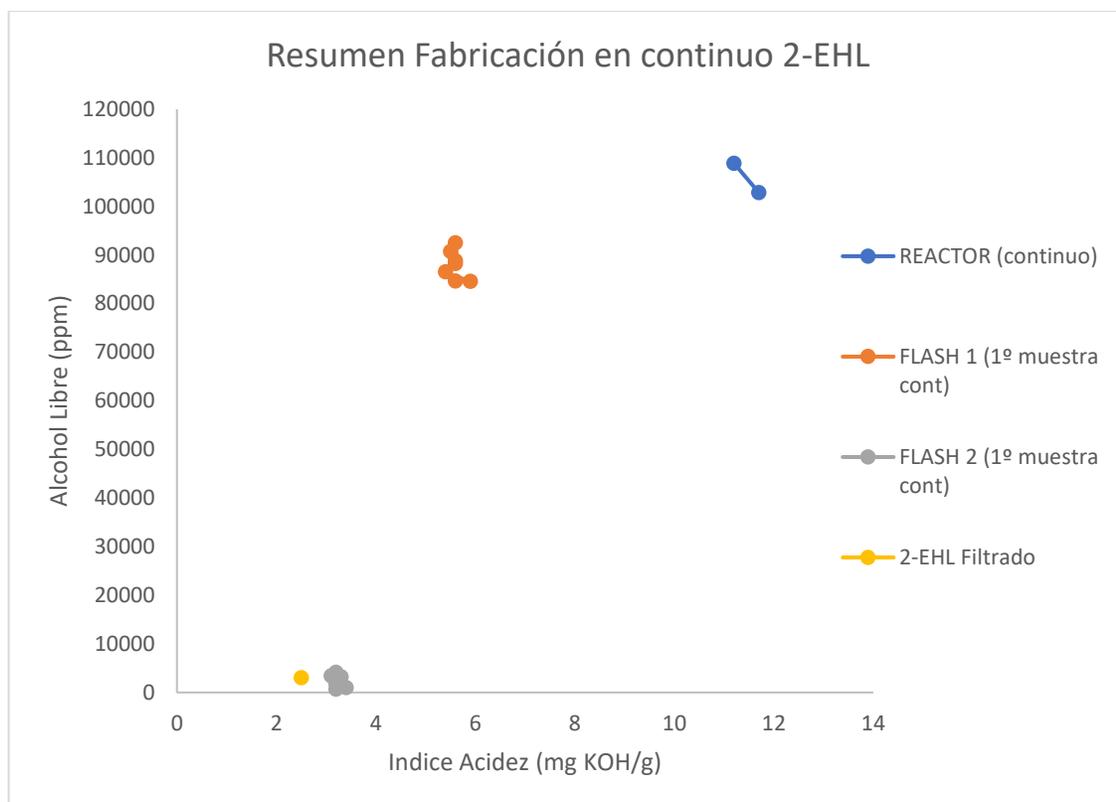


Figura 6.1. Seguimiento de la evolución del índice de acidez y alcohol libre durante la fabricación de 2-EHL, en la planta piloto.

A la salida de la planta, el 2-EHL fabricado se filtra a través de un filtro de 2 micras, para eliminar posibles residuos de catalizador o materias primas sólidas, obteniéndose los valores mínimos de índice de acidez y alcohol remanente (2,5 mg KOH/g y 3065 ppm de 2-etihexanol libre respectivamente; muestra 13 en Tabla 6.1).

En la Figura 6.2 se muestra el espectro de IR de la muestra fabricada de 2-EHL, tomando muestras a diferentes puntos del proceso, como son: salida de reactor, salida flash 1 y salida flash 2. Se puede ver claramente como a salida del flash 2 (espectro rojo) prácticamente no queda nada de alcohol libre (banda sobre 3500 cm^{-1}).

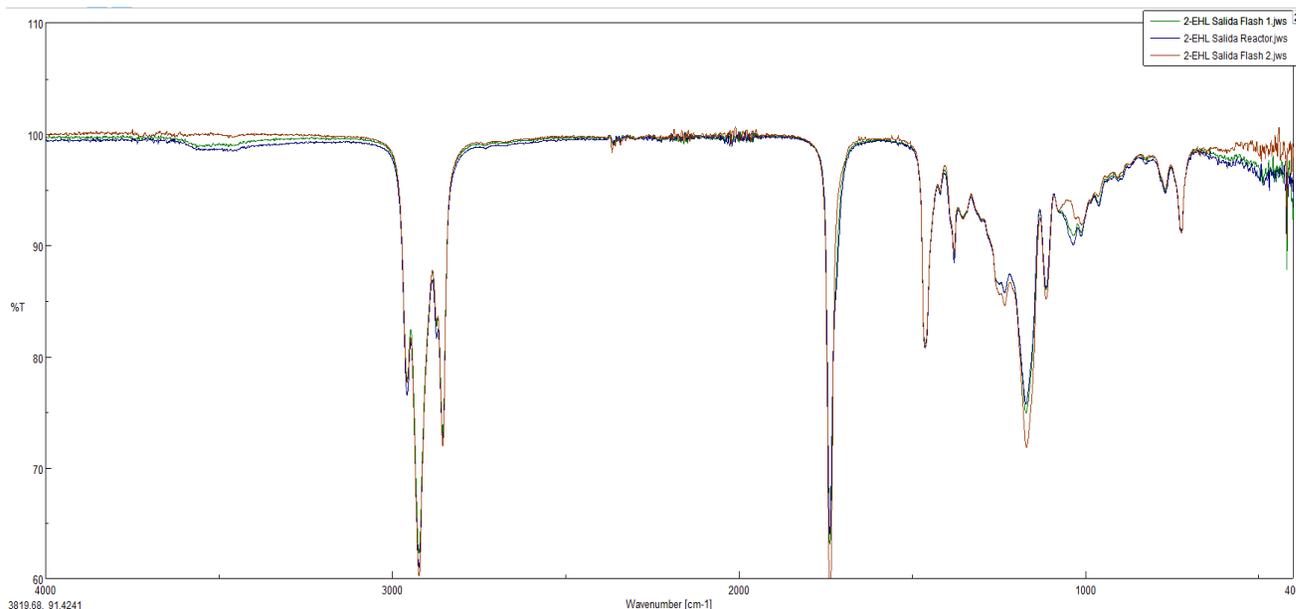


Figura 6.2. Seguimiento de la reacción de producción de 2-EHL en la planta piloto por IR.

La Figura 6.3 muestra el seguimiento de la reacción de esterificación por RMN de ^1H , tomando muestras a la salida de reactor, flash 1 y flash 2. Se puede observar cómo desaparecen los picos del alcohol y agua presentes en la mezcla a la salida del flash 2 (espectro rojo), respecto del espectro azul que es la muestra de la salida del reactor donde tenemos todavía presente un exceso de alcohol y de ácido por reaccionar.

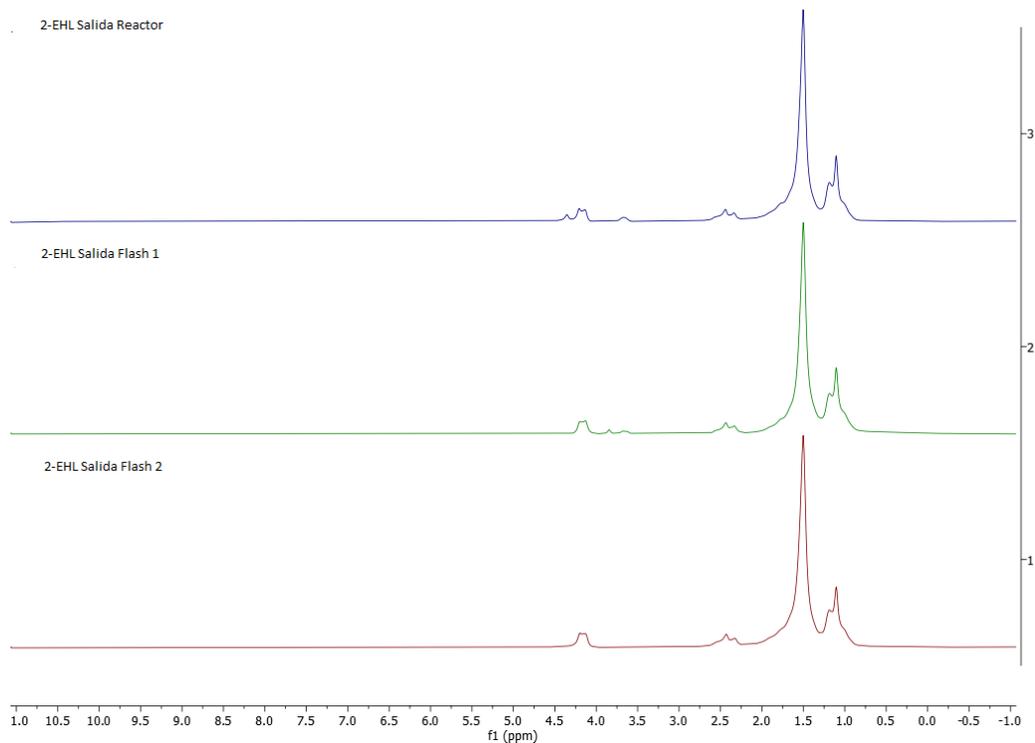


Figura 6.3. Seguimiento por RMN de ^1H de la producción de 2-EHL en la planta piloto, a la salida de diferentes corrientes.

La Tabla 6.2 resume las principales características del producto fabricado en la planta en continuo frente al producto comercial.

Tabla 6.2. Propiedades de 2-EHL producido en la planta en continuo vs el 2-EHL comercial.

| Propiedad | Producto Z&S | Producto comercial |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| Densidad | 0,85 g/mL | 0,85 g/mL |
| Viscosidad | 6,5 mPa.s | 6,5 mPa.s |
| Índice Acidez | 2,5 mg KOH/g | <0,1 mg KOH/g |
| Alcohol libre | 3065 ppm | < 500 ppm |

El producto fabricado en el reactor de lecho fijo se consigue con una conversión de 98,2% frente a la del 99,9% que se vende a nivel comercial. Aunque este resultado no es del todo satisfactorio, se aproxima mucho al material comercial y podría usarse para ciertas aplicaciones. Además, podría realizarse un “blending” del material, es decir, mezclarlo con 2-EHL comercial, para utilizarlo en conjunción con este último. Por ello, la viabilidad de fabricación del 2-EHL a nivel técnico queda demostrada a la vista de los resultados obtenidos, obteniéndose un resultado muy cercano al que se puede ver en los productos comerciales.

En el próximo apartado se evaluará la viabilidad económica del proceso frente a la fabricación en batch típica para este tipo de productos.

6.3 Viabilidad económica

El coste aproximado de una planta de esterificación en batch en base a catalizadores homogéneos ácidos, incluyendo dos reactores con una capacidad de fabricación anual para cada reactor de unas 1500 toneladas anuales, se calcula que es de 5 millones de euros, siendo la capacidad total productiva de la planta de unas 3000 toneladas por año.

En esta tesis se ha presentado un estudio de viabilidad técnica para fabricar ésteres de ácidos grasos de manera alternativa a la clásica en batch. Para las pruebas piloto se utilizó un reactor con una capacidad de fabricación teórica de 25 L/h si trabajamos con un solo reactor o de 50 L/h si trabajamos con los dos reactores en paralelo. Con el objetivo de tener una perspectiva a futuro se pidieron presupuestos para la instalación de una capacidad productiva de 850 Kg/h (1000 L/h) de fabricación de ésteres en continuo, cuyo presupuesto estimado fue de 2 millones de €.

Para poder cuantificar de una forma lo más real posible, se ha averiguado las capacidades productivas e inversiones necesarias a nivel industrial de plantas productivas reales.

Tabla 6.3. Resumen productividades frente a inversión

| Tipo Reactor | Catalizador | Capacidad productiva (Kg/h) | Capacidad anual total (Ton/año) | Inversión necesaria (M €) | Ratio Kg anuales producidos/ € invertidos |
|--|--------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|--|
| Fabricación industrial en Batch | Ácido homogéneo | 200 | 1660 | 4,0 | 0,42 |
| Planta Piloto ZSE | Amberlyst-16 | 17 | 135 | 0,45 | 0,30 |
| Planta industrial ZSE | Amberlyst-16 | 850 | 6730 | 2,0 | 3,37 |

Los resultados mostrados en la Tabla 6.3 nos llevan a la conclusión de que la fabricación en una planta piloto en continuo es prácticamente igual de eficiente que una planta en batch industrial.

Con la intención de profundizar un poco más en la viabilidad económica de la fabricación en continuo se ha realizado una estimación de los costes asociados para calcular un coste de producción total.

Los costes calculados se han separado por conceptos. Para los costes de materias primas tomamos como referencia que tanto el ácido como el alcohol empleado tienen un coste de 1 €/Kg. Los costes energéticos de la fase de reacción que incluyen reacción y destilación, en el caso de la fabricación en continuo son sensiblemente menores ya que para llevar a cabo la reacción en batch se requieren temperaturas de 215 °C en cambio en la reacción en continuo únicamente se necesitan 135 °C. En el caso de la reacción en batch, también se incluye neutralización que corresponde al 20% del coste total de producción del éster acabado. Y se incluyen los costes de personal y costes de amortización de las plantas a 10 años, que es el periodo habitual en industria. El personal necesario para la planta piloto e industrial en continuo se consideran 9 y 14 empleados respectivamente, en cambio para la planta en batch únicamente se consideran 5 empleados, ya que solo trabajan en un turno.

Tabla 6.4. Resumen costes producción calculados

| Desglose | Planta Industrial Batch | Planta piloto continuo | Planta industrial continuo |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Ton producidos año | 1660 | 135 | 6730 |
| Coste materias primas (€/año) | 1660000 | 135000 | 6730000 |
| Coste personal (€/año) | 90000 | 162000 | 252000 |
| Coste energía (€/año) | 326400 | 66723 | 820444 |
| Coste neutralización (€/año) | 81600 | 0 | 0 |
| Coste inversión maquinaria (€ 10 años) | 400000 | 45000 | 200000 |
| Coste producción total (€/año) | 898000 | 273723 | 1272444 |
| Coste producción (€/Kg) | 0,541 | 2,028 | 0,189 |

Como se puede observar en la Tabla 6.4, el coste de producción final en la planta piloto sube bastante ya que se debe trabajar en 3 turnos de 8 horas, por lo que los empleados necesarios son más, que si lo comparamos con la planta en batch y los kilogramos producidos son menos. Sin embargo, en la planta industrial, con mucha menos inversión se podría producir mucha más cantidad de producto acabado, ya que, el coste de producción baja muchísimo respecto a la fabricación en batch. La otra ventaja que claramente se observa en la planta industrial en continuo es que no se hace etapa de neutralización, ya que, aunque estamos fuera de especificaciones, el producto final debería tener una acidez final menor de 1 mg KOH/g. En el caso que nosotros nos aplica, que es para la formulación de tintas digitales solventes, no necesitamos esa acidez tan baja. Por tanto, nos podríamos ahorrar la fase de neutralización del producto acabado.

- Cálculo márgenes comerciales:

Con el ánimo de mostrar la rentabilidad de la planta en continuo, la siguiente Tabla 6.5, detalla un cálculo de los precios de venta del 2-EHL tomando como base de cálculo los costes de producción estimados en la Tabla 6.4.

Los márgenes de beneficio que se aplican habitualmente para este tipo de productos están en torno al 15 %, dándonos un precio de venta de 1,80 €/Kg para el producto fabricado en batch. Si el mismo margen lo aplicamos en la planta industrial en continuo nos permitiría vender a un precio muchísimo más competitivo, 1,39 €/Kg.

Tabla 6.5. Rentabilidad de la planta de fabricación en continuo.

| Desglose | Planta Industrial Batch | Planta piloto continuo | Planta industrial continuo situación I | Planta industrial continuo situación II |
|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|--|
| Coste materias primas (€/Kg) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Coste producción (€/Kg) | 0,541 | 2,028 | 0,182 | 0,182 |
| Margen beneficio (%) | 15 | 15 | 15 | 34,4 |
| Precio venta (€/Kg) | 1,80 | 3,56 | 1,39 | 1,8 |

Por otra parte, se podría decidir mantener el precio de venta por lo que el margen de beneficio sería mucho mayor, del 34% frente al 15% de la fabricación en batch lo que nos daría un retorno sobre la inversión mucho más corto. Para evaluar la viabilidad del retorno de inversión habitualmente en industria se utiliza como indicador el ROI (Return on investment). El ROI es un cociente que tiene como objetivo calcular el porcentaje de ganancia que se espera de una inversión en comparación con la inversión inicial. Como se puede deducir de la Tabla 6.6, en una inversión en una planta en batch que pudiera fabricar 1600 toneladas anuales obtendríamos un retorno de inversión del 11%,

que es un ROI bastante normal para una inversión industrial. Sin embargo, a la vista de los resultados de la planta industrial en continua, la mejora del ROI sería de casi en 7 veces.

Tabla 6.6. Resumen de los resultados en las inversiones.

| Parámetro | Planta Industrial Batch | Planta piloto continuo | Planta industrial continuo situación I | Planta industrial continuo situación II |
|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|--|
| Inversión total (M €) | 4,0 | 0,45 | 2,0 | 2,0 |
| Beneficio neto (%) | 15 | 15 | 15 | 34,4 |
| Ventas netas anuales (€) | 2988000 | 480600 | 9354700 | 12114000 |
| Beneficio neto (€/año) | 448200 | 72090 | 1403205 | 4118760 |
| ROI (%) | 11,21 | 16,02 | 70,16 | 205,94 |

6.4 Conclusiones

A la vista de los resultados expuestos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Aunque el éster 2-EHL fabricado en la planta piloto en continuo no alcanza las especificaciones necesarias en cuanto acidez y alcohol libre, dado que se puede utilizar para ciertas aplicaciones como es la fabricación de tintas cerámicas base solvente, en este caso sí que sería viable técnicamente su fabricación.
- La viabilidad económica de la planta piloto, debido a su limitada capacidad productiva, no es posible para fabricar en ella.
- La viabilidad económica de la planta industrial sería completa, ya que nos permitiría disminuir los costes de producción un 60% respecto de la fabricación en batch y el retorno de inversión sería prácticamente inmediato.

7. Uso de los ésteres producidos en continuo a nivel industrial

7. Uso de los ésteres producidos en continuo a nivel industrial

7.1 Formulaciones para tintas digitales, en base solvente

La Tabla 7.1 describen las principales propiedades de una formulación de una tinta digital cerámica en base solvente, todas estas propiedades descritas son necesarias para un correcto funcionamiento de la tinta en la impresión digital.

Tabla 7.1. Valores típicos de tintas digitales cerámicas en base solvente.

| | |
|---|-------|
| Contenido en sólidos (%) | 25–50 |
| Viscosidad a 45 C (mPas) | 12–20 |
| Tensión superficial a 25 °C (mN/m) | 28–35 |
| Tamaño de partícula a d90 (nm) | <1500 |

Los principales componentes necesarios para la fabricación de una tinta digital son los vehículos, o también conocidos como “carriers”. Su principal función, como su nombre lo indica, es transportar los pigmentos molidos en la dispersión hasta el azulejo. Deben tener cierta viscosidad y cierto poder lubricante para evitar que el pigmento se seque dentro de los cabezales de impresión. Tradicionalmente, los aceites minerales se han utilizado para la fabricación de tintas digitales. Sin embargo, en el caso de la cerámica, se adoptó el uso de éteres de glicol. Actualmente, los ésteres de ácidos grasos son los más utilizados y aceptados por los fabricantes de tintas cerámicas digitales.

Derivado de esta adopción de los ésteres de ácidos grasos para la formulación de las tintas digitales cerámicas, la empresa Zschimmer & Schwarz decidió fabricar sus propios ésteres ya que tiene un consumo muy elevado de estos productos, no únicamente para la industria cerámica, también para cosmética, detergencia, fibras y lubricación.

Una formulación típica de una tinta digital cerámica en base solvente incluye los siguientes componentes:

- Pigmento inorgánico, 30-45%
- Aditivos dispersantes y suspensivantes, 2-5%
- Ésteres baja viscosidad, 2-EHL, 25%
- Ésteres viscosidad media, tipo 2-EHS, 20%
- Ésteres viscosidad alta, tipo polioles derivados de oleatos, 10-15%

Debido al proceso de cocción que sufre la cerámica, solo se pueden utilizar tintas de impresión a base de pigmentos inorgánicos. En este caso, el espacio de color disponible difiere significativamente del de las tintas de impresión con pigmentos orgánicos debido al uso de pigmentos inorgánicos. El espacio de color es significativamente más pequeño y, a menudo, se establece mediante una combinación de azul cobalto en lugar de cian, marrón rojizo en lugar de magenta, amarillo, negro y otros colores directos, como varios tonos de beige, rosa o verde (Figura 7.1).



Figura 7.1. Espacio de color generado con las tintas de inyección.

La reología es uno de los parámetros clave que determina si una tinta se puede imprimir o no, y esto se define por la formulación de la tinta. La combinación de reología con un correcto diseño de la “waveform” es lo que determinará la formación de la gota y por tanto el rendimiento de la tinta.

Se puede lograr una capacidad de impresión adecuada modificando parámetros como la viscosidad, la tensión superficial y el contenido de sólidos. No todas las tintas tienen un comportamiento newtoniano, existen en el mercado ejemplos de formulaciones de tintas cerámicas en las que se ha observado que modificando la reología en cuanto al punto de fluencia es posible optimizar uno de los principales retos de la cerámica, es decir, la sedimentación. La idea detrás de esta modificación

de la reología es tener una mayor viscosidad a bajo cizallamiento, de modo que cuando la viscosidad aumenta, la sedimentación se ralentiza. Por otro lado, sin embargo, cuando aumentamos la temperatura de inyección, debemos asegurarnos de que la viscosidad esté dentro de las especificaciones del fabricante, para que podamos controlar la reología de la tinta.

Para tener una formación de gotas adecuada, la tinta debe tener una tensión superficial típicamente de entre 28 y 35 mN/m a la temperatura de cocción.

Los tamaños de partículas típicos para las tintas cerámicas son alrededor de $d_{99} < 1,5$ micras. Este tamaño de partícula se debe a la necesidad de reducir la sedimentación de las tintas. Por regla general, cuando disminuimos el tamaño de partícula de una tinta, la velocidad de sedimentación es más lenta. La razón de esto es la Ley de Stokes:

$$v = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\mu} gR^2$$

(verticalmente hacia abajo si $\rho_p > \rho_f$, hacia arriba si $\rho_p < \rho_f$), donde:

- g es la intensidad del campo gravitatorio (m/s^2)
- R es el radio de la partícula esférica (m)
- ρ_p es la densidad de masa de las partículas (kg/m^3)
- ρ_f es la densidad de masa del fluido (kg/m^3)
- μ es la viscosidad dinámica ($kg/(m*s)$).

La selección de la distribución de tamaño de partícula correcta para nuestra tinta está relacionada con el rendimiento específico que buscamos. Por ejemplo, la tonalidad de las tintas pigmentadas inorgánicas está relacionada con la distribución del tamaño de las partículas. Si la distribución del tamaño de las partículas es demasiado gruesa, se puede lograr una muy buena tonalidad, pero la sedimentación se acelerará. Sin embargo, si las partículas se muelen muy finas, la estabilidad de la sedimentación mejora, pero se perderá la tonalidad deseada.

-Aplicación del 2-EHL fabricado en la planta piloto.

Una muestra del 2-EHL obtenido en el proceso en continuo fue utilizada para la fabricación de una tinta digital en base en solvente y su posterior uso para la impresión de una baldosa cerámica.

La Tabla 7.2 muestra los resultados de la caracterización de una tinta fabricada con EHL comercial y de otra tinta fabricada con EHL producido en la planta piloto. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios ya que se puede observar como con el uso del EHL fabricado en la planta piloto conseguimos resultados idénticos que a los que obtenemos cuando utilizamos el EHL comercial de referencia.

Tabla 7.2. Caracterización de la tinta negra fabricada con el EHL de la planta piloto comparado con el fabricado con el EHL comercial.

| | DECOFLUX STD | DECOFLUX OF-9 |
|-----------------------|---------------------|----------------------|
| EHL Planta piloto | - | 84,93 |
| EHL Comercial | 84,93 | - |
| Resto componentes | 15,07 | 15,07 |
| TOTAL | 100,00 | 100,00 |
| | | |
| Formula | % | % |
| Pigmento | 50,00 | 50,00 |
| DECOFLUX | 25,71 | 25,71 |
| Solvente A | 24,29 | 24,29 |
| TOTAL | 100,00 | 100,00 |
| | | |
| Datos molienda | | |
| Energía (KW) | 4,30 | 3,60 |

| | | |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Tamaño lote (kg) | 3 | 3 |
| PSD (nm) | D50 = 359 / D90 = 598 | D50 = 360 / D90 = 606 |
| | | |
| Densidad (g/mL) | 1,1720 | 1,1742 |
| Viscosidad a 25°C (mPas) | 31,72 | 30,93 |
| | | |
| Test Sedimentación | | |
| Sedimento 14 días a 45°C (%) | 1,78 | 1,93 |
| Tipo de sedimento | suelto | suelto |
| | | |
| Rendimiento color | STD/Test | OF-9 |
| L | 36,84 | 35,78 |
| A | 0,91 | 1,33 |
| B | 1,98 | 2,07 |
| DE | | 1,14 |
| Tecnología | Pavimento | Pavimento |
| | | |
| Rendimiento color | STD/Test | STD/Test |
| L | 30,04 | 30,02 |
| A | 0,11 | 0,26 |
| B | 1,54 | 0,97 |
| DE | | 0,59 |
| | | |
| Comentarios | Impresión OK | Impresión OK |

La Figura 7.2 muestra la impresión sobre una baldosa cerámica con tinta negra fabricada con el EHL comercial (columna de color de la izquierda) frente a la fabricada con el EHL producido en la planta piloto (columna de color de la derecha), no se observan diferencias en la tonalidad de la baldosa por el uso del EHL producido en la planta piloto.

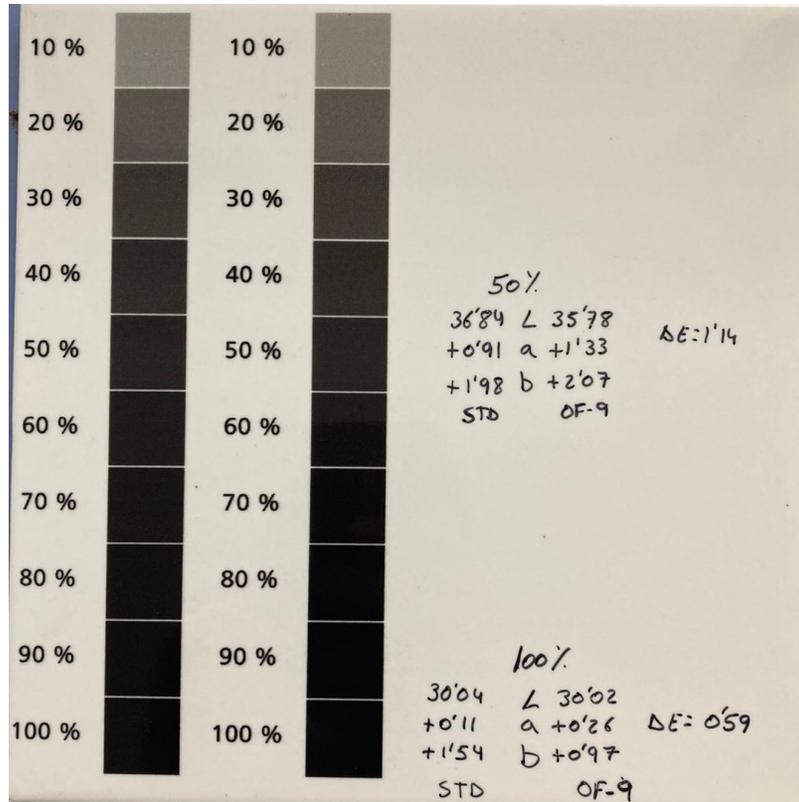


Figura 7.2 Baldosa impresa con tinta negra fabricada con el EHL comercial frente a la fabricada con el EHL producido en la planta piloto.

7.2 Conclusiones

Los ésteres de ácidos grasos han encontrado un gran nicho de aplicación en la industria de la impresión digital debido principalmente a su carácter benigno frente a otros solventes, como por ejemplo los derivados de los aceites minerales.

La industria de la impresión digital se caracteriza por la multitud de moléculas disponibles para la formulación de las tintas, lo que permite regular desde parámetros como la densidad, la viscosidad, el tiempo de secado o incluso la compatibilidad con otros sistemas como puede ser los basados en agua.

La muestra de EHL fabricada en continuo en la planta piloto ha demostrado ser adecuada para la formulación de la tinta digital cerámica base solvente y para su uso en la impresión de materiales cerámicos.

8. Conclusiones generales

8. Conclusiones generales

Ha sido posible llevar a cabo la fabricación de ésteres de ácido graso de cadena larga en un reactor en continuo, pero sin llegar a las especificaciones de los productos comerciales, obteniendo unas propiedades que hace posible su utilización en campos menos exigentes como son la industria de la fabricación de tintas cerámicas digitales en base solvente.

Como conclusiones generales, se pueden extraer las siguientes:

- De los diferentes tipos de catalizadores comerciales sólidos, los catalizadores más activos son los catalizadores comerciales tipo Norit RBHG, pero debido a su lixiviado durante la reacción nos impide utilizarlo a nivel de planta piloto. Por tanto, el catalizador más adecuado para ser probado en planta piloto es la resina Amberlyst-16, dado que ha presentado el mejor rendimiento en cuanto a conversión y es estable a la lixiviación.
- El catalizador Amberlyst-16 ha mostrado ser activo tanto para la esterificación de ácido láurico como de ácido esteárico, siendo necesario utilizar un exceso de alcohol para obtener conversiones aceptables.
- El catalizador no comercial PAFR mostró la mayor actividad catalítica, sin embargo, no se probó en la planta piloto debido a la falta de proveedores.
- Con los resultados de conversión obtenidos en la planta piloto con el catalizador Amberlyst-16, aun después de la purificación de la mezcla final, todavía no se llegan a los requeridos para su venta a nivel comercial, siendo necesaria una pureza cercana al 99%.
- Los resultados de conversión obtenidos tanto para la fabricación de 2-EHL como de 2-EHS nos indican que es posible fabricar ésteres a nivel planta piloto en continuo, pero no alcanzando los valores de conversión necesarios para poder comercializarlos.
- Aunque el éster 2-EHL fabricado no alcanza las especificaciones necesarias en cuanto acidez y alcohol libre, dado que se puede utilizar para ciertas aplicaciones como es la fabricación de tintas cerámicas base solvente, en este caso sí que sería viable técnicamente su fabricación.
- El éster 2-EHL producido en la planta piloto es funcional en la fabricación de tintas digitales en base solvente y su aplicación en materiales cerámicos.
- La planta piloto no es viable económicamente debido a su limitada capacidad productiva.

- La viabilidad económica de la planta industrial sería completa, ya que nos permitiría disminuir los costes de producción en un 60% respecto de la fabricación en batch, y el retorno de inversión sería prácticamente inmediato.

9. Bibliografía

9. Bibliografía

- (1) *Global ester market review FMI.*
- (2) Melchiorre, M.; Cucciolito, M. E.; di Serio, M.; Ruffo, F.; Tarallo, O.; Trifuoggi, M.; Esposito, R. Homogeneous Catalysis and Heterogeneous Recycling: A Simple Zn(II) Catalyst for Green Fatty Acid Esterification. *ACS Sustain Chem Eng* **2021**, *9* (17), 6001–6011. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01140>.
- (3) Anastas, P. T.; W. J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; 1998.
- (4) Zoumpoulakis, L.; Simitzis, J. Ion Exchange Resins from Phenol/Formaldehyde Resin-Modified Lignin. *Polym. Int.* **2001**, *50* (3), 277–283. <https://doi.org/10.1002/pi.621>.
- (5) Minakawa, M.; Baek, H.; Yamada, Y. M. A.; Han, J. W.; Uozumi, Y. Direct Dehydrative Esterification of Alcohols and Carboxylic Acids with a Macroporous Polymeric Acid Catalyst. *Org. Lett.* **2013**, *15* (22), 5798–5801. <https://doi.org/10.1021/o14028495>.
- (6) Khan, J. A.; Jamal, Y.; Shahid, A.; Boulanger, B. O. Esterification of Acetic and Oleic Acids within the Amberlyst 15 Packed Catalytic Column. *Kor. J. Chem. Engineer.* **2016**, *33* (2), 582–586. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0192-x>.
- (7) Baek, H.; Minakawa, M.; Yamada, Y. M. A.; Uozumi, Y.; Baek, H.; Han, J. W.; Uozumi, Y. In-Water and Neat Batch and Continuous-Flow Direct Esterification and Transesterification by a Porous Polymeric Acid Catalyst. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25925. <https://doi.org/10.1038/srep25925>
- (8) Hu, H.; Ota, H.; Baek, H.; Shinohara, K.; Mase, T.; Uozumi, Y.; Yamada, Y. M. A. Second-Generation Meta-Phenolsulfonic Acid–Formaldehyde Resin as a Catalyst for Continuous-Flow Esterification. *Org. Lett.* **2020**, *22* (1), 160–163. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04084>.
- (9) Quirós-Álvarez, M.; Díaz Somoano, M.; Bongartz, W.; Vinjarapu, S. Mercury Interaction on Modified Activated Carbons under Oxyfuel Combustion Conditions. *Energy & Fuels.* **2018**, *32* (4), 5405–5408. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00468>.

- (10) Lee, D. Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst. *Molecules*. **2013**. <https://doi.org/10.3390/molecules18078168>.
- (11) Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Henschen, J.; Farmer, T. J.; Macquarrie, D. J.; Mascal, M.; Nagaraja, G. K.; Petchey, T. H. M. Processed Lignin as a Byproduct of the Generation of 5-(Chloromethyl)Furfural from Biomass: A Promising New Mesoporous Material. *ChemSusChem* **2015**, *8* (24), 4172–4179. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501319>.
- (12) Sandouqa, A.; Al-Hamamre, Z.; Asfar, J. Preparation and Performance Investigation of a Lignin-Based Solid Acid Catalyst Manufactured from Olive Cake for Biodiesel Production. *Renew Energy* **2019**, *132*, 667–682. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.029>.
- (13) Teoh, S. K.; Rathi, C.; Sharratt, P. Practical Assessment Methodology for Converting Fine Chemicals Processes from Batch to Continuous. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (2), 414–431. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00001>.
- (14) Teoh, S. K.; Rathi, C.; Sharratt, P. Practical Assessment Methodology for Converting Fine Chemicals Processes from Batch to Continuous. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (2), 414–431. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00001>.
- (15) Santacesaria, E.; Tesser, R.; di Serio, M.; Guida, M.; Gaetano, D.; Garcia Agreda, A. Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (15), 5113–5121. <https://doi.org/10.1021/ie061642j>.
- (16) Hu, H.; Ota, H.; Baek, H.; Shinohara, K.; Mase, T.; Uozumi, Y.; Yamada, Y. M. A. Second-Generation Meta-Phenolsulfonic Acid-Formaldehyde Resin as a Catalyst for Continuous-Flow Esterification. *Org. Lett.* **2020**, *22* (1), 160–163. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04084>.
- (17) Xiao, H.; Guo, Y.; Liang, X.; Qi, C. One-Step Synthesis of a Novel Carbon-Based Strong Acid Catalyst through Hydrothermal Carbonization. *Monatsh. Chem.* **2010**, *141* (8), 929–932. <https://doi.org/10.1007/s00706-010-0332-2>.

- (18) Clohessy, J.; Kwapinski, W. Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production-A Review. *Appl. Sci.* MDPI AG February 1, **2020**. <https://doi.org/10.3390/app10030918>.
- (19) Zeng, D.; Zhang, Q.; Chen, S.; Liu, S.; Wang, G. Synthesis Porous Carbon-Based Solid Acid from Rice Husk for Esterification of Fatty Acids. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, *219*, 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.028>.
- (20) Ferreira, A. R. O.; Silvestre-Albero, J.; Maier, M. E.; Ricardo, N. M. P. S.; Cavalcante, C. L.; Luna, F. M. T. Sulfonated Activated Carbons as Potential Catalysts for Biolubricant Synthesis. *Mol. Catal.* **2020**, *488*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110888>.
- (21) Lee, D. Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst. *Molecules* **2013**, *18* (7), 8168–8180. <https://doi.org/10.3390/molecules18078168>.
- (22) Hidayat, A.; Rochmadi; Wijaya, K.; Budiman, A. Esterification of Free Fatty Acid on Palm Fatty Acid Distillate Using Activated Carbon Catalysts Generated from Coconut Shell. *Procedia Chem.* **2015**, *16*, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.065>.
- (23) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S.; Liu Associated, F. *Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. United States: N. p., 2017*. <https://doi: 10.1021/acscatal.7b03369>.
- (24) Liu, F.; Huang, K.; Zheng, A.; Xiao, F.-S.; Dai, S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 372–391. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03369>.
- (25) Ferrari, G.; Zannini, P. VOCs Monitoring of New Materials for Ceramic Tiles Decoration: GC–MS Analysis of Emissions from Common Vehicles and Inkjet Inks during Firing in Laboratory. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2017**, *56* (5), 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.04.004>.

10. Publicaciones

10. Publicaciones

Publicaciones relacionadas con la presente tesis:

1. Martínez–Castelló Aarón; Tejeda–Serrano María; Elzbieta Nowacka Anna; Oliver–Meseguer Judit; Leyva–Pérez Antonio; Solid–catalyzed esterification reaction of long–chain acids and alcohols in fixed–bed reactors at pilot plant scale, *Chem. Engineer. Proc.-Process Intensification*, Volume 178, 109038, **2022**.
2. Martínez-Castelló Aarón; Rudersdorf Bastian; *Ceramic Inks, Inkjet Printing in industry*, cap. 12, 357-367, **2022**.
3. El proceso en planta piloto ha sido registrado ante notario como secreto industrial para su “freedom to use” en el caso de explotación comercial.

Otras publicaciones:

1. Oliver–Meseguer Judit; Ballesteros–Soberanas Jordi; Tejeda–Serrano María; Martínez–Castelló Aarón; Leyva–Pérez Antonio; Nanotitania catalyzes the chemoselective hydration and alkoxylation of epoxides, *Mol. Catal.* Volume 515, 111927, **2021**.

11. Resumen de la tesis

11. Resumen de la tesis

En la presente tesis doctoral el principal objetivo ha sido desarrollar una nueva metodología para producir monoésteres, diésteres y polioles derivados de ácidos grasos de forma continua. Una producción en continuo incrementa la producción y la productividad por tiempo de catalizador. Además, esta metodología es mucho más sostenible para el medioambiente, ya que hace decrecer el factor E (Factor E = kg totales de sustancias involucradas en el proceso/Kg de producto) y se reducen también los residuos generados, si los comparamos a un proceso discontinuo. Así mismo, el proceso en continuo se desarrollará mediante catálisis heterogénea y mediante sólidos poliméricos de nueva síntesis. Cabe destacar que actualmente no hay en la literatura ninguna referencia de producción en continuo para la esterificación de ácidos grasos lineales de cadena larga con alcoholes.

En primer lugar, se realizó un “screening” de diferentes catalizadores a nivel de laboratorio para la reacción de esterificación tanto en “batch” como en un reactor de lecho fijo. De entre los catalizadores probados se vio como catalizadores como el PAFR eran altamente activos a la conversión de ácidos, pero su limitada disponibilidad a nivel comercial limitó su posterior uso. Otra tipología de catalizadores probados fueron los carbones activos funcionalizados con azufre, entre ellos el catalizador que mejor funcionó fue el Norit RBHG. Sin embargo, debido al lixiviado durante la reacción, nos impide utilizarlos a nivel de planta piloto. Por tanto, el catalizador más adecuado para ser probado en planta piloto es la resina Amberlyst-16, ya que ha presentado el mejor rendimiento y es estable a la lixiviación.

Con los resultados obtenidos en el laboratorio se diseñó y se fabricó, juntamente con una empresa de ingeniería, una planta piloto para la fabricación de ésteres en un reactor de lecho fijo. En ella se realizaron estudios de viabilidad técnica y económica para la reacción de esterificación de ácido láurico. Los resultados obtenidos indicaron que es posible fabricar 2-EHL a nivel de planta piloto en conversiones cercanas al 98% utilizando un catalizador ácido como es la resina Amberlyst-16.

Se llevo a cabo un estudio de viabilidad económica con el que se pudo comprobar cómo con la planta piloto no es rentable fabricar, pero si se decidiera invertir en una planta industrial en continuo para la fabricación de ésteres de ácidos grasos, el retorno de inversión sería prácticamente inmediato, ya que la eficiencia de fabricación es mucho mayor que la que se tiene en una planta de esterificación en batch.

Por último, se realizaron pruebas de uso del 2-EHL fabricado en la planta piloto para determinar si era posible utilizar en 2-EHL con la conversión del 98% en formulaciones de tintas digitales cerámicas en base solvente, los resultados obtenidos fueron excelentes, ya que no había variación en las propiedades de la tinta al sustituir el 2-EHL comercial por el 2-EHL fabricado en la planta piloto, dando por concluido el estudio.

Resum de la tesi.

En aquesta tesi doctoral el principal objectiu ha estat desenvolupar una nova metodologia per produir monoèsters, dièsters i poliols derivats d'àcids grassos de forma contínua. Una producció en continu incrementa la producció i la productivitat per temps de catalitzador. A més, aquesta metodologia és molt més sostenible per al medi ambient, ja que fa decreïxer el factor E (Factor E = kg totals de substàncies involucrades en el procés/Kg de producte) i es redueixen també els residus generats, si els comparem a un procés en discontinu. Així mateix, el procés en continu s'ha desenvolupat mitjançant catàlisi heterogènia i mitjançant sòlids polimèrics de nova síntesi. Cal destacar que actualment no hi ha a la literatura cap referència de producció en continu per a l'esterificació d'àcids grassos lineals de cadena llarga amb alcohols.

En primer lloc, es va realitzar un “screening” de diferents catalitzadors a nivell de laboratori per a la reacció d'esterificació tant a “batch” com a un reactor de llit fix. Entre els catalitzadors provats es va veure com catalitzadors com el PAFR eren altament actius a la conversió d'àcids, però la seva limitada disponibilitat a nivell comercial va limitar el seu posterior ús. Una altra tipologia de catalitzadors provats van ser els carbons actius funcionalitzats amb sofre, entre ells el catalitzador que millor va funcionar va ser el Norit RBHG. Tot i això, a causa del lixiviat durant la reacció, esta ens impedeix utilitzar-los a nivell de planta pilot. Per tant, el catalitzador més adequat per ser provat a planta pilot és la resina Amberlyst-16, ja que ha presentat el millor rendiment i és estable a la lixiviació.

Amb els resultats obtinguts al laboratori es va dissenyar i fabricar, juntament amb una empresa d'enginyeria, una planta pilot per a la fabricació d'èsters en un reactor de llit fix. S'hi van fer estudis de viabilitat tècnica i econòmica per a la reacció d'esterificació d'àcid làuric. Els resultats obtinguts van indicar que és possible fabricar 2-EHL a nivell de planta pilot en conversions properes al 98% utilitzant un catalitzador àcid com és la resina Amberlyst-16.

Es va dur a terme un estudi de viabilitat econòmica amb què es va poder comprovar com amb la planta pilot no és rendible fabricar, però si es decidís invertir en una planta industrial en continu per a la fabricació d'èsters d'àcids grassos, el retorn d'inversió seria pràcticament immediat ja que l'eficiència de fabricació és molt més gran que la que es té en una planta d'esterificació en batch.

Finalment, es van realitzar proves d'ús del 2-EHL fabricat a la planta pilot per determinar si era possible utilitzar a 2-EHL amb la conversió del 98% en formulacions de tintes digitals ceràmiques en base solvent, els resultats obtinguts van ser excel·lents ja que no hi havia variació en les propietats de la tinta en substituir el 2-EHL comercial pel 2-EHL fabricat a la planta pilot, donant per conclòs l'estudi.

Summary of the thesis.

In the present doctoral thesis, the main objective has been to develop a new methodology to produce mono-esters, di-esters and polyols derived from fatty acids, continuously. Continuous production increases production and productivity per catalyst time. In addition, this methodology is much more sustainable for the environment, since it decreases the factor E (Factor E = total kg of substances involved in the process/Kg of product) and the waste generated is also reduced, if we compare to a discontinuous process. Likewise, the continuous process will be developed through heterogeneous catalysis and through newly synthesized polymeric solids. It should be noted that there is not any current continuous production reference in the literature for the esterification of long-chain linear fatty acids with alcohols.

In the first place, a screening of different catalysts was carried out at the laboratory level for the esterification reaction both in batch and in a fixed-bed reactor. Among the catalysts tested, catalysts such as PAFR were found to be highly active in acid conversion, but their limited commercial availability prevented their further use. Another type of catalyst tested was sulfur-functionalized active carbon, and the catalyst that worked best was Norit RBHG. However, due to leaching during the reaction, it prevents us from using them at the pilot plant level. Therefore, the most suitable catalyst to be tested in a pilot plant was the Amberlyst-16 resin, since it presented the best performance and is stable to leaching.

With the results obtained in the laboratory, a pilot plant for the manufacture of esters in a fixed-bed reactor was designed and manufactured, together with an engineering company. Technical and economic feasibility studies were carried out for the lauric acid esterification reaction. The results obtained indicated that it is possible to manufacture 2-EHL at a pilot plant level with conversions close to 98%, using an acid catalyst such as Amberlyst-16 resin.

An economic feasibility study was carried out which verifies that the pilot plant it is not profitable to manufacture, but if it were decided to invest in a continuous industrial plant for the manufacture of fatty acid esters, the return on investment would be practically immediately, since the manufacturing efficiency is much higher than that of a batch esterification plant.

Finally, use tests of the 2-EHL manufactured in the pilot plant were carried out to determine if it was possible to use 2-EHL with a conversion of 98% in solvent-based ceramic digital ink

formulations. The results obtained were excellent since there was not any variation in the properties of the ink when substituting the commercial 2-EHL, thus ending the study so far.