

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster Química Industrial



LENA GIL LLAMAS

Directores: ELISABET PIRES EZQUERRA

JOSÉ M. FRAILE DOLADO



Septiembre 2018

Índice

Resumen

Summary

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	2
3. Objetivos generales.....	5
4. Resultados y discusión	5
4.1 Preparación y caracterización de los carbones	5
4.2 Estudio de la actividad de los carbones en la esterificación de ácido palmítico	9
4.3 Estudio de recuperación de los carbones en la esterificación de ácido palmítico.....	11
5. Parte experimental	16
5.1 Preparación y caracterización de los carbones.....	16
5.1.1 Preparación de los carbones hidrotermales de celulosa	16
5.1.2 Sulfonación de los carbones hidrotermales.....	16
5.1.3 Caracterización de los carbones hidrotermales sulfonados	16
5.2 Reacción de esterificación del ácido palmítico	17
5.3 Determinación de resultados.....	17
5.4 Calibración	18
6. Conclusiones.....	20
7. Bibliografía.....	21

Resumen

Desde que en 1998 Paul Anastas y John Warner dictaran los principios de la Química Sostenible, han sido muchos los procesos industriales que se han replanteado para adecuarse a los mismos. El uso de materias primas renovables y de la catálisis para mejorar los procesos son dos de los pilares de la Química Sostenible. El uso de aceites y grasas para la obtención de productos como los ésteres grasos son procesos de interés industrial que emplean la catálisis, normalmente homogénea ácida (HCl o H₂SO₄) para la mejora de rendimientos y selectividades. La sustitución de los catalizadores homogéneos por heterogéneos, menos corrosivos y recuperables, permitirían hacer estos procesos más sostenibles. Éste está siendo un campo de investigación ampliamente explorado y en el que se enmarca este trabajo fin de máster, que ha tenido como objetivo el desarrollo de catalizadores heterogéneos a partir de fuentes renovables, como la celulosa, y su estudio de su actividad en la reacción de esterificación de ácidos grasos. Así, en concreto, se han estudiado siete carbones hidrotermales sulfonados, obtenidos a partir celulosa. Se ha estudiado la influencia de distintos parámetros en la obtención del carbón como la presencia o no de ácido y su concentración, la temperatura de tratamiento hidrotermal y el tiempo. Los carbones hidrotermales obtenidos se han sulfonado y se han caracterizado, determinando su superficie específica, número y naturaleza de los sitios ácidos. Los sólidos se han ensayado en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol. Se han realizado ensayos de recuperabilidad de todos los carbones y los resultados muestran un mejor comportamiento de algunos de los catalizadores con respecto a los carbones provenientes de glucosa, anteriormente ensayados en la misma reacción, en el grupo de investigación donde se ha elaborado este trabajo.

Summary

Since Paul Anastas and John Warner in 1998 established the principles of Sustainable Chemistry, many industrial processes have been reconsidered to adapt to them. Two of the pillars of Sustainable Chemistry are the use of renewable raw materials and catalysis in order to improve processes. The use of oils and fats to obtain products such as fatty esters are processes of industrial interest that use catalyst, usually homogeneous acid (HCl or H₂SO₄) for the improvement of yields and selectivities. The replacement of homogeneous catalysts with heterogeneous ones, less corrosive and recoverable, would allow to make these processes more sustainable. This is being a field of research widely explored and that is part of this master's degree project, which has aimed at the development of heterogeneous catalysts from renewable sources, such as cellulose, and the study of its activity in the reaction of esterification of fatty acids. Thus, in particular, seven sulphonated hydrothermal carbons obtained from cellulose have been studied. The influence of different parameters in obtaining carbon has been studied, such as the presence or absence of acid and its concentration, hydrothermal treatment temperature, and time. The obtained hydrothermal carbons have been sulphonated and characterized, determining their surface area, number and nature of the acidic sites. The solids have been tested in the esterification reaction of palmitic acid with methanol. Tests of recoverability of all the carbons have been carried out and the results show a better behavior of some of the catalysts with regard to the carbons coming from glucose, previously tested in the same reaction, in the research group where this work has been developed.

1. Introducción

Debido a los problemas medioambientales en la actualidad y la posible escasez de los recursos fósiles, muchos procesos químicos se han reconducido para hacerlos más sostenibles. En 1998, Anastas y Warner publicaron los 12 Principios de la Química Verde¹ que pretenden ser una guía para ayudar al replanteamiento de los mismos. Estos principios hacen especial hincapié en el uso de la catálisis y de materias primas renovables, entre otros aspectos. De este modo, se pretende realizar el diseño de la síntesis de productos químicos reduciendo o eliminando totalmente la utilización y producción de sustancias peligrosas.

Por un lado, el uso de catalizadores permite llevar a cabo procesos de forma más selectiva, reduciendo la cantidad de subproductos. Además, en el caso de utilizar catalizadores heterogéneos, añadimos a estas ventajas otras más como su sencilla separación del medio de reacción, su posible reutilización y la reducción de problemas de corrosión en los equipos y contaminación medioambiental.

Las materias primas renovables son recursos naturales de los que se pueden obtener compuestos de interés², es decir, moléculas que son la base para el desarrollo de nuevos materiales con características similares a los procedentes de la industria petroquímica. Algunas de las materias primas de origen renovable más importantes son las grasas y aceites, las proteínas y los carbohidratos, incluyendo en estos los materiales lignocelulósicos, siendo la hemicelulosa, la celulosa y la lignina los tres componentes principales. El objetivo principal del uso de estas materias primas es la posibilidad de reducir la dependencia de los recursos fósiles en la síntesis química y en el campo de los biocombustibles.

Entre los distintos biocombustibles desarrollados se puede destacar el biodiésel, cuyo consumo se ha incrementado en los últimos años³. Éste se produce a partir grasas y aceites por reacción de transesterificación con metanol o etanol catalizada por bases. Sin embargo, las características de los aceites de partida hacen necesaria una etapa previa de esterificación para evitar la formación de jabones, para la cual es necesario el empleo de catalizadores ácidos. Muchas de las investigaciones en el campo del biodiésel se centran en el desarrollo de catalizadores heterogéneos eficaces para esta primera etapa que facilite el proceso. Así se ha descrito el uso de sólidos como zeolitas⁴, heteropoliácidos⁵ y resinas⁶ como alternativa de los catalizadores homogéneos como H_2SO_4 y HCl , tradicionalmente utilizados en la industria para esa primera etapa del proceso.

En los últimos años, surge con fuerza la idea de conseguir catalizadores heterogéneos procedentes de materias primas renovables para llevar a cabo la reacción de esterificación de los ácidos grasos. Es en esta línea en la que se desarrolla el presente trabajo fin de máster.

2. Antecedentes

La reacción de esterificación de ácidos grasos se produce generalmente mediante el uso de catalizadores ácidos homogéneos, pero debido a los problemas de corrosión de los equipos, a la dificultad de recuperación y la eliminación del medio de reacción, su aplicación se está reduciendo en favor de los catalizadores ácidos heterogéneos.

En la bibliografía existen numerosos ejemplos del uso de sólidos ácidos, muchos de ellos comerciales, para llevar a cabo la esterificación de ácidos grasos. Así, se describe la reacción usando SAC-13⁷, un material compuesto de sílice y una resina perfluorosulfónica (figura 1). Los autores describen conversiones del 50% en la reacción de esterificación del ácido palmítico presente en un aceite de girasol, empleando como alcohol metanol a una temperatura de 60°C durante 3 horas. En los posteriores 4 ciclos, la conversión no baja del 40%. Cuando el catalizador empleado es una arcilla como la montmorillonita K10⁸, los resultados pueden mejorar hasta un 90% de conversión en 5 horas de reacción a una temperatura de 160°C.

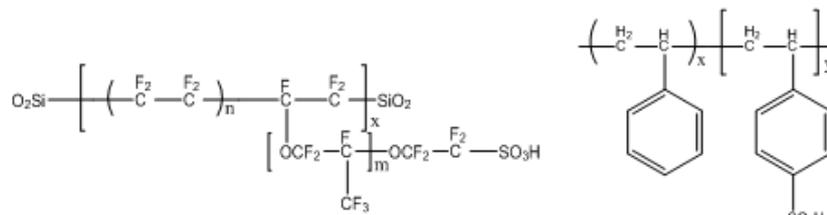


Figura 1. Estructura de los catalizadores heterogéneos comerciales SAC-13 y Amberlita 15

Otro tipo de catalizadores heterogéneos muy presentes en la bibliografía son las resinas de intercambio iónico^{9,10}. Con Amberlita 15 (figura 1) se describen rendimientos moderados de oleato de metilo, no superiores al 40%, a 60°C y a las 6 horas de reacción y únicamente cuando la reacción se prolonga hasta las 50 horas se alcanzan conversiones del 50%¹¹.

Las zeolitas constituyen otra alternativa para la síntesis de ésteres grasos. Así, González Arellano y col. han presentado recientemente el estudio de diferentes zeolitas en la reacción de esterificación de ácido palmítico⁴. De las cuatro zeolitas comerciales estudiadas, la H-Y-6 resultó ser la más efectiva en términos de conversión, ya que proporciona un 100% en 3 horas de reacción a 70°C. Además, en el estudio de recuperabilidad de esta zeolita, los autores obtuvieron una conversión superior al 90% en los cinco primeros ciclos.

En los últimos años se ha empezado a investigar sobre nuevos catalizadores procedentes de materias primas renovables y su uso en la reacción de esterificación de ácidos grasos. Un ejemplo curioso es el trabajo presentado por Mansir y col. en el que emplean los residuos de las cáscaras de huevo para la preparación de catalizadores¹². Así, tras su lavado y posterior molido, se consigue polvo de CaCO₃. Con dicho carbonato obtienen CaO por

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

calcinación y se dopa este soporte con diversas sales de manganeso y zirconio para llevar a cabo la esterificación de un aceite de cocina usado.

Pero la alternativa más interesante desde el punto de vista de la sostenibilidad la encontramos con el empleo de carbones sulfonados procedentes de la biomasa. En la bibliografía se encuentran diversos métodos de síntesis de estos catalizadores.

Algunos autores realizan una carbonización incompleta de glucosa¹³ a 400°C y un posterior tratamiento con una disolución de sulfato de amonio y ácido sulfúrico concentrado para introducir los grupos sulfónicos en el carbón. Este catalizador heterogéneo se ha empleado en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres de un aceite con metanol proporcionando una conversión del 93% a una temperatura de 65°C en 4 horas. Los ensayos de recuperación de este sólido muestran un descenso gradual de la conversión en los seis primeros ciclos. Los autores sugieren que se produce lixiviación de grupos sulfónicos ya que el análisis elemental de azufre en los ciclos consecutivos de recuperación muestra una disminución de su contenido, reduciendo así la actividad del catalizador.

Otro ejemplo de uso de este tipo de sólidos se encuentra en la esterificación del ácido oleico en la producción de biodiésel con carbón activo sulfonado¹⁴. En esta ocasión el procedimiento para la preparación del catalizador consiste en la mezcla a 50°C durante 10 minutos del carbón activo procedente de bambú con ácido sulfanílico (figura 2), empleado para crear los sitios arilsulfónicos, en presencia de NaNO₂ y HCl. Los ensayos de este sólido se llevaron a cabo utilizando un 12% de catalizador a 85°C durante 3 horas y consiguieron un eficiencia de esterificación de ácido oleico del 96% con etanol y del 91% con metanol. La reutilización del catalizador mostró un descenso en la actividad llegando al 28% en el quinto ciclo, además de la disminución de los sitios ácidos, producida por la lixiviación de los grupos arilsulfónicos y por la formación de los sulfonatos correspondientes.

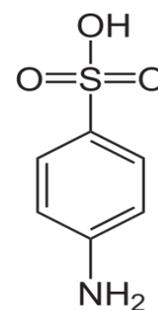


Figura 2.
Estructura del
ácido
sulfanílico

En el grupo de investigación donde se ha llevado a cabo este Trabajo Fin de Máster, en colaboración con el Instituto de Carboquímica, se han preparado carbones a partir de glucosa mediante síntesis hidrotermal. El procedimiento desarrollado conlleva el uso de una temperatura y presión moderada obteniéndose de este modo un carbón hidrotermal (HTC) que tras el tratamiento con ácido sulfúrico proporciona un carbón hidrotermal sulfonado (SHTC)¹⁵.

El análisis de los carbones preparados mostraron que la morfología de nanoesferas observada para el HTC (carbón hidrotermal) no se modifica tras la sulfonación, mientras que la composición del mismo cambia incrementándose la relación O/C, aumentando el número de sitios carboxílicos, pese a que los sitios sulfónicos sean realmente los verdaderos sitios activos para el caso de la esterificación¹⁶. Los resultados de fisorción de N₂ muestran un área superficial y un volumen de poro muy bajo, sin embargo, la adsorción de CO₂ demuestra la existencia de ultramicroporos, inaccesibles para el N₂. Igualmente, se indica que la estructura

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

del carbón hidrotermal sulfonado de glucosa tiene una estructura con alta densidad de sitios ácidos que forman enlaces de hidrógeno que restringen el acceso a los sitios activos según el disolvente de reacción empleado¹⁶.

Para comprobar su eficacia se realizó un estudio comparativo con respecto a otros catalizadores comerciales para la esterificación de ácidos grasos. Los catalizadores ensayados, SAC-13, Amberlita 15, Dowex 50X2 y Deloxan, proporcionaron valores de TOF (h^{-1}) menores que los alcanzados con el carbón hidrotermal sulfonado, dotándole de un carácter prometedor por su alta densidad de sitios sulfónicos en cooperación con los carboxílicos y fenólicos. Sin embargo, un factor importante a tener en cuenta, es su baja recuperabilidad, ya que en el primer ciclo se disminuye un 30-45% el TOF obtenido inicialmente¹⁷. La posible explicación se encuentra en la proximidad de los sitios ácidos, causando la esterificación de los grupos sulfónicos y por lo tanto la desactivación del catalizador.

Estos carbones hidrotermales sulfonados (SHTC) se han probado también en la esterificación de glicerol¹⁸. Como en el caso de la esterificación del ácido palmítico, el SHTC proporcionó los valores más altos de TON, en comparación con otros catalizadores heterogéneos comerciales, aunque en este caso también se observa la desactivación del sólido tras la recuperación.

Como alternativa a la glucosa, muchos autores han desarrollado diferentes carbones procedentes de celulosa^{19,20} ya que esta materia prima es más conveniente por su abundancia y precio, además de que no compite con el uso alimentario.

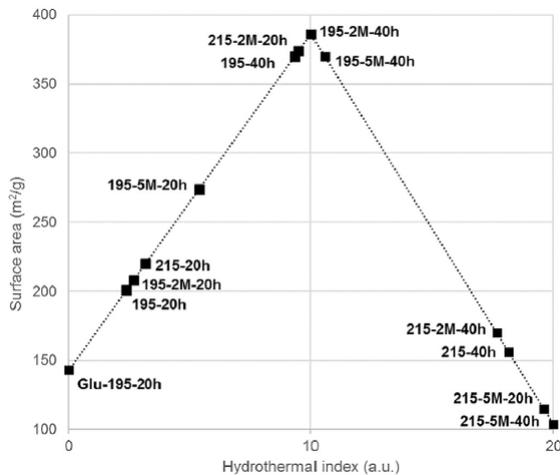


Figura 3. Evolución del área superficial de los carbones hidrotermales para definir el índice hidrotermal

Los carbones hidrotermales de celulosa desarrollados en este grupo de investigación han mostrado diferentes propiedades estructurales en función de las condiciones del tratamiento hidrotermal llevado a cabo²¹. Así se estudió la influencia de parámetros como la temperatura (195 o 215°C), la presencia y concentración de HCl en el medio (sin ácido, 2M o 5M) y el tiempo de tratamiento hidrotermal (20 o 40 horas).

Se observó que los tratamientos hidrotermales más suaves conducían a unos valores de superficie específica más bajos. Con condiciones más fuertes, el área superficial aumenta hasta llegar a un máximo y posteriormente desciende para los tratamientos más severos. De esta forma, se propuso un parámetro empírico de índice hidrotermal (figura 3) tomando como valor 0 el carbón con menor superficie específica en las condiciones más suaves, 10 al de mayor área superficial y 20 también al de menor superficie específica obtenido en el tratamiento más fuertes.

Estos carbones hidrotermales procedentes de celulosa, se sulfonaron y fueron probados en la reacción de glicerol y acetona para la síntesis de solketal²² comparándose los resultados con los previamente descritos por Raúl Grima en su TFG para el carbón hidrotermal sulfonado preparado a partir de glucosa y para el que se había observado una pérdida total de actividad tras la primera reacción²³. Los carbones hidrotermales sulfonados derivados de celulosa proporcionaron conversiones cercanas al 80% en 2 horas de reacción, excepto con el carbón preparado a 195°C con una concentración 2M de HCl durante 40 horas donde la conversión alcanzada a ese mismo tiempo era de un 60%. Los ensayos de recuperación de los catalizadores mostraron una buena recuperabilidad de los sólidos a diferencia de lo anteriormente observado para los carbones procedentes de glucosa con los que prácticamente no había conversión a solketal.

A la vista de los buenos resultados de recuperabilidad de los distintos carbones hidrotermales sulfonados procedentes de celulosa, se planteó llevar a cabo la reacción de esterificación de ácido palmítico catalizada por estos carbones y comprobar su reutilización, en comparación con el carbón procedente de glucosa¹⁵.

3. Objetivos generales

El objetivo general de este trabajo es el estudio de una serie de carbones obtenidos a partir de materias primas renovables como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido palmítico.

- Síntesis y caracterización de los carbones hidrotermales sulfonados provenientes de celulosa.
- Estudio de la reacción de esterificación de ácido palmítico utilizando los carbones sulfonados como catalizadores.
- Estudio de la recuperabilidad de estos catalizadores ácidos heterogéneos.

4. Resultados y discusión

Con el fin de mejorar la sostenibilidad de proceso, se decidió estudiar la reacción de esterificación del ácido palmítico empleando como catalizador diferentes carbones hidrotermales sulfonados procedentes de celulosa. De esta manera se puede comprobar si empleando esta materia prima renovable se consigue mayor actividad que la observada con los carbones procedentes de glucosa, ya que la celulosa no compite en el campo de la alimentación y es el componente principal de la materia vegetal.

4.1 Preparación y caracterización de los carbones

Los diferentes carbones hidrotermales fueron preparados en el Instituto de Carboquímica siguiendo el método ya establecido en el artículo de García-Bordejé y col.²¹

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

como queda descrito en la parte experimental de este trabajo. Se emplearon disoluciones de celulosa microcristalina en agua o en HCl 2M y 5M para facilitar la hidrólisis de las fibras.

A estos materiales se les realizó un tratamiento de sulfonación con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 150°C durante 15 horas, tal y como está descrito en la parte experimental en este trabajo. Antes y después del tratamiento ácido se caracterizaron los carbones mediante un análisis elemental y determinación de superficie específica por adsorción de CO₂.

En la siguiente tabla se muestran los valores de área específica de los carbones hidrotermales procedentes de celulosa preparados determinados por adsorción de CO₂ antes y después del tratamiento de sulfonación.

Tabla 1. Área específica de las diferentes celulosas hidrotermales sintetizadas

<i>Carbones</i>	<i>Área específica sin sulfonar</i>	<i>Área específica tras la sulfonación</i>
Cel195 20h	201 m ² g ⁻¹	272 m ² g ⁻¹
Cel195 2M 20h	208 m ² g ⁻¹	284 m ² g ⁻¹
Cel195 2M 40h	386 m ² g ⁻¹	283 m ² g ⁻¹
Cel195 5M 20h	274 m ² g ⁻¹	303 m ² g ⁻¹
Cel215 20h	220 m ² g ⁻¹	226 m ² g ⁻¹
Cel215 2M 20h	374 m ² g ⁻¹	279 m ² g ⁻¹
Cel215 2M 40h	170 m ² g ⁻¹	348 m ² g ⁻¹

Se puede apreciar que tanto la temperatura como el tiempo tienen un efecto marcado en los valores de superficie específica. Como se ha comentado en los antecedentes de este trabajo parece que existen unas condiciones de tratamiento hidrotermal que permiten la obtención de unos sólidos con mayor superficie. En general el empleo de HCl 2M y tiempos largos de tratamiento independientemente de la temperatura parecen ser las condiciones más favorables. Tras la sulfonación, las superficies específicas de los sólidos se ven modificadas y sus valores se hacen más uniformes. Así, aquellos carbones que presentaban mayores superficies específicas antes de la sulfonación, reducen este parámetro y aquellos con menores valores antes de la sulfonación reducen el valor de superficie. Resulta difícil explicar este efecto, ya que la sulfonación conlleva una serie de reacciones laterales, como deshidratación, condensación e hidrólisis, capaces de modificar significativamente la estructura del material, y por tanto su superficie específica.

La tabla 2 recoge la composición (en %) de los carbones por análisis elemental, además de la relación molar O/C y S/C. También incluye la cantidad de sitios ácidos sulfónicos por gramo de sólido, que se deduce del porcentaje de azufre en la muestra. Así mismo, se incluye en la tabla el número total de sitios ácidos que se determinaron mediante valoración.

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

Tabla 2. Composición de los carbones hidrotermales antes y después de la sulfonación

<i>Muestra</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>O/C</i>	<i>S/C</i>	<i>mmol S/g</i>	<i>mmol sitios ácidos/g</i>
<i>Cel195 20h</i>	66,45	4,43	0	29,12	0,321		0	
<i>Cel195 20h SULF</i>	58,75	2,48	3,18	35,59	0,455	0,020	0,99	4,4
<i>Cel195 2M 20h</i>	71,27	4,98	0	23,75	0,243		0	
<i>Cel195 2M 20h SULF</i>	59,55	2,64	3,32	34,49	0,435	0,021	1,04	5,2
<i>Cel195 2M 40h</i>	73,43	5,21	0	21,36	0,212		0	
<i>Cel195 2M 40h SULF</i>	56	2,56	3,57	37,87	0,508	0,024	1,11	4,3
<i>Cel195 5M 20h</i>	73,39	5,37	0	21,24	0,213		0	
<i>Cel195 5M 20h SULF</i>	58,45	2,61	3,32	35,62	0,457	0,021	1,04	4,1
<i>Cel215 20h</i>	68,81	4,42	0	26,77	0,287		0	
<i>Cel215 20h SULF</i>	56,88	2,46	2,86	37,80	0,499	0,019	0,89	3,3
<i>Cel215 2M 20h</i>	74,89	5,68	0	19,43	0,186		0	
<i>Cel215 2M 20h SULF</i>	60,22	2,53	3,53	33,72	0,420	0,022	1,10	3,5
<i>Cel215 2M 40h</i>	76,63	5,92	0	17,45	0,165		0	
<i>Cel215 2M 40h SULF</i>	61,09	2,53	3,86	32,52	0,399	0,023	1,39	2,9

En cuanto a la funcionalización de los carbones, los datos muestran que en aquellos sólidos donde no se ha utilizado HCl en el tratamiento hidrotermal, se obtiene una funcionalización en sitios sulfónicos ligeramente menor que los que se han empleado HCl 2M y 5M para la preparación del carbón de partida. También se observa que para una misma temperatura y concentración de HCl la funcionalización en grupos sulfónicos aumenta ligeramente con el tiempo de tratamiento empleado para la preparación del carbón inicial. Por último, no parece que haya ninguna pauta en cuanto al número total de sitios ácidos y las condiciones de obtención del carbón. Únicamente se observa una menor cantidad de sitios ácidos para los sólidos preparados a 215°C.

Además de determinar la composición y superficie específica de los carbones hidrotermales, se llevó a cabo un estudio de resonancia magnética nuclear para determinar la naturaleza de los mismos y de sus sitios ácidos. Para ello se realizaron estudios de ^{13}C -CP-MAS RMN de los sólidos y análisis de ^{31}P -MAS-RMN de óxido de trietilfosfina (TEPO) adsorbido sobre los carbones. Los espectros de ^{13}C de todos los carbones hidrotermales de celulosa son similares, con variaciones en la proporción de las diferentes señales. La figura 4 muestra los de Cel215 20h. En el caso del carbón hidrotermal, se puede ver la importante contribución de carbonos alifáticos (0-60 ppm), junto a los carbonos aromáticos (100-160 ppm), que incluyen sistemas bencénicos, así como furánicos, y los grupos carbonilo de ácidos carboxílicos (175 ppm) y cetonas (210 ppm). La sulfonación produce un cambio muy significativo en la naturaleza del sólido, con una predominancia casi total de los carbonos aromáticos y la disminución muy significativa de todas las demás señales. Las reacciones de deshidratación, ciclación y aromatización explicarían estos cambios de composición.

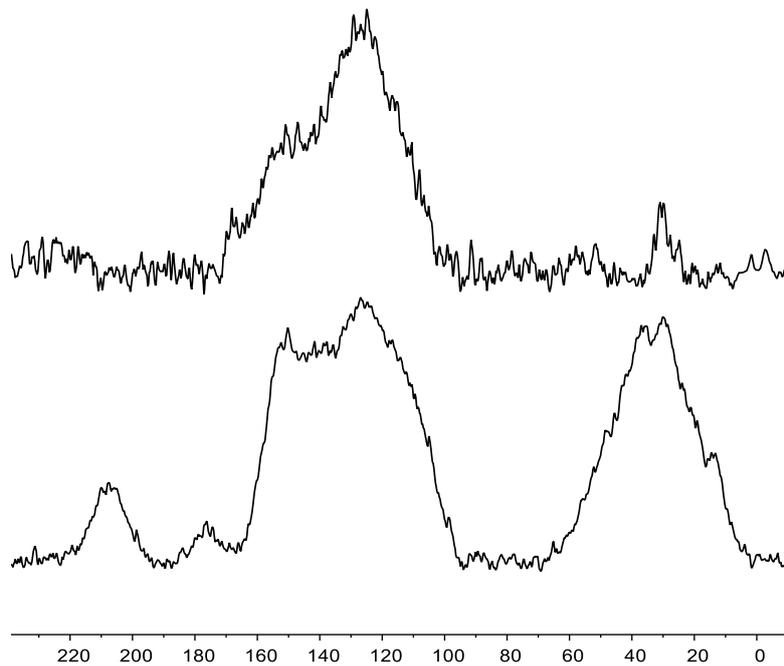


Figura 4. Espectros de ^{13}C -CP-MAS-RMN de Cel215 20h (abajo) y Cel215 20h SULF (arriba)

En los espectros de ^{31}P -MAS-RMN de TEPO adsorbido (figura 5) se pueden observar tres bandas por deconvolución de la señal ancha obtenida. La banda hacia 83 ppm corresponde con sitios arilsulfónicos, como se comprueba en la adsorción en sólidos modelo comerciales como Amberlita 15.¹⁷ Por otra parte, la banda a 62 ppm se asigna a sitios ácidos débiles, como los ácidos carboxílicos, de acuerdo también con sólidos modelo y con el espectro obtenido en los carbones hidrotermales sin sulfonar (Cel215 20h en figura 5). Sin embargo, la señal a 71 ppm es más difícil de interpretar, ya que en principio se asociaría a grupos alquilsulfónicos, de menor acidez, pero este tipo de grupos no se ha descrito hasta el momento para carbones sulfonados, de modo que la asignación inequívoca está todavía pendiente de estudios más en profundidad. La mayor o menor acidez de los sólidos debería corresponder a una mayor proporción de la banda a 83 ppm, pero no se ha observado una correlación entre las condiciones de preparación del carbón y esta proporción.

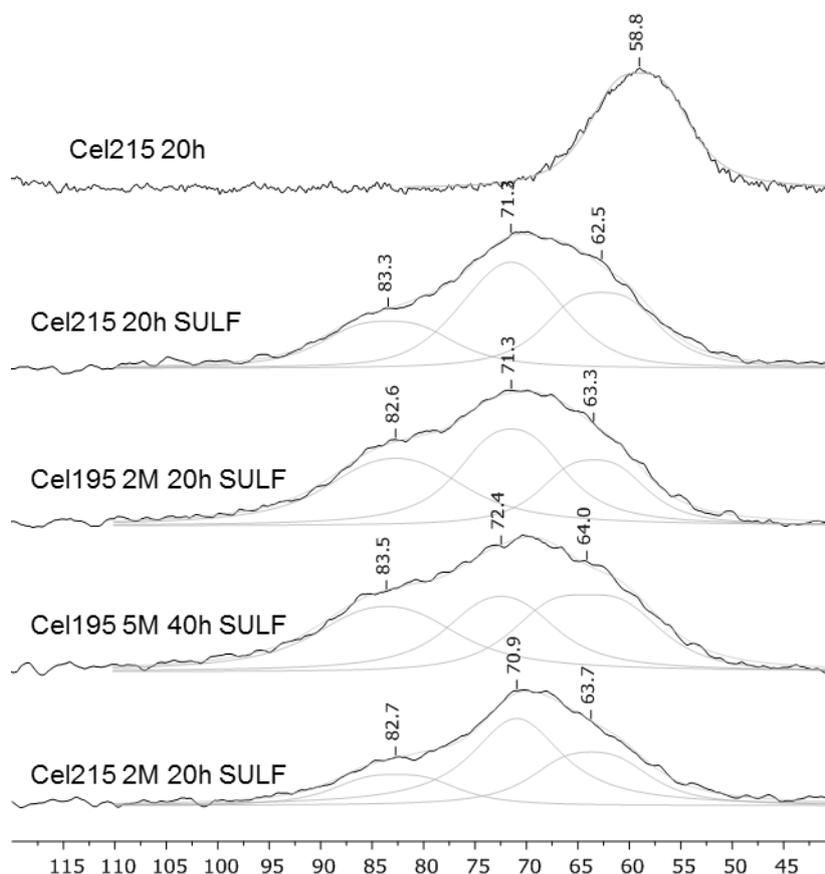
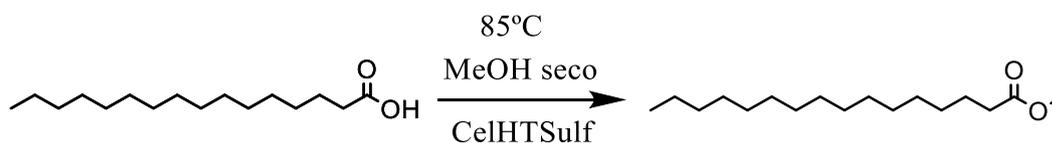


Figura 5. Espectros de ^{31}P -MAS-RMN de TEPO adsorbido en carbones hidrotermales de celulosa sulfonados

4.2 Estudio de la actividad de los carbones en la esterificación de ácido palmítico

La actividad de los diferentes carbones hidrotermales sulfonados se estudió en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol. Este proceso podría resultar interesante en la producción de biodiésel, cambiando los catalizadores homogéneos normalmente perjudiciales para los equipos por esta alternativa renovable, como lo son los carbones hidrotermales sulfonados procedentes de celulosa.



Esquema 1. Reacción de esterificación de ácido palmítico

En esta reacción de esterificación se ensayaron los diferentes carbones hidrotermales sulfonados descritos anteriormente a 85°C bajo atmósfera de argón. En todos los casos se añadió 50mg de sólido a la reacción, aunque la funcionalización de cada uno es diferente, por lo que la relación molar de sitios sulfónicos frente al ácido palmítico varía entre 0,6 y 0,92%.

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para los carbones preparados a 195°C.

Tabla 3. Rendimientos de los carbones preparados a 195°C

<i>Tiempo (min.)</i>	<i>Rto (%) Cel195 20h</i>	<i>Rto (%) Cel195 2M 20h</i>	<i>Rto (%) Cel195 2M 40h</i>	<i>Rto (%) Cel195 5M 20h</i>
15	5,8	5,0	5,2	4,7
30	9,7	10,7	9,3	9,6
60	17,2	19,5	14,5	17,9
90	23,4	25,6	20,3	24,0
120	27,9	30,1	24,7	28,8
180(3h)	36,5	38,0	32,6	37,3
420 (7h)	59,0	59,3	57,8	57,4
1440 (24h)	83,5	83,7	82,6	83,7

Se puede comprobar que, salvo pequeñas diferencias, se obtienen rendimientos similares para todos los sólidos, alcanzándose a las 24 horas de un valor de rendimiento en torno al 83%. Por el contrario, si observamos los rendimientos conseguidos con los carbones preparados a 215°C (tabla 4), los resultados son más diversos. El carbón Cel215 20h proporciona rendimientos muy similares a los obtenidos con los sólidos preparados a 195°C, pero con el catalizador Cel215 2M 20h no se llega al 70% de rendimiento a las 24 horas, aunque hasta las 7 horas mostraba un comportamiento similar a los demás, por lo que parece que a partir de ese momento se produce una desactivación del catalizador. El caso contrario se ve con el Cel215 2M 40h con el que se obtienen los rendimientos más altos. Esto es debido a su mayor funcionalización, y por tanto a la mayor cantidad de catalizador real presente en la reacción.

Tabla 4. Rendimientos de los carbones preparados a 215°C

<i>Tiempo (min.)</i>	<i>Rto (%) Cel215 20h</i>	<i>Rto (%) Cel215 2M 20h</i>	<i>Rto (%) Cel215 2M 40h</i>
15	5,1	4,4	7,4
30	10,1	9,0	7,3
60	18,3	16,3	24,8
90	24,9	22,5	32,9
120	30,0	27,9	39,9
180 (3h)	38,5	35,3	48,6
420 (7h)	58,7	57,4	72,7
1440 (24h)	84,7	68,3	91,4

4.3 Estudio de recuperación de los carbones en la esterificación de ácido palmítico

A la vista de los resultados se decidió realizar ensayos de recuperación de los carbones hidrotermales sulfonados, sin realizarles ningún otro tratamiento tras la filtración de la primera reacción. Las condiciones de las reacciones de recuperación son similares a las de la primera tanda ajustando cantidades a añadir de ácido palmítico, patrón interno y metanol a la cantidad de catalizador recuperado. Como en los primeros ciclos de los catalizadores, las reacciones se llevaron a cabo a 85°C bajo atmósfera de argón.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los siete carbones estudiados. Las gráficas se han agrupado según el distinto comportamiento de los sólidos frente a la recuperación.

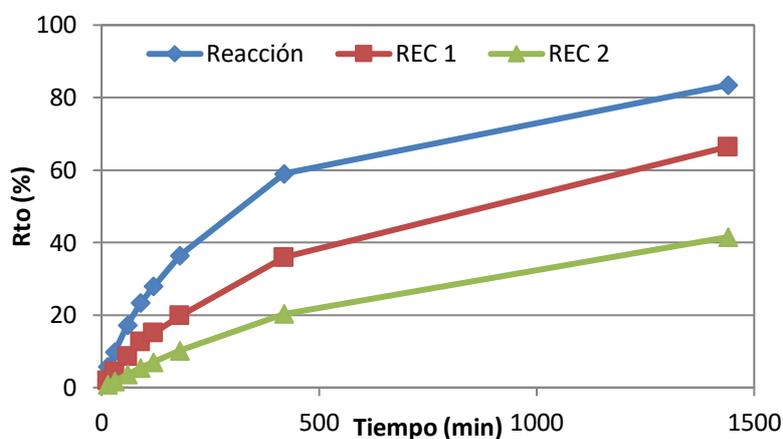


Figura 6. Rendimientos de las recuperaciones de Cel195 20h

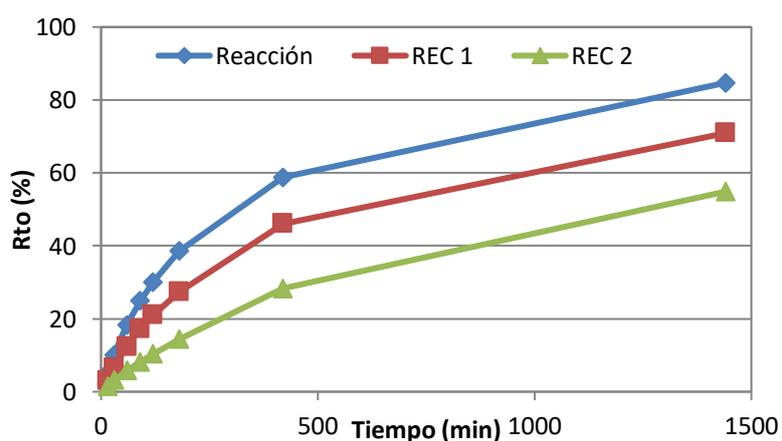


Figura 7. Rendimientos de las recuperaciones de Cel215 20h

Los dos carbones preparados en ausencia de HCl (Cel195 20h y Cel215 20h, figuras 6 y 7) tienen un comportamiento similar a la hora de su reutilización. Se observa que en ambos casos la pérdida de actividad catalítica es progresiva, aunque la pérdida es más lenta en el caso

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

de Cel215 20h. La tendencia encontrada para estos dos carbones es similar a la que se consigue con el carbón hidrotermal sulfonado procedente de glucosa,¹⁵ que proporciona valores en sus recuperaciones muy similares al carbón procedente del tratamiento de la celulosa a 215°C y 20 horas.

Los catalizadores obtenidos por tratamiento de celulosa en presencia de HCl 2M durante 20 horas (figuras 8 y 9) presentan muy poca desactivación en las dos primeras recuperaciones, con rendimientos de palmitato de metilo superiores al 70% en 24 horas de reacción en tres ciclos consecutivos de reacción. Sin embargo, pierden prácticamente toda la actividad en el cuarto ciclo.

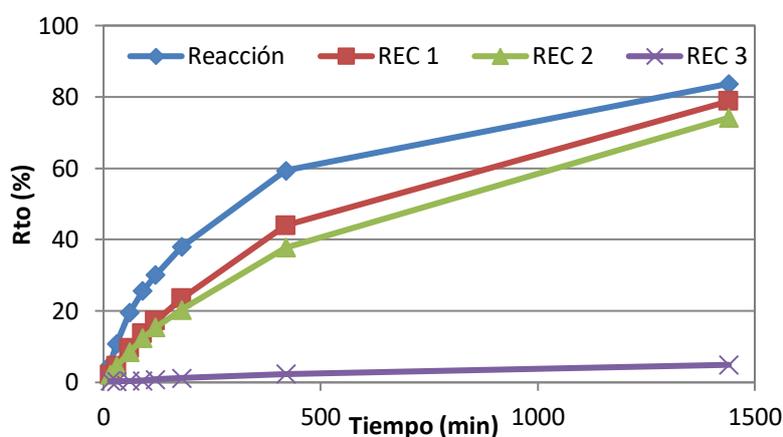


Figura 8. Rendimientos de las recuperaciones de Cel195 2M 20h

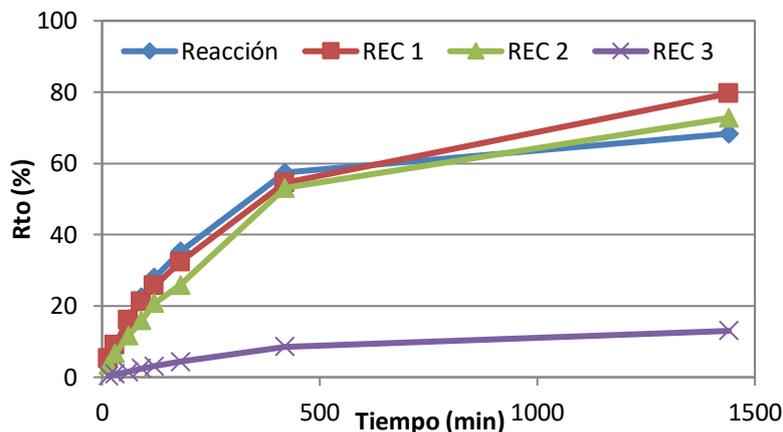


Figura 9. Rendimientos de las recuperaciones de Cel215 2M 20h

Al utilizar condiciones hidrotermales más severas, mayor concentración de HCl (Cel195 5M 20h, figura 10) o tiempo más largo (Cel215 2M 40h, figura 11) el comportamiento es ligeramente diferente. Se observa una cierta desactivación tras la primera reacción, pero se mantienen los valores de conversión en los dos siguientes ciclos, con una nueva desactivación importante observada en el cuarto, sobre todo en el caso de Cel195 5M 20h.

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

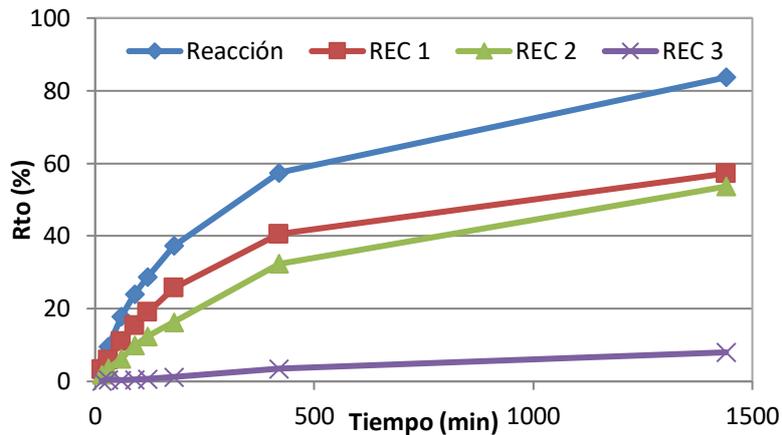


Figura 10. Rendimientos de las recuperaciones de Cel195 5M 20h

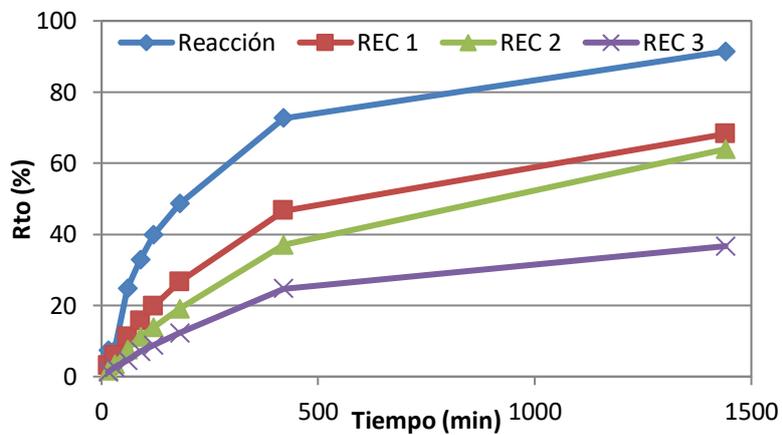


Figura 11. Rendimientos de las recuperaciones de Cel215 2M 40h

Por último, Cel195 2M 40h (figura 12) presenta un comportamiento ligeramente diferente. Como puede comprobarse en la figura 12, en los dos primeros ciclos de reacción se alcanza un rendimiento superior al 80% y es en el tercero cuando la actividad catalítica disminuye.

Como puede verse, en todos los sólidos se produce desactivación en mayor o menor medida, cuyo origen puede estar en diferentes mecanismos, como la pérdida de sitios sulfónicos por rotura del enlace C-S o la formación de ésteres sulfónicos con el metanol del medio de reacción.¹⁵

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

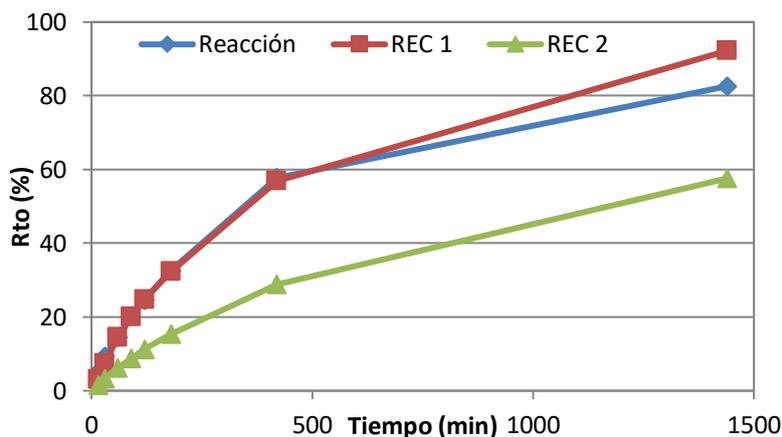


Figura 12. Rendimientos de las recuperaciones de Cel195 2M 40h

Para poder encontrar una explicación al distinto comportamiento de los catalizadores frente a la recuperación se llevó a cabo un análisis elemental y un estudio de RMN de los sólidos tras las recuperaciones de los catalizadores. Este estudio se pudo realizar únicamente con aquellos sólidos de los que se disponía de suficiente muestra, como fueron Cel195 2M 40h, Cel215 2M 20h y Cel215 2M 40h.

Tabla 5. Funcionalización de los catalizadores antes y después de la reacción

Muestra	mmol S/g
Cel195 2M 40h SULF	1,01
Cel195 2M 40h SULF-ciclo 1	1,06
Cel195 2M 40h SULF-ciclo 2	0,06
Cel215 2M 20h SULF	1,14
Cel215 2M 20h SULF-ciclo 1	0,79
Cel215 2M 20h SULF-ciclo 2	0,06
Cel215 2M 40h SULF	1,39
Cel215 2M 40h SULF-ciclo 1	0,97
Cel215 2M 40h SULF-ciclo 2	0,06

Como se observa, salvo en el caso de Cel195 2M 40h donde no se aprecia pérdida de azufre en el primer ciclo de reacción y cuyos datos de recuperación coinciden con la pérdida de azufre en el segundo ciclo, en los otros dos sólidos se observa un lixiviado paulatino de grupos sulfónicos. Esta pérdida de azufre explicaría el comportamiento del Cel215 2M 40h que va perdiendo actividad en los sucesivos ciclos de reacción, sin embargo no permite explicar por qué el sólido Cel215 2M 20h mantiene su actividad durante tres ciclos a pesar de la pérdida de azufre.

En todos los casos, el espectro de ^{13}C -CP-MAS-RMN de los catalizadores usados muestra una nueva banda a 53 ppm (figura 13), asignada a la formación de grupos sulfonato de metilo en la superficie. Sin embargo, el hecho de que se formen en todos los casos, haya o no desactivación, no permite explicar las diferencias de comportamiento entre los diferentes

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

catalizadores. El carácter cualitativo de esta técnica, y la posibilidad también de formación de ésteres carboxílicos, que no produzca desactivación del catalizador, justificarían esta discrepancia.

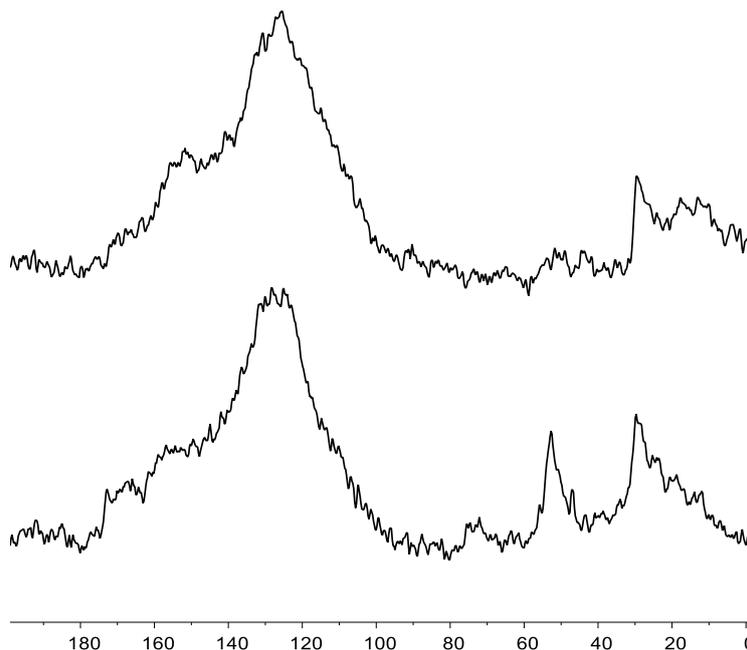


Figura 13. Espectros de ^{13}C -CP-MAS-RMN de Cel195 2M 40h SULF sin usar (arriba) y tras tres reacciones de esterificación (abajo)

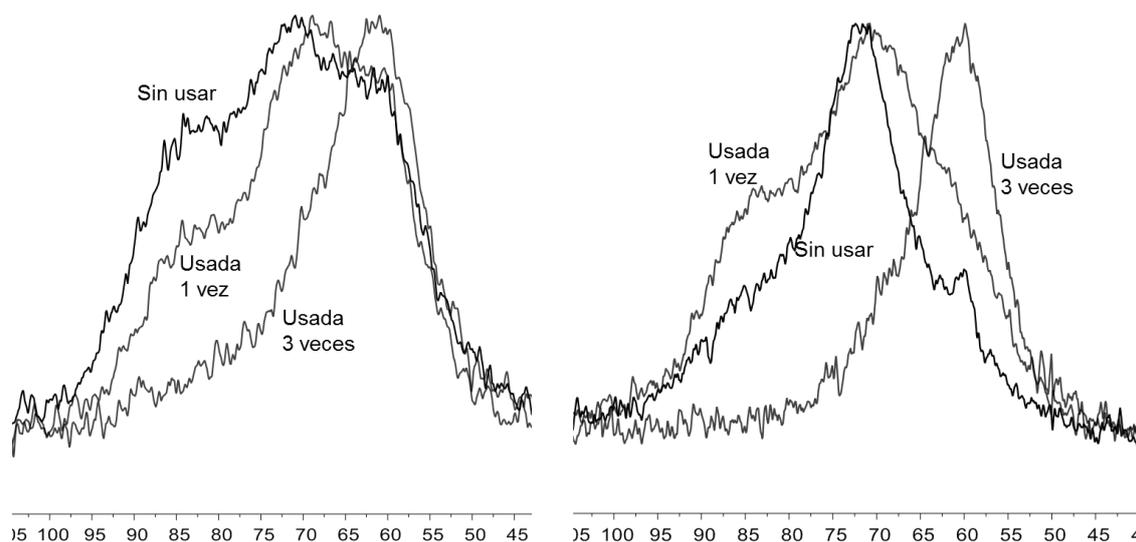


Figura 14. Espectros de ^{31}P -MAS-RMN de TEPO adsorbido en carbonos hidrotermales de celulosa sulfonados y usados: Cel195 2M 40h SULF (izquierda) y Cel215 2M 40h SULF (derecha)

También se realizó la adsorción de TEPO para observar la evolución de los diferentes sitios ácidos. La característica común es la desaparición de las bandas a 83 y 72 ppm en los catalizadores usados 3 veces (figura 14), lo que explica la total desactivación. Sin embargo, la evolución de las señales del catalizador recién preparado y usado una vez no sigue una

trayectoria paralela a la de la recuperación en la reacción. En Cel195 2M 40h SULF se observa una disminución de la intensidad relativa de la señal a 83 ppm (ácido fuerte), mientras que el catalizador se recupera perfectamente tras la primera reacción. Por el contrario, en Cel215 2M 40h SULF la intensidad no decrece, sino que incluso aumenta, y sin embargo se observa una parcial desactivación tras la primera reacción.

Por tanto, existen varios indicios que apuntan a una variedad de mecanismos de desactivación, incluyendo el lixiviado de grupos sulfónicos (pérdida de azufre) y la formación de ésteres metílicos (^{13}C RMN), lo que produce una pérdida de acidez (TEPO) que explica, aunque solo de manera cualitativa, la pérdida de actividad. Quedaría por explicar el motivo por el cual estos catalizadores se desactivan menos que su análogo preparado a partir de glucosa.

5. Parte experimental

5.1 Preparación y caracterización de los carbones

5.1.1 Preparación de los carbones hidrotermales de celulosa²¹

Para la preparación de los carbones hidrotermales se introducen 2g de celulosa microcristalina en un autoclave y se añaden 10mL de agua destilada pura o de una disolución de HCl (2M o 5M). Se calienta a una temperatura de 195°C o 215°C, durante el tiempo deseado (20 o 40h). El sólido formado se filtra y lava con agua y acetona.

5.1.2 Sulfonación de los carbones hidrotermales

El material resultante de la preparación de los carbones hidrotermales se trata con ácido sulfúrico concentrado. Así, en un matraz de dos bocas seco se pesa 1g de carbón hidrotermal, se añaden 15mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$, se hace atmósfera de argón y se mantiene a una temperatura de 150°C durante 15h. Tras la sulfonación, el carbón sulfonado se filtra sobre placa filtrante, se lava con agua destilada a 90°C hasta neutralidad de las aguas madres y se deja secar durante 24h en una estufa a 125°C.

5.1.3 Caracterización de los carbones hidrotermales sulfonados

El área superficial de los carbones se determinó mediante adsorción de CO_2 (Dubinin-Radushkevich) a 273K usando el equipo Micromeritics ASAP 2020 empleando generalmente 0.2g de sólido en la medida. Antes de la adsorción, las muestras fueron desgasificadas durante 4 horas a 423K. Los análisis de C, H y S se realizaron mediante combustión en un analizador elemental ThermoFlash 1112 equipado con un detector TCD.

Los espectros de RMN de sólidos se registraron en un espectrómetro Bruker Avance III WB400 con rotores de zirconita de 4mm, girando en ángulo mágico (MAS) a 10kHz. Los espectros de ^{13}C se llevaron a cabo por el método de polarización cruzada (CP) con un pulso $\pi/2$ de ^1H de 2.45 μs , con un tiempo de contacto de 2ms, y desacoplamiento de protón con la secuencia spinal 64 y 4.6 μs de pulso.

Además, se prepararon muestras para la caracterización de los sitios ácidos por adsorción de óxido de trietilfosfina (TEPO) y posterior análisis por ^{31}P -RMN. Para ello se preparó una disolución de 45mg de óxido de trietilfosfina (TEPO), pesados en caja seca, en 25mL de metanol seco. Una vez disuelto, se pesó el carbón, aproximadamente 30mg, y se añadió el correspondiente volumen de disolución de TEPO en metanol, manteniendo una relación molar TEPO/ SO_3H de 0.8. Las suspensiones se agitaron durante 1 día y posteriormente se evaporó el disolvente a vacío.

Los espectros de ^{31}P de TEPO se registraron por polarización directa empleando un pulso $\pi/2$ de ^{31}P de 4.3 μs sin desacoplamiento de protón y con 30s como tiempo de repetición.

5.2 Reacción de esterificación del ácido palmítico

Se pesan 7.5mmol de ácido palmítico y 50mg de carbón hidrotermal sulfonado. Se añaden a un matraz de dos bocas de 25mL y se pesan 0.3g de patrón interno. A continuación, se añaden 3mL de metanol seco y se lleva a cabo la reacción bajo atmósfera de argón a 85°C a reflujo.

Una vez puesta en marcha la reacción, se toman muestras a distintos tiempos y se analizan mediante cromatografía de gases.

Pasadas las 24 horas, el crudo de reacción se filtra en una placa filtrante, separando el catalizador. Se lava repetidas veces el catalizador con metanol y el carbón se guarda para su ensayo de recuperación.

5.3 Determinación de resultados

La reacción del ácido palmítico con metanol, catalizada por el carbón hidrotermal sulfonado, se analiza mediante cromatografía de gases. Las condiciones cromatográficas empleadas son las siguientes:

Cromatógrafo: Agilent Technologies 7890A
Columna: Inferno ZB-5HT (30m x 0,25mm x 0,25 μm)
Temperatura del detector (FID): 250°C
Temperatura del inyector: 280°C
Gas portador: Helio
Temperatura inicial: 80°C (3 min)
Rampa 1: 10°C/min hasta 250°C (5 min)
Tiempos de retención:

- 5.18: Benzofurano (Patrón interno)
- 15.79: Palmitato de metilo
- 16.20: Ácido palmítico

En la figura 15 se muestra un cromatograma típico para esta reacción.

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

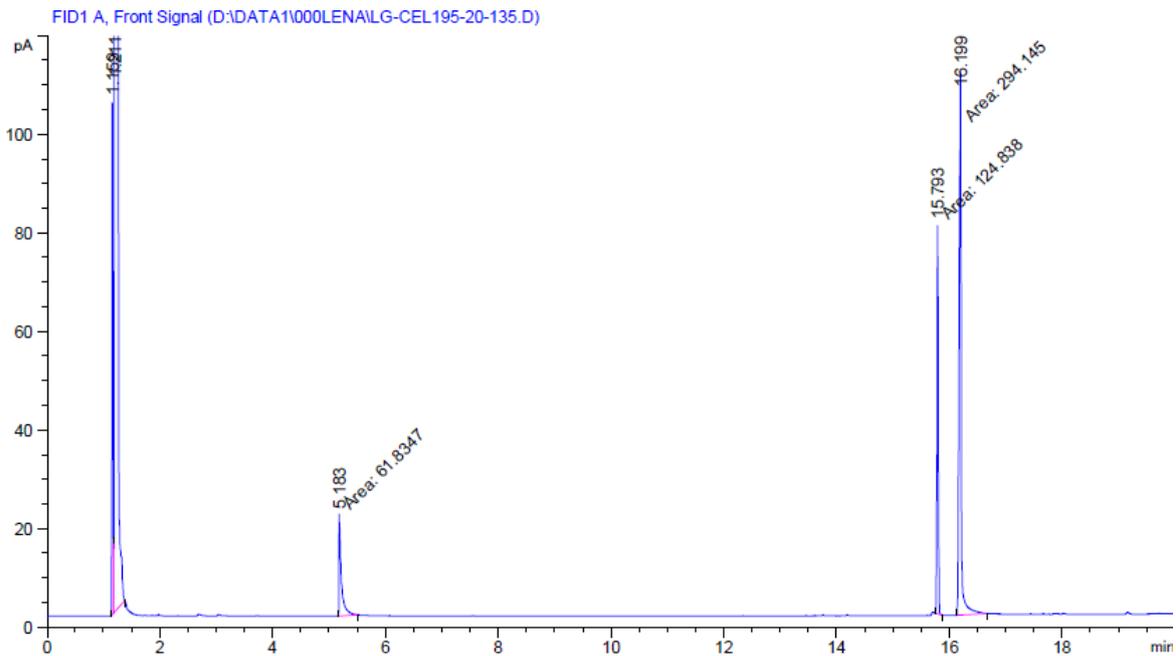


Figura 15. Cromatograma típico de la reacción de esterificación de ácido palmítico

5.4 Calibración

Para la obtención de los resultados de las distintas reacciones se llevó a cabo una calibración, tanto del reactivo, ácido palmítico, como del producto, palmitato de metilo. De este modo se prepararon disoluciones con diferentes cantidades de reactivo y de patrón. Como patrón interno se empleó benzofurano debido a su inercia química y a su distinto tiempo de retención en cromatografía de gases.

En cada disolución se mantuvo la cantidad de patrón interno (100mg) y se adicionaron diferentes cantidades de reactivo o producto, comprendidas entre 25 y 680mg, junto con 10mL de metanol.

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de ácido palmítico y benzofurano en la calibración.

Tabla 6. Cantidades de ácido palmítico y patrón interno en la calibración

Masa Ácido Palmítico (mg)	24,8	99,8	200,0	350,8	501,1	640,6
Masa Patrón Interno (mg)	102,1	100,5	103,6	101,1	99,7	100,8

Carbones hidrotermales procedentes de celulosa como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos

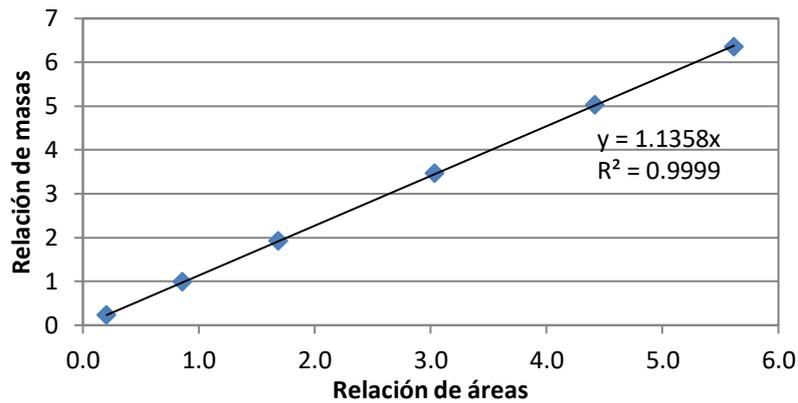


Figura 16. Recta de calibrado del ácido palmítico

También se realizó la calibración del palmitato de metilo para la obtención del rendimiento de la reacción.

Tabla 7. Cantidades de palmitato de metilo y patrón interno en la calibración

Masa Palmitato de Metilo (mg)	23,9	97,2	195,6	340,1	485,4	661,0
Masa Patrón Interno (mg)	101,4	101,2	104,0	99,8	101,0	101,6

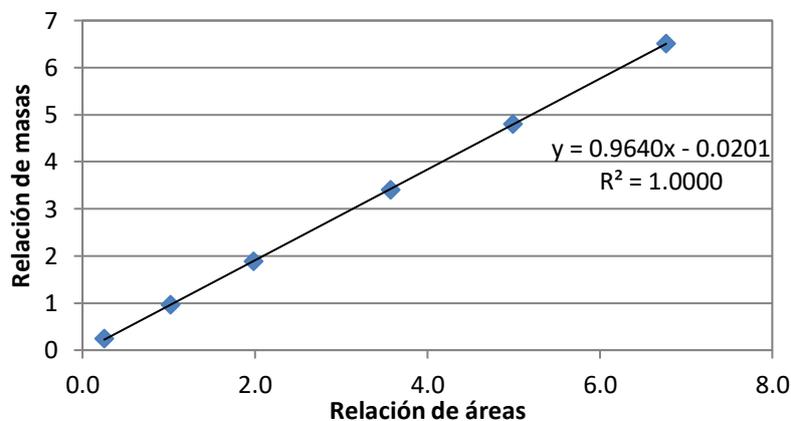


Figura 17. Recta de calibrado del palmitato de metilo

Una vez obtenidas las rectas de calibrado, se realiza una relación entre la relación de masas de ácido palmítico y patrón interno y la de palmitato de metilo y patrón junto con las relaciones de áreas. De este modo se obtiene la siguiente fórmula para el rendimiento, dependiendo únicamente de las áreas del cromatograma y los pesos moleculares del reactivo y del producto.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\frac{0.823 \frac{\text{área Palmitato}}{\text{área Ácido palmítico}}}{PM_{\text{Palmitato}}}}{\frac{0.823 \frac{\text{área Palmitato}}{\text{área Ácido palmítico}}}{PM_{\text{Palmitato}}} + \frac{1}{PM_{\text{Ácido palmítico}}}} \times 100$$

6. Conclusiones

Tras el estudio de los carbones hidrotermales sulfonados procedentes de celulosa en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol se puede concluir que:

- Estos catalizadores son capaces de proporcionar conversiones superiores del 80% a las 24 horas de reacción en todos los casos a excepción del Cel215 2M 20h con el que no se logra obtener el 70%.
- Los catalizadores provenientes de celulosa pueden reutilizarse tras su recuperación mostrando comportamientos distintos dependiendo de las condiciones de preparación del carbón inicial.
- Los carbones sulfonados provenientes del tratamiento de celulosa a 195°C o 215°C durante 20 horas en presencia de HCl 2M han podido ser recuperados durante tres ciclos sin pérdida apreciable de actividad lo que mejora los resultados obtenidos con el carbón hidrotermal sulfonado proveniente de glucosa.
- El resto de los catalizadores ensayados muestran pérdida de actividad en los sucesivos ciclos de reacción y siendo este comportamiento similar al observado para el carbón proveniente de glucosa.
- Los espectros de ^{13}C -CP-MAS-RMN, la adsorción de TEPO y los análisis elementales llevados a cabo muestran que pueden existir distintos mecanismos de desactivación de los sólidos, siendo el lixiviado de grupos sulfónicos y la formación de ésteres metílicos en la superficie del carbón los más probables.

7. Bibliografía

- (1) Paul T. Anastas, John Charles Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, 1998.
- (2) Gallezot, P. Conversion of Biomass to Selected Chemical Products. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (4), 1538–1558.
- (3) REN 21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. *Renewables 2014 Global Status Report*; 2014.
- (4) Prinsen, P.; Luque, R.; González-Arellano, C. Zeolite Catalyzed Palmitic Acid Esterification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 262, 133–139.
- (5) Alcañiz-Monge, J.; Bakkali, B. E.; Trautwein, G.; Reinoso, S. Zirconia-Supported Tungstophosphoric Heteropolyacid as Heterogeneous Acid Catalyst for Biodiesel Production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 224, 194–203.
- (6) Fu, J.; Li, Z.; Xing, S.; Wang, Z.; Miao, C.; Lv, P.; Yuan, Z. Cation Exchange Resin Catalysed Biodiesel Production from Used Cooking Oil (UCO): Investigation of Impurities Effect. *Fuel* **2016**, 181, 1058–1065.
- (7) Ni, J.; Meunier, F. C. Esterification of Free Fatty Acids in Sunflower Oil over Solid Acid Catalysts Using Batch and Fixed Bed-Reactors. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 333 (1), 122–130.
- (8) Kanda, L. R. S.; Corazza, M. L.; Zatta, L.; Wypych, F. Kinetics Evaluation of the Ethyl Esterification of Long Chain Fatty Acids Using Commercial Montmorillonite K10 as Catalyst. *Fuel* **2017**, 193, 265–274.
- (9) Park, J.-Y.; Kim, D.-K.; Lee, J.-S. Esterification of Free Fatty Acids Using Water-Tolerable Amberlyst as a Heterogeneous Catalyst. *Bioresource Technology* **2010**, 101 (1), S62–S65.
- (10) Gan, S.; Ng, H. K.; Chan, P. H.; Leong, F. L. Heterogeneous Free Fatty Acids Esterification in Waste Cooking Oil Using Ion-Exchange Resins. *Fuel Processing Technology* **2012**, 102, 67–72.
- (11) Hykkerud, A.; Marchetti, J. M. Esterification of Oleic Acid with Ethanol in the Presence of Amberlyst 15. *Biomass and Bioenergy* **2016**, 95, 340–343.
- (12) Mansir, N.; Teo, S. H.; Rabi, I.; Taufiq-Yap, Y. H. Effective Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil and Biomass Residue Solid Green Catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 347, 137–144.
- (13) Kefas, H. M.; Yunus, R.; Rashid, U.; Taufiq-Yap, Y. H. Modified Sulfonation Method for Converting Carbonized Glucose into Solid Acid Catalyst for the Esterification of Palm Fatty Acid Distillate. *Fuel* **2018**, 229, 68–78.

- (14) Niu, S.; Ning, Y.; Lu, C.; Han, K.; Yu, H.; Zhou, Y. Esterification of Oleic Acid to Produce Biodiesel Catalyzed by Sulfonated Activated Carbon from Bamboo. *Energy Conversion and Management* **2018**, *163*, 59–65.
- (15) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Roldán, L. Deactivation of Sulfonated Hydrothermal Carbons in the Presence of Alcohols: Evidences for Sulfonic Esters Formation. *Journal of Catalysis* **2012**, *289*, 73–79.
- (16) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Pires, E.; Roldán, L. New Insights into the Strength and Accessibility of Acid Sites of Sulfonated Hydrothermal Carbon. *Carbon* **2014**, *77*, 1157–1167.
- (17) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Pires, E.; Roldán, L. Catalytic Performance and Deactivation of Sulfonated Hydrothermal Carbon in the Esterification of Fatty Acids: Comparison with Sulfonic Solids of Different Nature. *Journal of Catalysis* **2015**, *324*, 107–118.
- (18) de la Calle, C.; Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Pires, E.; Roldán, L. Biobased Catalyst in Biorefinery Processes: Sulphonated Hydrothermal Carbon for Glycerol Esterification. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5* (5), 2897–2903.
- (19) Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. Synthesis and Acid Catalysis of Cellulose-Derived Carbon-Based Solid Acid. *Solid State Sciences* **2010**, *12* (6), 1029–1034.
- (20) Scholz, D.; Kröcher, O.; Vogel, F. Deactivation and Regeneration of Sulfonated Carbon Catalysts in Hydrothermal Reaction Environments. *ChemSusChem* **2018**, *11* (13), 2189–2201.
- (21) García-Bordejé, E.; Pires, E.; Fraile, J. M. Parametric Study of the Hydrothermal Carbonization of Cellulose and Effect of Acidic Conditions. *Carbon* **2017**, *123*, 421–432.
- (22) Pablo Fernández Palacio. Trabajo de Fin de Grado. Estudio de carbones obtenidos de distintas materias primas como catalizadores en la síntesis de solketal. 2016.
- (23) Raúl Grima Lechón. Trabajo de Fin de Grado. Biorrefinería: Obtención de productos de alto valor añadido. 2015.