



UNIVERSIDAD
DE
CÓRDOBA



Laura María Aguado Deblas

**Estudio de Catalizadores Heterogéneos
Ácidos para la Obtención de Aditivos
Oxigenados Derivados de la Biomasa y su
Aplicación en Motores de Combustión**

*Study of the Heterogeneous Acid Catalysts for
Obtaining Oxygenated Additives from Biomass
and their Application in Combustion Engines*

Tesis Doctoral

Directores:

Prof.^a. Dra. Felipa María Bautista Rubio

Dr. Rafael Carlos Estévez Toledano

Departamento de Química Orgánica

Grupo de Investigación FQM-162

Universidad de Córdoba

Programa de doctorado: Química Fina

Córdoba, Junio 2022

TITULO: *Estudio de catalizadores heterogéneos ácidos para la obtención de aditivos oxigenados derivados de la biomasa y su aplicación en motores de combustión*

AUTOR: *Laura María Aguado Deblas*

© Edita: UCOPress. 2022
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es>

Dr. Antonio Ángel Romero Reyes, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación, titulado **“Estudio de Catalizadores Heterogéneos Ácidos para la Obtención de Aditivos Oxigenados Derivados de la Biomasa y su Aplicación en Motores de Combustión”**, que constituye la Memoria presentada por Laura María Aguado Deblas para optar al título de Doctor en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, en el Grupo de Investigación FQM-162, bajo la dirección de la profesora Dra. Felipa María Bautista Rubio y del Dr. Rafael Carlos Estévez Toledano, así como en el “Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)” ubicado en Palermo (Italia), durante la estancia de tres meses que realizó bajo la supervisión de la doctora Dña. María Luisa Testa.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba, a 2 de Junio de 2022.

**ROMERO REYES
ANTONIO ANGEL -
30506285M**

Firmado digitalmente por ROMERO REYES ANTONIO ANGEL - 30506285M
Nombre de reconocimiento (DN): c=ES,
serialNumber=IDCES-30506285M,
givenName=ANTONIO ANGEL, sn=ROMERO REYES,
cn=ROMERO REYES ANTONIO ANGEL - 30506285M
Fecha: 2022.06.02 12:12:55 +02'00'

Fdo. Dr. Antonio Ángel Romero Reyes



TÍTULO DE LA TESIS: ESTUDIO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDOS PARA LA OBTENCIÓN DE ADITIVOS OXIGENADOS DERIVADOS DE LA BIOMASA Y SU APLICACIÓN EN MOTORES DE COMBUSTIÓN

DOCTORANDA: LAURA MARÍA AGUADO DEBLAS

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

La Tesis Doctoral que la doctoranda Dña. Laura M^a Aguado Deblas presenta es el fruto del trabajo que, de manera muy satisfactoria, ha desarrollado desde el último trimestre del 2018 hasta la actualidad.

La Tesis Doctoral supone un avance en el estudio de la reacción de eterificación del glicerol con *tert*-Butanol, que rinde diferentes éteres que pueden ser empleados como aditivos oxigenados a los combustibles, los conocidos como *high éteres*. Esta reacción permite la valorización de dicho glicerol, subproducto generado en gran cantidad durante la producción del biodiesel, y que es considerado como una de las moléculas base de las llamadas “biorefinerías”. Su transformación en compuestos orgánicos de interés tanto en Química Fina como en la Industria Química supone uno de los grandes retos en la transformación de la biomasa. La reacción de eterificación se ha llevado a cabo en fase líquida empleando calefacción asistida por microondas y, a modo comparativo, calefacción convencional, en presencia de catalizadores

heterogéneos de naturaleza eminentemente ácida, de acuerdo a los principios de la Química Sostenible. Se han evaluado dos familias de catalizadores. Por un lado, una serie de carbones obtenidos a partir del hueso de aceituna, un importante residuo en Andalucía, que posteriormente han sido modificados con ácido sulfúrico con el fin de incorporar grupos sulfónico en su estructura. Por otro lado, se ha optimizado la síntesis, mediante un método sol-gel, de una serie de silicoaluminofosfatos, previamente descrita por nuestro Grupo de Investigación, con el fin de incorporar una mayor cantidad de grupos sulfónico en su estructura, a través de compuestos organosilícos. En ambos casos, resultados destacables de actividad/selectividad/estabilidad de los catalizadores han sido obtenidos, en comparación con los existentes en bibliografía.

Los sólidos sintetizados han sido exhaustivamente caracterizados estructural; textural y químicamente (composición química, propiedades ácidas por diferentes métodos, etc.) obteniéndose valores de rendimiento en la formación de di y tri-éteres similares o incluso superiores a los reportados por otros catalizadores, incluidos los comerciales.

Asimismo, en la presente Tesis Doctoral, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación de diferentes biocombustibles, a base de aceites y de un bioaditivo, con el fin de reemplazar en la mayor proporción posible el diésel en los motores de combustión actuales. Entre los bioaditivos ensayados destaca el comportamiento del carbonato de dimetilo (DMC) en mezcla con aceites, no utilizados en la alimentación, como el de ricino y de girasol (representando a los aceites usados). El comportamiento se ha evaluado en base a las propiedades físico-químicas de los biocombustibles que influyen directamente en el rendimiento del motor, como la viscosidad, la densidad, las propiedades de flujo en frío, el número de cetano y el valor calorífico. Así, se ha determinado la eficacia de los biocombustibles empleados en el motor en base a la potencia generada por el motor, las emisiones de hollín y el consumo de combustible,

obteniéndose resultados muy prometedores en cuanto a que una sustitución de un 20% de diesel por la mezcla de biocombustible permite reducir las emisiones de hollín de manera notable, manteniendo una potencia del motor casi idéntica.

El trabajo que la doctoranda ha desarrollado, le ha permitido adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de análisis (Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial, Espectroscopía Raman, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, Difracción de rayos-X, Isotermas de adsorción-desorción, Microscopía de Barrido, etc.), que ha tenido como consecuencia lograr una total caracterización de los sólidos estudiados. Asimismo, la doctoranda ha puesto a punto el método de evaluación de las mezclas de biocombustible en el motor de combustión. Además, ha sabido afrontar con decisión, dificultades que han ido apareciendo en el transcurso de la investigación, así como adoptar decisiones apropiadas en función de los resultados que ha ido obteniendo.

La estancia de tres meses de duración en el *“Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)”* situado en Palermo (Italia), además de permitir presentar la Tesis Doctoral en la modalidad internacional, le ha servido para emplear otros métodos de síntesis de materiales basados en sílice, funcionalizados con grupos ácidos y/o básicos. Estos materiales serán testados en reacciones de transformación de la biomasa, que requieren de dichos centros, para obtener productos de interés en Química Fina e Industrial, entre ellos aditivos oxigenados para combustibles.

La realización de cursos y la participación en un amplio número de Congresos, específicos relacionados con la temática de la Tesis, así como la

revisión bibliográfica llevada a cabo, le han permitido analizar e interpretar los resultados de manera minuciosa.

Así, los resultados experimentales derivados de las investigaciones que constituye la Tesis Doctoral han sido presentados y discutidos en tres artículos científicos de relevancia. También, han sido presentados en un gran número de Congresos Nacionales e Internacionales a los que ha asistido, tal como se detalla a continuación. Asimismo, es coautora de otros artículos dado su participación activa en la investigación en ellos recogida.

PUBLICACIONES

1.- Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, V. Montes, A. Caballero, F.M. Bautista. *Molecular Catalysis* 488 (2020) 110921

2.- Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst

L. Aguado-Deblas, R. Estevez, F. J. López-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista. *Catalysis Today* 390-391 (2022) 12-21

3.- Evaluation of Dimethyl Carbonate as Alternative Biofuel. Performance and Smoke Emissions of a Diesel Engine Fueled with Diesel/Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil Triple Blends

Laura Aguado-Deblas, Jesús Hidalgo-Carrillo, Felipa M. Bautista, Carlos Luna, Juan Calero, Alejandro Posadillo, Antonio A. Romero, Diego Luna and Rafael Estévez. *Sustainability* 13 (2021) 1749.

PUBLICACIONES QUE NO FORMAN PARTE DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

1.- Performance and emission quality assessment in a diesel engine of straight castor and sunflower vegetable oils, in diesel/gasoline/oil triple blends.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, A. Posadillo, B. Hurtado, F.M. Bautista, J.M. Hidalgo, C. Luna, J. Calero, A.A. Romero, D. Luna. *Energies* 12 (2019) 2181-2193.

2.- An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna y F.M. Bautista. *Energies* 12 (2019) 2364-2383.

3.- Biodiesel at the crossroads: A critical review.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo y A. A. Romero. *Catalysts* 9 (2019) 1033-1070.

4.- Diethyl ether as an oxygenated additive for fossil diesel/vegetable oil blends: evaluation of performance and emission quality of triple blends on a Diesel engine.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y R. Estevez. *Energies* 13 (2020) 1542-1557.

5.- Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts.

L. Aguado-Deblas, R. Estevez, M. Russo, V. La Parola, F.M. Bautista y M.L. Testa. *Materials* 13 (2020) 1584-1599.

6.- Acetone prospect as an additive to allow the use of castor and sunflower oils as drop-in biofuels in diesel/acetone/vegetable oil triple blends for application in Diesel engines.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y R. Estevez. *Molecules* 25 (2020) 2935-2950.

7.- Outlook for direct use of sunflower and castor oils as biofuels in compression ignition Diesel engines, being part of diesel/ethyl acetate/straight vegetable oil triple blends.

L. Aguado-Deblas, R. Estevez, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y D. Luna. *Energies* 13 (2020) 4836-4849.

8.- Biofuels from diethyl carbonate and vegetable oils for use in triple blends with diesel fuel: Effect on performance and smoke emissions of a Diesel engine.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, D. Luna y R. Estévez. *Energies* 13 (2020) 6584-6598.

9.- Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over covalently heterogenized Ru(II) diphosphine complexes on AlPO₄-sepiolite supports.

V. Caballero, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo y I. Romero. *Catalysts* 11 (2021) 289-305.

10.- Enzymatic production of ecodiesel by using a commercial lipase CALB, immobilized by physical adsorption on mesoporous organosilica materials.

C. Luna, V. Gascón-Pérez, F.J. Lopez-Tenllado, F.M. Bautista, C. Verdugo-Escamilla, L. Aguado-Deblas, J. Calero, A.A. Romero, D. Luna, R. Estevez. *Catalysts* 11 (2021) 1350-1361

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1.- Síntesis de catalizadores ácidos basados en sílice y fosfato de aluminio y su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII). Córdoba, 2019.

2.- Optimización de las variables de la reacción de acetalización de la glicerina con acetona para la obtención de solketal (póster).

R. Estevez, L.M. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista. VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII). Córdoba, 2019.

3.- Reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol empleando catalizadores ácidos y radiación microondas (flash póster).

L.M. Aguado-Deblas, D. Luna, R. Estevez, F.M. Bautista. VII Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2019.

4.- Obtención de catalizadores ácidos, a partir de hueso de aceituna, para su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, D. Luna, A. Caballero, F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

5.- Síntesis de silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura. Aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, F.M. Bautista, D. Luna. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

6.- Empleo de catalizadores ácidos basados en Pt/W/ZrO₂, en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).

E. Sanchez, J. Hidalgo-Carrillo, R. Estevez, L.M. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, A. Marinas, F.J. Urbano. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

7.- Evaluación del rendimiento y calidad de emisión en un motor diésel del dietil éter formando parte de mezclas triples diésel/dietil éter/ aceite de girasol o ricino (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. VIII Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2020.

8.- Eterificación de glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos basados en sílice y fosfato de aluminio empleando radiación microondas (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Bilbao, 2020.

9.- Eterificación de glicerina con tert-Butanol, asistida con microondas, empleando catalizadores ácidos basados en sílice y sílice-titanio (póster).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista, M.L. Testa. IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Bilbao, 2020.

10.- Biocombustibles obtenidos a partir de aceites vegetales y carbonato de dimetilo, para su uso en mezclas triples con diésel: Influencia en el rendimiento y emisiones de hollín de un motor Diésel (audio póster flash).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista. IX Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Nuevos desafíos, Nuevas oportunidades. Córdoba, 2021.

11.- Sulfonated organosilica-aluminum Phosphates: Effect of synthesis parameters on their textural and chemical properties (short talk).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista. Online Conference CIS 2021 Young Researchers. 2021.

12.- Biocombustibles a partir de aceites vegetales y ABE (acetona/butanol/etanol) y su aplicación en mezclas con diésel: rendimiento y emisiones en un motor diésel (póster).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, C. Noguero, D. Luna, F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT 2021: Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía. Valencia, 2021.

13.- Acetalización de glicerina con acetona empleando catalizadores ácidos basados en fosfato de aluminio modificado con organosílice (póster).

L.M. Aguado Deblas; R. Estévez; F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna; F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT 2021: Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía. Valencia, 2021.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 2 de Junio del 2022

Firma de los directores

**BAUTISTA
RUBIO FELIPA
MARIA -
75699124Y**

Firmado digitalmente por
BAUTISTA RUBIO FELIPA MARIA -
75699124Y
Nombre de reconocimiento (DN):
c=ES,
serialNumber=IDCES-75699124Y,
givenName=FELIPA MARIA,
sn=BAUTISTA RUBIO, cn=BAUTISTA
RUBIO FELIPA MARIA - 75699124Y
Fecha: 2022.06.02 12:45:07 +02'00'

Fdo.: Felipa M^a Bautista Rubio

**ESTEVEZ
TOLEDANO
RAFAEL CARLOS
- 31007370N**

Firmado digitalmente
por ESTEVEZ
TOLEDANO RAFAEL
CARLOS - 31007370N
Fecha: 2022.06.02
12:51:56 +02'00'

Fdo.: Rafael Carlos Estévez Toledano

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral forman parte de un Plan de Investigación que está desarrollando el Grupo de Investigación FQM-162. Este Plan de Investigación ha sido subvencionado con cargo al Proyecto de Excelencia P18-RT-4822 concedido por la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades (Junta de Andalucía) y por el Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020), del cual la doctoranda disfruta de un contrato predoctoral; por el Proyecto 1264113-R concedido por la Junta de Andalucía y fondos FEDER, y por el Proyecto PID2019-104953RB-I00 concedido por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Además, la doctoranda ha recibido una ayuda del Instituto de Estudios de Postgrado de la Universidad de Córdoba (IDEP) para la realización de la estancia de tres meses realizada en el “Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)” ubicado en Palermo (Italia), necesaria para optar a la Mención Internacional.

Mediante la defensa de esta Memoria de Tesis Doctoral se pretende optar a la obtención del título con Mención Internacional, habida cuenta de que el doctorando reúne los requisitos para tal mención, según el artículo 54 de la Normativa Reguladora de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Córdoba:

1. La doctoranda ha realizado una estancia de tres meses de duración en el “Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)” ubicado en Palermo (Italia).
2. Parte de la Memoria de la Tesis Doctoral se ha redactado en una de las lenguas habituales para la comunicación científica en su campo de conocimiento, distinta a las lenguas oficiales de España.
3. Cuenta con los informes favorables de dos personas expertas doctoras, con experiencia investigadora acreditada, pertenecientes a una institución de educación superior o instituto de investigación no española:

Prof./Dr. Salvatore Scire' (University of Catania, Italy).

Prof./Dr. Patricio Ruiz (Catholic University of Louvain, Belgium).

4. Un miembro del tribunal que ha de evaluar la Tesis es una doctora experta con experiencia acreditada, perteneciente a un centro de investigación no español, y es distinto del responsable de la estancia mencionada en el primer apartado:

Dra. Valeria La Parola (Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)", Palermo (Italia).

5. Una parte de la presentación de esta Tesis Doctoral se realizará en una lengua distinta de las lenguas oficiales de España.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mis directores de tesis, Felipa María Bautista Rubio y Rafael Carlos Estévez Toledano. A Felipa por la confianza depositada en mí al brindarme la oportunidad de realizar la Tesis Doctoral en su equipo, por todo el apoyo y ayuda recibidos a lo largo de estos 4 años para la realización de mi trabajo. También agradecerle su dedicación, paciencia e interés por transmitirme sus conocimientos para que creciera a nivel profesional. Has sido para mí un ejemplo de profesionalidad, mostrándome el valor del esfuerzo, la perseverancia y el trabajo duro. Le agradezco también a Rafa su generosidad y predisposición para ayudarme en todo momento, por ser mi guía durante este camino hasta la presentación de mi Tesis Doctoral. Quiero expresar además mi agradecimiento a Diego Luna Martínez, por su formación científica y empeño en que mi Tesis Doctoral finalizara de la mejor forma posible.

Gracias a todas las personas que, de alguna manera, han colaborado para hacer posible este trabajo de Tesis, por la ayuda y los momentos compartidos tanto en el laboratorio como fuera de él, durante toda esta trayectoria: Jesús, Juan Martín, Juan Carlos, Almudena, Fran, Elena, Vicente, Mari Carmen, Silvia, Dani, Juan Amaro, Raúl, Mari Ángeles, Dolores, Noelia, Marina, Daily, Manolo, Ana, Celia, Sonia y Cristina.

Además, quiero agradecer a todo el equipo que forma o ha formado parte del Departamento de Química Orgánica: docente (Paco urbano, Alberto, Paco Romero, María Dolores, César, Antonio Ángel, Alina, Araceli, Antonio Pineda, Rafael Luque, Ángel y Mariluz), técnico (Pablo, María y Laura) y administrativo (Rafael Barbudo y Pilar).

También quisiera agradecer al personal del Servicio de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba por su labor y aportación a la presente Tesis Doctoral.

Mi más sincero agradecimiento a Maria Luisa Testa, mi tutora durante mi estancia en Palermo, y mi gran apoyo allí. Me has demostrado que no sólo eres una gran profesional, sino además una magnífica persona. También me gustaría dar las gracias a su marido Salvo, por recibirme con los brazos abiertos y hacerme sentir como si fuera parte de la familia. Gracias a los dos por todos los viajes programados para mostrarme Palermo y Sicilia. Sin duda, he podido conocerla de la mejor manera posible, de mano de unas personas que aman su cultura y disfrutan contando cada una de sus historias. Me sigue costando decidir cuál es mi plato favorito de la gran cantidad de manjares que probé, aunque la cocina de Salvo destacó entre todas. *Grazie mille per tutto.*

Asimismo, quiero agradecer a todas las personas con las que compartí algún momento durante mi estancia en Palermo: Luca, Claudio, Nino, Simone, Mónica, Carla, Eleonora, Mary, Valeria, Francesca, Rosalia, Anna y Nadia. *Grazie a tutti.*

A mi familia y, especialmente, a mis padres, Antonio y Loli, gracias por vuestro amor y comprensión, por inculcar en mí valores como el esfuerzo, el trabajo, la honestidad y la generosidad, por toda la confianza depositada en mí para lograr todo aquello que me proponga. Sois mi pilar fundamental en la vida, sin vosotros no habría llegado hasta aquí. A mi hermana Rocío, a mi cuñado Cristóbal, y a mi abuela Dolores por todo el cariño y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

A James, por su ciega confianza en mis capacidades y por su apoyo incondicional siempre. Gracias por escucharme, animarme y levantarme cuando lo he necesitado. Por soportar mis infinitas charlas sobre mi trabajo (ya debes de ser capaz hasta de presentarlo), por tu optimismo y esa alegría que te caracteriza, que me has transmitido y me han servido tanto. Te amo.

¡A todos, muchas gracias!



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN/SUMMARY	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	33
I.1. Generalidades	37
I.2. Situación energética actual.....	41
I.3. La biomasa: fuente renovable de productos químicos y biocombustibles	45
I.4. Biocombustibles para una transición energética	75
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	127
CAPÍTULO III. RESULTS AND DISCUSSION: SULFONATED CARBONS FROM OLIVE STONES AS CATALYSTS IN THE MICROWAVE-ASSISTED ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL.....	135
III.1. Introduction.....	141
III.2. Experimental	144
III.3. Results and discussion	150
III.4. Conclusions	170

CAPÍTULO IV. RESULTS AND DISCUSSION: RESULTS AND DISCUSSION: SULFONATED ORGANOSILICA-ALUMINUM PHOSPHATES AS USEFUL CATALYSTS FOR ACID-CATALYZED REACTIONS: INSIGHTS INTO THE EFFECT OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE FINAL CATALYST 181

IV.1. Introduction 187

IV.2. Experimental..... 191

IV.3. Results and discussion 197

IV.4. Conclusions..... 221

CAPÍTULO V. RESULTS AND DISCUSSION: EVALUATION OF DIMETHYL CARBONATE AS ALTERNATIVE BIOFUEL. PERFORMANCE AND SMOKE EMISSIONS OF A DIESEL ENGINE FUELED WITH DIESEL/DIMETHYL CARBONATE/STRAIGHT VEGETABLE OIL TRIPLE BLENDS 235

V.1. Introduction 242

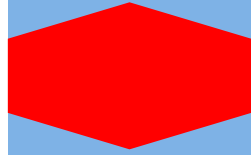
V.2. Materials and Methods..... 247

V.3. Results and discussion..... 253

V.4. Conclusions 266

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	275
INDICIOS DE CALIDAD	295
OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS	301
ANEXO 1. MATERIALES Y MÉTODOS	311
ANEXO 2. PUBLICACIONES	369

RESUMEN/SUMMARY



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL “ESTUDIO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDOS PARA LA OBTENCIÓN DE ADITIVOS OXIGENADOS DERIVADOS DE LA BIOMASA Y SU APLICACIÓN EN MOTORES DE COMBUSTIÓN”

1. Introducción o motivación de la Tesis Doctoral

El inminente agotamiento de los combustibles fósiles, así como el impacto negativo que tiene su uso sobre el medio ambiente, ha llevado a la búsqueda incesante de fuentes renovables para la producción de energía, siendo la biomasa una de las más importantes [1,2]. Actualmente, el sector del transporte es uno de los mayores consumidores de combustibles fósiles [3], por lo que la investigación de nuevos biocombustibles alternativos como el biodiésel, se ha intensificado, a fin de avanzar en la transición hacia un modelo energético sostenible.

El proceso más habitual para obtener biodiésel es la transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales con metanol, en presencia de una base fuerte, y lleva inherente la generación de glicerol (1,2,3-propanotriol) como producto secundario. Así, la creciente producción de biodiésel, como sustituto del diésel, ha generado un enorme excedente de glicerol residual de costosa y difícil

gestión, que ha disminuido su precio en el mercado, y ha provocado la pérdida de rentabilidad del proceso de obtención de este biocombustible [4].

Una de las opciones para aumentar la rentabilidad del proceso de obtención del biodiésel es el uso del glicerol como molécula de partida para producir compuestos químicos que sean de interés en Química Fina e Industrial [5]. Entre las diferentes transformaciones catalíticas del glicerol estudiadas, una de las más prometedoras es la reacción de eterificación con *tert*-butanol a fin de obtener los di- y tri-éteres, denominados *high ethers*, que son excelentes aditivos para combustibles [6,7]. Esta reacción es catalizada por ácidos, siendo fundamental el empleo de catalizadores heterogéneos para contribuir a la Química Sostenible.

Dada la incapacidad del biodiésel convencional para continuar el proceso de sustitución paulatina de los combustibles fósiles, se están evaluando otras estrategias para el empleo de los aceites vegetales como biocombustibles. Una opción es el desarrollo de procesos para la obtención de biocombustibles que eviten la formación de dicho subproducto, integrándolo en forma de derivado soluble en el propio biocombustible. Este es el caso del Glicerol, el DMC-BioD y el Ecodiesel-100 [8].

Otra estrategia para la obtención de biocombustibles, que es de bajo costo y fácil implementación y, además, no genera residuos, teniendo un impacto nulo sobre el medio ambiente, es el empleo directo

de los aceites vegetales mediante su mezcla con compuestos orgánicos de baja viscosidad y carácter renovable [4,9]. El principal problema del uso de los aceites vegetales como combustibles es su elevada viscosidad y baja volatilidad. Así, el efecto sinérgico entre un aceite vegetal y un compuesto de baja viscosidad mejora las propiedades de ambos, resultando en biocombustibles aptos para los motores diésel de la flota de vehículos actual.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es, por un lado, la investigación de nuevos sólidos con propiedades ácidas que sirvan como catalizadores en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol, para obtener compuestos útiles como aditivos para combustibles; y, por otro lado, la investigación de nuevos biocombustibles de segunda generación, obtenidos por mezcla de aceites vegetales y compuestos orgánicos renovables, que puedan sustituir al máximo el diésel.

2. Contenido de la investigación

La presente Tesis Doctoral abarca la síntesis y caracterización de catalizadores de naturaleza ácida con diferentes propiedades estructurales y texturales, y su aplicación en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol, para obtener los di- y tri-éteres (*high ethers*) que son empleados como aditivos oxigenados para combustibles. Además, se ha evaluado el carbonato de dimetilo como un disolvente

renovable para reducir la alta viscosidad del aceite de ricino y del aceite de girasol (representando al aceite usado) y obtener, así, biocombustibles de segunda generación aptos para los motores diésel actuales.

✦ En el artículo *“Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol”* se han sintetizado materiales basados en carbón, utilizando como materia prima el hueso de aceituna, que es un importante residuo en Andalucía, región productora por excelencia de aceite de oliva del mundo. El carbón ha sido tratado con H_2SO_4 con el fin de incorporar grupos sulfónico en su estructura, empleando calefacción convencional y microondas, a diferentes temperaturas (100 y 150 °C) y tiempos de reacción (0.5, 2 y 5 h). Los sólidos han sido exhaustivamente caracterizados y testados en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol bajo irradiación microondas. A modo comparativo, se ha empleado también calefacción convencional.

✦ En el artículo *“Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst”* se ha llevado a cabo la optimización de la síntesis, mediante un método sol-gel, de silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura, variando la relación Al/P (3-10), el pH final de síntesis (3-9) y el tipo de compuesto organosilano. Se han empleado tres organosilanos diferentes, uno de

ellos contiene el grupo sulfónico en su estructura y los otros dos grupos tiol y tetrasulfuro, respectivamente, que deben ser oxidados posteriormente a grupos sulfónico. El objetivo es mejorar la incorporación de grupos sulfónico, a través de la interacción de las especies de Si y Al, y preparar materiales con diferente porosidad, a fin de lograr mejores resultados que los obtenidos previamente por nuestro Grupo de Investigación. Los sólidos sintetizados han sido empleados en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol bajo irradiación microondas.

✦ En el artículo "*Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends*" se ha evaluado el carbonato de dimetilo (DMC) como biodisolvente de dos aceites vegetales, aceite de ricino y aceite de girasol (representando al aceite usado), en la obtención de nuevos biocombustibles de segunda generación, que puedan ser empleados en los vehículos actuales sin necesidad de modificaciones de los motores. Para ello, los diferentes biocombustibles (mezcla DMC/aceite vegetal) han sido añadidos al diésel en diferentes proporciones del 20% al 80% en volumen. Se han determinado propiedades físico-químicas de los combustibles que influyen directamente en el rendimiento de un motor de combustión interna, como la viscosidad, la densidad, las propiedades de flujo en frío, el número de cetano y el valor calorífico. La eficacia de

los diferentes biocombustibles se ha evaluado en base a la potencia generada por un motor diésel, las emisiones de hollín generadas y el consumo de combustible.

Además de lo indicado anteriormente, durante una estancia de 3 meses realizada en el *“Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)”* situado en Palermo (Italia), se sintetizaron materiales basados en sílice funcionalizados con grupos ácidos y/o básicos. Estos materiales serán testados en reacciones de transformación de la biomasa, que requieren de dichos centros, para obtener productos de interés en Química Fina e Industrial como aditivos oxigenados para combustibles, entre otros.

3. Conclusiones

En general, los sólidos sintetizados exhibieron una elevada acidez y propiedades texturales modulables, que ha dado lugar a excelentes resultados en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol. Particularmente, los carbones conteniendo grupos sulfónico en su estructura exhiben un comportamiento catalítico destacable, en comparación con los reportados en bibliografía. Además, los biocombustibles obtenidos por mezcla de carbonato de dimetilo y aceite de ricino o de girasol, podrían reemplazar el diésel en una alta

proporción sin comprometer la potencia del motor y reduciendo notablemente las emisiones de hollín.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas obtenidas en cada uno de los artículos publicados, que constituyen la presente Memoria de Tesis Doctoral.

En el artículo "*Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol*" se han sintetizado carbones conteniendo grupos sulfónico, empleando como materia prima el hueso de aceituna, que es un importante residuo obtenido en la producción de aceite de oliva en Andalucía. El comportamiento catalítico de los carbones se ha evaluado en la reacción de eterificación de glicerina con *tert*-butanol empleando calefacción por microondas y convencional.

- ✓ El uso de microondas como medio de calefacción en el tratamiento de los carbones con H_2SO_4 , respecto a calefacción convencional, supone la reducción del tiempo de reacción de ≥ 2 h a 0.5 h, para alcanzar un idéntico porcentaje de incorporación de azufre en el material de en torno al 3.5%.
- ✓ La acidez de la mayoría de los carbones, determinada a partir del S obtenido por análisis elemental, varía desde 1.1 a 1.3 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$. El carbón tratado con H_2SO_4 bajo calefacción

convencional a la temperatura de reacción más baja (100 °C) y el menor tiempo (0.5 h) estudiados, exhibe la menor acidez (0.4 mmol SO₃H/g).

- ✓ Los mejores resultados (rendimiento a los *h*-GTBE ~21%), tras 15 min de reacción y 75 °C de temperatura a presión autógena, utilizando irradiación microondas, son alcanzados con los materiales que tienen una mayor acidez. De hecho, la actividad catalítica de los carbones tratados está directamente relacionada con la acidez de los mismos.

- ✓ El mejor valor de rendimiento a los *h*-GTBE aquí obtenido, es comparable a los reportados con otros carbones sulfatados bajo calefacción convencional, pero utilizando temperaturas de reacción más elevadas (100-200 °C) y tiempos más largos (6 h). Además, la actividad de los catalizadores se mantiene prácticamente constante tras cinco ciclos de reacción.

- ✓ El beneficio del empleo de microondas, en lugar de calefacción convencional, en la reducción tanto del tiempo empleado en el tratamiento con ácido sulfúrico de los carbones como del tiempo y la temperatura empleados en la reacción de eterificación ha sido puesto de manifiesto, mejorando así la economía global del proceso.

En el artículo *“Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst”* se ha llevado a cabo la síntesis, por un método sol-gel, de fosfatos de aluminio modificados con diferentes compuestos organosilícicos, portadores o precursores de grupos sulfónico. Diferentes relaciones molares Al/P (3-10) y valores de pH final (3-9) han sido empleados, manteniendo una relación molar Al/Si = 3, con el objetivo de mejorar la incorporación de grupos sulfónico y modular las propiedades texturales de los sólidos. El comportamiento catalítico de dichos sólidos se ha evaluado en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol, empleando calefacción por microondas.

- ✓ La incorporación de azufre y silicio, determinada por XRF, se ve favorecida en aquellos sólidos sintetizados con el compuesto organosilano (2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C), una relación molar Al/P entre 3 y 6 y un pH final de síntesis mayor de 3.

- ✓ Los sólidos exhiben un enriquecimiento superficial de aluminio, observado por SEM-EDX, mientras que el fósforo no precipita por completo y se pierde en la disolución de lavado en forma de iones fosfato ($\leq 25\%$ mol).

- ✓ La mayoría de los sólidos presentan carácter amorfo y mesoporoso, con un área superficial entre 51 y 190 m²/g, mientras que los sólidos sintetizados con la relación Al/P más alta (10) y el pH más bajo (3) exhiben un área superficial muy baja (3 m²/g) y un carácter no poroso. La estructura del fosfato de aluminio, aún desordenada, sería crucial en la incorporación de silicio y en las propiedades texturales de los sólidos.

- ✓ Los resultados de NMR, XRF y SEM-EDX indican que la estructura de los sólidos consiste en dominios de estructuras poliméricas reticuladas de Si, dispersas sobre un fosfato de aluminio amorfo. A medida que el P disminuye (Al/P = 10), se generarían dominios de estructuras oligoméricas de Al₂O₃ y Si poco reticuladas.

- ✓ La acidez de los sólidos, obtenida por XRF, varía desde los 0.4 a los 1.6 mmol S/g. Los sólidos sintetizados con una relación molar Al/P entre 3 y 6, a un pH por encima de 3 y utilizando el precursor C, que exhiben un carácter predominantemente mesoporoso, son los que exhiben los mayores valores de acidez.

- ✓ Los mejores resultados catalíticos (rendimiento a los h-GTBE ≥11%) tras 15 minutos de reacción, empleando calefacción por microondas, a 85 °C y presión autógena, se han obtenido con los sólidos que presentan la mayor acidez y carácter mesoporoso.

Además, una buena dispersión de los centros ácidos, en la superficie de los sólidos, sería esencial para evitar la hidrólisis de los enlaces éter formados y evitar, así, que el equilibrio sea alcanzado prematuramente.

- ✓ La ligera pérdida de actividad catalítica tras cada ciclo de reacción es recuperada una vez eliminadas las moléculas de glicerol sin reaccionar y productos de reacción retenidos en los poros del catalizador.

- ✓ En base a los resultados obtenidos, se pueden abrir nuevas perspectivas en el diseño y síntesis de catalizadores eficientes basados en organoaluminofosfatos, para reacciones que requieren centros ácidos fuertes tipo Brönsted.

En el artículo *“Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”* se ha evaluado el carbonato de dimetilo (DMC) como bio-disolvente de dos aceites vegetales no comestibles, aceite de ricino y aceite de girasol (representando al aceite usado), para obtener biocombustibles de segunda generación, en mezclas con diésel. La influencia del carbonato de dimetilo ha sido estudiada mediante el análisis de parámetros

relevantes en el rendimiento de un motor diésel alimentado con diferentes mezclas triples diésel/carbonato de dimetilo/aceite vegetal.

- ✓ La adición de carbonato de dimetilo a aceite de ricino y a aceite de girasol en proporciones del 40 y 45% en volumen, respectivamente, da lugar a biocombustibles con valores de viscosidad adecuados para su empleo en los motores diésel actuales, cumpliendo con los requisitos establecidos en el Estándar Europeo EN 590 ISO 3104.

- ✓ Pequeñas cantidades de carbonato de dimetilo (8–9%) logran disminuir las temperaturas de punto de nube y punto de fluidez de las mezclas hasta 6 °C y 4.5 °C, respectivamente, con respecto al diésel. Por tanto, un motor diésel alimentado con estas mezclas (biocombustible/diésel) presentará un mejor comportamiento en climas especialmente fríos.

- ✓ La incorporación de los biocombustibles al diésel, en proporciones entre el 20 y el 80% en volumen, conduce a pequeñas pérdidas de potencia y un mayor consumo de combustible, debido a la mayor densidad y viscosidad, y el menor valor calorífico y número de cetano que exhiben, en comparación con el diésel.

- ✓ La presencia de carbonato de dimetilo mejora la reacción de combustión, debido a que incrementa el contenido de oxígeno del biocombustible. De hecho, un 8% de *DMC* en la mezcla con aceite de girasol y un 9% en la mezcla con ricino, logra reducir notablemente las emisiones de hollín hasta un 35% y un 85%, respectivamente. Además, la ausencia de enlaces C-C en la molécula de *DMC* y su tendencia a descomponerse en CO y CO₂, contribuiría también a la reducción del hollín.

- ✓ La sinergia entre los aceites vegetales estudiados y el carbonato de dimetilo genera biocombustibles capaces de reemplazar altas cantidades de combustible fósil, rozando el 100%.

- ✓ El mejor comportamiento en términos de mayor potencia generada por el motor, menor consumo de combustible y menor opacidad es exhibido por la mezcla que contiene un 20% de biocombustible (B20), constituida por 9% de *DMC* y 11% de aceite de ricino.

- ✓ El empleo de un compuesto de baja viscosidad, como el carbonato de dimetilo, para reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales, es una estrategia simple que permite obtener biocombustibles a un menor costo que el del biodiésel. Además,

estos nuevos biocombustibles son fácilmente integrables en la logística de transporte global actual.

4. Bibliografía

- [1] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- [2] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- [3] M. Kumar, M.P. Sharma, Selection of potential oils for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>.
- [4] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, Biodiesel at the crossroads: A critical review, *Catalysts.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9121033>.
- [5] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From glycerol to value-added products, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 4434–4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>.
- [6] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters, *Fuel.* 89 (2010) 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>.
- [7] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista, An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts, *Energies.* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12122364>.
- [8] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1437–1452.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>.

- [9] S. Che Mat, M.Y. Idroas, M.F. Hamid, Z.A. Zainal, Performance and emissions of straight vegetable oils and its blends as a fuel in diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 808–823. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.080>.

SUMMARY OF THE DOCTORAL THESIS “STUDY OF HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS FOR THE PREPARATION OF BIOMASS DERIVED OXYGENATED FUEL ADDITIVES AND THEIR APPLICATION IN COMBUSTION ENGINES”

1. Introduction or motivation of the Doctoral Thesis

The imminent depletion of fossil fuels, as well as the negative impact of their use on the environment, has led to the incessant search of renewable sources for energy production, being the biomass one of the most important [1,2]. Currently, the transportation sector is one of the largest consumers of fossil fuels [3], so the research about new alternative biofuels such as biodiesel has been intensified, in order to advance on the transition towards a sustainable energy model.

The most common process to obtain biodiesel is the transesterification reaction of the triglycerides of vegetable oils with methanol, in the presence of a strong base. This process inherently generates glycerol (1,2,3-propanetriol) as by-product. Thus, the growing production of biodiesel, as a substitute for diesel, has given rise to a huge surplus of residual glycerol, which is costly and difficult to manage, reducing its price in the market, and causing the loss of profitability of the process for obtaining this biofuel [4].

One of the options to increase the profitability of the biodiesel production process is the use of the glycerol as starting molecule to produce value-added chemical compounds for Fine and Industrial Chemistry [5]. Among the different catalytic transformations of glycerol studied, one of the most promising is the etherification reaction with tert-butyl alcohol in order to obtain the di- and tri-ethers, called high ethers (h-GTBE), which are excellent fuel additives [6,7]. This reaction is catalyzed by acids, and the use of heterogeneous catalysts is essential to contribute to Sustainable Chemistry.

The conventional biodiesel is unable to continue the gradual substitution process of fossil fuels, so other strategies for the use of vegetable oils as biofuels are being evaluated. One option is the development of processes to obtain biofuels that avoid the formation of glycerol, through its integration as a soluble derivative in the biofuel. This is the case of Glicerol, DMC-BioD and Ecodiesel-100 [8].

Another strategy for obtaining biofuels, which is of low production cost and easy implementation and, also, does not generate waste, having zero impact on the environment, is the direct use of vegetable oils by blending them with organic compounds of low viscosity and renewable nature [4,9]. The high viscosity and low volatility of vegetable oils are the main problems for their application as fuels. Thus, the synergistic effect between a vegetable oil and a low-viscosity compound would

enhance the properties of both, resulting in suitable biofuels for the diesel engines of the current vehicle fleet.

The main goal of the present Doctoral Thesis is, on the one hand, the research of new solids with acid properties that can be employed as catalysts in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol, to obtain compounds useful as additives for fuels; and, on the other hand, the research of new second-generation biofuels, obtained by blending vegetable oils with renewable organic compounds, which are able to replace diesel as much as possible.

2. Content of the research

The Doctoral Thesis covers the synthesis and characterization of acidic catalysts with different structural and textural properties, and their application in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol, in order to obtain the di- and tri-ethers (high ethers), which are used as oxygenated additives for fuels. In addition, dimethyl carbonate has been evaluated as a renewable solvent to reduce the high viscosity of castor oil and sunflower oil (as a reference for waste cooking oils) and obtain, thus, suitable second-generation biofuels for use in current diesel engines.

✦ In the article "*Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol*" carbon-based materials have been prepared from olive stones, which are an important waste in Andalusia, the world's leading olive oil-producing region. The carbon has been treated with H_2SO_4 in order to incorporate sulfonic groups in its structure, using either conventional heating or microwave irradiation, at different temperatures (100 and 150 °C) and reaction times (0.5, 2 and 5 h). The solids have been exhaustively characterized and tested in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol using microwave as way of heating. For comparison, conventional heating has also been employed.

✦ In the article "*Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst*" the optimization of the synthesis, by a sol-gel method, of organosilica-aluminum phosphates with sulfonic groups in their structure, varying the Al/P ratio (3-10), the final synthesis pH (3-9) and the type of organosilane compound, has been carried out. Three different organosilanes have been employed, one of them containing the sulfonic group in its structure and the other two thiol and tetrasulfide groups, respectively, which are subsequently oxidized to sulfonic groups. The goal is to enhance the incorporation of sulfonic groups, through the interaction between the species of Si and Al, and to prepare materials with tunable porosity, in order to attain

better results than those previously obtained by our Research Group. The synthesized solids have been tested in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol under microwave irradiation.

✦ In the article *“Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”* dimethyl carbonate (DMC) has been evaluated as a bio-solvent of both vegetable oils castor oil and sunflower oil (as a reference for waste cooking oils), for obtaining new second-generation biofuels that can be used in current vehicles without engine modifications. Thus, different volumetric proportions of biofuel (DMC/vegetable oil blend), from 20% to 80%, have been added to diesel. Several important fuel properties for the performance of an internal combustion engine, such as viscosity, density, cold flow properties, cetane number and calorific value, have been determined. The efficiency of the different biofuels has been evaluated based on the power generated by a diesel engine; the soot emissions generated and the fuel consumption.

In addition to the aforementioned, silica-based materials functionalized with acid and/or basic groups were synthesized during a 3-month stay at the "Istituto per lo studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) del Dipartimento di scienze chimiche e tecnologie dei materiali (DSCTM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)" located in Palermo (Italy). These materials will be tested in biomass transformation

reactions, which require these centers, to obtain value-added chemicals for Fine and Industrial Chemistry, such as oxygenated additives for fuels, among them.

3. Conclusions

In general, the synthesized solids exhibit high acidity and tunable textural properties, which have led to excellent results in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol. Particularly, sulfonated carbons present remarkable catalytic outcome, in comparison with those existing in the literature. Furthermore, the biofuels obtained by blending dimethyl carbonate with castor or sunflower oil could replace diesel in a high proportion without compromising engine power and significantly reducing soot emissions.

The specific conclusions of each of the paper published that constitute the present Doctoral Thesis are detailed below.

In the article "*Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol*" carbons containing sulfonic groups have been synthesized, using olive stones as raw material, which is an abundant waste obtained in the olive oil production in Andalusia. The catalytic behavior of carbons has been evaluated in the etherification reaction of glycerol with

tert-butyl alcohol using microwave irradiation and conventional heating.

- ✓ The use of microwaves as heating source in the treatment of the carbons with H_2SO_4 , in comparison to conventional heating, reduces the sulfonation time from ≥ 2 h to 0.5 h, to attain an identical sulfur incorporation percentage of around 3.5 %.
- ✓ The acidity of most carbons, determined from the S obtained by elemental analysis, varies from 1.1 to 1.3 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$. The carbon treated with H_2SO_4 under conventional heating at the lowest reaction temperature (100 °C) and at the shortest time (30 min) studied, exhibits the lowest acidity (0.4 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$).
- ✓ The best catalytic results (yield to h-GTBE, ~21%), after 15 min of reaction and 75 °C of temperature at autogenous pressure, using microwave irradiation, are reached with the materials exhibiting the highest acidity. In fact, the catalytic activity of the treated carbons is directly related to their acidity.
- ✓ The best yield value to h-GTBE here obtained₇ is comparable to those reported with other sulfonated carbons under conventional heating, but using higher reaction temperatures (100-200 °C) and longer times (6 h). Moreover, the activity of the catalysts remains practically constant after five reaction cycles.

- ✓ The use of microwaves, instead of conventional heating, promotes an important reduction not only in the sulfonation time, but also in the time and temperature employed in the etherification reaction, reducing the cost of the global process.

In the article "*Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst*" the synthesis, by a sol-gel method, of aluminum phosphates modified with different organosilica compounds, containing acid sulfonic groups or precursors of them, has been carried out. Different Al/P molar ratios (3-10) and final pH values (3-9), maintaining an Al/Si molar ratio = 3, have been employed, in order to enhance the incorporation of sulfonic groups, through the interaction between the species of Si and of Al, and to prepare materials with tunable porosity. The catalytic behavior of these solids has been evaluated in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol under microwave irradiation.

- ✓ The incorporation of sulfur and silicon, determined by XRF, is favored in those solids synthesized with the organosilica compound (2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C), at values of Al/P molar ratio from 3 to 6 and a pH over 3.

- ✓ There is an enrichment of aluminum in the catalysts surface, observed by SEM-EDX, whereas not all phosphorus precipitated, being eliminated as phosphate ions in the washing solutions ($\leq 25\%$ mol).

- ✓ Most of the solids present an amorphous and mesoporous character, with a surface area between 51 and 190 m²/g, while the solids synthesized with the highest Al/P ratio (10) and the lowest pH (3) exhibit a very low surface area (3 m²/g) and a non-porous character. The aluminum phosphate structure, although disordered, seems to be crucial for both, the silicon incorporation and textural properties of the solids.

- ✓ According to the results obtained by NMR, XRF and SEM-EDX, it can be assumed that the structure of the solids consists of domains of Si cross-linked polymeric structures dispersed in a disordered aluminum phosphate. As the P decreases (Al/P = 10), domains of Al₂O₃ and Si oligomeric structures with little cross-linking seem to be formed.

- ✓ The acidity of the solids, obtained by XRF, varies from 0.4 to 1.6 mmol S/g. The solids synthesized with an Al/P molar ratio between 3 and 6, at a pH over 3 and using the precursor C, which exhibit a predominantly mesoporous character, exhibited the highest acidity values.

- ✓ The best catalytic results (h-GTBE yield $\geq 11\%$) after 15 min of reaction, using microwave irradiation at 85 °C and autogenous pressure, have been obtained on the solids exhibiting the highest values of acidity and predominantly a mesoporous character. In addition, a good dispersion of the sulfonic acid sites, on the surface of the solids, seems to be essential in order to avoid the hydrolysis of the ether bonds formed and, as consequence, preventing equilibrium from being reached prematurely.

- ✓ The slight loss of catalytic activity after each reaction cycle is recovered once the unreacted glycerol molecules and reaction products, retained in the catalyst pores, are eliminated.

- ✓ From the results obtained, we can open new perspectives on the design and synthesis of efficient catalysts based on organosilica-aluminum phosphates, for reactions that require strong Bronsted acid centers.

In the article *“Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”* dimethyl carbonate (DMC) has been evaluated as a bio-solvent for two non-edible vegetable oils, castor oil and sunflower oil (as reference of used oil), to obtain second generation biofuels, in blends with diesel. The influence

of dimethyl carbonate has been studied through the analysis of relevant parameters in the performance of a diesel engine fueled with different triple blends diesel/dimethyl carbonate/vegetable oil.

- ✓ The addition of dimethyl carbonate to castor oil and sunflower oil in volumetric proportions of 40 and 45%, respectively, gives rise to biofuels with adequate viscosity values to be used in current diesel engines, complying with the established requirements by the European Standard EN 590 ISO 3104.
- ✓ Small amounts of dimethyl carbonate (8–9%) reduce the cloud point and pour point temperatures of the blends by 6 °C and 4.5 °C, respectively, with respect to diesel. Therefore, a diesel engine fueled with these blends (diesel/dimethyl carbonate/vegetable oil) will operate better in especially cold climates.
- ✓ The incorporation of the biofuels into diesel, in volumetric proportions from 20 to 80%, leads to small power losses and higher fuel consumption, due to the increment in the density and viscosity, as well as the reduction of calorific value and cetane number of the blends, in comparison with diesel.
- ✓ The presence of dimethyl carbonate improves the combustion reaction, because it increases the oxygen content of the biofuel. In fact, an 8% of DMC in the blend with sunflower oil and 9% in the

blend with castor oil significantly reduces soot emissions by 35% and 85%, respectively. In addition, the absence of C-C bonds in the DMC molecule and its tendency to decompose into CO and CO₂ would also contribute to soot reduction.

- ✓ The synergy between the vegetable oils studied and dimethyl carbonate generates biofuels able to replace high amounts of fossil fuel, close to 100%.

- ✓ The best behavior in terms of higher power generated by the engine, lower fuel consumption and lower opacity is exhibited by the blend containing 20% of biofuel (B20), containing 9% DMC and 11% of castor oil.

- ✓ The use of a low viscosity compound such as dimethyl carbonate, to reduce the high viscosity of vegetable oils, is a simple strategy that allows obtaining biofuels cheaper than biodiesel. In addition, these new biofuels can be easily integrated in the current global transport logistics.

4. Bibliography

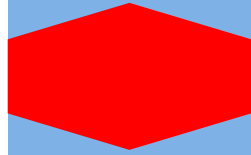
- [1] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- [2] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- [3] M. Kumar, M.P. Sharma, Selection of potential oils for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>.
- [4] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, Biodiesel at the crossroads: A critical review, *Catalysts.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9121033>.
- [5] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From glycerol to value-added products, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 4434–4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>.
- [6] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters, *Fuel.* 89 (2010) 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>.
- [7] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista, An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts, *Energies.* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12122364>.
- [8] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1437–1452.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>.

- [9] S. Che Mat, M.Y. Idroas, M.F. Hamid, Z.A. Zainal, Performance and emissions of straight vegetable oils and its blends as a fuel in diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 808–823. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.080>.

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN



CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. GENERALIDADES	37
I.2. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL	41
I.3. LA BIOMASA: FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y BIOCOMBUSTIBLES.....	45
I.3.1. Explotación de la biomasa.....	45
I.3.2. Escenario actual del glicerol	54
I.3.3. Revalorización de glicerol.....	59
I.3.4. Reacción de eterificación de glicerina con <i>tert</i> -butanol	64
<i>a) Mecanismo de reacción</i>	<i>66</i>
<i>b) Catalizadores ácidos heterogéneos empleados en la reacción</i>	<i>67</i>
I.4. BIOCOMBUSTIBLES PARA UNA TRANSICIÓN ENERGÉTICA	75
I.4.1. Biocombustibles que integran la glicerina en su composición ...	85
<i>a) Gliperol</i>	<i>85</i>
<i>b) DMC-BioD</i>	<i>87</i>

c) <i>Ecodiesel-100</i>	88
I.4.2. Biocombustibles obtenidos por transformación de aceites vegetales: <i>Green diesel</i>	92
I.4.3. Biocombustibles obtenidos por mezcla directa de aceites vegetales y compuestos orgánicos renovables de baja viscosidad.....	94
I.5. REFERENCIAS	102

I.1. GENERALIDADES

La Química es una de las ciencias fundamentales para asegurar la calidad de vida a las generaciones venideras. Hasta el día de hoy, la Química ha supuesto una gran revolución para la sociedad moderna, aportando incontables mejoras en prácticamente todos los aspectos de nuestra vida diaria. Sin embargo, el crecimiento de la industria y su impacto en el medio ambiente han creado consciencia sobre la necesidad de proteger el planeta en el que vivimos y lograr un estilo de vida más sostenible. Es por ello que surge la denominada Química Verde o Química Sostenible, donde la Química y el medio ambiente van de la mano.

La Química Verde se enfoca en el diseño de procesos y productos químicos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas. Este concepto fue introducido a principios de los años 90 por Paul Anastas, quien junto con John Warner, formularon los 12 principios

de la Química Verde (Figura I.1), recogidos en su libro *Green Chemistry: Theory and Practice* (1998) [1]. En estos 12 principios se recogen una serie de estrategias para el diseño, fabricación y aplicación de productos químicos que garanticen no solo la eficiencia, sino también la compatibilidad con la salud y la sostenibilidad ambiental.



Figura I.1. Los 12 principios de la Química Verde.

La Química Verde se fundamenta en el uso eficiente de materias primas, preferentemente de origen renovable, para reducir o eliminar la generación de residuos, minimizando riesgos al evitar el uso de disolventes y reactivos tóxicos y/o peligrosos. Por tanto, estos 12 principios proporcionan a los químicos una guía para evaluar el impacto que tiene su trabajo en la salud humana y el medio ambiente.

Para alcanzar un desarrollo sostenible a largo plazo es necesario encontrar un equilibrio entre sus 3 pilares fundamentales: las personas (desarrollo social), el planeta (protección del medio ambiente) y el beneficio (crecimiento económico). Por tanto, la sostenibilidad reconoce que para satisfacer las necesidades de la generación presente no se comprometan las necesidades de las generaciones futuras [2]. En este contexto, la Química Verde se convierte en una herramienta clave para lograr un futuro sostenible.

La Catálisis, ubicada en el principio número 9, juega un papel decisivo en el desarrollo de la Química Verde. De hecho, alrededor del 90% de los procesos químicos industriales requieren del empleo de catalizadores. El uso de la Catálisis en procesos químicos ofrece numerosos beneficios tales como menores requisitos de energía, mayor selectividad, menor uso de agentes de procesamiento y separación, y uso de materiales menos tóxicos [3].

Los catalizadores pueden encontrarse en fase homogénea o heterogénea. Los catalizadores homogéneos provocan problemas de corrosión debido a su acidez, lo que genera problemas medioambientales. Además, no se pueden reutilizar debido a que la existencia de una única fase dificulta su separación del medio de reacción. Así, frente a los catalizadores homogéneos, el empleo de catalizadores heterogéneos es preferible dadas sus múltiples ventajas entre las que destacan su fácil separación de los reactantes y/o productos, mayor selectividad a los productos de interés, reciclabilidad y versatilidad en procesos continuos.

Estos catalizadores pueden ser diseñados a medida controlando sus características (tamaño de los poros, número de centros activos, hidrofobicidad, etc.) en función de la reacción a la que van a ser aplicados, por lo que son altamente versátiles. Es por ello que el uso de catalizadores heterogéneos es uno de los factores más importantes para el desarrollo de protocolos catalíticos más sostenibles y amigables con el medio ambiente.

I.2. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

Eficiencia energética, energías renovables y/o desarrollo sostenible, son algunos de los conceptos que todos hemos escuchado en repetidas ocasiones y que definen la base para construir un futuro más esperanzador a las generaciones venideras. Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) son la principal fuente de producción energética en la actualidad, constituyendo en torno al 80% del consumo a nivel mundial (Figura I.2) [4]. La expansión de la economía, especialmente en países como China o India, ha hecho crecer la demanda energética, disminuyendo las reservas de estos recursos. Por otro lado, el calentamiento global causado en gran parte por la emisión a la atmósfera de gases provenientes de la quema de combustibles fósiles es otro factor preocupante.

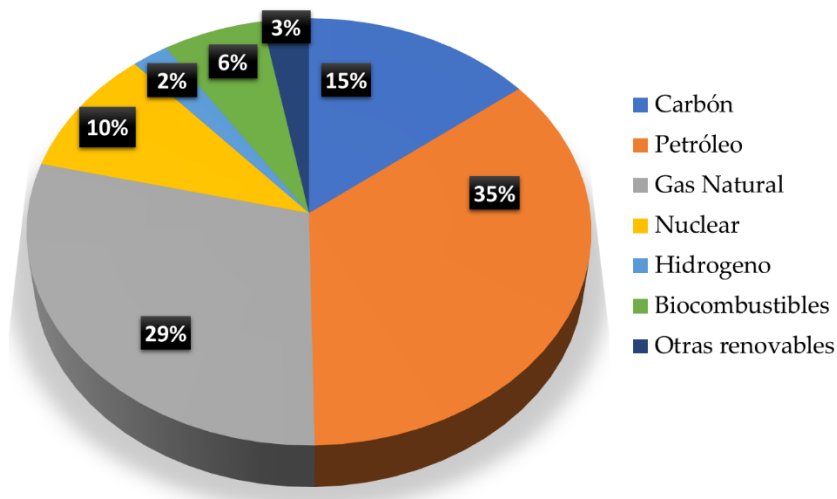


Figura I.2. Distribución de las diferentes fuentes de energía primaria a nivel mundial en el año 2020. Fuente: Agencia Internacional de Energía (AIE). Otras renovables incluye geotérmica, solar, eólica, marina, calor y otras fuentes.

Con el fin de crear conciencia sobre el peligro del cambio climático originado por la actividad industrial antropogénica, surge en 1992 la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), la cual entró en vigor en 1994 y fue ratificada por 195 países. La CMNUCC fue el inicio de la implementación de una serie de medidas para hacer frente a la amenaza climática. Así, por primera vez en la historia, los gobiernos se unen para establecer un tratado internacional, legalmente vinculante, que supone la acción climática de los países involucrados, el denominado Acuerdo de París, enfocado en reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a medio y largo plazo, así como lograr que el aumento de la temperatura global esté muy por debajo de 2°C, con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los

esfuerzos para limitarlo a 1,5°C. Este Acuerdo, adoptado por 197 países, se inició en 2020, reemplazando al anterior Protocolo de Kioto de 1997, que involucraba a los principales países desarrollados responsables de las mayores emisiones de GEI. A diferencia del primer pacto que obligaba a reducir en al menos un 5% las emisiones de GEI, el acuerdo vigente se basa en el compromiso voluntario de cada país para alcanzar los objetivos definidos [5].

A pesar de los esfuerzos llevados a cabo por los gobiernos para hacer frente al reto del cambio climático, las emisiones de CO₂, responsables del 80% de las emisiones de GEI, se han incrementado en hasta un 60% desde el año 1990. A este irrefrenable ritmo de consumo energético, que se prevé continúe en ascenso, las consecuencias sobre el planeta serían catastróficas. Esta situación ha promovido la búsqueda de alternativas que permitan sustituir de forma gradual los combustibles fósiles, dentro de un sistema energético sostenible. En este sentido, el uso de fuentes de energía renovables como la energía solar, eólica, geotérmica, biomasa, nuclear, etc., se ha convertido en una necesidad imperiosa para asegurar un futuro más limpio a las generaciones venideras.

Las energías renovables, como su propio nombre indica, son inagotables, no producen emisiones de CO₂ y, además, suponen una ventaja para los países no productores de petróleo, dado que disminuyen su dependencia de las importaciones. Entre los combustibles fósiles, el petróleo constituye la fuente de energía predominante. Según los datos

recogidos por la agencia internacional de energía (AIE), el 92.3% de la energía basada en petróleo es destinada al sector del transporte [4]. Dado que este sector es uno de los principales consumidores de combustibles fósiles, en los últimos años han emergido diversas tecnologías alternativas, como los motores eléctricos, híbridos o celdas de combustibles. Sin embargo, éstos aún están lejos de sustituir a los motores de combustión, especialmente en vehículos pesados [6], en el sector de la aviación [7] y en el sector naviero [8]. Por tanto, la investigación de combustibles alternativos de origen renovable obtenidos a partir de la biomasa, que sean integrables en la flota de vehículos actual (más de un billón) es ya una prioridad en el marco de la política energética, enfocada en reducir las emisiones contaminantes y asegurar el suministro energético.

I.3. LA BIOMASA: FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y BIOCOMBUSTIBLES

I.3.1. Explotación de la biomasa

Entre las energías renovables, la biomasa se ha situado como la fuente más importante para la obtención de combustibles líquidos destinados al transporte. La biomasa, también llamada biomasa lignocelulósica (por su alto contenido de este componente), puede definirse como toda materia orgánica originada en un proceso biológico que puede ser empleada como fuente de energía. La popularidad que ha ganado la biomasa se debe principalmente a su ciclo de vida renovable. En la fotosíntesis de las plantas se produce una reacción entre el CO₂ del aire, el agua y la luz solar para producir carbohidratos que almacenan la energía solar en forma de energía química a través de sus enlaces. Cuando estos componentes se queman en presencia de O₂, el carbón se oxida para

producir agua y CO₂ que vuelve a estar disponible para producir nueva biomasa, Figura I.3 [9].

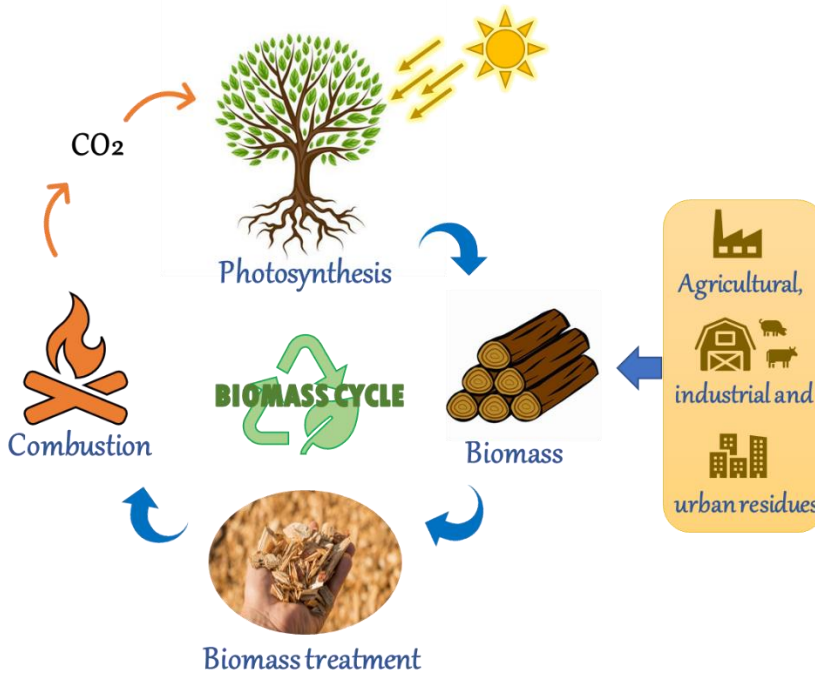


Figura I.3. Ciclo renovable de la biomasa.

La materia prima de la biomasa puede obtenerse de forma natural a partir de material vegetal, como leña, y desechos animales. No obstante, el carácter sostenible radica en el uso de biomasa residual, la cual se puede obtener a partir de residuos urbanos, industriales y ganaderos. Además de su carácter renovable y sostenible, la producción de energía a partir de la biomasa presenta diversas ventajas frente a los combustibles fósiles:

- ✦ No emite contaminantes nitrogenados o sulfurados (hidrocarburos volátiles, partículas, SO₂).
- ✦ Las emisiones de CO₂ generadas se consideran nulas dada la capacidad de las plantas para absorberlo durante su crecimiento.
- ✦ Contribuye al reciclaje de los residuos originados por la actividad humana.
- ✦ Supone una excelente oportunidad para el sector agrícola dando salida a algunos tipos de cultivo.
- ✦ Presenta un bajo costo.
- ✦ La materia prima se encuentra altamente disponible [9,10].

Todas estas ventajas convierten a la biomasa en una de las energías renovables del futuro y, por consiguiente, los biocombustibles son una alternativa altamente viable desde el punto de vista económico y medioambiental.

La biomasa constituye, por tanto, la herramienta clave para la construcción de una biorrefinería, que no es más que una industria que, por medio de la transformación de la biomasa, permite producir energía, combustibles y compuestos químicos, de forma análoga a las refinerías convencionales basadas en el petróleo (Figura I.4).

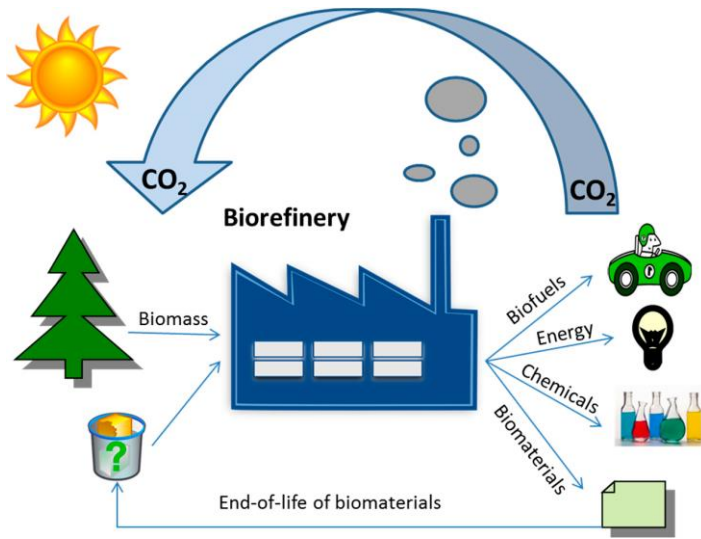


Figura I.4. Ciclo de una biorrefinería [11].

De hecho, la biomasa es la única fuente sostenible para la obtención de una gran variedad de compuestos orgánicos de alto valor añadido, entre los que se encuentran aquellos que pueden emplearse en el desarrollo de aditivos para combustibles, que permitan reducir las emisiones contaminantes provenientes del uso de combustibles fósiles; o en el desarrollo de biocombustibles que reemplacen, en la medida de lo posible, los actuales combustibles derivados del petróleo, minimizando su impacto en el medio ambiente [12].

La biomasa debe ser procesada para poder hacer uso de la misma. En la actualidad, existen 3 posibles rutas para la transformación de la biomasa: termoquímica, química y biológica [13], Figura I.5.

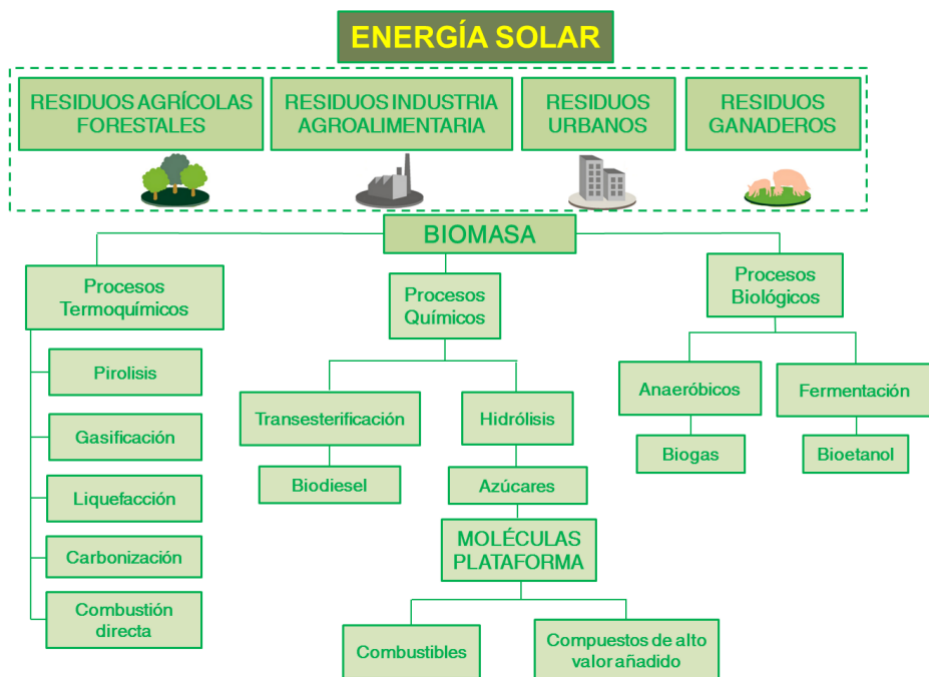


Figura I.5. Procesos para la transformación de la biomasa [13].

El almidón, los triglicéridos y la lignocelulosa son las tres materias primas derivadas de la biomasa, empleadas para producir biocombustibles y compuestos químicos. Entre ellas, la lignocelulosa es la biomasa más económica y abundante en el mundo con un rendimiento aproximado de 200 billones de toneladas al año.

Dentro de los procesos químicos para transformar la biomasa lignocelulósica, se encuentra la hidrólisis (Figura I.5), que permite obtener una serie de moléculas de gran interés denominadas moléculas plataforma. Previo a la hidrólisis, la lignocelulosa debe ser separada en sus componentes. En general, la biomasa lignocelulósica está compuesta de celulosa (35-50%), hemicelulosa (20-35%) y lignina (5-30%). La celulosa

es un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa que se conectan mediante enlaces β -1,4 glucosídicos. La hemicelulosa consta de polímeros formados por diferentes monómeros de azúcares tales como D-xilosa, D-galactosa, D-arabinosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la xilosa la más abundante. La lignina, responsable de la rigidez estructural de plantas, es un polímero oxigenado irregular y heterogéneo de unidades de p-propilfenol, que consta de tres monolignoles: alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico.

A diferencia de la lignina, cuyo interés radica en la producción en baterías recargables y supercondensadores, la celulosa y hemicelulosa juegan un papel importante en la producción de compuestos químicos y biocombustibles [12,14,15]. Para que estas materias primas puedan ser transformadas en productos químicos, es necesario un pretratamiento efectivo que disocie el revestimiento que la lignina y la hemicelulosa forman alrededor de la celulosa. Posteriormente, la celulosa ya liberada y la hemicelulosa deben ser sometidas a una etapa de hidrólisis ácida, para obtener los monómeros de glucosa y xilosa, respectivamente. Estos monómeros son transformados en un conjunto de compuestos (moléculas plataforma), Figura I.6, que pueden, a su vez, ser fácilmente transformados en otros productos de alto valor añadido [12].

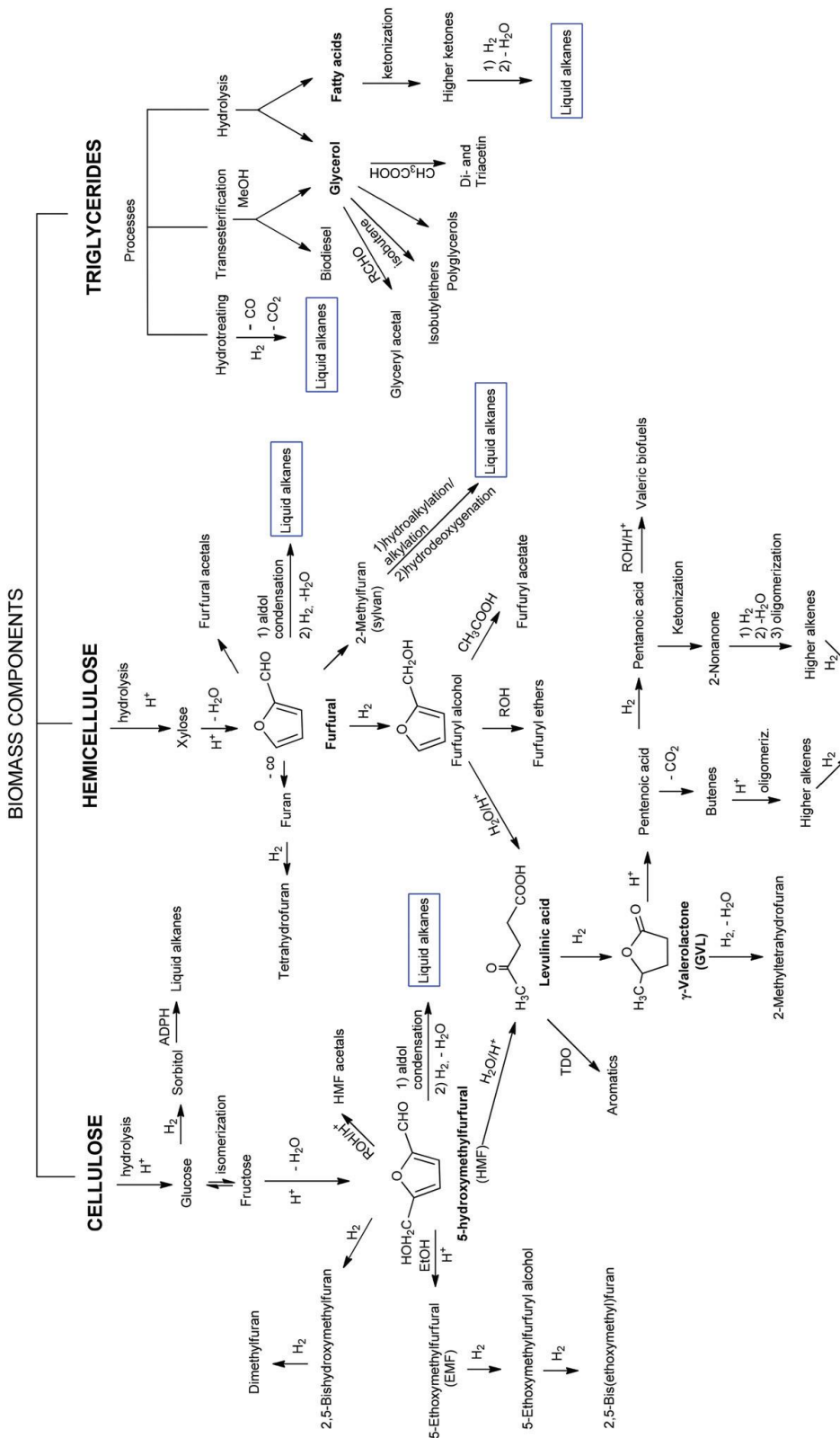


Figura I.6. Principales rutas para la obtención de moléculas plataforma [12].

Los triglicéridos, presentes en aceites vegetales o grasas animales, son moléculas hidrofóbicas insolubles en agua que se componen de una unidad de glicerol y tres ácidos grasos. Los triglicéridos se extraen de semillas oleaginosas. Entre los más de 350 cultivos oleaginosos, el girasol, el cártamo, la soja, el algodón, la colza, la canola, el maíz y el maní tienen un gran potencial para la producción de combustibles. La longitud de la cadena de carbono y el número de dobles enlaces en los ácidos grasos varían según la fuente del aceite vegetal. Las dos principales moléculas base o moléculas plataforma derivadas de los triglicéridos son los ácidos grasos, obtenidos mediante hidrólisis, y el glicerol, que se obtiene como subproducto en la transesterificación del triglicérido con alcoholes de cadena corta para producir biodiésel [12].

La lista de moléculas plataforma propuesta en 2004 por el Departamento de Energía de EE.UU. y más tarde, revisada por Bozell y Petersen [16], incluye, repartidos en diferentes categorías, los siguientes compuestos:

- ✦ Azúcares: glucosa, xilosa.
- ✦ Polioles: sorbitol, xilitol, glicerol.
- ✦ Furanos: furfural, 5-hidroximetilfurfural.
- ✦ Ácidos: ácidos succínicos, levulínico, láctico.

Esta selección está basada en una serie de criterios como la disponibilidad de tecnologías comerciales necesarias para llevar a cabo

su producción y su potencial para ser transformados en biorrefinerías tanto en combustibles como en productos químicos.

I.3.2. Escenario actual del glicerol

El incremento de la demanda de biocombustibles líquidos en los últimos años, ha hecho que aumente la producción de biodiésel, como alternativa al diésel. El biodiésel está compuesto por ésteres metílicos (FAME, *Fatty Acid Methyl Ester*) o etílicos (FAEE, *Fatty Acid Ethyl Ester*) de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos mediante una reacción de transesterificación entre los triglicéridos presentes en aceites vegetales o grasas animales y alcoholes de cadena corta (usualmente metanol o etanol), en presencia de un catalizador básico homogéneo como el hidróxido de sodio o potasio (Figura I.7). Asimismo, esta reacción también puede ser llevada a cabo en presencia de catalizadores homogéneos de naturaleza ácida; así como catalizadores heterogéneos ácidos o básicos, y enzimas [17,18].

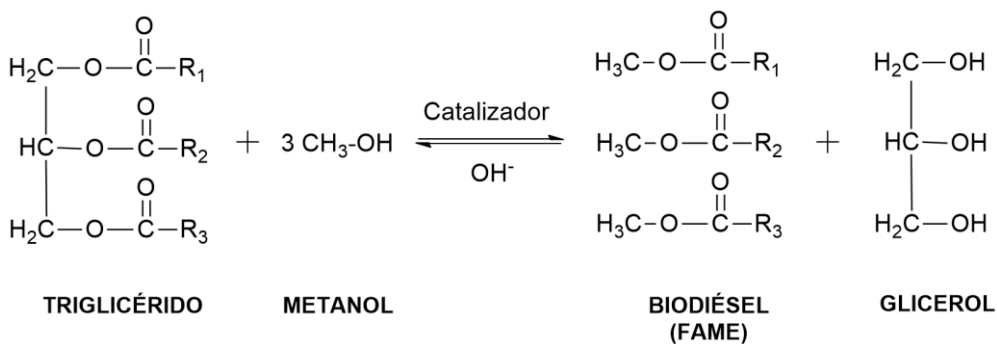


Figura I.7. Reacción general de la transesterificación de triglicéridos con metanol, en presencia de un catalizador básico, para obtener biodiésel. R_{1-3} =cadenas de ácidos grasos.

Entre los alcoholes, el etanol destaca por su menor toxicidad con respecto al metanol y por ser obtenido a partir de fuentes renovables (fermentación de azúcares). No obstante, debido a su mayor reactividad y menor costo, el metanol es el alcohol más empleado en la transesterificación para la obtención del biodiésel.

La reacción de transesterificación lleva implícito la formación de glicerol como subproducto en cantidades en torno a un 10% en peso respecto del total de biodiésel producido, es decir, que por cada tonelada de biodiésel se generan 100 kg de glicerina [19]. Este glicerol no puede ser utilizado en un motor de combustión debido a que, a las altas temperaturas alcanzadas, polimeriza y da lugar a compuestos orgánicos altamente tóxicos, como la acroleína, lo que desencadena serios problemas en el motor. Cumplir con la Normativa Europea (EN 14214) en cuanto a contenido de glicerol ($< 0.25\%$) requiere de sucesivos lavados del biodiésel con grandes volúmenes de agua. Esta operación de limpieza genera una gran cantidad de residuos, por lo que además de encarecer el proceso de obtención de este biocombustible, lo hace incompatible con el medio ambiente [18].

Además, la producción de biodiésel alcanzó 46.7 millones de metros cúbicos a nivel global en 2019 (Figura I.8) y se prevé que continúe incrementando en el futuro [20]. Como consecuencia, se ha generado un excedente de glicerol en el mercado tan grande que ha reducido el precio del glicerol crudo de \$0,33/kg a \$0,04/kg en los últimos años. Todo ello ha

provocado que el proceso de producción del biodiésel no sea rentable [21,22]. De hecho, el biodiésel es hasta 3 veces más caro que el diésel [23].

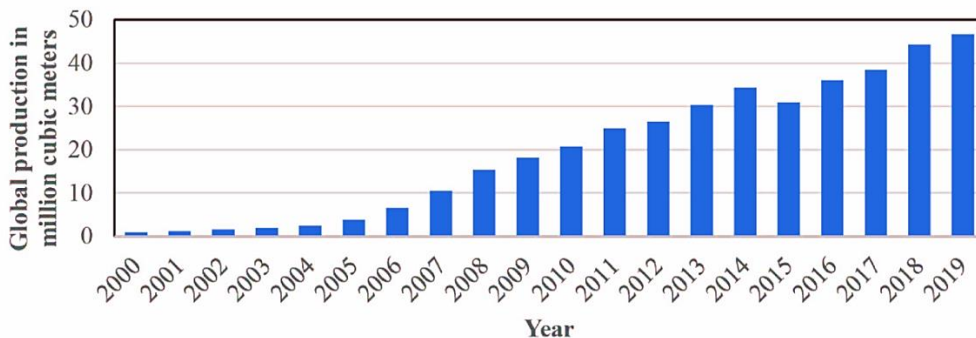


Figura I.8. Producción anual de biodiésel en el mundo de 2000 a 2019 [20].

Con el objetivo de rentabilizar el proceso de producción de biodiésel, el estudio de procesos para la valorización del glicerol ha sido, y está siendo, objeto de un amplio estudio.

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es un compuesto no tóxico, biodegradable y con una alta estabilidad. Sus propiedades favorables lo convierten en un producto químico versátil con una amplia variedad de aplicaciones en múltiples sectores (Figura I.9), principalmente en el sector farmacéutico, cosmético, textil y alimentario. Entre sus más de 1500 usos, se encuentran la elaboración de plásticos, resinas y otros productos valiosos para su uso en la industria de polímeros, agroquímicos y productos farmacéuticos. Además, puede ser utilizado como humectante en la elaboración de dulces, carnes y quesos, y también como disolvente, edulcorante y conservante en bebidas y alimentos [24].

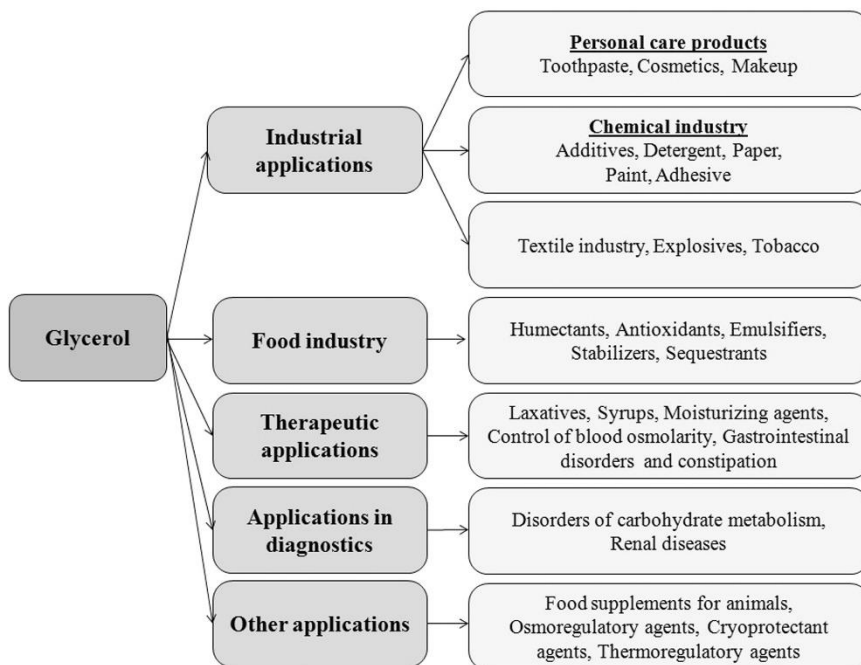


Figura I.9. Algunas aplicaciones del glicerol [24].

La mayoría de estos sectores demandan un glicerol con un elevado grado de pureza, obtenido mediante los procesos de hidrólisis (10%) y saponificación de triglicéridos (12%). El glicerol proveniente de la producción de biodiésel, que supone un 50%-80% en el mercado [25], debido a sus impurezas (metanol, ácidos grasos, sales inorgánicas y agua) [26], tiene aplicaciones limitadas y, generalmente, se emplea para producir polímeros y energía. El glicerol crudo, que exhibe una pureza de en torno el 80%, se puede purificar mediante una serie de técnicas (filtración, tratamiento químico y destilación al vacío) para mejorar su calidad. Sin embargo, el proceso de purificación no es económico [27].

Por lo tanto, las aplicaciones actuales no son capaces de absorber las enormes cantidades de glicerol existentes en el mercado. Como se mencionó anteriormente, una opción para abordar el problema del excedente de glicerol sin purificar es transformarlo en diferentes compuestos de interés en Química Fina e Industrial. Así, el glicerol podría ser un compuesto clave para la implementación de futuras biorrefinerías [28]. No obstante, cabe mencionar que la mayoría de los estudios llevados a cabo hasta el momento implican el uso de glicerol puro.

I.3.3. Revalorización de glicerol

El glicerol es una molécula altamente reactiva debido a la presencia de grupos hidroxilo primarios y secundarios que pueden ser reemplazados por otros grupos [25]. Actualmente, se considera una de las principales moléculas plataforma para la obtención de compuestos químicos útiles, que pueden ser empleados como biocombustibles, aditivos para combustibles, precursores de polímeros y otros productos de interés (ver Figure I.10) [11].

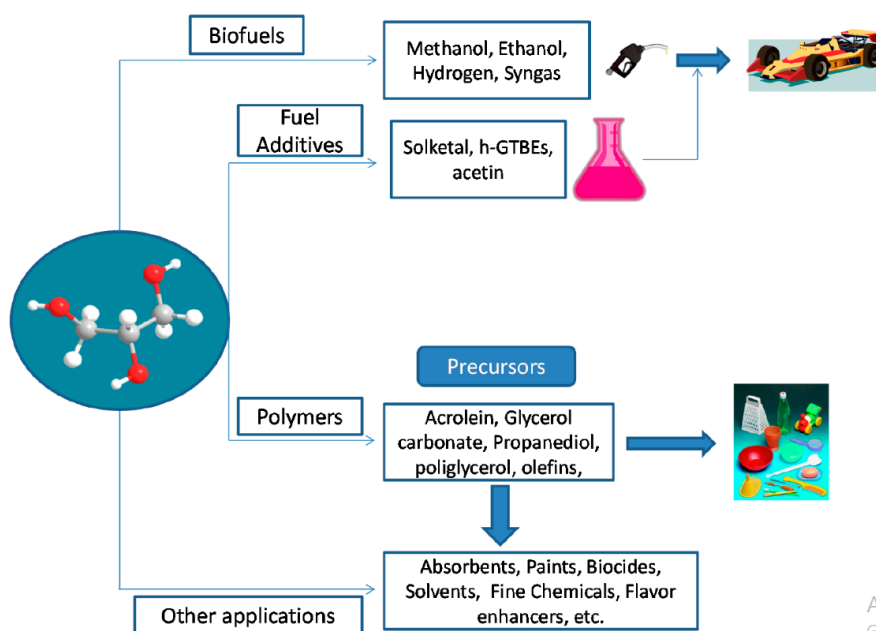


Figura I.10. Principales campos de aplicación de los compuestos derivados del glicerol [11].

La transformación de glicerol en estos productos supone diferentes tipos de reacciones como hidrogenólisis, deshidratación, esterificación,

eterificación, acetalización, etc. [29], Figura I.11. En general, estos procesos hacen uso de catalizadores heterogéneos por las ventajas ambientales y económicas que exhiben con respecto a los homogéneos.

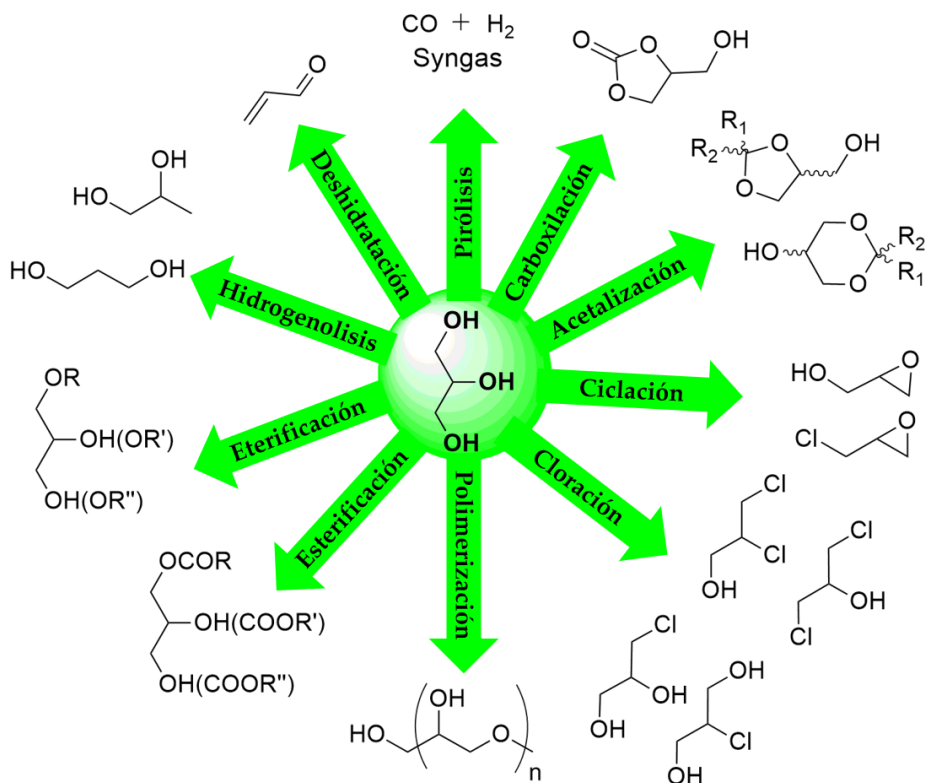


Figura I.11. Procesos catalizados de transformación del glicerol en productos de alto valor añadido.

Una de las opciones más prometedoras para revalorizar el glicerol es transformarlo en aditivos oxigenados para combustibles [30]. Los aditivos de combustible son sustancias químicas que pueden ser mezcladas con combustibles como la gasolina, el diésel o el biodiésel para mejorar sus propiedades y con ello, aumentar el rendimiento del motor. Cuando los aditivos se agregan a los combustibles, disminuyen las

emisiones de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos no regulados. Además, mejoran la viscosidad, las propiedades antidetonantes, el octanaje, el número de cetano y las propiedades de flujo en frío de los combustibles. Los aditivos oxigenados producidos a partir del glicerol son biodegradables, no tóxicos y renovables. Por tanto, suponen una excelente alternativa para reemplazar los actuales aditivos derivados del petróleo, como el metil *tert*-butil éter (MTBE) y el etil *tert*-butil éter (ETBE) [30–32].

Los ésteres, acetales y éteres derivados del glicerol, obtenidos por reacción de esterificación, acetalización y eterificación, han recibido una gran atención ya que son aditivos oxigenados valiosos para combustibles [12].

Los ésteres del glicerol o acetinas (mono-, di- y tri-sustituidas) se obtienen mediante la reacción del glicerol con ácido acético (mayoritariamente) o anhídrido acético, Figura I.12. Además, las acetinas se obtienen, junto con FAMES, mediante interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo. De ellas, la di- y tri-acetina son las que tienen interés como aditivos de los combustibles debido a que mejoran la viscosidad y propiedades de flujo en frío del biodiésel, así como la capacidad antidetonante de la gasolina. Además, la triacetina se usa como disolvente y plastificante. Por su parte, la monoacetina y la diacetina se emplean también en las industrias de cosméticos y medicamentos, como humectantes y emulsionantes en el sector alimenticio y, además, como monómeros para producir poliésteres biodegradables [29,32–34].

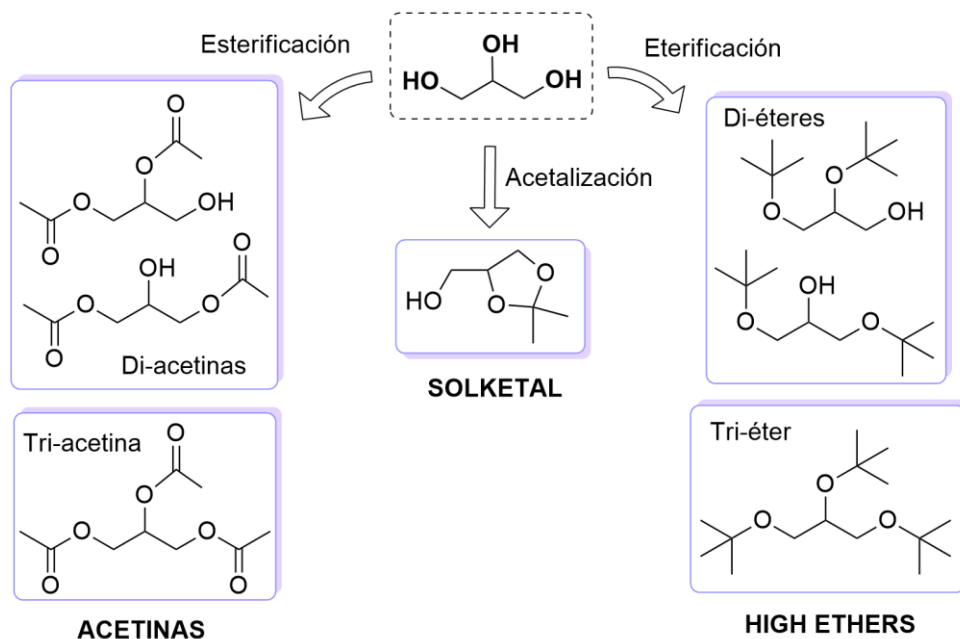


Figura I.12. Aprovechamiento del glicerol para la obtención de bio-aditivos para combustibles.

En lo que se refiere a la reacción de acetalización de glicerol con compuestos carbonílicos, aldehídos o cetonas, una de las reacciones más estudiadas es la que involucra el uso de 2-propanona (acetona). La acetalización de glicerol con acetona rinde varios acetales cíclicos de 5 y 6 miembros, el 2,2-dimetil-1,3-dioxalan-4-metanol y el 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol. El compuesto cíclico de 5 miembros, conocido como solketal, se emplea como aditivo a combustibles para reducir las emisiones de gases contaminantes, Figura I.12. Este compuesto añadido a la gasolina mejora su estabilidad oxidativa, número de octano y poder antidetonante [35,36]. Además, incrementa la temperatura de inflamabilidad, reduce la viscosidad y mejora las propiedades de flujo en frío del biodiésel [37]. El

solketal presenta también otras aplicaciones como disolvente en pinturas, productos de limpieza, aditivo para inyectables en la industria farmacéutica, etc. [29,32].

La eterificación de glicerol se puede llevar a cabo en presencia de alcoholes o alquenos, siendo el 2-metil-2-propanol (*tert*-butanol) y el 2-metilpropeno (isobutileno) los reactantes más empleados. Esta reacción da lugar a una mezcla de cinco éteres: dos éteres de mono-*tert*-butilglicerol (1-*MTBG* y 2-*MTBG*), dos éteres de di-*tert*-butilglicerol (1,2-*DTBG* y 1,3-*DTBG*) y un éter de tri-*tert*-butilglicerol (*TTBG*). Entre ellos, los di- y tri-*tert*-butil éteres de glicerol, conocidos como *high ethers* (*h-GTBE*), destacan por su elevado potencial como aditivos al diésel, biodiésel y gasolina, Figura I.12. La adición de los *h-GTBE* a biodiésel mejora sus propiedades de flujo en frío. Además, incrementa el número de octano y el número de cetano de la gasolina y el diésel, respectivamente, y reduce las emisiones de gases contaminantes [38–40]. Los éteres del glicerol también pueden ser utilizados como disolventes industriales y agentes de limpieza [29,41].

I.3.4. Reacción de eterificación de glicerina con *tert*-butanol

La eterificación de G con TBA, Figura I.13, es una reacción controlada por el equilibrio termodinámico. Además, la formación de agua en cada paso de reacción limita el rendimiento máximo a los productos de reacción, ya que puede promover la hidrólisis de los enlaces éter formados, desplazando el equilibrio hacia la izquierda.

Los mono-*tert*-butil éteres de la glicerina (*MTBGs*) no pueden ser añadidos al diésel debido a su baja solubilidad. Por lo tanto, el equilibrio debe ser desplazado hacia la formación de los *high ethers*, evitando así la necesidad de pasos de separación adicionales.

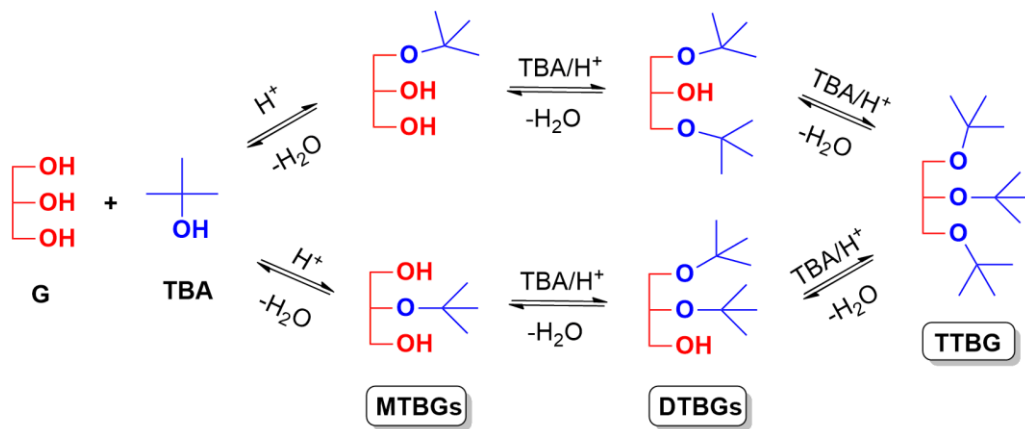


Figura I.13. Esquema de la reacción de eterificación de G con TBA [11].

Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de eterificación puede llevarse a cabo en presencia de isobutileno (IB) o *tert*-butanol (TBA). Generalmente, el IB da lugar a mejores valores de rendimiento a

los h-GTBE que el TBA. No obstante, el uso de TBA resulta más beneficioso debido a las siguientes razones:

- ✦ El isobutileno se obtiene, junto con 1-buteno y cis/trans-2-buteno, en la fracción C4 del petróleo crudo, por lo que se requieren etapas de purificación adicionales para separar el IB de la mezcla. Su precio depende directamente de los precios del petróleo, que es además una fuente no renovable.
- ✦ Para mantener el IB en la fase líquida en la reacción de eterificación, se requiere el uso de presión adicional. De hecho, la transferencia de masa entre las dos fases es un factor limitante en esta reacción, lo que hace recomendable el uso de un disolvente para lograr un mayor rendimiento catalítico. Desde un punto de vista medioambiental, se debe promover la reacción sin disolventes.
- ✦ Un importante inconveniente son las reacciones secundarias (oligomerización e hidratación del IB), promovidas por centros ácidos fuertes, que provocan una disminución de la selectividad a los productos de interés.

Todos estos inconvenientes pueden paliarse utilizando *tert*-butanol, subproducto en la producción de polipropileno. El TBA es líquido a las temperaturas de reacción habitualmente empleadas, lo que mejora la transferencia de masa entre las fases, y evita las limitaciones relacionadas con el complejo sistema trifásico. Otra ventaja es que el TBA actúa como

disolvente y reactante, por lo que no es necesario el empleo de disolventes. Asimismo, se puede disminuir la oligomerización de IB, y no es necesario el uso de alta presión para llevar a cabo la reacción.

a) Mecanismo de reacción

La eterificación de glicerol con *tert*-butanol es una reacción de condensación entre dos alcoholes que transcurre a través de un mecanismo de sustitución nucleófila unimolecular (SN1). Esta reacción es catalizada por centros ácidos fuertes tipo Brønsted.

El mecanismo de reacción, Figura I.14, consiste en una rápida protonación del TBA, al cederle el catalizador ácido un protón, y pérdida de una molécula de agua para generar un carbocatión terciario. Ese carbocatión es atacado por el par de electrones libres del oxígeno del glicerol, formándose los *MTBGs* y recuperándose el centro ácido del catalizador. De la misma forma, otra molécula de TBA reacciona con los mono-*tert*-butil glicerol éteres para dar lugar a los éteres disustituidos *DTBGs*, que al reaccionar con TBA, producen el *TTBG*. Además, pueden tener lugar reacciones secundarias como la deshidratación del TBA en isobutileno y di-isobutileno [11,42].

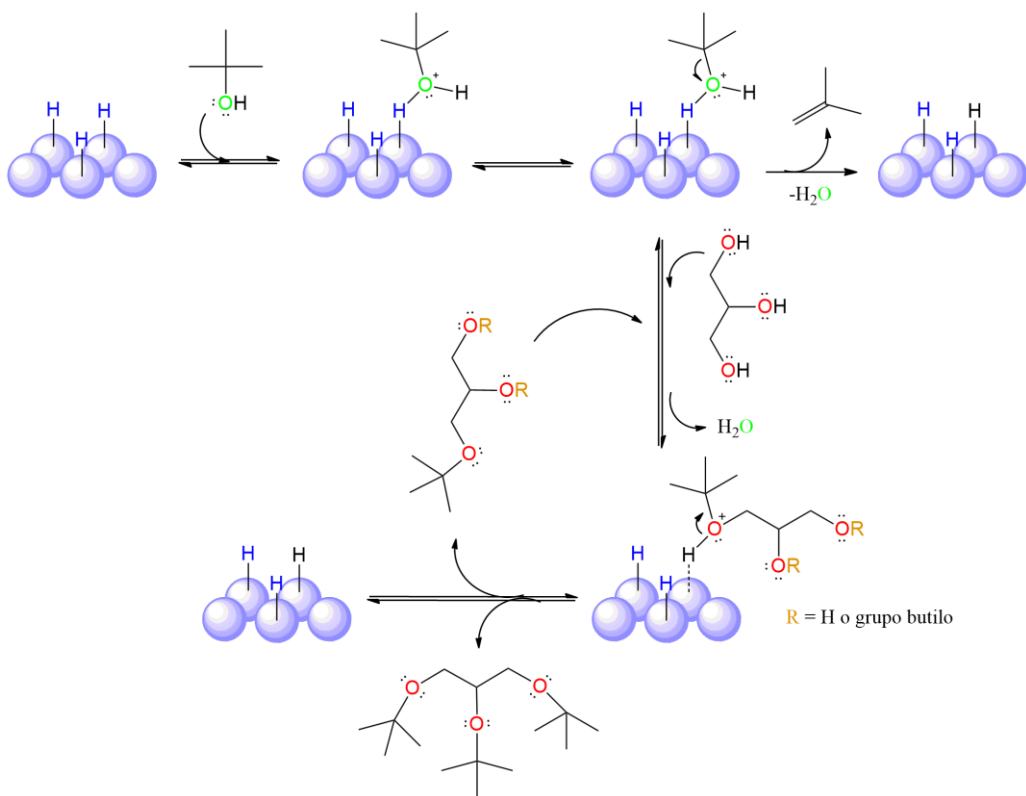


Figura I.14. Mecanismo propuesto de la reacción de eterificación de G con TBA sobre centros ácidos Brønsted [42].

b) Catalizadores ácidos heterogéneos empleados en la reacción

Diferentes tipos de catalizadores han sido utilizados en la eterificación de G con TBA. A continuación, se recogen algunos de los catalizadores ácidos heterogéneos más relevantes.

Unos de los más estudiados han sido las resinas de intercambio iónico, cuya eficacia ha sido ampliamente demostrada. Entre las diferentes resinas, la Amberlita-15 (A-15), una resina de intercambio iónico basada en poliestireno reticulado y divinilbenceno modificada con

grupos sulfónicos, ha dado lugar a los mejores resultados en la reacción (rendimientos ~ 20%) gracias a su elevada acidez y propiedades texturales [43–47]. Es por ello que la A-15 se ha convertido en un catalizador de referencia para esta reacción. Sin embargo, tanto la A-15 como el resto de resinas de esta naturaleza presentan algunas limitaciones como son, su falta de estabilidad térmica o su tendencia a contraerse o hincharse en medios orgánicos. Además, el carácter eminentemente hidrófobo de la A-15 promueve su rápida desactivación debido a que el agua generada en la reacción solvata los grupos ácido sulfónico, que son la única parte hidrófila de la estructura.

Otro tipo de catalizadores ampliamente estudiados son las zeolitas, debido a las ventajas que exhiben con respecto a las resinas de intercambio iónico, como su alta estabilidad térmica. González y col. [48] han estudiado varios tipos de zeolitas, mordenita, beta y ZSM-5, modificadas por diferentes procedimientos (protonación, desaluminación, fluoración, etc.). Los mejores resultados se obtuvieron sobre una zeolita beta fluorada (rendimiento a h-GTBE = 27%), que presenta la mayor cantidad de centros Brönsted y el tamaño de poro más grande, confirmando así el importante papel de la acidez de Brönsted y la porosidad del catalizador, en la reacción [48,49]. Asimismo, en el estudio de una serie de zeolitas nanoestructuradas tipo MFI [50], y zeolitas HZSM-5 desaluminadas y funcionalizadas con precursores de grupos sulfónico [51], el mayor rendimiento a los h-GTBE fue logrado con los catalizadores que exhibieron mayor acidez. Además, se concluyó que

las propiedades texturales de las zeolitas influyen en su acidez. Veiga y col. [52] demostraron que, además de la acidez y propiedades texturales, el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las zeolitas tiene una gran influencia en la actividad catalítica. Las zeolitas han dado lugar a buenos resultados de conversión de glicerol y selectividad a los productos deseados, pero a expensas de condiciones de reacción muy extremas como una alta temperatura, más cantidad de catalizador y en algunos casos, empleo de disolventes. Esto se debe a su microporosidad que limita la difusión de los reactantes en los poros.

Otros tipos de catalizadores incluyen los basados en arcilla, como la arcilla montmorillonita KSF/O, con la que se alcanzó una conversión total de glicerol debido a su elevada acidez [53]. Además, con una arcilla de aluminio y niobio (HY-340 CBMM) tratada con ácido sulfúrico fumante se alcanzó un rendimiento a h-GTBE del 38.6% con una conversión de glicerol del 95% [54]. Recientemente, una serie de catalizadores obtenidos a partir de ácido fosfowolfrámico soportado en bentonita, por impregnación, mostraron un rendimiento a los éteres deseados del 26% [55].

Por otro lado, se han preparado también catalizadores a partir de heteropoliácidos de wolframio y fósforo modificados por intercambio de sus protones con iones Cs^+ , y soportados sobre óxido de estaño [56]. Estos catalizadores exhibieron un buen comportamiento catalítico, con un rendimiento a los h-GTBE del 40%. En otro estudio, el ácido fosfowolfrámico se soportó también en óxido de circonio y alcanzó el

39,6% de rendimiento en la reacción [57]. Asimismo, se han empleado catalizadores basados en sílice amorfa sobre la que se ha soportado, mediante el método de humedad incipiente, un ionómero Nafion® con grupos perfluorosulfónico (N-17) y un heteropoliácido basado en wolframio y fósforo (HPW-17) [58].

Líquidos iónicos funcionalizados con grupos sulfónico han sido también objeto de estudio, dando lugar a rendimientos a los éteres deseados de hasta el 43% [59]. Por su parte, Cannilla y col. [60] sintetizaron catalizadores ácidos por impregnación de una sílice con una disolución del perfluoropolímero Hyflon®. En este caso, el empleo de una membrana selectiva permeable al agua hace desplazar el equilibrio hacia los éteres deseados, alcanzando un rendimiento del 70%.

Por otro lado, los materiales basados en carbón han sido también objeto de interés ya que pueden ser preparados a partir de biomasa residual, que tiene un bajo costo, siendo además renovables. Entre las fuentes de biomasa empleadas se encuentran bagazo de caña de azúcar, cáscaras de arroz, granos de café, desechos de biodiésel, etc. [61–64]. Este tipo de materiales pueden ser sulfatados siguiendo diferentes estrategias, como el tratamiento con H₂SO₄ concentrado. En general, con los carbones sulfatados se alcanzan rendimientos a los h-GTBE de alrededor del 20%. Asimismo, se ha demostrado que el carácter hidrofílico de los carbones hace posible la absorción del agua generada en la reacción, mitigando así la influencia negativa que tiene el agua en la actividad catalítica y selectividad a los h-GTBE. A pesar de su potencial, actualmente hay

pocos estudios sobre su uso como catalizadores en la reacción de eterificación de G con TBA.

Sobre esta base, nuestro Grupo de Investigación se propuso preparar carbones funcionalizados con grupos sulfónico, empleando como materia prima un importante residuo obtenido en la industria olivarera, de la que Andalucía es líder, como es el hueso de aceituna. De esta forma, es posible dar salida a dos residuos altamente disponibles en el mercado, por un lado, el glicerol proveniente de la producción de biodiésel y, por otro lado, el hueso de aceituna. Los resultados de este estudio han sido recogidos en el artículo "*Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol*", que constituye el capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral.

Asimismo, nuestro Grupo de Investigación ha realizado una amplia investigación sobre materiales basados en sílice modificados por la introducción de compuestos orgánicos, portadores o precursores de grupos sulfónico. En esta línea, se han sintetizado catalizadores basados en sílices mesoporosas híbridas sulfonadas [65], con diferentes valores de acidez y propiedades texturales así como diferente carácter hidrofóbico/hidrofílico. Dichos catalizadores se obtienen por co-condensación entre los precursores bis[3-(tri-etoxisilil)propil]tetrasulfuro (B) y tetraetoxisilano (TEOS) o 1,4-bis(tri-etoxisilil)benceno (BTEB), en proporciones 50:50 o 10:90, usando Brij-76 como agente director de estructura, en condiciones ácidas, y posterior oxidación de los puentes tetrasulfuro a grupos sulfónico con H₂O₂. El catalizador ácido obtenido

empleando una proporción 50:50 de B:TEOS, muestra el mejor comportamiento catalítico (rendimiento a los h-GTBE = 28%), tras 24 h de reacción y 75 °C de temperatura utilizando calefacción convencional, siendo superior al exhibido por la resina comercial A-15 (rendimiento a los h-GTBE = 18%). Una elevada densidad de centros ácidos y un carácter hidrofílico son parámetros clave de los catalizadores más activos, en la reacción. Además, la presencia de los grupos silanoles en las sílices híbridas disminuye el efecto negativo del agua generada en la reacción y, en consecuencia, la conversión aumenta con el tiempo de reacción.

Análogamente, una serie de catalizadores basados en TiO₂ y SiO₂-TiO₂ funcionalizados con grupos sulfónico han sido evaluados en la reacción de eterificación, demostrando que, además de la acidez, las propiedades texturales influyen sobre el rendimiento catalítico de la reacción [34].

En base a los resultados obtenidos y, teniendo en cuenta las características del fosfato de aluminio como son su alta tolerancia al agua, su fácil y barata obtención así como un buen comportamiento catalítico en reacciones que requieren de centros ácidos [66,67], nos propusimos la síntesis novedosa de una serie de materiales basados en sílice y fosfato de aluminio que incorporan grupos sulfónicos en su estructura utilizando un simple método sol-gel. El comportamiento de dichos sólidos se evaluó también en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol, empleando microondas como medio de calefacción tras 15 minutos de reacción, a 85 °C y presión autógena [68]. La síntesis de los fosfatos de

aluminio fue llevada a cabo en presencia de dos compuestos organosilícicos diferentes, que contienen un grupo sulfónico, 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C), o un precursor del grupo sulfónico, (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS). Además, la relación molar Al/P (de 0.5 a 1.5), la temperatura de calcinación (250 °C y 310 °C) y el tipo y cantidad de precursor organosilícico (2.5, 4 y 10 mmol) empleado en la síntesis, fueron evaluados. Los resultados obtenidos muestran que la formación de los *high ethers* se ve favorecida con una elevada acidez y una mayor fortaleza de los centros ácidos, así como un porcentaje equilibrado de mesoporos y macroporos. Así, el catalizador más activo, con un rendimiento a los h-GTBE del 21%, es el sintetizado con 10 mmol del precursor C, la más alta relación molar Al/P (1.5) y una temperatura de calcinación de 250°C.

En definitiva, los resultados obtenidos indican que la reacción de eterificación de G con TBA se favorece con el número y fortaleza de los centros ácidos y una buena dispersión de los mismos sobre la superficie del catalizador, jugando también un papel importante las propiedades texturales. Además, el carácter hidrofílico del catalizador es fundamental a la hora de evitar la desactivación de los centros activos.

En orden a conseguir una mayor incorporación de los grupos ácidos y optimizar las propiedades texturales, llevamos a cabo la síntesis de materiales basados en fosfato de aluminio modificados con compuestos organosilícicos, con una cantidad de aluminio superior (relación molar Al/P = 3-10) y variando el pH final (de 3 a 9) en la síntesis. En este estudio

están recogidos los resultados obtenidos en el artículo *“Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst”*, que constituye el capítulo 4 de la presenta Memoria.

I.4. BIOCOMBUSTIBLES PARA UNA TRANSICIÓN ENERGÉTICA

El uso de hidrógeno verde como vector energético para la descarbonización del planeta parece ser una decisión irreversible. Sin embargo, se requieren al menos 3 décadas para llevar a cabo la transición de las fuentes de energía actuales a esta nueva tecnología. En este transcurso de tiempo, la flota de vehículos existente, que superó los mil millones de unidades en el año 2010, debe continuar operando. Dado que los vehículos actuales están diseñados para trabajar con combustibles fósiles, es de vital importancia encontrar biocombustibles con propiedades similares, que eviten modificaciones de los motores.

Además, para que la transición energética sea viable, los biocombustibles deben ser introducidos paulatinamente en mezclas con los combustibles fósiles utilizados actualmente, de forma que puedan integrarse fácilmente en la logística del sistema de transporte mundial. En

este sentido, el objetivo de la Unión Europea es incorporar un 30% de biocombustibles en la mezcla con combustibles fósiles para el año 2030. Sin embargo, estos objetivos son actualmente inalcanzables en los plazos establecidos, no sólo debido a las dificultades económicas que implican, sino también por la escasez de tierras agrícolas aptas para ello, teniendo en cuenta la enorme cantidad de recursos agrícolas requeridos para la producción de los biocombustibles bioetanol o biodiésel. Sin embargo, la inseguridad energética y el cambio climático son fuerzas motrices que han estimulado el desarrollo de nuevos biocombustibles en todo el mundo.

Hoy en día, los aceites vegetales (*Straigh Vegetable Oils, SVOs*) se consideran una alternativa muy atractiva a los combustibles fósiles debido a su naturaleza renovable y su alta disponibilidad. Además, algunas de sus ventajas son su contenido mínimo de azufre y aromáticos, su mayor punto de inflamación y lubricidad. Es por ello, que tienen un gran potencial para lograr una transición energética viable. El uso de aceites vegetales como combustibles no es algo nuevo. Los aceites vegetales comenzaron a utilizarse como combustibles en 1900, cuando Rudolf Diesel utilizó aceite de cacahuete en la primera demostración de su motor de encendido por compresión en la exposición de París. Los aceites vegetales se utilizaron en los motores diésel hasta la década de 1920, cuando, por cuestiones económicas, se hizo una modificación al motor para ser sustituidos por una fracción de petróleo (conocida actualmente como combustible diésel N° 2).

Los SVOs exhiben propiedades fisicoquímicas análogas al diésel convencional. Sin embargo, presentan una serie de inconvenientes con respecto al diésel, como su menor volatilidad, malas propiedades de flujo en frío y carácter poliinsaturado. No obstante, la principal limitación para su uso como biocombustibles radica en su elevada viscosidad cinemática que da lugar a graves problemas en los motores actuales, como una atomización deficiente del combustible, que conduce a una combustión incompleta del combustible y formación de depósitos de carbón en el inyector y en la válvula de asiento, así como problemas de lubricación [69,70]. La mayoría de los aceites vegetales exhiben valores de viscosidad cinemática de 10 a 17 veces mayores que el combustible diésel e incluso más elevados, como el aceite de ricino que presenta un valor de viscosidad de 226.2 centistokes (cSt).

Como consecuencia, los SVOs deben ser sometidos a tratamientos previos que reduzcan sus valores de viscosidad a los establecidos por la Normativa Europea, entre 2.0 y 4.5 cSt, para su uso en motores de encendido por compresión. Los parámetros de calidad que debe cumplir el biodiésel para poder ser usado como combustible en Europa son recogidos en la norma EN 14214 (norma ASTM 6751 para el caso de Estados Unidos) [22].

Existen diferentes métodos para la transformación de triglicéridos en biocombustibles aplicables en motores diésel [69], que suponen el uso directo o transformación de los mismos [21,22], y que incluyen pirólisis, microemulsificación, dilución y transesterificación (Figura I.15).

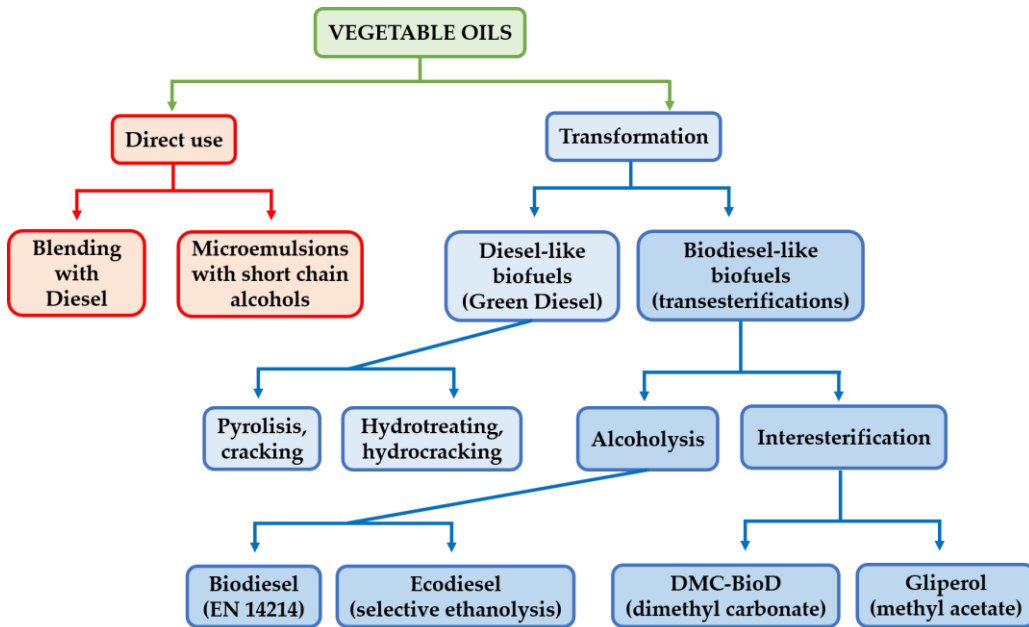


Figura I.15. Principales métodos para transformar los aceites vegetales en biocombustibles. Adaptada de [71].

La forma más habitual de convertir los aceites vegetales en combustibles es mediante una reacción de transesterificación. Como se ha explicado anteriormente, esta reacción produce el denominado biodiésel. El biodiésel es un combustible con características similares al diésel, aunque su empleo es más beneficioso por múltiples razones:

- ✦ Es más benévolo con el medio ambiente no sólo debido a su biodegradabilidad y baja toxicidad sino además por su composición libre de azufre y compuestos aromáticos, que se traduce en una disminución de emisiones de óxidos de azufre y partículas de hollín (resultado de la combustión incompleta de los hidrocarburos).

- ✦ En su composición se encuentra el oxígeno, en torno a un 11%, lo que aumenta la eficiencia del proceso de combustión.
- ✦ Es completamente compatible con los motores diésel y, en teoría, puede ser usado tanto puro como en mezclas con diésel en cualquier proporción, sin realizar modificaciones mecánicas del motor, por lo que es integrable en la logística del sistema de transporte global.
- ✦ La mayor temperatura de inflamación que exhibe con respecto al diésel hace su transporte y almacenamiento más seguros.
- ✦ Su mayor número de cetano conlleva una mejora de la calidad de autoignición del combustible. El número de cetano es indicativo del tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y como resultado, la calidad de la combustión es mayor.
- ✦ Su mayor lubricidad, que reduce el desgaste del motor y prolonga su vida útil.
- ✦ Su obtención a partir de productos derivados de la agricultura disminuye la dependencia energética del petróleo y mejora la economía del sector agrícola.

Todas estas ventajas han hecho que, hasta el momento, el biodiésel sea considerado uno de los mejores combustibles alternativos al diésel. No obstante, el biodiésel presenta una serie de inconvenientes en comparación con el diésel:

- ✦ Su limitación en climas fríos debido a los valores de viscosidad, punto de nube o *cloud point* (temperatura a la que comienza a cristalizar el combustible), y punto de fluidez o *pour point* (temperatura por debajo de la cual el líquido deja de fluir), que exhibe, superiores a los del diésel convencional.
- ✦ Su menor volatilidad conduce a problemas de arranque en frío debido a una vaporización insuficiente.
- ✦ Su menor contenido energético disminuye la potencia del motor y, por tanto, incrementa el consumo de combustible.
- ✦ Su menor estabilidad a la oxidación, debido a la presencia de dobles enlaces en la cadena de los ésteres metílicos, genera depósitos de carbón en el motor y dificulta su almacenamiento.
- ✦ Su contenido en oxígeno lleva implícito un incremento en la emisión de los óxidos de nitrógeno (NOx).
- ✦ Desde un punto de vista ambiental es el empleo, en su mayoría, de aceites comestibles como materia prima para su obtención, lo que requiere incrementar la producción de los cultivos tradicionales originalmente destinados a la alimentación [72–74].

Atendiendo a la materia prima empleada, existen cuatro generaciones diferentes de biocombustibles: 1º, 2º, 3º y 4º generación, Figura I.16.

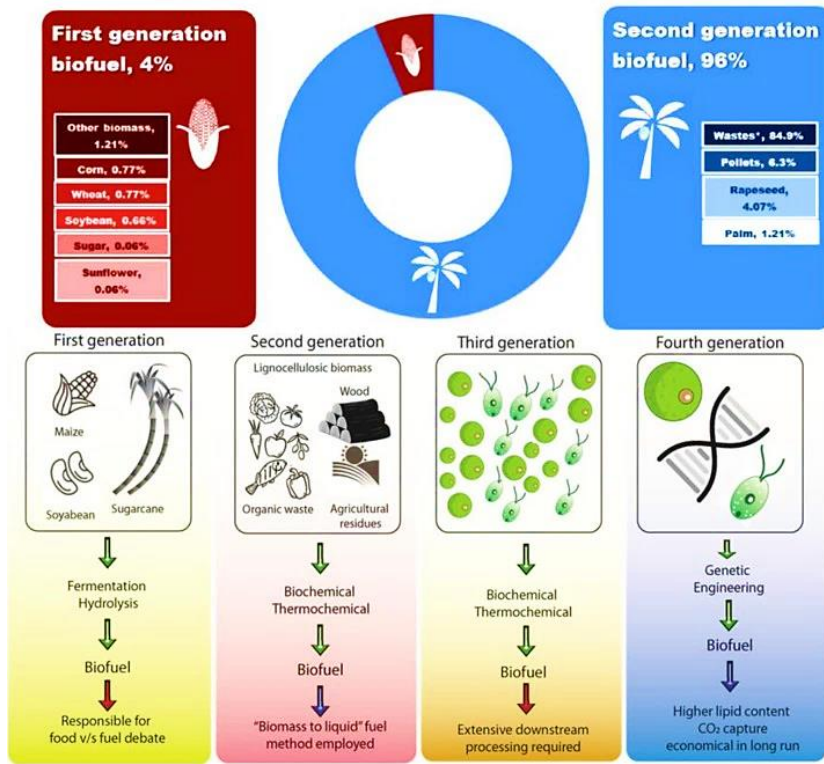


Figura I.16. Tipos de biocombustibles en función de la materia prima empleada [75].

- ✦ Biocombustibles de 1º generación: son aquellos obtenidos empleando biomasa de cultivos agrícolas destinados al consumo. Ejemplo de ellos son el bioetanol y el biodiésel, que se encuentran implantados en el comercio desde hace años.
- ✦ Biocombustibles de 2º generación: emplean como materia prima biomasa lignocelulósica procedente de componentes no comestibles, ya sea cultivos no destinados a la alimentación o de residuos agrícolas o forestales (cáscaras, tallos, hojas). A diferencia de los combustibles de 1º generación, estos cumplen con los requisitos de sostenibilidad. Sin embargo, tienen

rendimientos energéticos más bajos y sus costes de producción son poco competitivos.

- ✦ Biocombustibles de 3^o generación: se obtienen a partir de algas, que presentan mayores rendimientos energéticos por hectárea y no requieren suelo agrícola. Se requiere un alto contenido de energía para el cultivo de algas, por lo que la investigación se centra en la reducción del costo del cultivo.
- ✦ Biocombustibles de 4^o generación: son obtenidos a partir de cultivos, tales como microalgas, levaduras u hongos, genéticamente modificados para consumir más CO₂ del medio ambiente del que emiten durante su combustión [50,76]. La 4^o generación de biocombustibles, aún en una fase de investigación inicial, utiliza la biología sintética como tecnología. El biodiésel de 4^o generación tiene un alto contenido energético, una rápida tasa de crecimiento de la materia prima y una mayor capacidad de absorción de CO₂ durante la producción de la materia prima [72].

Dada su alta disponibilidad, la mayor parte del biodiésel se obtiene a partir de aceites vegetales comestibles, siendo los más empleados el aceite de palma, soja o colza. Por tanto, la producción de biodiésel, además de generar una gran competencia en el mercado alimenticio con la consecuente subida de precios, tiene un efecto negativo sobre la biodiversidad al requerir el empleo, en una gran proporción, de dos importantes recursos naturales como son la tierra de cultivo y el agua.

Asimismo, gran parte de la ampliación de estos cultivos causa problemas de deforestación.

En la actualidad, los biocombustibles de 2^o generación son la alternativa más rentable dado que se obtienen a partir de productos ecológicos y sostenibles, provenientes de cultivos no alimenticios y, por tanto, no se genera una competencia con dicho mercado. Por ello, es prioritario llevar a cabo la ampliación paulatina de las tierras actualmente improductivas para dedicarlas a la producción de aceites vegetales no comestibles con el fin de avanzar en la introducción de biocombustibles basados en materias primas renovables.

Entre los aceites no comestibles, el aceite de ricino es una opción muy interesante dado que es actualmente el único aceite vegetal no comestible producido industrialmente (en torno a 220,000 toneladas/año). El ricino se cultiva fácilmente, es resistente a la sequía y requiere fertilizantes e irrigación mínimos, por lo que el costo de plantación es más bajo que el costo de plantación de cultivos de aceites comestibles. Por otro lado, los aceites comestibles de desecho, constituidos mayoritariamente por el aceite de girasol usado en la cocina, se generan en grandes cantidades anualmente y son generalmente más baratos que el aceite comestible fresco, ya que se eliminan los costos asociados a los procesos de recolección y purificación. Además, su empleo como biocombustibles podría hacer frente al problema de la eliminación de estos residuos [77].

Por tanto, el empleo de aceites de 2^o generación como el aceite de ricino o el aceite de cocina usado (aceite de girasol), es una excelente alternativa para la producción sostenible de biocombustibles, evitando problemas relacionados con la deforestación, el calentamiento global y las amenazas a la biodiversidad, que generalmente se asocian con el uso de los biocombustibles de primera generación.

En resumen, nos encontramos en un escenario donde el biodiésel, debido a los costos de capital y de operación que implica, no es capaz de cubrir las expectativas iniciales para poder reemplazar de forma gradual el combustible de origen fósil. Por ello, en la actualidad se están evaluando diferentes estrategias para utilizar los triglicéridos de grasas animales y, fundamentalmente, de aceites vegetales, como biocombustibles para motores diésel, tal como se recoge en la Figura I.15, y que se desarrollarán en los siguientes apartados.

I.4.1. Biocombustibles que integran la glicerina en su composición

Una de las opciones consiste en el desarrollo de procesos de obtención de biocombustibles que integran la glicerina como derivado soluble, evitando de esta forma la formación de dicho subproducto. Esta metodología se basa en el empleo de ésteres, en lugar de los alcoholes habitualmente empleados para la obtención de biodiésel convencional. En este grupo, Figura I.15, se encuentran el Gliperol[®], el DMC-Biod[®] y el Ecodiesel-100[®], que exhiben propiedades físico-químicas similares al biodiésel. Todos estos biocombustibles están compuestos de ésteres metílicos (FAME) o etílicos (FAEE) y otros compuestos derivados del glicerol que son completamente solubles en el biodiésel, lo que supone la eliminación de etapas de separación posteriores y un 100% de eficiencia atómica [71].

a) Gliperol

El Gliperol[®] es un biocombustible obtenido mediante una reacción de interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo, en presencia de un catalizador con centros ácidos fuertes. Como productos de reacción, se obtiene una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y triacetato de glicerol (triacetina), Figura I.17. Esta mezcla de FAME y triacetina fue patentada como nuevo biocombustible en 2004 por investigadores del Instituto de Investigación Química Industrial de

Varsovia (Polonia) [78]. Como productos también se obtienen pequeñas cantidades de monoacetina y diacetina, así como acetato de metilo, que son solubles en diésel. Por tanto, este biocombustible sólo requiere un tratamiento de limpieza cuando se emplean catalizadores homogéneos, con el fin de eliminar las sales inorgánicas [22,71].

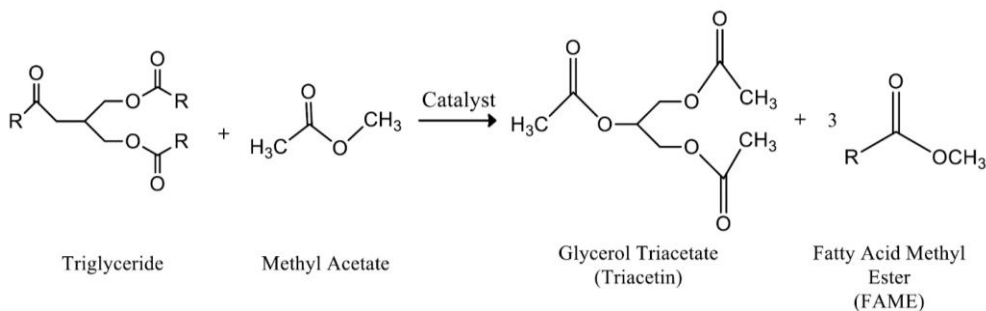


Figura I.7. Reacción de interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo, para obtener el biocombustible Glicerol®, constituido por una mezcla de FAME y triacetina [22].

Tras la patente del Glicerol®, se han llevado a cabo múltiples estudios empleando catalizadores básicos homogéneos, como hidróxido de potasio, metóxido de potasio y glicolato de polietileno [79–82]. Estos estudios demostraron que las condiciones de reacción para la obtención de Glicerol® son similares a las de la producción de biodiésel. Asimismo, esta reacción ha sido estudiada en presencia de catalizadores ácidos heterogéneos [83–85] y lipasas [86–89].

Como se ha mencionado anteriormente, la triacetina es un aditivo eficaz para reducir las emisiones contaminantes y mejorar la calidad del combustible. Por tanto, el hecho de obtener este derivado del glicerol

integrado en el propio combustible, supone una ventaja en relación al biodiésel convencional [22].

b) DMC-BioD

También, el carbonato de dimetilo (DMC) se ha utilizado como reactante en la reacción de interesterificación para obtener los correspondientes ésteres de glicerol a partir de los triglicéridos, Figura I.18. Esta reacción produce, además de FAMEs, monoésteres de carbonato de glicerol de ácidos grasos (FAGCs, *fatty acid glycerol carbonate monoesters*), que son co-productos solubles en biodiésel. En esta mezcla también se obtiene una pequeña cantidad de dicarbonato de glicerol y carbonato de glicerol, debido a la descomposición de las moléculas de FAGC [22]. Este biocombustible con propiedades similares al biodiésel es conocido como DMC-BioD® y su patente [90] pertenece a la empresa Versalis (antigua Polimeri Europa), situada en Italia.

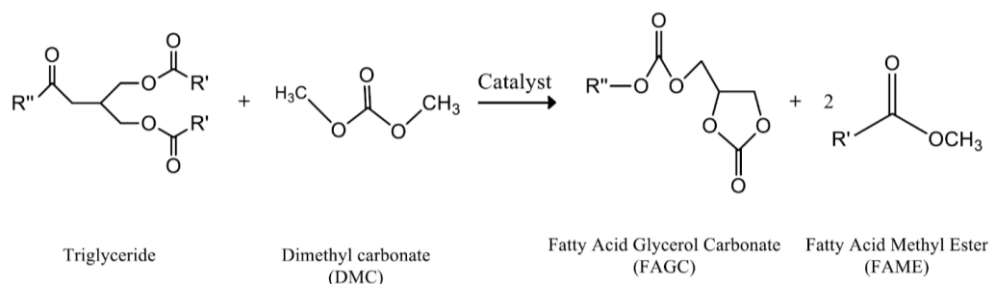


Figura I.18. Reacción de interesterificación de triglicéridos con DMC, para obtener el biocombustible DMC-BioD®, formado por una mezcla de FAMEs y FAGC [22].

El uso de DMC hace esta reacción bastante atractiva, debido a que no es tóxico ni corrosivo, es benigno para el ser humano y respetuoso con el medio ambiente. Además, puede ser obtenido a partir de metanol y CO₂ [91–93]. Por otro lado, el alto porcentaje de oxígeno presente en el DMC (53.3% p/p) contribuye a disminuir las emisiones de CO, hidrocarburos y material particulado [94].

En esta reacción se han utilizado catalizadores básicos descritos en la producción del biodiésel convencional, como KOH, metilato de sodio, hidruro de sodio, algunas aminas, así como diferentes sólidos alcalinos y lipasas [95–98].

c) Ecodiesel-100

Otra estrategia para evitar la generación de glicerol consiste en la transesterificación parcial 1,3-regioespecífica de triglicéridos del aceite de girasol con etanol, generando dos moléculas equivalentes de biodiésel (mezcla de FAEEs), y manteniendo el tercer equivalente de ácidos grasos en forma de monoglicérido (MG), Figura I.19. El monoglicérido obtenido es soluble tanto en la mezcla de FAEEs como en diésel. Este biocombustible fue patentado por nuestro Grupo de Investigación como Ecodiesel®, siendo titular la Universidad de Córdoba [99].

Inicialmente, este procedimiento se llevó a cabo usando lipasas, aprovechando su carácter 1,3-selectivo, que permite “detener” el proceso

en el segundo paso de la alcoholólisis. Se ha estudiado la lipasa pancreática del cerdo (PPL) en forma libre [100,101] e inmovilizada [102,103].

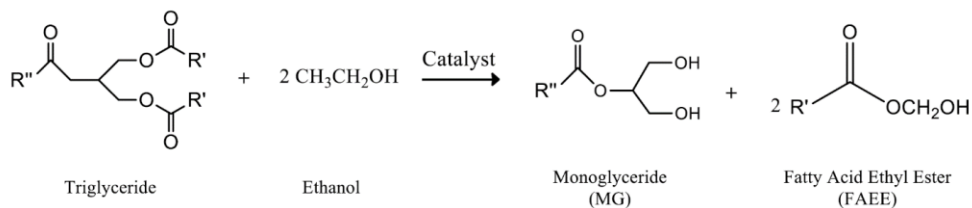


Figura I.19. Reacción de etanolólisis 1,3-selectiva de triglicéridos con etanol, catalizada por enzimas, para obtener el biocombustible Ecodiesel-100®, constituido por una mezcla de FAEEs y un monoglicérido [22].

Cabe mencionar que las condiciones de operación del proceso enzimático son mucho más suaves, en comparación con el método convencional de preparación de biodiésel, y no se generan impurezas ácidas o alcalinas, por lo que no se requiere un proceso de purificación adicional. Asimismo, el etanol sin reaccionar no necesita ser separado dado que puede usarse directamente como combustible, promoviendo la reducción en la emisión de partículas contaminantes cuando se mezcla con diésel [22].

Una de las principales desventajas de este proceso es el alto costo de las lipasas PPL, lo que ha llevado a la búsqueda de procesos más rentables para producir Ecodiesel, empleando tanto catalizadores heterogéneos, KF [104] o CaO [105] como homogéneos, metóxido de sodio [106]. Por otro lado, se ha demostrado que el MG mejora la lubricidad del biodiésel [107].

En esa línea, una patente reciente propone el uso del exceso de glicerol, obtenido en la fabricación convencional de biodiésel, para la producción de mezclas de monoglicéridos, por transesterificación de triglicéridos y posterior reacción con dimetoximetano (DMM) para producir FAGEs, una mezcla de ésteres del glicerol acetilado. Los FAGEs reaccionan con etanol generando finalmente FAME y una mezcla de acetales del glicerol (GF), 5-hidroxi-1,3-dioxano y 4-hidroximetil-1,3-dioxolano [22], Figura I.20. Este biocombustible ha sido patentado por el Institut Universitari de Ciència i Tecnologia, S.A. [108,109].

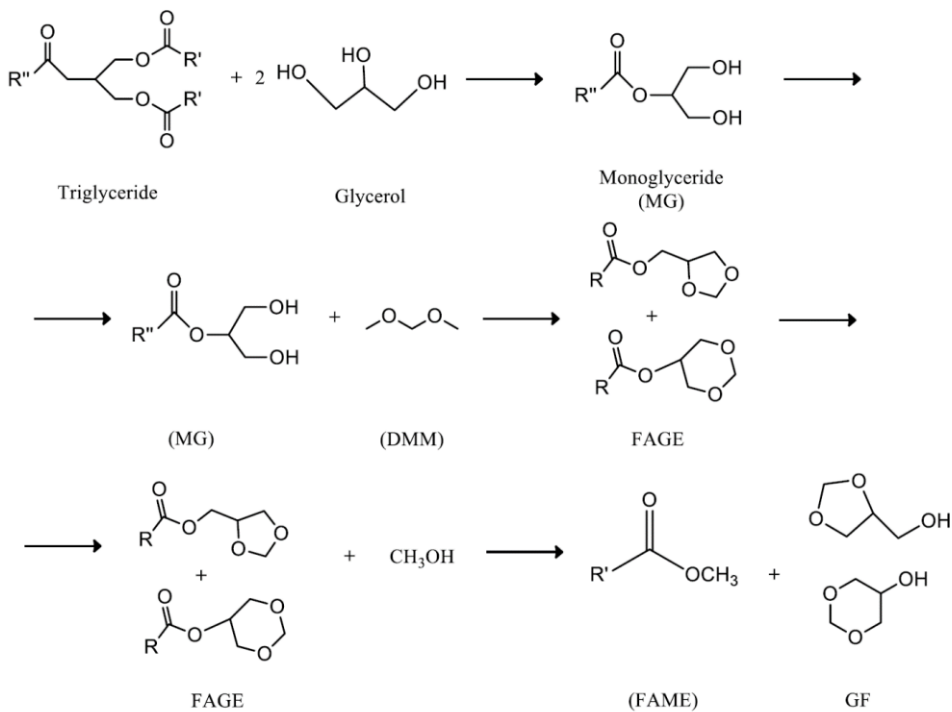


Figura I.20. Biocombustible avanzado derivado del glicerol [22].

Este nuevo biocombustible ha demostrado beneficios significativos como reducción de las emisiones de hidrocarburos, monóxido de

carbono, partículas y opacidad provenientes de motores diésel. Además, mejora la lubricidad del combustible, así como el punto de fluidez y el punto de obstrucción del filtro en frío [110–112].

I.4.2. Biocombustibles obtenidos por transformación de aceites vegetales: *Green diesel*

Hasta la fecha, se han descrito diferentes procesos de craqueo (pirólisis, hidrodeshidrogenación o hidrocrqueo) que se pueden utilizar para la conversión de grasas y aceites en biocombustibles renovables de alta calidad, muy similares al diésel [113]. A este grupo de biocombustibles se les conoce como diésel renovable, diésel verde o *Green diesel*®. Entre los distintos procedimientos, una de las mejores alternativas es el hidrotreamiento catalítico de aceites vegetales, llevado a cabo en las mismas instalaciones de refinerías convencionales [114].

Dicho proceso de hidrotreamiento de los triglicéridos implica una hidrogenación no destructiva de los dobles enlaces de los ácidos grasos y la eliminación del oxígeno en los enlaces ésteres, Figura I.21, para generar hidrocarburos, principalmente n-parafinas. Para ello, se emplean temperaturas entre 300 y 450 °C y presiones de hidrógeno superiores a 3 MPa. Tras eliminarse el oxígeno, una segunda reacción rompe las parafinas en moléculas más pequeñas y altamente ramificadas. La eliminación de oxígeno de los triglicéridos se desarrolla a través de diferentes reacciones tales como hidrodeshidrogenación, descarboxilación y descarbonilación.

En la última década, se han descrito diversos catalizadores heterogéneos [115–119] para llevar a cabo este proceso de hidrotreamiento y obtener biocombustibles aptos para sustituir al diésel

y ser aplicados en los actuales motores de combustión interna, sin modificación alguna.

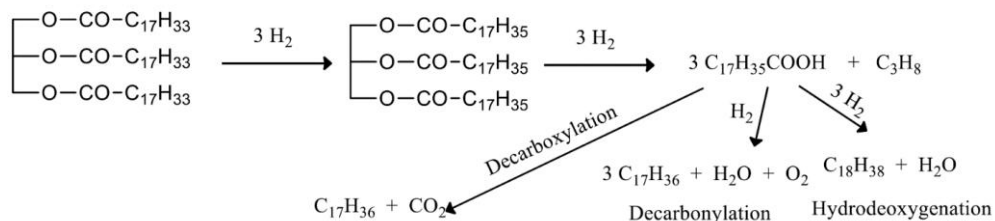


Figura I.21. Reacciones que tienen lugar durante el hidrot ratamiento de triglicéridos para obtener el biocombustible Green diesel® [22].

El *Green diesel*® tiene un número de cetano (entre 80 y 99) y un poder calorífico más altos que los FAMES. Otra ventaja es que el hidrot ratamiento catalítico no deja subproductos, a diferencia del FAME que va acompañado de glicerina. Además, como el hidrot ratamiento incluye reacciones de desulfuración, el diésel verde es un combustible con bajo contenido de azufre y muy bajas emisiones de GEI [120].

Sin embargo, esta metodología conlleva una disminución en el rendimiento atómico (eficiencia atómica) del proceso ya que hay una pérdida significativa de materia prima (oxígeno presente en el triglicérido) como CO₂ y H₂O. En la práctica, la pérdida total de materia podría ser equivalente al glicerol obtenido como subproducto en la síntesis de biodiésel, aunque con la gran diferencia de que en este caso no se requiere un manejo especial de estos residuos [22].

I.4.3. Biocombustibles obtenidos por mezcla directa de aceites vegetales y compuestos orgánicos renovables de baja viscosidad

Otra estrategia, recogida en la Figura I.15, implica disminuir al máximo la cantidad de diésel, mezclándolo con un biocombustible (*Blending* en inglés). Un biocombustible basado en un aceite vegetal y/o un aceite vegetal mezclado con un compuesto orgánico de baja viscosidad y origen renovable. Como se recoge en la Tabla 1, este método para producir biocombustibles a partir de aceites vegetales exhibe numerosas ventajas con respecto a los métodos explicados anteriormente, entre las que destacan su economía atómica del 100%, su nulo impacto en el medio ambiente y su mayor facilidad de implementación, sin generar subproductos o residuos y sin necesidad de procesos de purificación adicionales [22].

El empleo de aceite vegetal como biocombustible en mezclas con diésel [121–125] está limitado a un porcentaje inferior al 15%, debido al incremento de la viscosidad (>6.0 cSt), que sobrepasa los límites establecidos por la Normativa Europea para su empleo en los motores diésel actuales (UNE EN ISO 3104). Por tanto, la incorporación de un compuesto de baja viscosidad, que actúa como disolvente de los aceites, proporcionaría biocombustibles con un valor de viscosidad adecuado (2.0-4.5 cSt) para su empleo en los motores diésel actuales, sin necesidad de realizar modificaciones de los mismos. Esta estrategia evita los

tratamientos químicos de los triglicéridos, reduciendo al máximo el coste de fabricación de los biocombustibles.

Tabla 1. Principales características de las estrategias actuales para la producción de biocombustibles, a partir de aceites vegetales, que pueden ser empleados en los motores diésel. Adaptada de [22].

Característica	Biocombustible			
	Biodiésel	Biocombustible similar al biodiésel	Green diesel	Biocombustible obtenido por <i>Blending</i>
Eficiencia atómica (%)	85	100	85	100
Generación de Sub-productos/residuos	Glicerol	No	CO, CO ₂ y H ₂ O	No
Proceso de limpieza	Complejo (alto consumo de agua)	No necesario	No necesario	No necesario
Número de cetano (con respecto al diésel)	Ligeramente menor	Ligeramente menor	Mayor	Ligeramente menor
Lubricidad	Alta	Alta	Baja	Alta
Producción industrial	Compleja	Simple	Simple	Muy simple
Impacto Medioambiental	Alto	Bajo	Bajo	Nulo

En ese sentido, se ha investigado el empleo de biocombustibles, constituidos por un aceite vegetal y un compuesto de baja viscosidad, excluyendo el diésel. Así, se han descrito aceites vegetales como el aceite de naranja, alcanfor, eucalipto o pino [122–124,126,127], como disolventes de aceites de elevada viscosidad, como el aceite de ricino. Con estas mezclas, el motor diésel presenta un funcionamiento adecuado, incluso superior al exhibido con el empleo de mezclas diésel/biodiésel. Sin

embargo, el mayor inconveniente de estos biocombustibles radica en su bajo número de cetano, que retrasa el inicio de la combustión, dando lugar a una combustión deficiente y altos niveles de emisiones de NO_x, así como problemas de arranque del motor en frío y una pobre lubricación. También se han evaluado una gran variedad de alcoholes (metanol, etanol, 1- propanol, 2-propanol, isobutanol, 1-butanol y 2-butanol) [121,128–131] en mezcla con un aceite vegetal, ya que su alto contenido en oxígeno promueve la oxidación del combustible y, por tanto, reduce las emisiones de gases contaminantes. En general, los alcoholes exhiben una baja lubricidad e inflamabilidad, así como un bajo poder calorífico y bajo número de cetano, que implican una disminución de la potencia del motor y, por consiguiente, un mayor consumo de combustible.

Para mantener un buen rendimiento del motor, la solución más viable y efectiva es el empleo de biocombustibles (mezcla aceite vegetal/disolvente orgánico de baja viscosidad) en mezclas triples con la menor cantidad posible de diésel. Así, el empleo de diferentes alcoholes (metanol, etanol, propanol, n-butanol, pentanol) como disolventes de aceites vegetales en mezclas con diésel ha sido objeto de un amplio estudio por diferentes autores [121,132–137].

Los alcoholes, especialmente los de cadena corta como metanol o etanol, exhiben una baja solubilidad en el diésel [102,121], pudiéndose utilizar mezclas con un porcentaje en etanol hasta el 20%. En general, para mejorar la estabilidad de dicha mezcla se ha descrito el uso de

emulsificantes y co-disolventes, siendo este último el método más simple y económico. Así, la incorporación de un aceite vegetal, como aceite de ricino, a la mezcla permite reemplazar hasta un 70% de diésel. Esto es debido al alto contenido de ácido ricinoleico (en torno al 90%) y, por tanto, de grupos hidroxilo en el ricino, que incrementa la polaridad de este aceite, y por ende, su afinidad con etanol, lo que permite su mezcla en cualquier proporción [138,139]. En general, las mezclas triples aceite vegetal/alcohol/diésel emiten menos hollín que el diésel, aunque cuando la proporción de alcohol en la mezcla supera el 20%, las emisiones de NO_x aumentan. Hasta la fecha, los estudios reportados han logrado reemplazar hasta un 30% de combustible fósil empleando un alcohol como componente de las mezclas triples.

Otros compuestos de baja viscosidad y alto contenido en oxígeno, como éter dietílico [131,132,140], acetona [141–143], acetato de etilo [144–146] o carbonato de dietilo [147–149] exhiben un excelente comportamiento como aditivos a diésel y/o biodiésel e incluso, en mezclas dobles con un aceite vegetal. Teniendo en cuenta estos resultados, nos propusimos el empleo de estos compuestos con el fin de reducir la viscosidad de un aceite no comestible, como el ricino y aceites usados, a la hora de preparar biocombustibles para ser mezclados con diésel [150–154].

El éter dietílico ha sido empleado en mezclas triples constituidas por un aceite vegetal (aceite de cáscara de anacardo o aceite de bael) y diésel en un porcentaje máximo del 15%, lográndose hasta un 65% de reducción

de las emisiones de hollín [155–158]. En nuestro estudio [150], la adición de un porcentaje del 18% de éter dietílico a aceite de ricino permite reemplazar un 40% de diésel por biocombustible, manteniendo un buen rendimiento del motor y generando un 77% menos de emisiones de hollín, con respecto a diésel convencional. Por su parte, el empleo de un 18% de acetona en mezclas triples con aceite de ricino permite reemplazar el diésel en un 40%, reduciendo el hollín hasta en un 82% y dando lugar a valores de potencia del motor muy similares a los obtenidos con diésel [151]. Los resultados muestran que cuando la proporción de éter dietílico y acetona en la mezcla supera el 18%, se producen problemas de detonación del motor (*engine knocking* en inglés), que resulta de un aumento excesivo de la presión y la temperatura de los gases en el interior de la cámara de combustión del motor, debido a una combustión rápida y violenta de la mezcla de aire y combustible que queda en la cámara después de que la bujía haya iniciado la combustión normal. Generalmente, este problema se asocia a un bajo número de cetano y una alta volatilidad del combustible.

Asimismo, el empleo de acetato de etilo en las mezclas triples permite un buen rendimiento del motor, incluso con un 100% de biocombustible [153]. Así, los mejores resultados en términos de reducción de emisiones (hasta un 79%), sin repercutir en el consumo de combustible y logrando una potencia similar a la exhibida con diésel, son obtenidos con un 18% de acetato de etilo y un 22% de aceite de ricino (mezcla B40), lo que se traduce en un 40% menos de diésel empleado.

En cuanto al carbonato de dietilo, todas las mezclas estudiadas, conteniendo entre un 20% y un 100% de biocombustible (B20-B100), dan lugar a excelentes resultados de potencia del motor, muy similares a los obtenidos con diésel, y superiores a los del resto de mezclas descritas anteriormente, independientemente del aceite empleado [152]. En base a los parámetros evaluados en la investigación, este comportamiento es atribuido al elevado número de cetano del carbonato de dietilo, superior incluso al exhibido por el diésel. En este caso, el uso del biocombustible puro (aceite vegetal/carbonato de dietilo) reduce casi por completo las emisiones de hollín, a cambio de ligeras pérdidas de potencia y un mayor consumo de combustible. Teniendo en cuenta los parámetros estudiados, estos biocombustibles podrían ser una prometedora alternativa para sustituir diésel en altos porcentajes, rozando incluso el 100%.

En base a los resultados obtenidos en el rendimiento de un motor diésel, con el empleo de las mezclas triples (biocombustible/diésel) y dobles (biocombustibles), se puede concluir:

- ✦ El menor valor calorífico y número de cetano de las mezclas triples, respecto al diésel, a medida que el porcentaje de estos compuestos aumenta, es responsable de la disminución de la potencia del motor y, por ende, de un mayor consumo de combustible.
- ✦ La composición rica en oxígeno de estos compuestos mejora la calidad de la reacción de combustión y supone un gran beneficio en cuanto a reducción de emisiones de hollín.

- ✦ Las propiedades de flujo en frío (punto de nube y punto de fluidez) de estos combustibles son notablemente mejoradas, permitiendo un mayor rendimiento del motor en climas fríos.

Nuestro Grupo de Investigación ha llevado a cabo un estudio del carbonato de dimetilo como biocomponente de combustibles que integran aceite vegetal y diésel. La elección de este compuesto se ha realizado teniendo en cuenta sus propiedades tales como su naturaleza no tóxica y biodegradable, alta miscibilidad en aceites y diésel, bajo punto de ebullición y elevado contenido en oxígeno (53% p/p). Además, la ausencia de enlaces C-C en su estructura limita la formación de especies insaturadas precursoras del hollín (acetileno y benceno), contribuyendo así a la oxidación de los hidrocarburos [94,159]. Los múltiples beneficios de este compuesto se han puesto de manifiesto en diferentes estudios, donde se ha empleado como un eficaz bio-aditivo para el diésel y/o el biodiésel [147,159–169], demostrando su capacidad para reducir las emisiones provenientes de los motores de combustión interna (C.I.) y mejorar el rendimiento del motor.

Aunque el carbonato de dimetilo (DMC) se produce actualmente, a nivel industrial, a través de diferentes rutas tales como fosgenación, transesterificación o carbonilación oxidativa de metanol en fase líquida usando O_2 , otra ruta alternativa acorde con la Química Sostenible, que hace uso del CO_2 , ha sido descrita [170,171]. Esta ruta permite producir el carbonato de dimetilo directamente a partir de metanol y CO_2 mediante

procedimientos catalíticos [172]. A su vez, el metanol también puede ser obtenido por hidrogenación catalítica de CO_2 [173,174], lo que convertiría la producción de carbonato de dimetilo en un sumidero de CO_2 , contribuyendo a la reducción de este gas nocivo, Figura I.22.

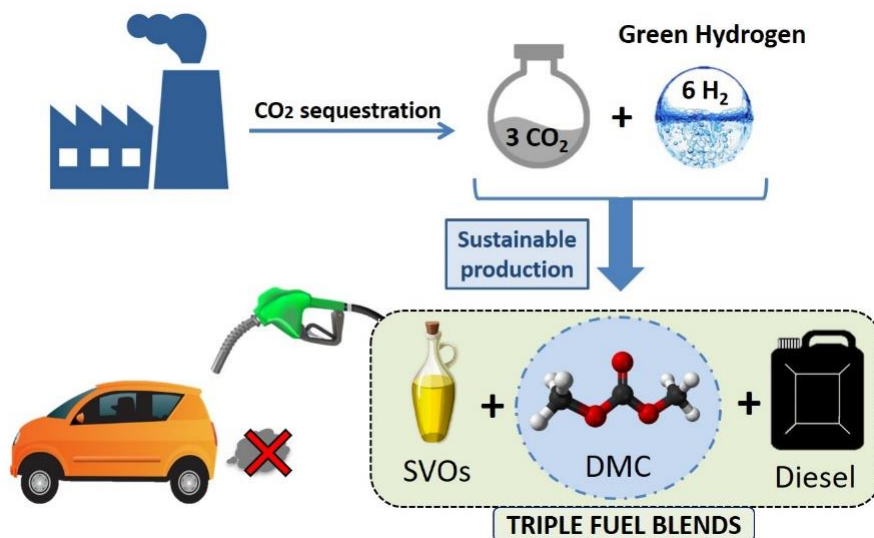


Figura I.22. Resumen esquemático del proceso de conversión de aceites vegetales en biocombustibles mediante el empleo de DMC como disolvente renovable de baja viscosidad.

Los resultados obtenidos por nuestro Grupo de Investigación en dicho estudio se recogen en la publicación "*Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends*", que constituye el capítulo 5 de la presente Memoria.

I.5. REFERENCIAS

- [1] J.C.W. P.T. Anastas, *Green chemistry: Theory and practice*, 1998.
- [2] R.A. Sheldon, Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art, *Green Chem.* 16 (2014) 950–963. <https://doi.org/10.1039/c3gc41935e>.
- [3] K. Torokhtii, N. Pompeo, E. Silva, Multifunctional hollow dielectric resonator design for conductivity/permittivity measurements of bulk samples, 22nd IMEKO TC4 Int. Symp. 20th Int. Work. ADC Model. Test. 2017 Support. World Dev. Through Electr. Electron. Meas. 2017-Septe (2017) 135–138.
- [4] IEA International Energy Agency. Key world energy statistics., (2020). <https://www.iea.org>.
- [5] W. Obergassel, C. Arens, L. Hermwille, N. Kreibich, F. Mersmann, H.E. Ott, H. Wang-Helmreich, Phoenix from the ashes: An analysis of the Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change - Part II, *Environ. Law Manag.* 28 (2016) 3–12.
- [6] B. Sen, T. Ercan, O. Tatari, Does a battery-electric truck make a difference? – Life cycle emissions, costs, and externality analysis of

- alternative fuel-powered Class 8 heavy-duty trucks in the United States, *J. Clean. Prod.* 141 (2017) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.046>.
- [7] M. Wang, R. Dewil, K. Maniatis, J. Wheeldon, T. Tan, J. Baeyens, Y. Fang, Biomass-derived aviation fuels: Challenges and perspective, *Prog. Energy Combust. Sci.* 74 (2019) 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.04.004>.
- [8] H. Winnes, L. Styhre, E. Fridell, Reducing GHG emissions from ships in port areas, *Res. Transp. Bus. Manag.* 17 (2015) 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.rtbm.2015.10.008>.
- [9] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- [10] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [11] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista, An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts, *Energies*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12122364>.
- [12] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516–547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.
- [13] J.D. Vidal Castro, Valoración De Moléculas Plataforma Derivadas De Biomasa Mediante Aminación Reductiva Utilizando Nanopartículas Metálicas Como Catalizadores Heterogéneos, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA DEPARTAMENTO, 2017. <https://riunet.upv.es/handle/10251/90466>.
- [14] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S.J. Page, D. Liu, X. Zhao, Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for

- power generation and energy storage, *J. Energy Chem.* 57 (2021) 247–280. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>.
- [15] M.L. Testa, M.L. Tummino, Lignocellulose biomass as a multifunctional tool for sustainable catalysis and chemicals: An overview, *Catalysts*. 11 (2021) 1–27. <https://doi.org/10.3390/catal11010125>.
- [16] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539–55. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- [17] I.M. Rizwanul Fattah, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, M. Mofijur, A.S. Silitonga, S.M. Ashrafur Rahman, A. Ahmad, State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production, *Front. Energy Res.* 8 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>.
- [18] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman, The effects of catalysts in biodiesel production: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>.
- [19] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>.
- [20] J. Zhang, Y. Wang, V.L. Muldoon, S. Deng, Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 159 (2022) 112206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206>.
- [21] R. Estevez, L. Aguado-deblas, J.L. Francisco, A.A. Romero, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, Biodiesel Is Dead : Long Life to Advanced Biofuels — A Comprehensive Critical Review, (2022).
- [22] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, Biodiesel at the crossroads: A

- critical review, *Catalysts*. 9 (2019).
<https://doi.org/10.3390/catal9121033>.
- [23] A. Demirbas, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*. 35 (2007) 4661–4670.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>.
- [24] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M.O. Batalha, A. da Silva César, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>.
- [25] J. Kaur, A.K. Sarma, M.K. Jha, P. Gera, Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues, *Biotechnol. Reports*. 27 (2020) e00487.
<https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00487>.
- [26] S. Hu, X. Luo, C. Wan, Y. Li, Characterization of crude glycerol from biodiesel plants, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 5915–5921.
<https://doi.org/10.1021/jf3008629>.
- [27] W.N.R. Wan Isahak, Z.A. Che Ramli, M. Ismail, J.M. Jahim, M.A. Yarmo, Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification, *Sep. Purif. Rev.* 44 (2015) 250–267.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2013.851696>.
- [28] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From glycerol to value-added products, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 4434–4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>.
- [29] S. Shehayeb, S. Zaher, L. Ghannam, H. Srouf, A. Kanj, J. Shaya, I. Karamé, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*, *Handb. Greener Synth. Nanomater. Compd.* (2021).
<https://doi.org/10.1016/c2019-0-03121-4>.
- [30] U.I. Nda-Umar, I. Ramli, Y.H. Taufiq-Yap, E.N. Muhamad, An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9010015>.

- [31] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>.
- [32] J.I. García, H. García-Marín, E. Pires, Glycerol based solvents: Synthesis, properties and applications, *Green Chem.* 16 (2014) 1007–1033. <https://doi.org/10.1039/c3gc41857j>.
- [33] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, V. Montes, A. Caballero, F.M. Bautista, Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, *Mol. Catal.* 488 (2020) 110921. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110921>.
- [34] L. Aguado-Deblas, R. Estevez, M. Russo, V. La Parola, F.M. Bautista, M.L. Testa, Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13071584>.
- [35] C.J.A. Mota, C.X.A. Da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. Da Silva, Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 2733–2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>.
- [36] V.O. Samoilov, A.L. Maximov, T.I. Stolonogova, E.A. Chernysheva, V.M. Kapustin, A.O. Karpunina, Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether, *Fuel*. 249 (2019) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.098>.
- [37] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Bustamante, Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters, *Fuel*. 89 (2010) 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>.
- [38] C. Beatrice, G. Di Blasio, C. Guido, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, Mixture of glycerol ethers as diesel bio-derivable oxy-fuel: Impact on combustion and emissions of an automotive engine

- combustion system, *Appl. Energy*. 132 (2014) 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.006>.
- [39] A. ÇAKMAK, H. ÖZCAN, Evaluation of glycerol tert-butyl ethers as renewable fuel additive, *Int. J. Automot. Eng. Technol.* 9 (2020) 66–75. <https://doi.org/10.18245/ijaet.655168>.
- [40] Ö.D. Bozkurt, F. Yılmaz, N. Bağlar, S. Çelebi, A. Uzun, Compatibility of di- and tri-tert-butyl glycerol ethers with gasoline, *Fuel*. 255 (2019) 115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>.
- [41] E.G.R.T. Filho, E.L. Dall'Oglio, P.T. de Sousa, F. Ribeiro, M.Z. Marques, L.G. de Vasconcelos, M.P.N. de Amorim, C.A. Kuhnen, Solketal production in microwave monomode batch reactor: the role of dielectric properties in glycerol ketalization with acetone, *Brazilian J. Chem. Eng.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00206-2>.
- [42] C.D.M. Muñoz, Heterogeneous acid catalysts in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol and isoamyl alcohol, UNIVERSIDAD DEL VALLE, 2019.
- [43] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins, *Appl. Catal. A Gen.* 294 (2005) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.027>.
- [44] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins, *Chem. Pap.* 60 (2006) 224–230. <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0040-x>.
- [45] M.P. Pico, A. Romero, S. Rodr, A. Santos, Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol : Kinetic Model, (2012).
- [46] M.P. Pico, J.M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero, Glycerol etherification over acid ion exchange resins: Effect of catalyst concentration and reusability, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 2027–2038. <https://doi.org/10.1002/jctb.4063>.
- [47] K.S. Kanakikodi, S.R. Churipard, G. V. Shanbhag, A.B. Halgeri, C.S. Kesava Raju, G. Valavarasu, R.S. Reddy, N. V. Choudary, S.P. Maradur, Exploring the acidity of a functionalized mesoporous

- polymer catalyst (P-SO₃H) for glycerol: Tert -butyl ether synthesis, *Sustain. Energy Fuels*. 4 (2020) 6299–6310. <https://doi.org/10.1039/d0se01262a>.
- [48] M.D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites, *Appl. Catal. A Gen.* 450 (2013) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>.
- [49] M.D. González, P. Salagre, M. Linares, R. García, D. Serrano, Y. Cesteros, Effect of hierarchical porosity and fluorination on the catalytic properties of zeolite beta for glycerol etherification, *Appl. Catal. A Gen.* 473 (2014) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.038>.
- [50] N. Simone, W.A. Carvalho, D. Mandelli, R. Ryoo, Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert-butyl alcohol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.005>.
- [51] R. Estevez, I. Iglesias, D. Luna, F.M. Bautista, Sulfonic acid functionalization of different zeolites and their use as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, *Molecules*. 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22122206>.
- [52] P.M. Veiga, A.C.L. Gomes, C.O. Veloso, C.A. Henriques, Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties, *Appl. Catal. A Gen.* 548 (2017) 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>.
- [53] S. Magar, S. Kamble, G.T. Mohanraj, S.K. Jana, C. Rode, Solid-Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol to Potential Fuel Additives, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 1227–1277. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02213>.
- [54] P.A. Celdeira, M. Gonçalves, F.C.A. Figueiredo, S.M.D. Bosco, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Sulfonated niobia and pillared clay as

- catalysts in etherification reaction of glycerol, *Appl. Catal. A Gen.* 478 (2014) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.037>.
- [55] M. Subhash, D.B. Pal, S.K. Jana, Biofuels additives derived via clay supported heteropoly acid catalyzed etherification of glycerol with t-butanol-biomass to liquid oxygenates, *Chem. Pap.* 76 (2022) 775–784. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01896-1>.
- [56] M. Srinivas, G. Raveendra, G. Parameswaram, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with tert-butanol to synthesize biofuel additives, *J. Mol. Catal. A Chem.* 413 (2016) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.005>.
- [57] X. Liu, S. Shi, S. Yang, L. Gu, L. Gao, J. Zhang, G. Xiao, Production of Biofuel Additives from Glycerol Etherification Using Zirconia Supported Phosphotungstic Acid, *Catal. Letters.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03818-y>.
- [58] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel, *Appl. Catal. A Gen.* 367 (2009) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.037>.
- [59] X. Liao, S.G. Wang, X. Xiang, Y. Zhu, X. She, Y. Li, SO₃H-functionalized ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of bioadditives, *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.025>.
- [60] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, Glycerol etherification with TBA: High yield to poly-ethers using a membrane assisted batch reactor, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6019–6026. <https://doi.org/10.1021/es4053413>.
- [61] M. Gonçialves, V.C. Souza, T.S. Galhardo, M. Mantovani, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Glycerol conversion catalyzed by carbons prepared from agroindustrial wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2832–2839.

- <https://doi.org/10.1021/ie303072d>.
- [62] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 1381–1389. <https://doi.org/10.1021/sc400117t>.
- [63] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>.
- [64] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J. Silvestre Alberio, Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>.
- [65] R. Estevez, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F.J. Romero-Salguero, F.M. Bautista, Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.019>.
- [66] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.018>.
- [67] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 421 (2016) 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.05.015>.
- [68] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista, Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates, *Appl. Catal. B*

- Environ. 213 (2017) 42–52.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.007>.
- [69] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review1]Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1, Bioresour. Technol. 70 (1999) 1–15. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00025-5).
- [70] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7184–7201. <https://doi.org/10.1002/anie.200604504>.
- [71] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1437–1452. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>.
- [72] D. Singh, D. Sharma, S.L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel, *Fuel.* 262 (2020) 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>.
- [73] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.
- [74] I. Kralova, J. Sjöblom, Biofuels-renewable energy sources: A review, *J. Dispers. Sci. Technol.* 31 (2010) 409–425. <https://doi.org/10.1080/01932690903119674>.
- [75] S.J. Malode, K.K. Prabhu, R.J. Mascarenhas, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, Recent advances and viability in biofuel production, *Energy Convers. Manag.* X. 10 (2021) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100070>.

- [76] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A.S. Aljaafari, Promising evolution of biofuel generations. Subject review, *Renew. Energy Focus*. 28 (2019) 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>.
- [77] S. P., B. A., K. S., R.B. A., Effect of Dimethyl Carbonate on Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine, *Int. J. Curr. Res. Rev.* 10 (2018) 116–121. <https://doi.org/10.31782/ijcrr.2018.116121>.
- [78] P.I. Kijenski J, Lipkowski A, Walisiewicz-Niedbalska W, Gwardiak H, Rożyczki K, A biofuel for compression–ignition engines and a method for preparing the biofuel., *European Patent EP1580255*, 2004.
- [79] V. Kampars, Z. Abelniece, S. Blaua, The Unanticipated Catalytic Activity of Lithium tert -Butoxide/THF in the Interesterification of Rapeseed Oil with Methyl Acetate, *J. Chem.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/1509706>.
- [80] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>.
- [81] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 1702–1709. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>.
- [82] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate, *Fuel*. 106 (2013) 869–872. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.037>.
- [83] J. dos Santos Ribeiro, D. Celante, S.S. Simões, M.M. Bassaco, C. da Silva, F. de Castilhos, Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate, *Fuel*. 200 (2017) 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>.
- [84] J.S. Ribeiro, D. Celante, L.N. Brondani, D.O. Trojahn, C. da Silva, F.

- de Castilhos, Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina, *Ind. Crops Prod.* 124 (2018) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.062>.
- [85] S.S. Simões, J.S. Ribeiro, D. Celante, L.N. Brondani, F. Castilhos, Heterogeneous catalyst screening for fatty acid methyl esters production through interesterification reaction, *Renew. Energy.* 146 (2020) 719–726. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.023>.
- [86] O. Orçaire, P. Buisson, A.C. Pierre, Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 42 (2006) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.08.002>.
- [87] E.M. Usai, E. Gualdi, V. Solinas, E. Battistel, Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7707–7712. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.044>.
- [88] B. Norjannah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, J.C. Juan, W.T. Chong, Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review, *RSC Adv.* 6 (2016) 60034–60055. <https://doi.org/10.1039/c6ra08062f>.
- [89] H.C. Nguyen, S.H. Liang, S.S. Chen, C.H. Su, J.H. Lin, C.C. Chien, Enzymatic production of biodiesel from insect fat using methyl acetate as an acyl acceptor: Optimization by using response surface methodology, *Energy Convers. Manag.* 158 (2018) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.068>.
- [90] R.F. Notari M, Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent., 2004.
- [91] A. Pounsombate, T. Imyen, P. Dittanet, B. Embley, P. Kongkachuichay, Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol by supported bimetallic Cu–Ni/ZIF-8 MOF catalysts, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80 (2017) 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.019>.

- [92] Y. Li, X.Q. Zhao, Y.J. Wang, Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, propylene oxide and carbon dioxide over KOH/4A molecular sieve catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 205–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.030>.
- [93] J.C. Choi, L.N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon dioxide and methanol, *Green Chem.* 4 (2002) 230–234. <https://doi.org/10.1039/b200623p>.
- [94] J. Yang, Y. Jiang, G. Karavalakis, K.C. Johnson, S. Kumar, D.R. Cocker, T.D. Durbin, Impacts of dimethyl carbonate blends on gaseous and particulate emissions from a heavy-duty diesel engine, *Fuel*. 184 (2016) 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.053>.
- [95] B.M. Panchal, S.A. Deshmukh, M.R. Sharma, Biodiesel from *Thevetia peruviana* seed oil with dimethyl carbonate using as an active catalyst potassium-methoxide, *Sains Malaysiana*. 45 (2016) 1461–1468.
- [96] T. Kai, G.L. Mak, S. Wada, T. Nakazato, H. Takanashi, Y. Uemura, Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 360–363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.030>.
- [97] D. Celante, J.V.D. Schenkel, F. de Castilhos, Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide, *Fuel*. 212 (2018) 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.040>.
- [98] L. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu, S. Sun, Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8144–8150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.069>.
- [99] Luna, D.; Bautista, F.M.; Caballero, V.; Campelo, J.M.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. Method for Producing Biodiesel Using Porcine

- Pancreatic Lipase as An Enzymatic Catalyst., European Patent EP 2050823A1, 2009.
- [100] V. Caballero, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.M. Hidalgo, R. Luque, A. Macario, G. Giordano, Sustainable preparation of a novel glycerol-free biofuel by using pig pancreatic lipase: Partial 1,3-regiospecific alcoholysis of sunflower oil, *Process Biochem.* 44 (2009) 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.11.015>.
- [101] C. Verdugo, R. Luque, D. Luna, J.M. Hidalgo, A. Posadillo, E.D. Sancho, S. Rodriguez, S. Ferreira-Dias, F. Bautista, A.A. Romero, A comprehensive study of reaction parameters in the enzymatic production of novel biofuels integrating glycerol into their composition, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6657–6662. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.089>.
- [102] D. Luna, A. Posadillo, V. Caballero, C. Verdugo, F.M. Bautista, A.A. Romero, E.D. Sancho, C. Luna, J. Calero, New biofuel integrating glycerol into its composition through the use of covalent immobilized pig pancreatic lipase, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 10091–10112. <https://doi.org/10.3390/ijms130810091>.
- [103] C. Luna, E. Sancho, D. Luna, V. Caballero, J. Calero, A. Posadillo, C. Verdugo, F.M. Bautista, A.A. Romero, Biofuel that keeps glycerol as monoglyceride by 1,3-selective ethanolysis with pig pancreatic lipase covalently immobilized on AlPO₄ support, *Energies.* 6 (2013) 3879–3900. <https://doi.org/10.3390/en6083879>.
- [104] J. Calero, G. Cumplido, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero, C. Verdugo-Escamilla, Production of a biofuel that keeps the glycerol as a monoglyceride by using supported KF as heterogeneous catalyst, *Energies.* 7 (2014) 3764–3780. <https://doi.org/10.3390/en7063764>.
- [105] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, C. Verdugo, Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in

- the partial methanolysis of sunflower oil, *Fuel*. 122 (2014) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.033>.
- [106] B. Hurtado, A. Posadillo, D. Luna, F.M. Bautista, J.M. Hidalgo, C. Luna, J. Calero, A.A. Romero, R. Estevez, Synthesis, performance and emission quality assessment of ecodiesel from castor oil in diesel/biofuel/alcohol triple blends in a diesel engine, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9010040>.
- [107] J. Hu, Z. Du, C. Li, E. Min, Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers, *Fuel*. 84 (2005) 1601–1606. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.009>.
- [108] J.C. Ferrer, N.B.; Boliart, Process for Manufacturing Biofuels., Patent US9157039B1, 2015.
- [109] J. Estévez, C.; Bayarri, N.; Castell, Preparation of Fatty Acid Esters of Glycerol Formal and Its Use as Biofuel., Patent WO2008006860, 2008.
- [110] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, C. Estevez, N. Bayarri, Properties of fatty acid glycerol formal ester (FAGE) for use as a component in blends for diesel engines, *Biomass and Bioenergy*. 76 (2015) 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.008>.
- [111] J. Rodríguez-Fernández, J.J. Hernández, A. Calle-Asensio, Á. Ramos, J. Barba, Selection of blends of diesel fuel and advanced biofuels based on their physical and thermochemical properties, *Energies*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12112034>.
- [112] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, R. García-Contreras, Effect of a glycerol-derived advanced biofuel -FAGE (fatty acid formal glycerol ester)- on the emissions of a diesel engine tested under the New European Driving Cycle, *Energy*. 93 (2015) 568–579. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.070>.
- [113] G. Abdulkareem-Alsultan, N. Asikin-Mijan, H. V. Lee, U. Rashid, A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, Review on thermal conversion of plant oil (Edible and inedible) into green fuel using carbon-based nanocatalyst, *Catalysts*. 9 (2019) 1–25.

- <https://doi.org/10.3390/catal9040350>.
- [114] G. Knothe, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.004>.
- [115] M. Gousi, E. Kordouli, K. Bourikas, E. Simianakis, S. Ladas, G.D. Panagiotou, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc, *Catal. Today.* 355 (2020) 903–909. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.034>.
- [116] M. Gousi, C. Andriopoulou, K. Bourikas, S. Ladas, M. Sotiriou, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Green diesel production over nickel-alumina co-precipitated catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 536 (2017) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.010>.
- [117] E. Kordouli, B. Pawelec, K. Bourikas, C. Kordulis, J.L.G. Fierro, A. Lycourghiotis, Mo promoted Ni-Al₂O₃ co-precipitated catalysts for green diesel production, *Appl. Catal. B Environ.* 229 (2018) 139–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.015>.
- [118] M.F. Othman, A. Adam, G. Najafi, R. Mamat, Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 694–709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.140>.
- [119] M. Patel, A. Kumar, Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1293–1307. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.146>.
- [120] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, Comparison between different types of renewable diesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.042>.
- [121] S. Che Mat, M.Y. Idroas, M.F. Hamid, Z.A. Zainal, Performance and emissions of straight vegetable oils and its blends as a fuel in diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 808–823. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.080>.
- [122] R. Vallinayagam, S. Vedharaj, W.M. Yang, P.S. Lee, K.J.E. Chua,

- S.K. Chou, Combustion performance and emission characteristics study of pine oil in a diesel engine, *Energy*. 57 (2013) 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.061>.
- [123] T. Prakash, V.E. Geo, L.J. Martin, B. Nagalingam, Evaluation of pine oil blending to improve the combustion of high viscous (castor oil) biofuel compared to castor oil biodiesel in a CI engine, *Heat Mass Transf. Und Stoffuebertragung*. 55 (2019) 1491–1501. <https://doi.org/10.1007/s00231-018-2519-8>.
- [124] M. Leenus Jesu Martin, V. Edwin Geo, D. Kingsly Jeba Singh, B. Nagalingam, A comparative analysis of different methods to improve the performance of cotton seed oil fuelled diesel engine, *Fuel*. 102 (2012) 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.049>.
- [125] R. Vallinayagam, S. Vedharaj, W.M. Yang, W.L. Roberts, R.W. Dibble, Feasibility of using less viscous and lower cetane (LVLC) fuels in a diesel engine: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 1166–1190. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.042>.
- [126] S. Kommana, B. Naik Banoth, K. Radha Kadavakollu, Eucalyptus-palm kernel oil blends: A complete elimination of diesel in a 4-stroke VCR diesel engine, *J. Combust.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/182879>.
- [127] G. Kasiraman, B. Nagalingam, M. Balakrishnan, Performance, emission and combustion improvements in a direct injection diesel engine using cashew nut shell oil as fuel with camphor oil blending, *Energy*. 47 (2012) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.022>.
- [128] S. Savariraj, T. Ganapathy, C.G. Saravanan, Performance and emission characteristics of diesel engine using high-viscous vegetable oil, *Int. J. Ambient Energy*. 33 (2012) 193–203. <https://doi.org/10.1080/01430750.2012.709356>.
- [129] M. Senthil Kumar, A. Ramesh, B. Nagalingam, An experimental comparison of methods to use methanol and Jatropha oil in a compression ignition engine, *Biomass and Bioenergy*. 25 (2003)

- 309–318. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00018-7).
- [130] T. Laza, Á. Bereczky, Basic fuel properties of rapeseed oil-higher alcohols blends, *Fuel*. 90 (2011) 803–810. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.015>.
- [131] D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos, D.C. Kyritsis, Butanol or DEE blends with either straight vegetable oil or biodiesel excluding fossil fuel: Comparative effects on diesel engine combustion attributes, cyclic variability and regulated emissions trade-off, *Energy*. 115 (2016) 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.022>.
- [132] V. Krishnamoorthy, R. Dhanasekaran, D. Rana, S. Saravanan, B. Rajesh Kumar, A comparative assessment of ternary blends of three bio-alcohols with waste cooking oil and diesel for optimum emissions and performance in a CI engine using response surface methodology, *Energy Convers. Manag.* 156 (2018) 337–357. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.087>.
- [133] N. Yilmaz, F.M. Vigil, Potential use of a blend of diesel, biodiesel, alcohols and vegetable oil in compression ignition engines, *Fuel*. 124 (2014) 168–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.075>.
- [134] A. Atmanli, E. Ileri, B. Yüksel, Effects of higher ratios of n-butanol addition to diesel-vegetable oil blends on performance and exhaust emissions of a diesel engine, *J. Energy Inst.* 88 (2015) 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.09.008>.
- [135] L.L.N. Guarieiro, A.F. de Souza, E.A. Torres, J.B. de Andrade, Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2754–2761. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.036>.
- [136] A. Atmanli, E. Ileri, B. Yüksel, N. Yilmaz, Extensive analyses of diesel-vegetable oil-n-butanol ternary blends in a diesel engine, *Appl. Energy*. 145 (2015) 155–162.

- <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.071>.
- [137] F. Lujaji, L. Kristóf, A. Bereczky, M. Mbarawa, Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emissions of blends containing croton oil, butanol, and diesel on a CI engine, *Fuel*. 90 (2011) 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.004>.
- [138] S. Pinzi, I. López, D.E. Leiva-Candia, M.D. Redel-Macías, J.M. Herreros, A. Cubero-Atienza, M.P. Dorado, Castor oil enhanced effect on fuel ethanol-diesel fuel blend properties, *Appl. Energy*. 224 (2018) 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.024>.
- [139] T. Prakash, V.E. Geo, L.J. Martin, B. Nagalingam, Effect of ternary blends of bio-ethanol, diesel and castor oil on performance, emission and combustion in a CI engine, *Renew. Energy*. 122 (2018) 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.070>.
- [140] A. Ibrahim, Investigating the effect of using diethyl ether as a fuel additive on diesel engine performance and combustion, *Appl. Therm. Eng.* 107 (2016) 853–862. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.061>.
- [141] H. Wu, K. Nithyanandan, N. Zhou, T.H. Lee, C.F.F. Lee, C. Zhang, Impacts of acetone on the spray combustion of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE)-Diesel blends under low ambient temperature, *Fuel*. 142 (2015) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.009>.
- [142] A. Mahalingam, D.B. Munuswamy, Y. Devarajan, S. Radhakrishnan, Investigation on the emission reduction technique in acetone-biodiesel aspirated diesel engine, *J. Oil Palm Res.* 30 (2018) 345–349. <https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0020>.
- [143] H. V. Srikanth, J. Venkatesh, S. Godiganur, B. Manne, Acetone and Diethyl ether: Improve cold flow properties of Dairy Washed Milkscum biodiesel, *Renew. Energy*. 130 (2019) 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.051>.
- [144] F. Contino, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, H. Jeanmart, Experimental characterization of ethyl acetate, ethyl propionate,

- and ethyl butanoate in a homogeneous charge compression ignition engine, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 998–1003. <https://doi.org/10.1021/ef101602q>.
- [145] L. Zhang, C. Shen, R. Liu, GC-MS and FT-IR analysis of the bio-oil with addition of ethyl acetate during storage, *Front. Energy Res.* 2 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00003>.
- [146] A. Çakmak, M. Kapusuz, H. Özcan, Experimental research on ethyl acetate as novel oxygenated fuel in the spark-ignition (SI) engine, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 00 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1736216>.
- [147] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends, *Fuel*. 87 (2008) 2691–2697. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.017>.
- [148] D. Li, W. Fang, Y. Xing, Y. Guo, R. Lin, Effects of dimethyl or diethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1193–1201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.070>.
- [149] P. Bridjesh, N. Kannaiyan Geetha, Effect of Diethyl Carbonate as Additive to Waste Plastic Oil on Performance and Emission of a Diesel Engine, *Orient. J. Chem.* 36 (2020) 189–194. <https://doi.org/10.13005/ojc/360125>.
- [150] L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, R. Estevez, Diethyl ether as an oxygenated additive for fossil diesel/vegetable oil blends: Evaluation of performance and emission quality of triple blends on a diesel engine, *Energies*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13071542>.
- [151] L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, R. Estevez, Acetone prospect as an additive to allow the use of castor and sunflower oils as drop-in biofuels in diesel/acetone/vegetable oil triple blends for

- application in diesel engines, *Molecules*. 25 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules25122935>.
- [152] L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, D. Luna, R. Estévez, Biofuels from diethyl carbonate and vegetable oils for use in triple blends with diesel fuel: Effect on performance and smoke emissions of a diesel engine, *Energies*. 13 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/en13246584>.
- [153] L. Aguado-Deblas, R. Estevez, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, D. Luna, Outlook for direct use of sunflower and castor oils as biofuels in compression ignition diesel engines, being part of diesel/ethyl acetate/straight vegetable oil triple blends, *Energies*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13184836>.
- [154] L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, D. Luna, R. Estévez, Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends, *Sustain*. 13 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.3390/su13041749>.
- [155] M. Krishnamoorthi, R. Malayalamurthi, Experimental investigation on performance, emission behavior and exergy analysis of a variable compression ratio engine fueled with diesel - aegle marmelos oil - diethyl ether blends, *Energy*. 128 (2017) 312–328. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.038>.
- [156] M. Krishnamoorthi, R. Malayalamurthi, Experimental investigation on the availability, performance, combustion and emission distinctiveness of bael oil/ diesel/ diethyl ether blends powered in a variable compression ratio diesel engine, *Heat Mass Transf. Und Stoffuebertragung*. 54 (2018) 2023–2044. <https://doi.org/10.1007/s00231-018-2283-9>.
- [157] M. Krishnamoorthi, R. Malayalamurthi, Availability analysis,

- performance, combustion and emission behavior of bael oil - diesel - diethyl ether blends in a variable compression ratio diesel engine, *Renew. Energy*. 119 (2018) 235–252. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.015>.
- [158] A. Kumar, K. Rajan, M. Rajaram Naraynan, K.R. Senthil Kumar, Performance and Emission Characteristics of a Di Diesel Engine Fuelled with Cashew Nut Shell Oil (CNSO)-Diesel Blends with Diethyl Ether as Additive, *Appl. Mech. Mater.* 787 (2015) 746–750. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.787.746>.
- [159] C.S. Cheung, R. Zhu, Z. Huang, Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel-dimethyl carbonate blends, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.027>.
- [160] M. Pan, W. Qian, Z. Zheng, R. Huang, X. Zhou, H. Huang, M. Li, The potential of dimethyl carbonate (DMC) as an alternative fuel for compression ignition engines with different EGR rates, *Fuel*. 257 (2019) 115920. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115920>.
- [161] M. Pan, W. Qian, R. Huang, C. Tong, H. Huang, L. Xu, B. Hao, Effects of dimethyl carbonate and 2-ethylhexyl nitrate on energy distribution, combustion and emissions in a diesel engine under different load conditions, *Energy Convers. Manag.* 199 (2019) 111985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111985>.
- [162] P. Rounce, A. Tsolakis, P. Leung, A.P.E. York, A comparison of diesel and biodiesel emissions using dimethyl carbonate as an oxygenated additive, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 4812–4819. <https://doi.org/10.1021/ef100103z>.
- [163] Z.H. Huang, D.M. Jiang, K. Zeng, B. Liu, Z.L. Yang, Combustion characteristics and heat release analysis of a direct injection compression ignition engine fuelled with diesel-dimethyl carbonate blends, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* 217 (2003) 595–606. <https://doi.org/10.1243/095440703322114979>.
- [164] G.D. Zhang, H. Liu, X.X. Xia, W.G. Zhang, J.H. Fang, Effects of

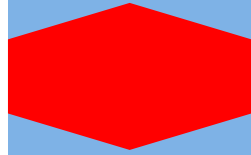
- dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* 219 (2005) 897–904. <https://doi.org/10.1243/095440705X28358>.
- [165] C.S. Cheung, S.C. Lee, A. Kwok, C.W. Tung, Effect of dimethyl carbonate blended diesel on emissions of a 4-cylinder diesel engine, *HKIE Trans. Hong Kong Inst. Eng.* 12 (2005) 15–20. <https://doi.org/10.1080/1023697X.2005.10668007>.
- [166] S.K. Nayak, B.P. Pattanaik, Experimental investigation on performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with mahua biodiesel using additive, *Energy Procedia.* 54 (2014) 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.298>.
- [167] B. Rajesh Kumar, S. Saravanan, Partially premixed low temperature combustion using dimethyl carbonate (DMC) in a di diesel engine for favorable smoke/NO_x emissions, *Fuel.* 180 (2016) 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.060>.
- [168] S.K. Nayak, P.C. Mishra, Application of neem biodiesel and dimethyl carbonate as alternative fuels, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 39 (2017) 284–290. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1062828>.
- [169] A.O.G. Abdalla, D. Liu, Dimethyl carbonate as a promising oxygenated fuel for combustion: A review, *Energies.* 11 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.3390/en11061552>.
- [170] H.Z. Tan, Z.Q. Wang, Z.N. Xu, J. Sun, Y.P. Xu, Q.S. Chen, Y. Chen, G.C. Guo, Review on the synthesis of dimethyl carbonate, *Catal. Today.* 316 (2018) 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>.
- [171] P. Kumar, V.C. Srivastava, U.L. Štangar, B. Mušič, I.M. Mishra, Y. Meng, Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 63 (2021) 363–421. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1696609>.
- [172] M. Zhang, Y. Xu, B.L. Williams, M. Xiao, S. Wang, D. Han, L. Sun, Y. Meng, Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl

- carbonate (DMC) from CO₂, *J. Clean. Prod.* 279 (2021) 123344.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123344>.
- [173] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T.A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes, *Chem. Rev.* 117 (2017) 9804–9838.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>.
- [174] S. Saeidi, S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F.J. Keil, P. Concepción, S.L. Suib, A.E. Rodrigues, Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions, *Prog. Energy Combust. Sci.* 85 (2021) 100905.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>.

CAPÍTULO II.

HIPÓTESIS Y

OBJETIVOS



CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Las hipótesis y objetivos que se propusieron alcanzar en esta Tesis Doctoral se resumen a continuación:

Hipótesis 1

La producción de biodiésel lleva implícito la formación de glicerol como principal producto secundario. Debido al incremento de la demanda de dicho biocombustible, se ha generado un excedente de glicerol que el mercado actual es incapaz de absorber, lo que ha supuesto la bajada del precio del glicerol y una pérdida de rentabilidad del proceso de obtención de biodiésel. Una de las alternativas a la hora de abordar el problema del exceso de glicerol es su empleo como molécula plataforma para su transformación en diferentes compuestos de interés en Química Fina e Industrial, mediante procesos catalíticos benignos con el medio ambiente y respetuosos con los principios de la Química Verde, que contribuyan al desarrollo sostenible.

Entre los diferentes procesos, uno de los más prometedores para la revalorización de glicerol es su transformación en compuestos útiles como aditivos para combustibles, mediante una reacción de eterificación con alquenos o alcoholes (principalmente isobutileno y *tert*-butanol), empleando catalizadores heterogéneos. El empleo de *tert*-butanol en la reacción de eterificación, respecto a isobutileno, resulta más ventajoso por diversas razones, entre ellas, su posible obtención como

subproducto en la producción de polipropileno, su estado líquido que mejora la transferencia de masa de la reacción y su papel como disolvente y reactante que evita el empleo de disolventes. Además, evita la oligomerización de isobutileno, que ocurre especialmente con el empleo de catalizadores de elevada acidez.

Esta reacción, que requiere de catálisis ácida, da lugar a la formación de los di-*tert*-butil éteres (DTBGs) y el tri-*tert*-butil éter (TTBG) del glicerol, conocidos como *high ethers* (*h-GTBE*), que presentan un gran potencial como bio-aditivos oxigenados para combustibles, debido a sus propiedades físico-químicas favorables como su viscosidad, número de cetano, punto de inflamación, etc. Además de mejorar las propiedades de los combustibles, como su comportamiento a bajas temperaturas o la viscosidad, estos aditivos reducen la emisión de gases contaminantes (partículas, hidrocarburos, CO y aldehídos no regulados). En esta reacción se obtienen también los *mono-tert-butil éteres* (MTBGs), cuya formación no es muy deseada, debido a su baja solubilidad en los combustibles. Así, se busca el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los *h-GTBE*.

Con objeto de contribuir al desarrollo de la Química Verde, el empleo de catalizadores heterogéneos provenientes de fuentes de origen renovable es altamente deseable. En este sentido, el hueso de aceituna es una materia prima muy interesante ya que se origina como subproducto en torno a un 20% en la producción de aceite de oliva, de la cual España es líder a nivel mundial. Particularmente, Andalucía es el principal

productor de aceite de oliva español y genera más de 280,000 toneladas de hueso de aceituna triturado al año. Además, la obtención del carbón a partir del hueso de aceituna es simple y, los grupos ácidos pueden ser incorporados a su estructura mediante diferentes metodologías, como el tratamiento con H_2SO_4 concentrado.

Por lo tanto, la obtención de los *h-GTBE* mediante la reacción de eterificación del glicerol con *tert*-butanol, empleando catalizadores ácidos basados en carbón, es una estrategia prometedora para revalorizar dos residuos altamente disponibles en el mercado, como son el glicerol y el hueso de aceituna.

Objetivo 1

El primer objetivo de la presente Memoria de Tesis Doctoral es la síntesis de materiales basados en carbón con grupos sulfónico en su estructura, empleando como materia prima hueso de aceituna. Dichos sólidos han sido evaluados en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol, utilizando microondas como fuente de calefacción. A modo comparativo, se ha empleado también calefacción convencional. Los resultados obtenidos se recogen en el artículo "*Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol*".

Hipótesis 2

Otra opción prometedora para catalizar la reacción de esterificación del glicerol con *tert*-butanol, es el empleo de materiales basados en fosfato de aluminio y modificados con compuestos organosilícicos portadores o precursores de grupos sulfónico. De acuerdo a los resultados obtenidos en investigaciones previas realizadas en nuestro Grupo de Investigación, este tipo de materiales exhibe un buen comportamiento catalítico en reacciones que requieren de centros ácidos, como la reacción objeto de estudio.

Objetivo 2

El segundo objetivo es la síntesis de los materiales basados en fosfato de aluminio modificados con organosilanos con unos parámetros de síntesis (relación Al/P, pH final de síntesis, etc.) diferentes a los previamente utilizados, con el fin de mejorar la incorporación de los grupos sulfónico en los materiales a través de la interacción entre las especies de Si y Al, y modular sus propiedades texturales. El comportamiento catalítico de dichos sólidos se evalúa en la transformación de glicerol, utilizando microondas como medio de calefacción. En el artículo *“Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst”* se encuentran recogidos los resultados de esta investigación.

Hipótesis 3

El agotamiento de las reservas petrolíferas y el impacto negativo que tiene sobre el planeta la emisión a la atmósfera de gases provenientes de la quema de combustibles fósiles, han propiciado el aumento de la demanda de combustibles alternativos de origen renovable a fin de contribuir a la necesaria transición energética. A pesar de que la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol para obtener biodiésel es una de las estrategias más empleadas, la complejidad del proceso industrial causado principalmente por los costos de eliminación del glicerol producido, ha supuesto el planteamiento de nuevos biocombustibles alternativos al biodiésel.

Una de las alternativas que está ganando más peso en el desarrollo de procesos de obtención de biocombustibles, es el empleo directo de los aceites vegetales por mezcla ("*blending*") con un compuesto orgánico de baja viscosidad y origen renovable. Esta estrategia elimina los costos asociados a la transformación química de los aceites vegetales, no genera residuos y es totalmente benigna para el medio ambiente. Además, estos biocombustibles podrían ser utilizados en la flota de vehículos actual, sin necesidad de realizar modificaciones mecánicas del motor.

El carbonato de dimetilo presenta un gran potencial como disolvente de aceites vegetales debido a su naturaleza no tóxica y

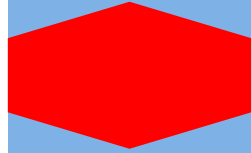
biodegradabilidad, su posible obtención a partir de CO₂, y su atractiva estructura, compuesta de un alto porcentaje de oxígeno y sin enlaces C-C, que favorece la oxidación de los hidrocarburos.

Objetivo 3

El tercer objetivo de la Tesis Doctoral ha sido la evaluación del carbonato de dimetilo como disolvente de dos aceites vegetales, aceite de ricino y aceite de girasol, representando al aceite usado, para obtener biocombustibles de segunda generación, que puedan reemplazar la máxima cantidad posible de diésel. La eficacia de los diferentes biocombustibles es estudiada a través del rendimiento de un motor diésel, en términos de potencia generada, consumo de combustible y emisiones de hollín. Los resultados han sido plasmados en la publicación *“Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”*.

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (PAPER 1)



CHAPTER III. RESULTS AND DISCUSSION:

SULFONATED CARBONS FROM OLIVE STONES AS CATALYSTS IN THE MICROWAVE-ASSISTED ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL

Abstract.....	140
III.1. Introduction	141
III.2. Experimental.....	144
III.2.1. Preparation of catalysts.....	144
III.2.2. Characterization of the catalysts	145
III.2.3. Glycerol etherification reaction	147
III.3. Results and discussion	150
III.3.1. Characterization of the catalysts	150
III.3.2. Determination of the solids acidity	160
III.3.3. Microwave-assisted etherification of glycerol.....	161
III.3.3.1. Comparison with other reported catalysts.....	166
III.3.3.2. Reusability and catalyst stability	168
III.4. Conclusions.....	170

Acknowledgments..... 171

References 173

Supplementary Materials..... 176

PAPER 1

Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol

R. Estevez^{a,*}, L. Aguado-Deblas^a, V. Montes^b, A. Caballero^c, F.M.

Bautista^{a,*}

^a Department of Organic Chemistry, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain.

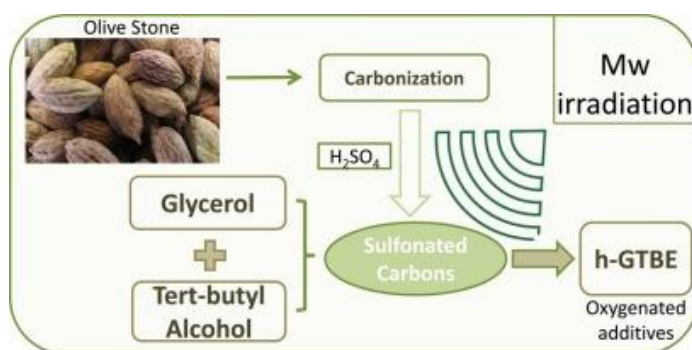
^b Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry, University of Badajoz, Spain.

^c Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain.

* Corresponding authors:

E-mail: qo1baruf@uco.es (F.M. Bautista). Fax: (+34)957212066.

E-mail: rafa_20_15@hotmail.com (R. Estevez). Fax: (+34)957212066.



Published in *Molecular Catalysis* 488 (2020) 110921-110928

Abstract

Sulfonated carbons have been prepared from an important waste in Andalusia, the olive stones. The sulfonic acid groups incorporation has been made by sulfuric acid treatment and different conditions have been tested, i.e., temperature, carbon/sulfuric acid weight ratio, sulfonation time, as well as two ways of heating, either conventional heating or microwave irradiation. The morphology of the solids has been characterized by XRD and Raman Spectroscopy and their textural properties evaluated by N₂ adsorption-desorption of nitrogen at 77 K. The incorporation of sulfur in the carbons has been verified by elemental analysis, TGA, XPS and ATR-IR. The acidity of the solids was evaluated by elemental analysis (sulfur content) and compared with the results obtained from acid-base titration. The sulfonation time needed to attain an identical sulfur incorporation percentage was considerably reduced under microwave irradiation in comparison to conventional heating (30 min vs. 2 hours). The highest yield obtained in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol at autogenous pressure, 75 °C and 15 min of reaction (~21%) is comparable to those reported on other sulfonated carbons but using higher temperatures (100-120 °C) and reaction times (6 h). Furthermore, the sulfonated carbons exhibited high stability, maintaining their activity after being used in several consecutive reactions.

Keywords: Olive stone; sulfonated carbon; microwave; etherification; glycerol; tert-butyl alcohol.

III.1. Introduction

Nowadays, Spain is the principal olive oil producer in the world. In the 2018/2019 season, Spain produced 1.7 million tons of olive oil, of which 1.4 million were produced in Andalusia. Olives are composed by ~80% of pulp and ~20% of stone. Therefore, in the region of Andalusia, the olive oil industry generates more than 280.000 tons of triturated olive stone (OS) per year [1]. This olive stone is mainly destined for combustion, to produce electric energy or heat, and for preparing active carbon [2]. These applications have environmental benefits, although some problems are still presents, as the air pollution due to the carbon monoxide, nitrogen oxides, and particulates such as soot and ash generated in the combustion process [2]. In this respect, in the last decades, other economical and environmentally interesting alternatives, implying the use of the olive stones in the manufacture of adsorbents of different metals or pollutants [3-5] or as catalysts (carbon-based catalysts) have been investigated. Furthermore, an additional advantage in using the olive stones is that it is a non-edible raw material [6].

In the last years, carbons are being employed for many different applications, such as supports to immobilize organic and inorganic compounds [7], adsorbents of pollutants of different nature [8] or as catalysts for a lot of organic reactions [9].

From a catalytic perspective, the sulfonated carbons have deserved special attention [10, 11], since the sulfonation of the carbons can be carried out by different methodologies, analogous to that employed in the sulfonation of mesoporous materials [12]. Concretely, the use of sulfonated carbons obtained from several biomass wastes, as acid catalysts in different reactions concerning glycerol valorization has been studied in recent years [13-16]. As it is well-known, glycerol is the main by-product of biodiesel production (10 wt.% of the total biodiesel produced), being of special interest its transformation into added-value products [17-22]. Among the glycerol valorization reactions, the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol to obtain glycerol *tert*-butyl ethers is particularly interesting, since the di-*tert*-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-*tert*-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called high ethers (h-GTBE), can be employed as excellent diesel and biodiesel additives [23-25]. This etherification reaction has been generally accomplished over Bronsted acid catalysts [26-31], including sulfonated black carbons from biomass wastes [32-34]. In this respect, two preparation procedures of these carbons have been reported. One of them based on the carbonization of the waste followed by a reaction with sulfuric acid [32, 35], and the other one based on hydrothermal carbonization of a mixture of the waste and sulfuric acid [13, 33, 34], at different temperatures and employing conventional heating. In general, yield values to h-GTBE around 20% were obtained under similar

reaction conditions [32, 33, 35], regardless on the procedure employed for the synthesis of the carbons.

To the best of our knowledge, the use of olive stone as raw material for the preparation of sulfonated carbons, as well as their application as catalysts in glycerol valorization reactions is still poorly studied. Likewise, the use of microwave in the preparation of the sulfonated carbons constitutes a novelty as well.

On this basis, herein, we report the synthesis of several sulfonated carbons from olive stones using microwave as a way of heating, although conventional heating was also employed for comparison. The composition, as well as the textural and physicochemical properties of the solids has been evaluated. Thus, the acidity of the solids was measured by elemental analysis (sulfur content) and compared with the results obtained from acid-base titration. All the solids were tested in the microwave-assisted etherification reaction of glycerol with *tert*-butyl alcohol in the liquid phase and, in some cases, under conventional heating for comparative purposes. The calefaction by microwave irradiation allowed to achieve the same values of yield to h-GTBE but at lower values of temperature and reaction time than using conventional heating, as we previously reported [31]. In addition, the stability of some of the catalysts was also tested by reusing them in subsequent reactions.

III.2. Experimental

III.2.1. Preparation of catalysts

Olive stones were supplied by Olivarera de los Pedroches S.C.A, Pozoblanco (Cordoba, Spain). The carbon was obtained by carbonization of olive stones, which had been previously crushed and washed with distilled water during 24 h and dried. Then, the olive stone was heated under nitrogen flow of 100 mL/min, with heating ramp of 10 °C/min from room temperature to 900 °C. The obtained carbon was then ground in a ball mill. This material was called OC.

Sulfonation of OC was performed using a mixture of OC and sulfuric acid (96% Sigma-Aldrich) at a weight ratio of 1:10, although a sulfonated OC using a weight ratio of 1:15 was also synthesized for comparison. Two different temperatures were employed during the synthesis, 100 and 150 °C, by two different ways of heating, under microwave irradiation (maximum power of 120 W to reach the temperature and, once stabilized, a power value of 30 W) and by conventional heating. In addition, different sulfonation times were also evaluated, i.e., 0.5, 2 and 5 h. All the solids were then repeatedly washed with deionized water until a pH of around 6.5-7 was obtained in the rinse water. Then, the solids were dried at 120 °C for 24 h. The solids thus obtained were denoted by OC(x)T, being x the time and T the temperature employed in the sulfonation process. Mw at the end of the

names indicated Mw irradiation. Likewise, the number 15 indicated an OC:sulfuric acid weight ratio of 1:15.

III.2.2. Characterization of the catalysts

XRD powder diffraction patterns were obtained using a Discover (Bruker) diffractometer equipped with Cu K α radiation. Finely ground samples were scanned at a speed of 2°/min ($2\theta = 2-70^\circ$). Textural properties were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C, using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. Prior to measurements, all the samples were degassed at 120 °C for 12 h. The specific surface area of each solid, S_{BET} , was determined by using the BET method at relative pressures in the range $p/p_0 = 0.05-0.3$ assuming a cross-sectional area of 0.162 nm² for the nitrogen molecule. The values of pore-volume and the pore-size distributions were calculated by BJH method. Thermogravimetric analyses (TGA) were recorded on a Setaram Setsys 12 thermal analysis station by heating in air from 30-700 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. The surface chemistry of the solids was studied by Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR-IR) using an ATR BRUKER Tensor-37 Spectrometer. Prior to the measurements, the samples were oven-dried at 120 °C. The spectra were then acquired in the range of 400-4000 cm⁻¹. Scanning Electron Microscopy studies were carried out in a Jeol apparatus, model JSM 7800F. The distribution of the sulfur (S), oxygen (O) and carbon (C) in the surface was studied by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).

The measurements were done in triplicate, on different zones of the solid surface. The C, N and S content was determined by elemental analysis, according to the Dumas method, based on the complete combustion of the sample in an oxygen-enriched atmosphere and the subsequent analysis of the gases by gas chromatography with a TCD detector. A Eurovector Elemental Analyser EA3000 equipped with Callidus software (EuroVector SpA, Milan, Italy) was used. X-ray Photoelectron spectra were recorded with a SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD, being the residual pressure in the analysis chamber 5×10^{-9} Pa. Accurate binding energies were determined with respect to the position of the C 1s peak at 285.4 eV. The peaks were decomposed using a least-squares fitting routine (Casa XPS software) with a Gaussian-Lorentzian (70:30) using Shirley baselines.

Particle size measurements were obtained in a Mastersizer S analyzer with laser diffraction technology using a small volume dispersion unit. Prior to the measurements, the samples were dispersed in ethanol and sonicated for 5 min. Ash content was determined by burning the sample in a muffle furnace. For the test, 1 g of the material was heated up to 900 °C at 10 °C /min and maintained at that temperature for 6 h in oxygen atmosphere. The experiment was done in duplicate.

Raman spectra for the solids were acquired with a Renishaw Raman Instrument (InVia Raman Microscope) equipped with a Leica

microscope furnished with various lenses, monochromators and filters, in addition to a CCD. Spectra were obtained by excitation using green laser light (532 nm) from 1000 to 2000 cm^{-1} . A total of 20 scans per spectrum were registered in order to improve the signal-to-noise ratio.

The acidity of the solids was evaluated by acid-base titration. For the test, 50 mg of the sulfonated olive carbons were stirred with 20 g of a 2 M NaCl solution at room temperature for 24 h. Then, the solid was filtered off and the resulting solution titrated with a 0.025 M NaOH solution using phenolphthalein as an indicator.

III.2.3. Glycerol etherification reaction

Microwave experiments were carried out in a CEM-DISCOVER apparatus with PC control, at the reaction conditions described elsewhere [31], at which the diffusion limitations are ruled out. In a typical run, the composition of the reaction mixture was: 0.4 g of glycerol, TBA/G molar ratio of 4 and constant catalyst loading of 5 wt.% (referred to initial glycerol mass). The total volume of the reactant mixture was 2 mL. The reaction temperature was 75 °C and after 15 min of reaction, the sample was cooled down in an ice bath, filtered off and subsequently analyzed. Other experiments at different reaction times and temperatures were performed, keeping the other reaction parameters unchanged.

For comparative purposes, the liquid-phase etherification reaction between G and TBA using conventional heating was carried out in a Parr autoclave equipped with a Teflon vessel of 85 mL, with magnetic stirring at autogenous pressure. The reaction conditions were similar to those using Mw, except for the reaction time and temperature (6 h and 100 °C, respectively). Thus, the volume of reaction was of 25 mL, maintaining the same proportion (30%) in relation to the total volume, as in the microwave experiments. At the end of the experiments, the reactor was cooled down in an ice bath before the sample was taken.

Furthermore, blank experiments using either microwave or conventional heating, showed that the mixture of TBA/G did not react in the absence of catalyst under the experimental conditions employed.

Samples were analyzed by GC in a Hewlett Packard 5890 series II, equipped with a Supelcowax 10 capillary column, and a FID detector, using 4-chlorotoluene as an internal standard [30, 31]. The analysis program was: 60 °C for 6 min heating at 20 °C/min until 240 °C with an analysis time of 25 min. The conversion of glycerol (X_G) and product selectivity (S) were determined by the following equation:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol of produced TBGs}}{\text{starting mmol of G}} \times 100$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol of compound i}}{\text{mmol of produced TBGs}} \times 100$$

It should be noted that diisobutylene (DIB) or secondary products coming from glycerol were never obtained under these conditions. Furthermore, in order to check the reliability of the quantification procedure, at the end of some experiments, the DTBGs and TTBG products, which were not commercially available, were isolated from the final product by Column Chromatography (1:9 ethyl acetate/hexane). The results obtained (X_G and Si) were slightly lower (< 8%) than those obtained by Gas Chromatography analysis.

At the end of the reaction, the catalyst was recovered, washed with ethanol and dried at 100 °C. Afterwards, it was tested again following the same procedure as described above. To study the reusability of the solids, several reactions at the same experimental conditions and with the same amount of catalyst were carried out, allowing us to have enough catalyst to test it again in subsequent runs.

III.3. Results and discussion

III.3.1. Characterization of the catalysts

All the solids exhibited similar XRD patterns (Figure S1), typical of highly disordered carbons with low crystallinity, suggesting that the sulfonation treatment did not induce any changes in the crystallinity of the solids. The two broad peaks were indexed as the (002) and (100) crystallographic planes of graphite. The Raman spectra of the solids (Figure S2) corroborate the XRD results. Thus, an I_D/I_G ratio of 0.65, typical of disordered amorphous carbons, was obtained for all the carbons. Furthermore, particle size measurements were also performed. All the solids studied exhibited a similar particle size between 10 and 50 μm , as shown in Figure S3.

The nitrogen adsorption isotherms for all solids studied were type II of the BDDT classification, which corresponded to non-porous or macroporous materials (Figure S4). The surface area (S_{BET}) of the all the solids, including the OC before the sulfonation treatment, was lower than 13 m^2/g (Table 1). These results were expected, since the methodology employed for the preparation of the carbons did not include any activation, only the pyrolysis procedure. In addition, these results were similar to other sulfonated carbons obtained from different wastes or feedstocks [32, 33].

The composition of the solids by elemental analysis is shown in Table 1. The nitrogen content in all the carbons was negligible (<0.2%) whereas the carbon content is around 60%, except for the OC (65.8%). Furthermore, the amount of sulfur in the OC sample was 0, as expected. Regarding the sulfonated carbons, the amount of sulfur was in the range of 3.4 and 4.1%, except for the OC(0.5)100, which exhibited a sulfur content of 1.3, while its counterpart sulfonated under microwave irradiation exhibited a 3.7% of sulfur. This result clearly indicates that the sulfonation process requires more time when conventional heating is employed, although this effect was less noticeable at sulfonation times higher than two hours.

Furthermore, it is also remarkable that the amount of sulfur obtained for the solids here studied is very similar and, in some cases, slightly superior to that obtained in other carbons synthesized at similar conditions under conventional heating. In fact, Gonçalves et al. [33] reported a sulfonated black carbon from biodiesel wastes, attaining a 3.7% of sulfur but after ten hours of sulfonation time, whereas Carvalho et al. [35] reported a sulfur incorporation of 2% in a carbon obtained from rice husk after ten hours of sulfuric acid treatment.

Table 1. Composition of the different carbons determined by different techniques and acidity-related properties of all the solids studied.

Catalyst	Elemental Analysis		XPS		mmol SO ₃ H/g ^a	mmol H ⁺ /g ^b	S _{BET} (m ² /g)
	C (%)	S (%)	C/O ratio	S (%)			
OC	65.8	0.0	4.6	0.0	0.0	0.05	12
OC(0.5)100	61.8	1.3	3.0	0.8	0.4	0.7	10
OC(0.5)100Mw	60.4	3.7	2.9	1.9	1.1	1.2	8
OC(2)100	57.6	3.5	3.0	1.4	1.1	1.4	8
OC(2)100Mw	59.2	3.9	3.0	2.0	1.2	1.5	7
OC(2)150Mw	59.0	3.7	3.0	1.8	1.1	1.5	9
OC(2)100-Mw15	59.5	3.6	3.1	1.4	1.1	1.7	8
OC(5)100	56.8	3.4	2.9	1.2	1.1	1.5	7
OC(5)100Mw	57.5	4.1	2.9	2.3	1.3	1.6	7

a) Calculated from elemental analysis, taking into account that all the sulfur in the samples is in sulfonic form, as evidenced the XPS analyses.

b) Calculated from acid-base titrations.

Considering the results obtained by XPS, Table 1, the carbon/oxygen ratio decreased as a consequence of the sulfonation process. This result is logical if the oxygen atoms of the incorporated sulfonic groups are taken into account. Furthermore, higher amounts of carbon and lower of sulfur were obtained by XPS than those obtained by elemental analysis. This discrepancy that has been also observed by several authors studying sulfonated carbons [33, 36], can be explained by the nature of the techniques, i.e., XPS is a surface sensitive technique, whereas elemental analysis provides information about the bulk composition (sulfur groups in the cavities of the carbon are not detected by XPS).

After deconvolution of the O1s spectrum of olive carbon, Figure S5(a), two main bands were observed. The first at 531.6 eV can be associated to characteristic C=O bond of carbonyl groups and that at 533.1 eV is related to the oxygen atoms in hydroxyl groups (phenols and alcohols). After sulfonation, new bands were observed that could be assigned to oxidised functional groups formed during the process, Figure S5(b). Thus, the band at 534 eV could be related to the formation of new carboxylic groups whereas those bellow 530 eV could be assigned to other oxidised groups as ester groups [37]. In addition to this, the contribution to the band 531.3 eV of the sulfonic groups cannot be ruled out [37].

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed to ascertain the amount of carbon and the ash content that the olive stone exhibited, as well as to verify the introduction of the sulfonic acid groups in the carbon. Figure 1(a) shows the TG analyses of the Olive Stone (OS) after washing with water in both, nitrogen and air atmosphere. As can be seen, the profile obtained under nitrogen atmosphere showed a significant and continuous loss of mass (~72%) below 600 °C, indicating that the pyrolytic process occurred below this temperature and in several stages, which are associated with the processes of degradation of the cellulosic and lignocellulosic components of the olive stone [38]. Moreover, the TG analysis of the OS in air allowed us to calculate the ash content of the sample that was inferior to 1%, in agreement with data reported by El-Sheikh *et al.* [39]. The ash content was also determined by burning 1 g of OS in a muffle furnace up to 900 °C at 5 °C/min, and maintained at that temperature for 6 h in oxygen atmosphere, obtaining a value of 0.55%.

The carbon percentage in the olive carbon sample has been also calculated from its TG profile under nitrogen atmosphere, Figure 1(b), attaining a value of 60%, which is in clear concordance with the results obtained by elemental analysis. Furthermore, the main weight loss, above 430 °C, can be attributed to decomposition of oxidized compounds (carbonyl compounds, lactones and phenols) [32]. For its part, from the TG analysis of the sample in air an amount of ash around 4% was obtained, which is logical considering that the ash is not

eliminated in the pyrolysis process and therefore, the weight percentage in the sample slightly increased in comparison to the olive stone. Concerning the sulfonated carbons, the TG profiles of OC(2)100 and OC(2)100Mw solids under nitrogen atmosphere are shown in Figure 1(c). As can be observed, independently on the sulfonation process, a remarkable weight loss between 200 and 410 °C was observed, associated to decomposition of sulfonic and carboxylic groups. Furthermore, above 420 °C, the decomposition of oxidised compounds was also observed. The ash content of the sulfonated carbons was negligible, suggesting that the acid treatment and the subsequent washing with water eliminated the inorganic compounds of the OC, as was previously observed on sulfonated carbons from rice husk [35].

ATR-IR measurements corroborated the results obtained in the O1s XPS analysis of the carbons, Figure 2. Thus, all the sulfonated carbons exhibited similar spectra, with two bands at around 1030 and 1172 cm^{-1} assigned to the O=S=O symmetric and asymmetric stretching vibrations, respectively, indicating the incorporation of the sulfonic groups on the carbon. Furthermore, all the carbons exhibited a band around 1600 cm^{-1} that is ascribed to the stretching of -C=C- bonds formed in the carbonization process. In addition to these bands, the spectra also exhibited a characteristic band at around 1706 cm^{-1} that is associated to the C=O stretching vibration of ketones, aldehydes, carboxylic acids and their derivatives.

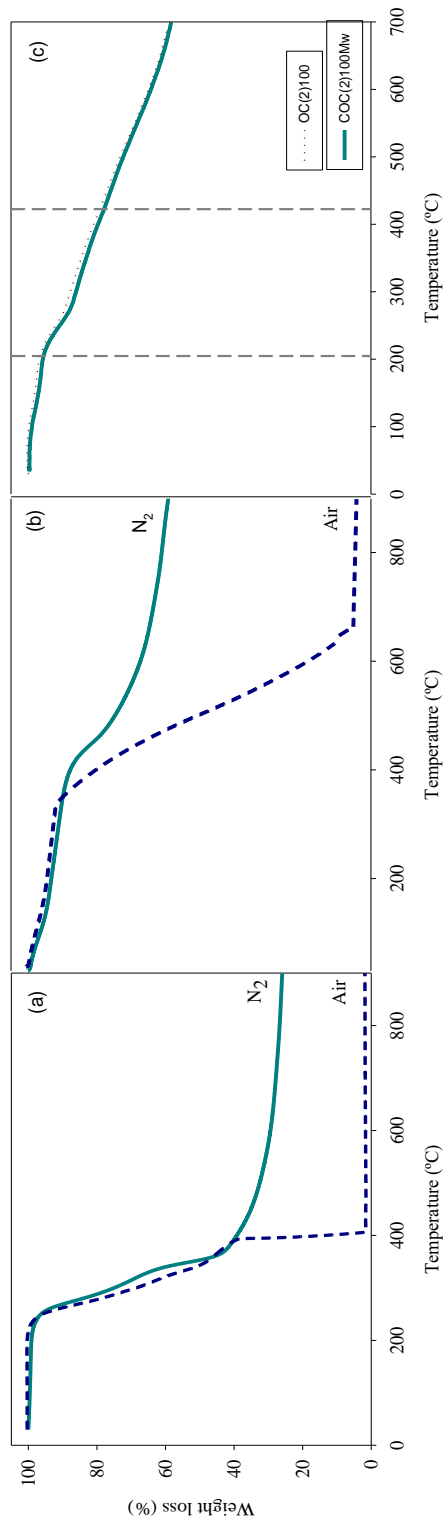


Figure 1. (a) TG analysis of the Olive Stone (OS); (b) TG analysis of the Olive Carbon (OC) in air (solid line) and in nitrogen atmosphere (dashed line) and (c) TG analysis of OC(2)100 and OC(2)100Mw solids, in nitrogen atmosphere.

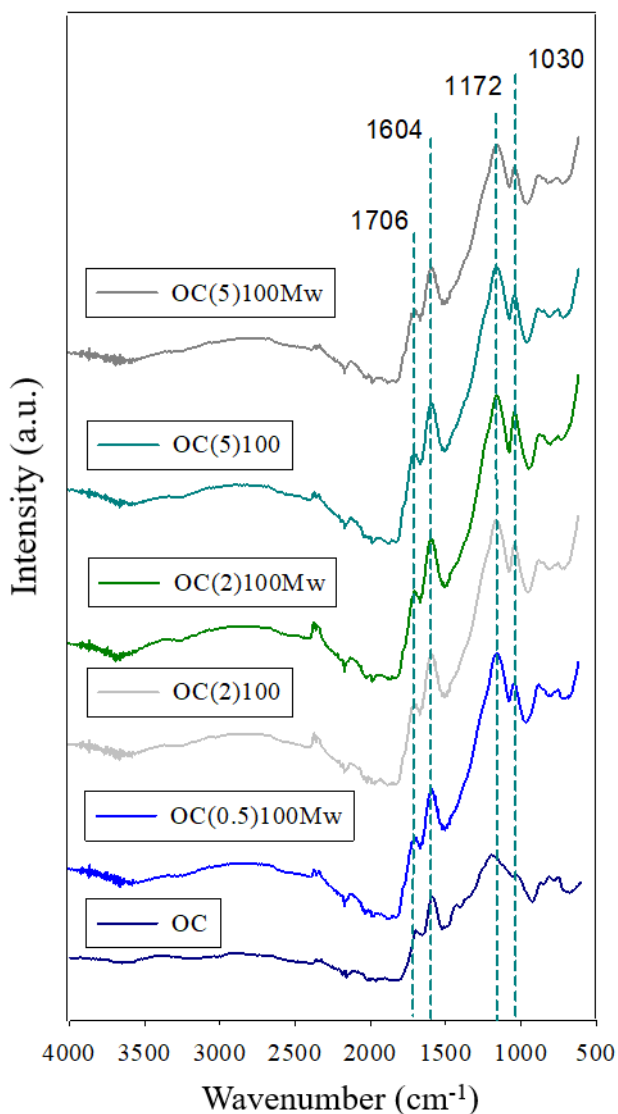


Figure 2. FTIR spectra of OC and of the sulfonated carbons.

The incorporation of the sulfur in the surface of the solids was also evidenced by XPS. In the full-scan XPS spectrum of the OC sample, only the elements C and O were observed, whereas in the spectra corresponding to the sulfonated carbons a peak associated to the S2p

was also observed, as it is shown in the Figure 3(a) for the OC(5)100Mw. All the sulfonated carbons exhibited a similar spectra (not shown) than that of OC(5)100Mw. Analyzing the S2p peak by deconvolution (Figure 3b), two different signals can be differentiated. The first one, at 168.2 eV, is associated to the S 2p_{3/2} photoelectrons and the second one, at 169.8 eV, is associated to the S 2p_{1/2}, indicating that all the S atoms are in sulfonic form, as expected [31, 40].

The homogeneous incorporation of the sulfonic acid groups on the carbon surface was corroborated by the results obtained by SEM-EDS analysis. In Figure 4, the micrograph of the OC(5)100Mw is presented, as well as the elemental mapping of the carbon, oxygen and sulfur. As can be seen, the particle size obtained by SEM is in agreement with data from Mastersizer apparatus (Figure S2), which showed that all the carbons exhibited a particle size below 50 μm. Furthermore, in the surface of the solids, the only elements presented were carbon, oxygen and sulfur. Likewise, a good dispersion of the sulfonic groups in the samples has been attained (Figure 4d).

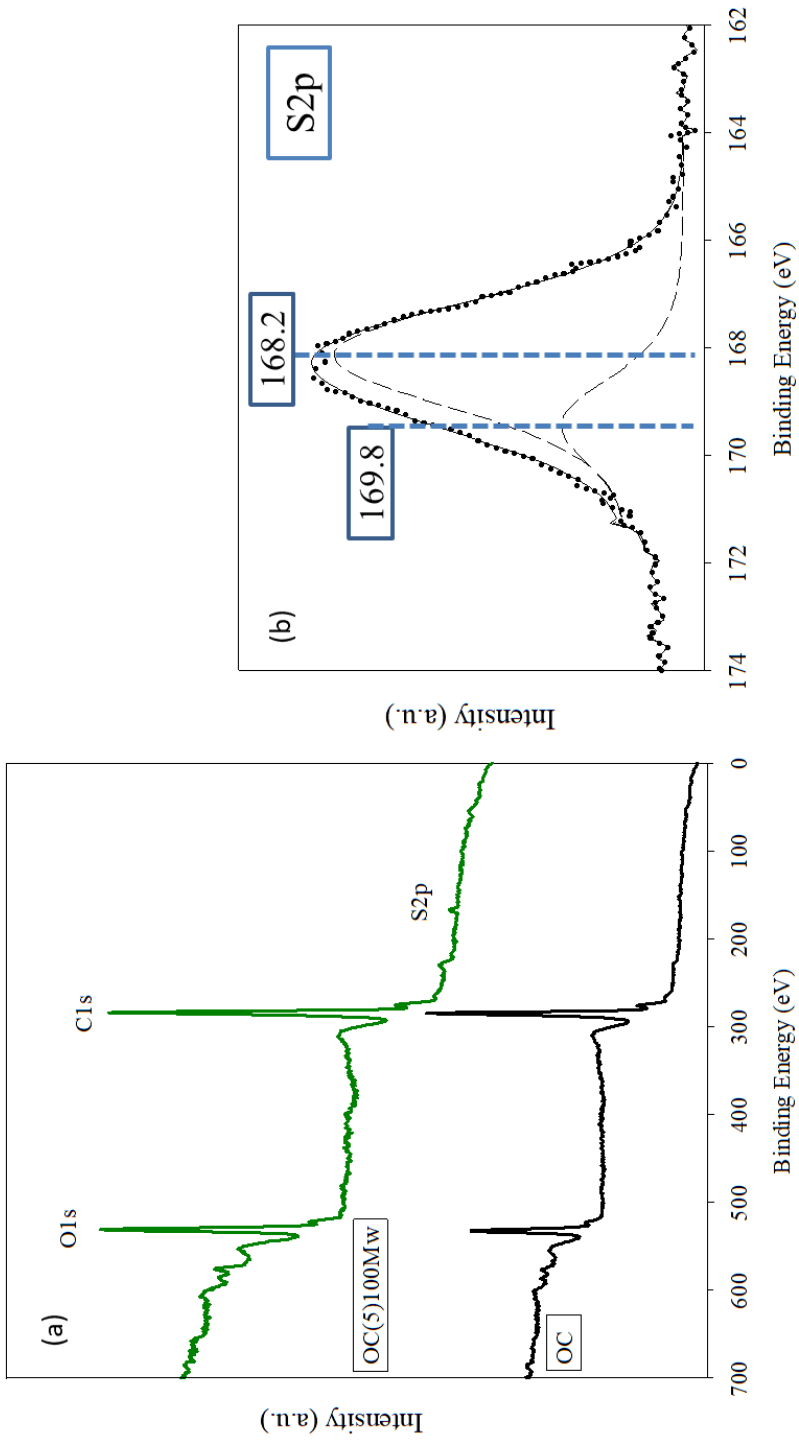


Figure 3. XPS spectra (a) full scan for OC and OC(5)100Mw solids (b) S2p analysis for OC(5)100Mw.

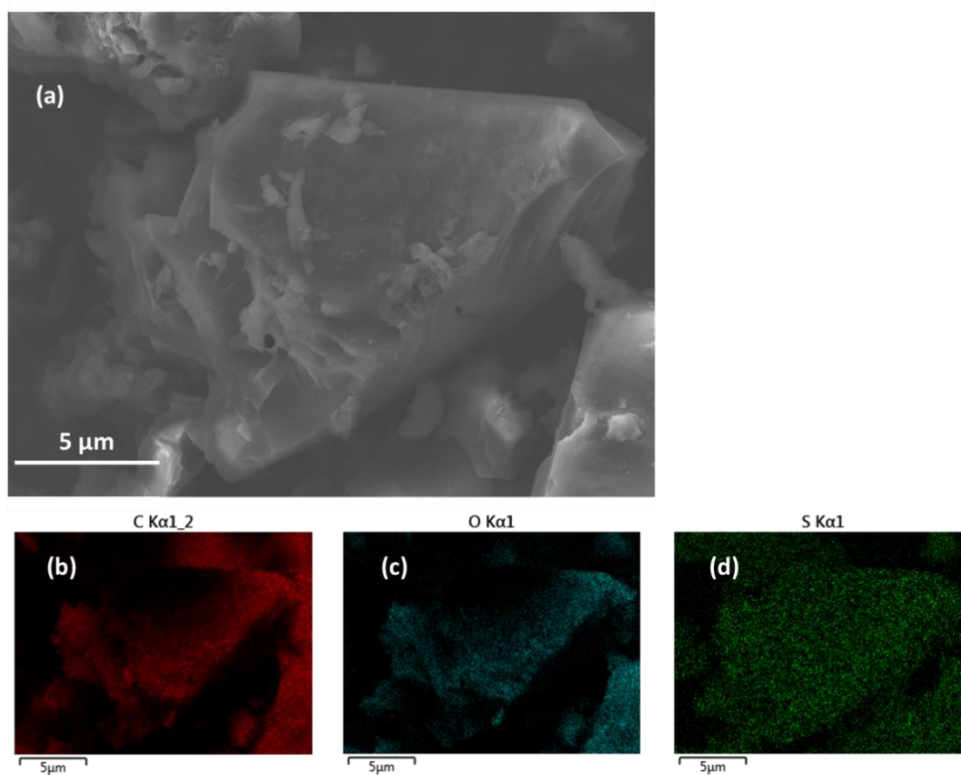


Figure 4. SEM micrograph of OC(5)100Mw and carbon (b), oxygen (c) and sulfur (d) elemental mapping.

III.3.2. Determination of the solids acidity

As aforementioned in the Introduction section, the acidity of the catalyst is essential in order to get good catalytic results in the etherification reaction of glycerol with *tert*-butyl alcohol. Specifically, the amount of sulfonic acid groups in the catalyst has been directly associated to its catalytic activity [30, 31, 33].

The acidity values of the solids here studied obtained from elemental analysis (mmol of $\text{SO}_3\text{H/g}$) and from titration (mmol H^+/g) are

collected in Table 1. The acidity values related to the sulfonic acid groups are in agreement with the amount of sulfur incorporated in the carbons, since all this sulfur is in sulfonic form as it has been demonstrated by XPS (Figure 3). Thus, the OC(0.5)100 sample with the lowest amount of sulfur also exhibited the lowest acidity value (0.4 mmol SO₃H/g). The rest of carbons exhibited very similar acidity values. The same tendency was observed in the acidity values calculated from acid-base titration. However, these values of acidity were higher than those obtained by elemental analysis (mmol SO₃H/g). This fact is logical given the contribution of other acid groups existing in the catalyst, mainly the carboxylic acid groups.

III.3.3. Microwave-assisted etherification of glycerol

It has been widely reported that the reaction mechanism of the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol occur via a fast protonation of TBA on acid sites, giving rise to a tertiary carbocation that reacts with a glycerol molecule, generating the first MTBGs. These MTBGs are able to react with other molecule of TBA to form the DTBGs, which finally form the TTBG in a subsequent reaction with another TBA molecule. Furthermore, water is also produced in every step of the reaction [27, 30, 41].

In the present study, in addition to the aforementioned ethers, a small amount of IB (< 5%), coming from the dehydration of the alcohol was also obtained. Besides, it has to be highlighted that, at the reaction

conditions here studied, the untreated carbon (OC) did not show activity in the etherification reaction.

The evolution of the glycerol conversion with time of reaction on all the solids studied is shown in Figure 5. In general, the glycerol conversion (X_G) increased from 3 to 15 min of reaction and then, remained practically constant. Furthermore, all the solids exhibited similar glycerol conversion (70-80%) values after 15 min, with the exception of the sulfonated carbon OC(0.5)100.

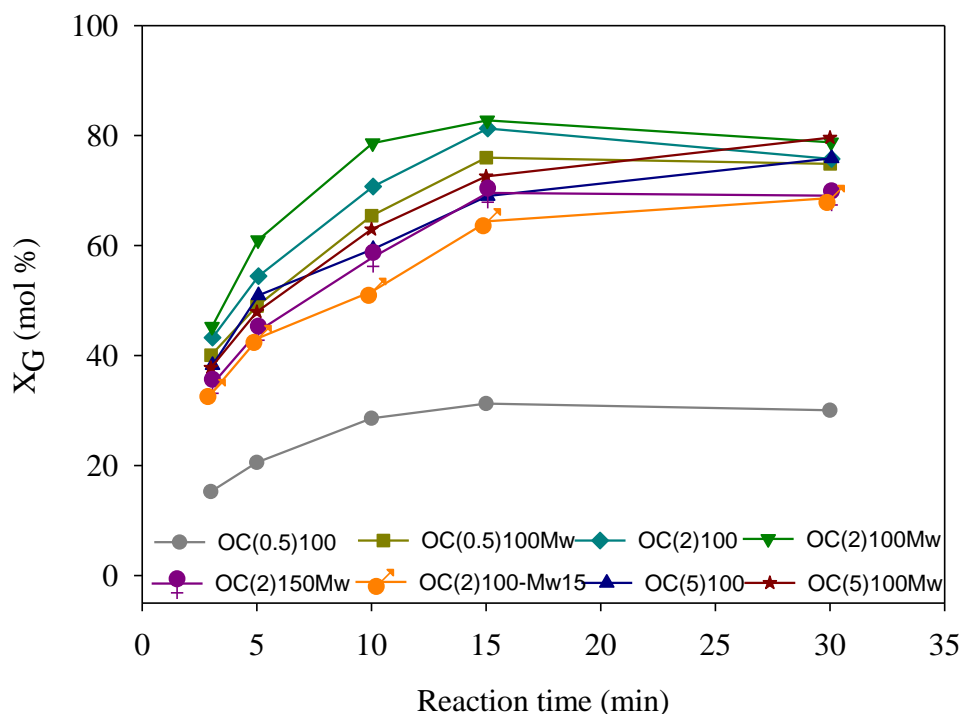


Figure 5. Study of the variation of conversion with time of reaction on the catalysts studied under microwave irradiation. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to the starting amount of glycerol, TBA/G molar ratio = 4, reaction temperature 75 °C.

Regarding to selectivity, a similar tendency as that observed for the glycerol conversion was obtained over all the catalysts studied. In this sense, after 15 min, the MTBGs and h-GTBE selectivity values did not change (Figure 6). These results are in clear concordance with those previously reported in the microwave-assisted etherification of glycerol over amorphous organosilica-aluminumphosphates [31].

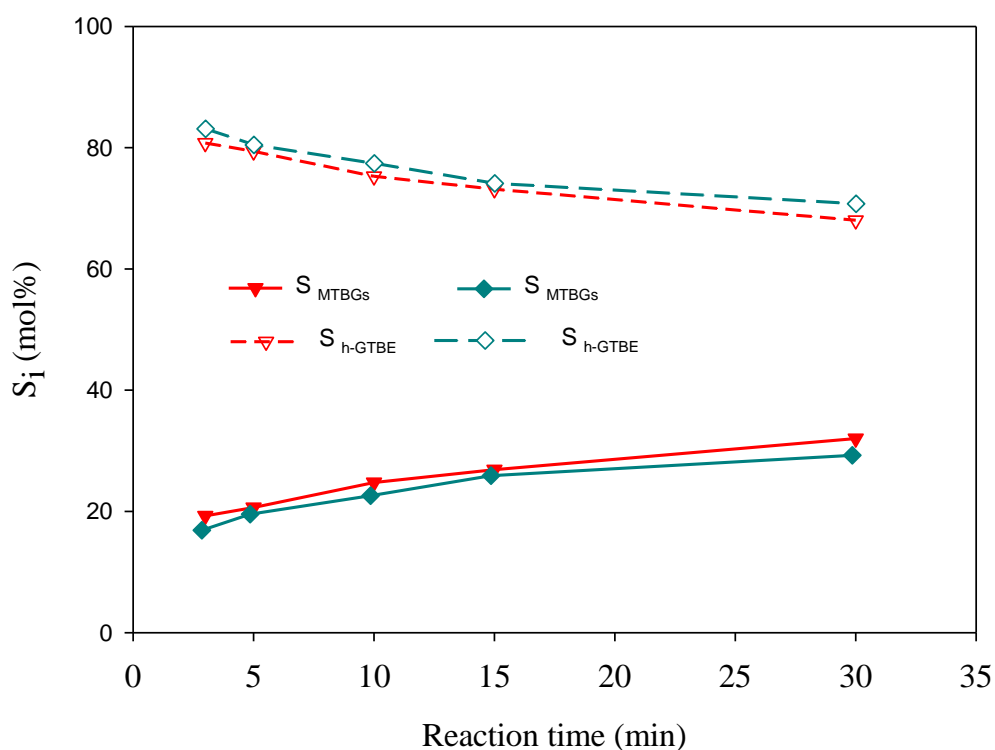


Figure 6. Study of the variation of selectivity to the different products with time of reaction over OC(2)100 (blue squares) and OC(2)100Mw (red triangles). Reaction conditions as in Figure 5.

The glycerol conversion also increased notably (from 55% to 84%) with the increasing reaction temperature from 65 °C to 85 °C, as is

shown in Table 2 for OC(2)100. Similarly, the values of selectivity (and yield) to h-GTBE increased, obtaining the maximum value of yield to h-GTBE (22%) at 75 °C, while the selectivity to MTBGs decreased. A further increase of temperature to 95 °C led to a high decrease of the activity ($X_G = 30\%$ and $Y_{h-GTBE} = 2\%$). This behavior of the catalysts here studied as a function of the temperature is very similar to that exhibited by other catalysts previously studied such as Amberlite and sulfonated silica [30], as well as organosilica-aluminumphosphates [31], using microwave or conventional heating.

As can be seen, a relationship between the acidity of the solids and their catalytic behavior exists. Thus, the OC(0.5)100 catalyst, with the lowest value of acidity also exhibited the lowest value of conversion (31%) and of yield to h-GTBE (6%). The rest of the solids showed similar conversion values (66-84%) and yield to h-GTBE (16-22%) as correspond with the higher values of acidity that they showed. Hence, the present results corroborate those previously obtained on sulfonated carbons obtained from different wastes [32, 33], and also over catalysts of different nature, such as sulfonated zeolites [42], sulfonated hybrid silicas [30] and sulfonated organosilica-aluminumphosphates [31], in which the higher the acidity, the higher the activity of the catalysts.

Table 2. Catalytic behavior of the sulfonated carbons after 15 min of reaction. Experimental reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to initial glycerol, TBA/G ratio = 4, reaction temperature 75 °C under microwave irradiation.

Catalyst	X_G (%)	S_{MTBG} (%)	S_{h-GTBE} (%)	Y_{h-GTBE} (%)
OC	0	0	0	0
OC(0.5)100	31	82	18	6
OC(0.5)100Mw	77	72	28	22
OC(2)100 ^a	55	90	10	8
OC(2)100	82	73	27	22
OC(2)100 ^b	84	80	20	17
OC(2)100Mw	84	74	26	22
OC(2)100Mw ^c	45	80	20	9
OC(2)100Mw ^d	82	74	26	21
OC(2)150Mw	71	75	25	18
OC(2)100-Mw15	66	76	24	16
OC(5)100	70	77	23	16
OC(5)100Mw	74	73	27	20

^a T = 65 °C

^b T = 85 °C

^c Under conventional heating, (t = 6 h).

^d Under conventional heating (T = 100 °C; t = 6 h).

The advantages of using microwaves instead of conventional heating in the etherification reaction have also been revealed in the present study. Thus, a noticeable better catalytic performance ($X_G = 84\%$ and $Y_{h-GTBE} = 22\%$) was obtained on the OC(2)100Mw catalyst, under microwave irradiation and after 15 min, than after 6 h under conventional heating at similar reaction conditions ($X_G = 45\%$ and $Y_{h-GTBE} = 9\%$), Table 2. This fact could be ascribed to the higher energy generated by the microwave in comparison to the conventional heating, which would give rise the breaking of the hydrogen bonds formed between the free hydroxyl groups of the catalyst surface and the sulfonic acid sites. In order to verify this, a reaction at a higher temperature (100 °C) was carried out under conventional heating. The results obtained ($X_G = 82\%$ and $Y_{h-GTBE} = 21\%$), Table 2, were very similar to those obtained under microwave irradiation.

These results bring to light that the use of microwave promotes an important reduction, not only in the sulfonation time but also in the time and temperature employed in the etherification reaction, favoring then a reduction of the costs and consequently, an improvement of the economy of the global procedure.

III.3.3.1. Comparison with other reported catalysts

The catalytic performance in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol of the catalysts here studied was compared with the activity exhibited by some of the reported sulfonated carbons, obtained

from different wastes, Table 3. Thus, under conventional heating and at similar experimental conditions (weight of catalyst and TBA/G molar ratio), the yield to h-GTBE (22%) attained on OC(2)100Mw after 6 h of reaction was very similar to that obtained on some of the sulfonated carbons reported in literature [32, 33, 35] but at higher reaction temperatures (120 °C).

Table 3. Glycerol conversion values (X_G) and values of yield to h-GTBE (Y_{h-GTBE}) obtained on the solids here investigated and in some of the sulfonated carbons reported in literature. The weight of catalyst in all the experiments was 5 wt.%.

Catalyst	time (h)	T (°C)	X_G (%)	Y_{h-GTBE} (%)	References
OC(0.5)100Mw	15 min	75	77	22	This work
OC(2)100	15 min	75	82	22	“
OC(2)100Mw	15 min	75	84	21	“
OC(2)100Mw ^a	6	75	45	9	“
OC(2)100Mw ^b	6	100	82	21	“
OC(5)100Mw	15 min	75	74	20	“
BCC-S5h	5	120	62	20	[20]
TC-L	4	90	48	7	[6]
TC-L	4	120	53	13	[6]
BC 10:1-S2h	6	120	70	20	[21]

^a Under conventional heating, (t = 6 h). ^b Under conventional heating (T = 100 °C; t = 6 h).

Regarding the results here obtained under microwave irradiation, similar values of yield to h-GTBE were obtained but at softer reaction conditions, i.e., lower reaction time and temperature than those reported [32, 33, 35]. Therefore, we consider that an important advance in relation to the viability of the complete process (synthesis of the carbons and etherification reaction) has been made.

III.3.3.2. Reusability and catalyst stability

The reusability of the solids was studied by consecutive etherification reactions. It has to be highlighted that the solid did not undergo any acid washing between the reactions, which is typically done to reactivate the active sites.

According to the results shown in Figure 7, after the first use, not only the glycerol conversion values were relatively constant, but also the yield to h-GTBE value remained practically constant. However, a very low decrease (~8%) was observed after the third use. At this point, an elemental analysis of sulfur and SEM experiments were done to the spent catalyst (OC(5)100Mw). The results obtained indicated that no leaching of the sulfonic groups took place. Hence, we could associate the small decrease in the activity to the presence of some molecules of reactants and reaction products in the catalyst, which were retained in the course of the etherification reaction, as we previously reported on other catalytic systems [30, 31].

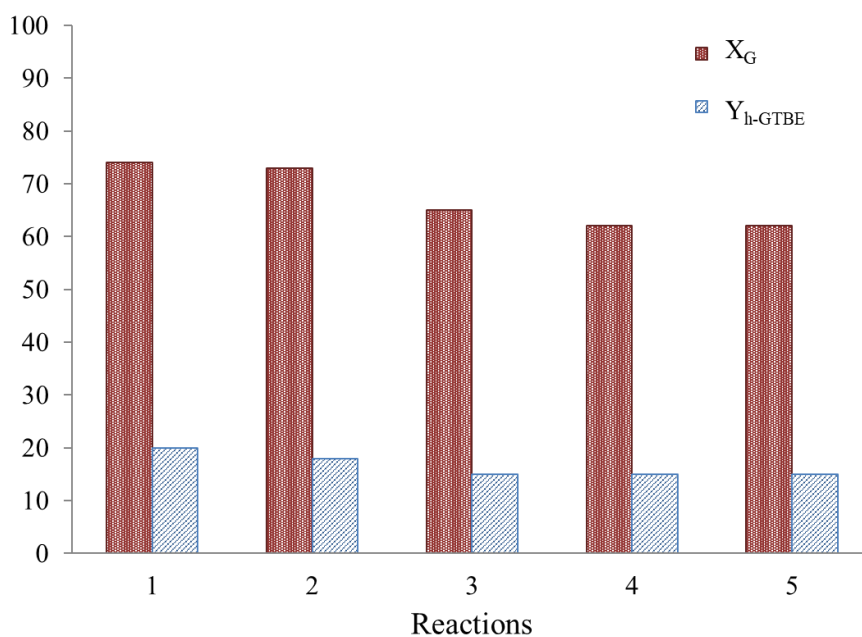


Figure 7. Influence of the catalytic recycling on the catalytic activity in glycerol etherification reaction on OC(5)100Mw. Experimental conditions as in Figure 5.

III.4. Conclusions

Olive stone from olives of Andalusia, one of the most productive regions of these fruits in the world, has been the raw material for the synthesis of acid catalysts with sulfonic groups (sulfonated carbons). These acid catalysts have been tested in the production of high ethers (h-GTBE) by etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol. The h-GTBEs have a great potential as additives for diesel and biodiesel.

The sulfonated carbons, OC(X)T(Z), were prepared by treatment of carbon with sulfuric acid at different sulfonation times (X= 0.5, 2 and 5 hours) and temperatures (T= 100 and 150 °C) and using either, conventional heating or microwave irradiation (Z). Regardless sulfonation conditions, all the solids exhibited similar particle size (< 50 μm), being the sulfur spread out homogeneously on the carbon surface. However, the positive effect of using microwave irradiation in the preparation of the sulfonated carbons has been proved. Thus, at 30 min of sulfonation under microwave irradiation a ~3.5% of sulfur was obtained, whereas 2 hours under conventional heating were required in order to attain such percentage. The acidity values of the materials related to the sulfonic acid groups are in agreement with the amount of sulfur incorporated in the carbons, since all this sulfur was in sulfonic form as it has been demonstrated by XPS. The OC(0.5)100 sample with the lowest amount of sulfur also exhibited the lowest acidity value (0.4 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$). The rest of carbons exhibited very similar acidity values

ranging from 1.1 to 1.3 mmol SO₃H/g. The same tendency was observed in the acidity values calculated from acid-base titration.

The catalytic activity of the sulfonated carbons was directly related to its acidity. Thus, the yield to h-GTBE obtained on sulfonated carbons, exhibiting the highest acidity values, was around 21%, after 15 min of microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, at 75 °C and at autogenous pressure. Furthermore, after the fifth use of catalyst the yield to h-GTBE value remained practically constant. It is worth mentioning that the yield to h-GTBE here obtained is comparable to those obtained under conventional heating, but at a lower reaction times and temperatures, agreeing with the results reported in the literature.

The present results emphasize the advantage using microwave irradiation not only in the carbon sulfonation, but also in the etherification reaction. Hence, the operability and also the cost of global procedure are able to be improved by the use of microwave, reducing the high time required and, in the case of the etherification reaction, also reducing the temperature employed.

Acknowledgments

The authors are grateful for the funding received from the Spanish MINECO through the project ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, UE), the Junta de Andalucía and FEDER (P18-RT-4822). The technical support and facilities from Córdoba University's SCAI are greatly appreciated.

Authors acknowledge to R. Pérez the preparation of the carbons and to Olivarera de los Pedroches S.C.A, for the Olive Stones supply.

References

- [1] A.E. Agency (2019) www.iea.org.
- [2] G. Rodríguez, A. Lama, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén, J. Fernández-Bolaños, *Bioresource technology* 99 (2008) 5261-5269.
- [3] A.S. Stasinakis, I. Elia, A.V. Petalas, C.P. Halvadakis, *Journal of hazardous materials* 160 (2008) 408-413.
- [4] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, *Separation and Purification technology* 50 (2006) 132-140.
- [5] T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, *AIChE Journal* 60 (2014) 237-250.
- [6] H. Aditiya, T. Mahlia, W. Chong, H. Nur, A. Sebayang, *Renewable and sustainable energy reviews* 66 (2016) 631-653.
- [7] Z. Fathi, E. Doustkhah, S. Rostamnia, F. Darvishi, A. Ghodsi, Y. Ide, *International journal of biological macromolecules* 117 (2018) 218-224.
- [8] P. Le Cloirec, C. Brasquet, E. Subrenat, *Energy & fuels* 11 (1997) 331-336.
- [9] B. Narowska, M. Kułczyński, M. Łukaszewicz, E. Burchacka, *Renewable energy* 135 (2019) 176-185.
- [10] X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K.N. Bozhilov, P. Feng, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2395-2397.
- [11] R. Zhong, B.F. Sels, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 518-545.
- [12] E. Doustkhah, J. Lin, S. Rostamnia, C. Len, R. Luque, X. Luo, Y. Bando, K.C.W. Wu, J. Kim, Y. Yamauchi, *Chemistry–A European Journal* 25 (2019) 1614-1635.
- [13] M. Gonçalves, R. Rodrigues, T.S. Galhardo, W.A. Carvalho, *Fuel* 181 (2016) 46-54.
- [14] M.-L. Tao, H.-Y. Guan, X.-H. Wang, Y.-C. Liu, R.-F. Louh, *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 355-360.

- [15] J.A. Sánchez, D.L. Hernández, J.A. Moreno, F. Mondragón, J.J. Fernández, *Applied Catalysis A: General* 405 (2011) 55-60.
- [16] U. Chandrakala, R.B. Prasad, B.L. Prabhavathi Devi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 16164-16169.
- [17] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2411-2502.
- [18] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry* 10 (2008) 13-30.
- [19] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4434-4440.
- [20] M. Sutter, E.D. Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Chemical reviews* 115 (2015) 8609-8651.
- [21] A. López, J. Aragón, J. Hernández-Cortez, M. Mosqueira, R. Martínez-Palou, *Molecular Catalysis* 468 (2019) 9-18.
- [22] S.S. Poly, M.A. Jamil, A.S. Touchy, S. Yasumura, S.H. Siddiki, T. Toyao, Z. Maeno, K.-i. Shimizu, *Molecular Catalysis* 479 (2019) 110608.
- [23] H.S. Kesling Jr, L.J. Karas, F.J. Liotta Jr, *Diesel fuel*, Google Patents, 1994.
- [24] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lázaro, B. Navarrete, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 1400-1413.
- [25] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista, *Energies* 12 (2019) 2364.
- [26] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 141-147.
- [27] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 77-83.
- [28] M. Srinivas, G. Raveendra, G. Parameswaram, P.S. Prasad, N. Lingaiah, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 413 (2016) 7-14.
- [29] N. Simone, W.A. Carvalho, D. Mandelli, R. Ryoo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2016).

- [30] R. Estevez, M. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F. Romero-Salguero, F. Bautista, *Applied Catalysis A: General* 526 (2016) 155-163.
- [31] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F. Bautista, *Applied Catalysis B: Environmental* 213 (2017) 42-52.
- [32] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2015).
- [33] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014) 468-474.
- [34] M. Mantovani, D. Mandelli, M. Gonçalves, W.A. Carvalho, *Chemical Engineering Journal* 348 (2018) 860-869.
- [35] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1 (2013) 1381-1389.
- [36] J. Janaun, N. Ellis, *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 25-31.
- [37] M.M. Nasef, H. Saidi, *Applied surface science* 252 (2006) 3073-3084.
- [38] J. Caballero, A. Marcilla, J. Conesa, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 44 (1997) 75-88.
- [39] A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H.K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 151-164.
- [40] E. Naudin, P. Dabo, D. Guay, D. Bélanger, *Synthetic metals* 132 (2002) 71-79.
- [41] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Environmental science & technology* 48 (2014) 6019-6026.
- [42] R. Estevez, I. Iglesias, D. Luna, F.M. Bautista, *Molecules* 22 (2017) 2206.

Supplementary Materials

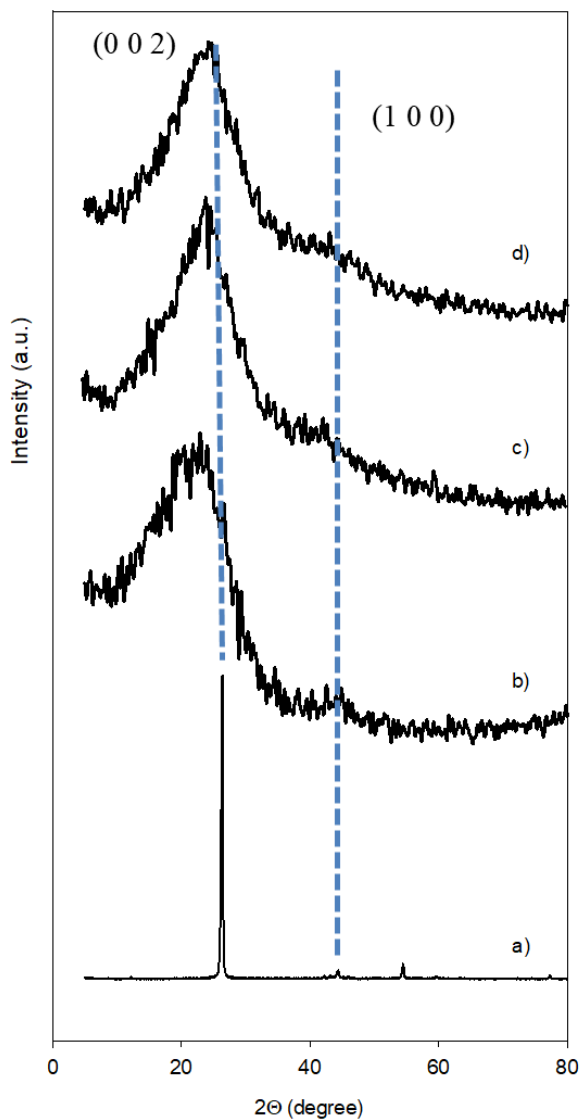


Figure S1. XRD pattern of a) Commercial graphite, b) OC, c) OC(5)100 and d) OC(5)100Mw.

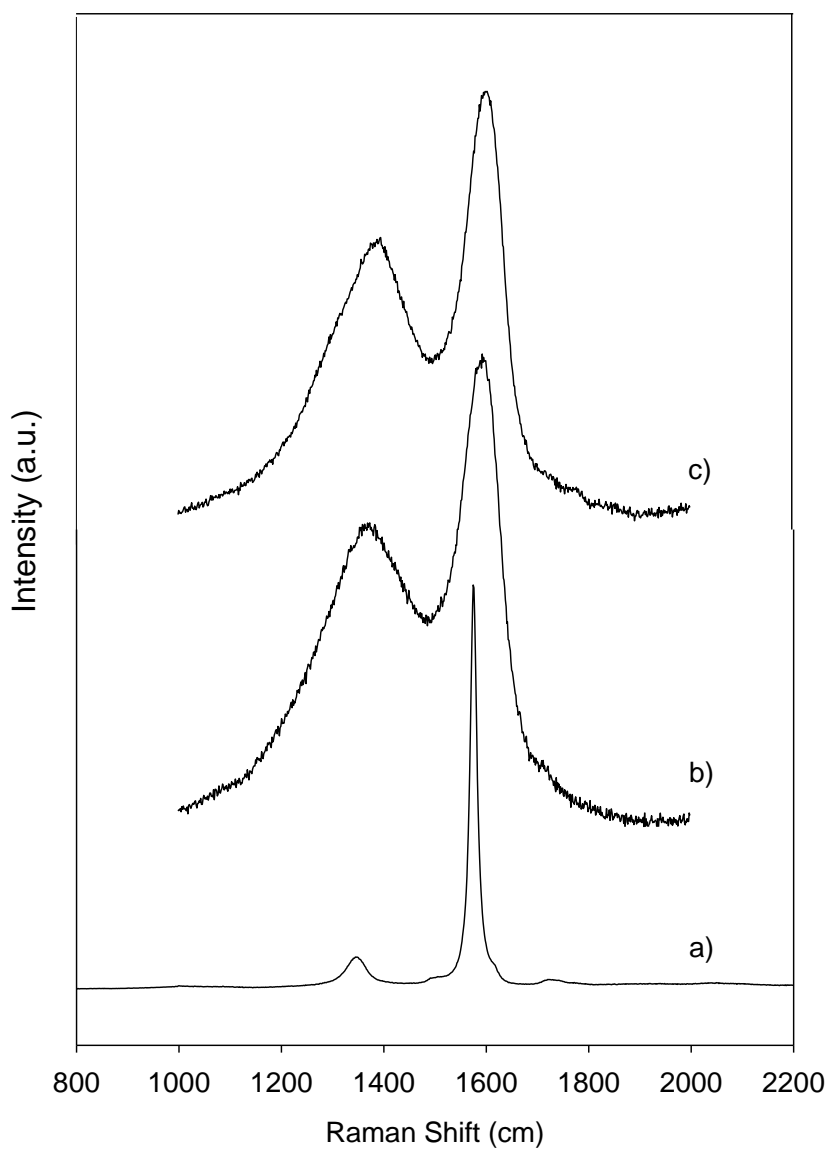


Figure S2. Raman spectra of a) Commercial graphite, b) OC, c) OC(5)100Mw.

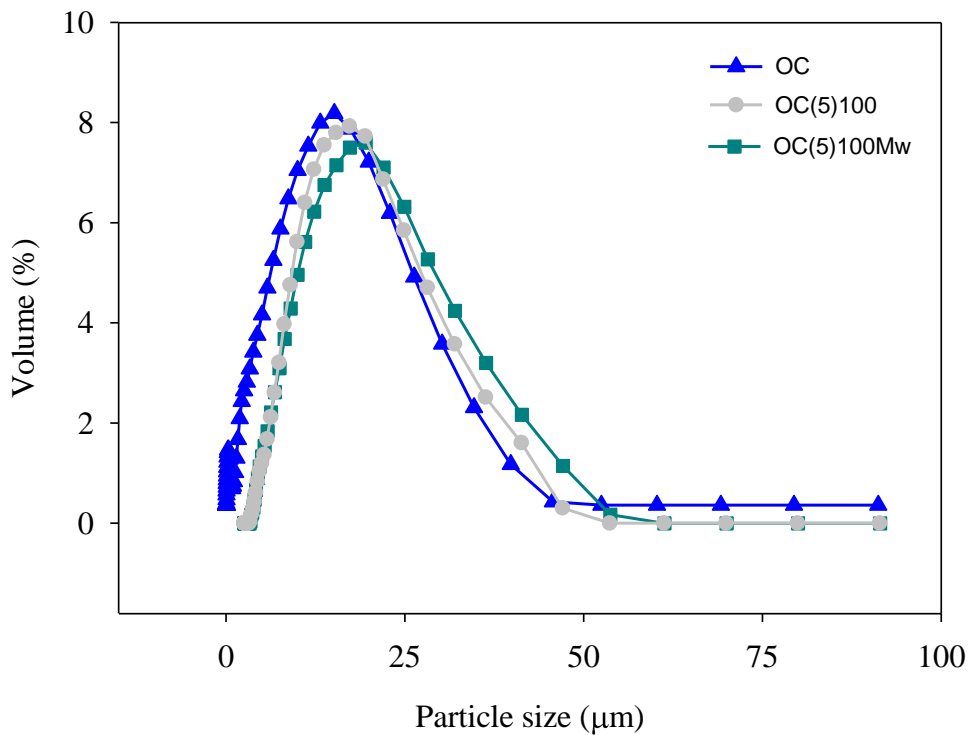


Figure S3. Particle size exhibited by a) OC, b) OC(5)100 and c) OC(5)100Mw.

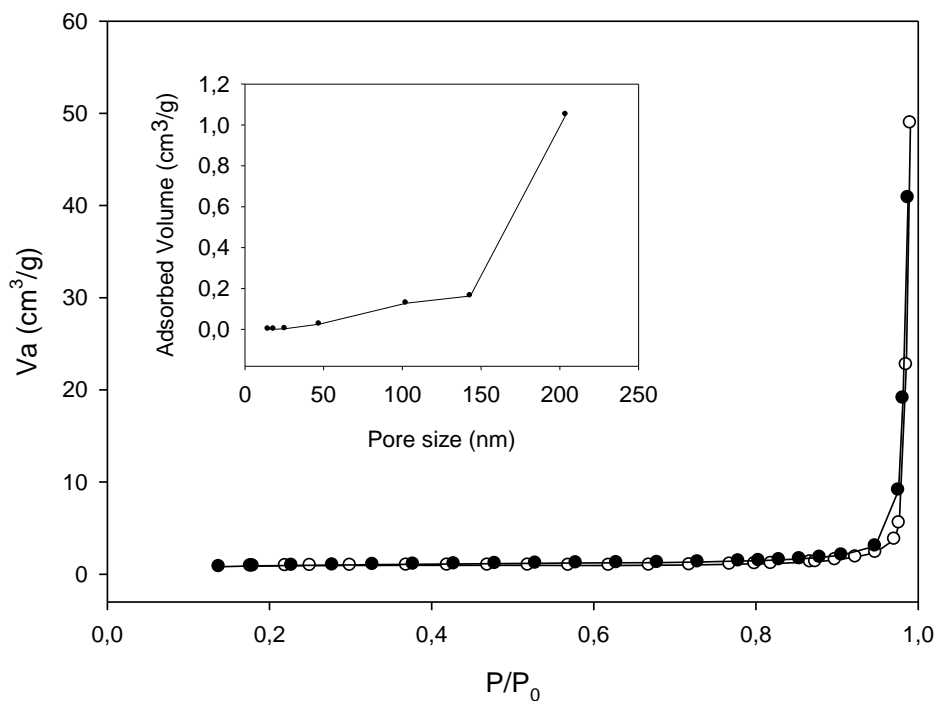


Figure S4. Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution obtained for the sulfonated carbons.

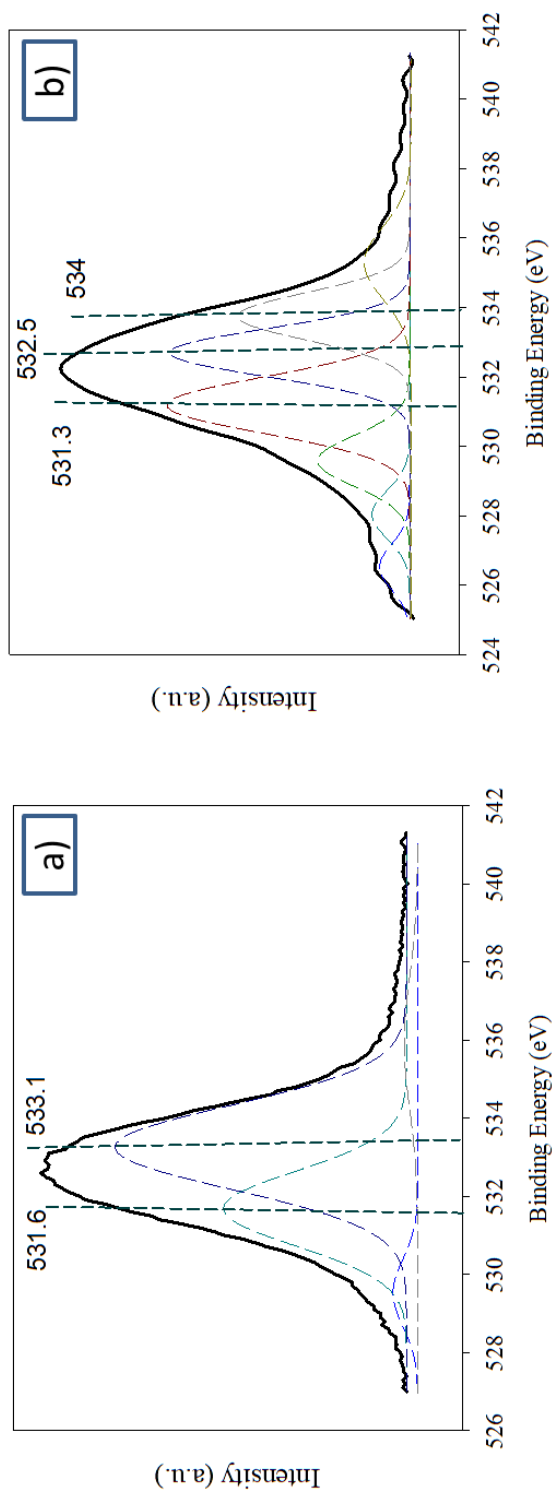
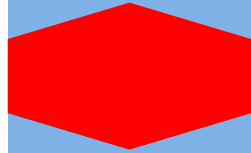


Figure S5. O1s XPS spectra of (a) OC and (b) OC(5)100Mw.

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (PAPER 2)



**CHAPTER IV. RESULTS AND DISCUSSION:
SULFONATED ORGANOSILICA-ALUMINUM PHOSPHATES
AS USEFUL CATALYSTS FOR ACID-CATALYZED
REACTIONS: INSIGHTS INTO THE EFFECT OF SYNTHESIS
PARAMETERS ON THE FINAL CATALYST**

Abstract.....	186
<i>Keywords:</i>	<i>186</i>
IV.1. Introduction	187
IV.2. Experimental.....	191
<i>IV.2.1. Synthesis of the catalysts</i>	<i>191</i>
<i>IV.2.2. Characterization of the catalysts</i>	<i>193</i>
<i>IV.2.3. Etherification of glycerol.....</i>	<i>195</i>
IV.3. Results and discussion	197
<i>IV.3.1. Chemical composition of the solids</i>	<i>197</i>
<i>IV.3.2. Textural Properties.....</i>	<i>200</i>
<i>IV.3.3. Structural Characterization</i>	<i>202</i>
<i>IV.3.4. Acidity of the synthesized solids.....</i>	<i>211</i>
<i>IV.3.5. Etherification of glycerol.....</i>	<i>215</i>
<i>IV.3.6. Reusability and Catalyst Stability.....</i>	<i>218</i>

IV.4. Conclusion.....	221
Acknowledgments.....	222
References	223
Supplementary Information.....	229

PAPER 2

Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst

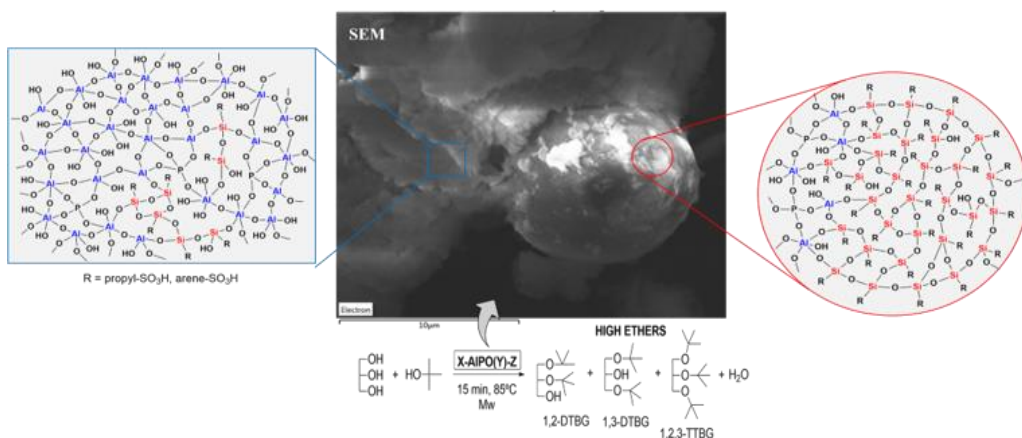
L. Aguado-Deblas, R. Estevez, F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista**

Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain.

* Corresponding authors:

E-mail: fmbautista@uco.es (F.M. Bautista).

E-mail: q72estor@uco.es (R. Estevez); Fax: (+34)957212066.



Published in *Catalysis Today* 390-391 (2022) 12-21

Abstract

The synthesis, by a sol-gel method, of organosilica-aluminum phosphates, (X)-AlPO(Y)-(Z), using three different silica precursors (X) 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C), 3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) or Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (B), with varying Al/P molar ratio (Y = 3–10) and pH of the final gel (Z = 3-9), maintaining an Al/Si= 3 molar ratio, has been carried out. Materials were characterized by XRF, SEM-EDX, XRD, ^1H - ^{29}Si CP, ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR and nitrogen adsorption. The acidity of the solids by TGA, XRF and XPS, as well as their catalytic behaviour in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, under microwave irradiation, were evaluated. The solids with an Al/P molar ratio between 3 and 6, synthesized at a pH value over 3 with precursor C, exhibiting the highest values of acidity and predominantly a mesoporous character, showed the best catalytic behavior.

Keywords: organosilica-aluminum phosphates; sol-gel; heterogeneous catalysts; etherification; glycerol.

IV.1. Introduction

Heterogeneous solid catalysts have long been the subject of great attention due to their versatility in a huge variety of organic reactions, including biomass valorization reactions [1,2]. In fact, they are considered as one of the most important factors for the development of greener and more sustainable catalytic protocols. Recently, the possibility of including organic functionalities into an inorganic structure has also been an important step for the Heterogeneous Catalysis and Green Chemistry. Among heterogeneous solid catalysts, the acid ones containing sulfonic groups in their structure are being extensively studied, particularly in reactions that require strong Bronsted acid sites. Depending on the synthesis strategies, the properties of these sulfonic acid-based catalysts can be tailored, e.g., the pore size, the number of active sites, the hydrophobicity, etc. [1,3], making them a very versatile material.

Van Rhijn et al. [4] were pioneers in the incorporation of sulfonic acid groups over silica-based mesoporous materials. The synthesis of these materials was carried out, either by grafting (silylation or coating) of a sulfonic acid precursor, the 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPTMS), on the surface of an ordered silica (MCM or HMS), or by co-condensation of the precursor MPTMS with tetraethyl orthosilicate (TEOS) in the presence of a structure-directing agent. In both cases, the oxidation of the thiol group to sulfonic group was carried out with H_2O_2 . Afterward, several methods to prepare catalysts containing

sulfonic acid groups, employing different precursors, as well as different supports have been reported [4,5], though those ordered silica-based really stand out owing to their favorable characteristics, such as high specific surface area and large pore volume [4–9].

Another type of silica-based hybrid materials as the periodic mesoporous organosilicas (PMOs), that are obtained from bis-silylated organic precursors, have also been investigated [10]. The incorporation of the sulfonic acid groups in the organic moieties of PMOs could be carried out by sulfonation of the aromatic rings [11] or of the double bonds [12], even though other approaches have been considered as the use of thioether-bridged mesoporous organosilicas containing disulfide or tetrasulfide moieties [13]. The subsequent oxidation of these bridges generates two sulfonic acid groups closely to each other.

Sulfonated carbons have also emerged as promising catalysts, since the carbons can be obtained from low-cost available biomass, making them completely renewable, and besides they can be sulfonated by a simple treatment with concentrated H_2SO_4 . Thus, in the last years, sulfonated carbons obtained from different sources, such as glycerol [14], coffee ground [15], olive stones [16] and so on, have been reported, giving outstanding results in a wide type of organic reactions [15–18].

Ion-exchange resins and specifically, the Amberlyst-15, a macroreticular ion-exchange resin based on polystyrene-divinylbenzene modified with sulfonic groups, have also been extensively applied in organic reactions requiring a high acidity, such as esterification,

etherification, etc. [18–20]. However, the main drawback for the use as catalysts of this type of ion exchange resins is the lack of thermal stability, as well as their tendency to shrink or swell in an organic medium [19].

Recently, we have reported on the synthesis of amorphous organosilica-aluminum phosphates with sulfonic groups incorporated into their structure and their behaviour catalytic in the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol [21]. The incorporation of the sulfonic groups through several organosilica compounds and hence, the acidity of the materials, as well as their textural properties were all dependent on the Al/P molar ratio (from 0.5 to 1.5); the calcination temperature (250 °C and 310 °C) and the type and amount of organosilica precursor (2.5, 4 and 10 mmol) employed in the synthesis. The results obtained in the etherification of glycerol proved that the formation of the di-*tert*-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-*tert*-butyl glycerol ether (TTBG), usually called high ethers (h-GTBE), is favored over the solids exhibiting high acidity and a balanced percentage of mesopores and macropores, being the most active that solid prepared with 10 mmol of 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane, the highest Al/P molar ratio (1,5) y calcined at 250 °C. The influence of the acid and textural properties on the catalytic performance has also been verified in recent studies carried out by our research group, in which different zeolites [22] and solids based on silica [23], titania and silica-titania [24]

functionalized with sulfonic acid groups were successfully employed as catalysts in the same etherification reaction.

Based on these previous results, we proposed the synthesis of similar organosilica-aluminum phosphates, but containing a greater amount of aluminum (Al/P from 3 to 10) and varying the final pH (from 3 to 9) in the synthesis in order to enhance the incorporation of sulfonic groups, through the interaction between the species of Si and of Al, and to prepare materials with tunable porosity. Furthermore, an additional organosilica precursor, containing tetrasulfide moieties, have also been employed in order to generate two sulfonic acid groups from one precursor molecule. The materials were characterized by XRF, TGA, XRD, SEM, ^1H - ^{29}Si CP, ^{27}Al , ^{31}P and ^{29}Si NMR MAS, and nitrogen adsorption-desorption techniques. Their catalytic activity was tested in the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol that has an additional interest of producing chemical compounds of high added-value as the h-GTBE. These ethers can be employed as excellent oxygenated additives for gasoline, diesel and biodiesel, given their high oxygen content and favorable physicochemical properties, such as viscosity, flash point, cetane number, etc., providing a decrease in the emission of particulate matter, carbon oxides and carbonyl compounds in exhaust gases [25,26].

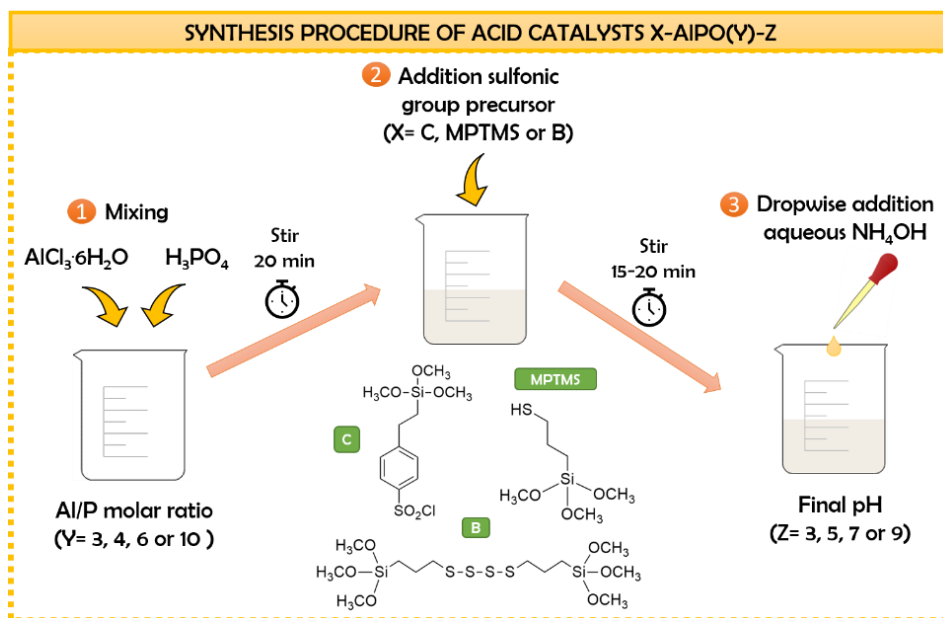
IV.2. Experimental

IV.2.1. Synthesis of the catalysts

The organosilica-aluminum phosphates were prepared by a sol-gel method following the same procedure previously described by Estévez et al. [21]. Briefly, such as it is shown in Scheme 1, an aqueous solution of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purity $\geq 99.0\%$, Fluka Analytical), containing 31 mmol of Al, was kept under magnetic stirring (900 rpm) and mixed with the appropriated amount of H_3PO_4 (85 wt.%, PanReac AppliChem) in an ice-water bath to achieve the desired theoretical Al/P molar ratio (3, 4, 6 and 10). The resulting mixture was kept under stirring for 20 minutes and then, 10 mmoles of the sulfonic group precursor, 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) (50% solution in dichloromethane, Acros Organics) or (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) (95%, Alfa Aesar) or Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (B) ($\geq 90\%$, Sigma-Aldrich), were added dropwise. After 15-20 minutes, aqueous ammonia (NH_4OH 25%, Panreac AppliChem), was slowly added until the desired pH (3, 5, 7 and 9) was adjusted. The final synthesis gel was then kept at room temperature for 24 h. The solid obtained was filtered off, washed with isopropyl alcohol ($\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich), and dried at 120 °C for 24 h. Then, the solids were powder screened to <0.149 mm and calcined at the required temperature in air for 3 h. The catalysts were denoted as X-AlPO(Y)-Z where X is the organosilica precursor; Y the Al/P molar ratio;

and Z is the final pH of the gel. The solids prepared from C were calcined at 250 °C, whereas those prepared either from B or MPTMS were calcined at 210 °C due to the lower thermal stability of these groups in comparison with the arenesulfonic ones. The solids prepared either from the sulfonic group precursors B or MPTMS were treated with H₂O₂ (33% w/v, 110 vol. stabilisiert, PanReac AppliChem) after calcination, in order to oxidize either the tetrasulfide bridges (S-S-S-S) or the thiol group (-SH) to sulfonic groups (-SO₃H), in accordance with a previously described procedure [23]. Thus, 0.3 g of each solid was treated with 40 mL of H₂O₂ (30% v/v) in a round bottom flask with magnetic stirring for 3 hours. The round bottom flask was placed in a thermally controlled oil bath at 50 °C. The solid obtained was filtered off and washed with ethanol twice. Once the process is finished, the solids were dried in a conventional oven at 120 °C. All the solids were powder screened to <0.149 mm to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

As a reference, a solid (Si-Al) with Si (from C precursor) and Al, but without P, was also obtained and calcined in the same way as has been described for the organosilica-aluminum phosphates. In this case, the final pH was 5.



Scheme 1. Synthesis procedure of acid catalysts X-AIPO(Y)-Z.

IV.2.2. Characterization of the catalysts

The P, Al, Si and S content in the solids was determined by X-ray fluorescence measurements on a ZSX primus IV instrument from Rigaku, using the fundamental parameters in a semi-quantitative analysis. The final amount is the average of two measurements being the estimated error $\leq 6\%$.

The morphology and surface composition of the solids were analyzed using Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). Scanning electron micrographs and energy-dispersive spectra were acquired with a JEOL JSM 7800F microscope. The measurements were repeated at least three times on different zones of the material surface (experimental error $\leq 4\%$).

XRD patterns were obtained using a Discover (Bruker) diffractometer equipped with Cu K α monochrome radiation ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Finely ground samples were scanned at a speed of $2^\circ/\text{min}$ ($2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

Textural properties were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at - 196 °C using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. Prior to measurements, all the samples were degassed at 120 °C for 12 h. The specific surface area of each solid, S_{BET} , was determined by using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method at relative pressures in the range $p/p_0 = 0.05\text{--}0.3$ assuming a cross-sectional area of 0.162 nm² for the nitrogen molecule. The values of pore volume and the pore size distributions were calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method, assuming a cylindrical pore model.

Thermogravimetric analysis (TGA) was recorded on a TGA/DSC 1 Star System Mettlet Toledo thermal analysis station by heating under an O₂ flow of 100 mL/min from 30 °C to 700 °C at a rate of 10 °C/min. An alumina sample holder with capacity of 70 μL was employed.

All NMR spectra were recorded at a Bruker spectrometer, model AVANCE III HD of 400 MHz, equipped with a rotor of 3.2 mm. ¹H-²⁹Si CP MAS NMR spectra were acquired at a resonance frequency of 79.4 MHz, with a spinning speed of 10 KHz, using a 7 ms pulse, a 5 s repetition time, and 15000 scans. ²⁹Si MAS NMR spectra (30^o simple pulse) were performed at 79.4 MHz, with a spinning speed of 10 KHz, using a 100 s repetition time, and 2000 scans. ²⁷Al NMR spectra (10^o

simple pulse) were obtained at 104.2 MHz, with a spinning speed of 13 KHz, using a 0.3 s repetition time, and 10000 scans. ^{31}P NMR spectra (90° simple pulse) were obtained at 161.3 MHz, with a spinning speed of 13 KHz, using an 80 s repetition time, and 600 scans. Tetramethylsilane (TMS) was used as external standard reference for ^{29}Si chemical shifts, while ^{27}Al and ^{31}P were referenced to an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M) and H_3PO_4 , respectively.

XPS spectra were recorded with a SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD, under the residual pressure in the analysis chamber of 5×10^{-9} Pa. Accurate binding energies were determined with respect to the position of the Si 2p peak at 103.4 eV. The peaks were decomposed using a least-squares fitting routine (Casa XPS software) with a Gaussian-Lorentzian (70:30) using Shirley baselines.

IV.2.3. Etherification of glycerol

Microwave-assisted etherification of glycerol ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) with *tert*-butyl alcohol ($\geq 99.7\%$, HoneyWell) was carried out in a CEM-DISCOVER apparatus with PC, at the reaction conditions described elsewhere [21]. In a typical run, the composition of the reaction mixture was: 0.4 g of glycerol, TBA/G molar ratio of 4 and constant catalyst loading of 5 wt.% (referred to initial glycerol mass). The total volume of the reactant mixture was 2 mL and the reaction temperature of 85 °C. After 15 min of reaction, the sample was cooled down in an ice bath, filtered off and subsequently analyzed. Blank

experiments showed that the mixture of TBA/G did not react in the absence of catalyst at the experimental conditions employed. Also, not diisobutylene (DIB) or secondary products coming from glycerol were obtained under these conditions.

Samples were analyzed by GC in a Hewlett Packard 5890 series II, equipped with a Supelcowax 10 capillary column (100% ethylene glycol 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), and a FID detector, using 4-chlorotoluene (\geq 99.0%, Fluka) as an internal standard [21,24]. The analysis program was: 60 $^{\circ}$ C for 6 min heating at 20 $^{\circ}$ C/min until 240 $^{\circ}$ C with an analysis time of 25 min. The conversion of glycerol (X_G) and product selectivity (S) were determined by the following equation:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol of produced TBGs}}{\text{starting mmol of G}} \times 100$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol of compound i}}{\text{mmol of produced TBGs}} \times 100$$

Site Time Yield (STY) was calculated as mmol of produced h-GTBE per mmol of active specie SO_3H (calculated from TGA) per hour. In order to study the reusability of the solids under the same reaction conditions, the catalyst was recovered at the end of the reaction, washed with ethanol (99.5%, PanReac AppliChem) and dried at 100 $^{\circ}$ C. Afterwards, it was tested again following the above-mentioned procedure.

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Chemical composition of the solids

In general, the experimental Al/P molar ratio values from XRF, Table 1, were higher than the theoretical ones, which would indicate that not all phosphorus had precipitated and was eliminated as phosphate ions in the washing solutions ($\leq 25\%$ mol), being this loss especially remarkable in C-AlPO(3)-5 and C-AlPO(4)-5. In addition, the amount of Si (mmol/g) incorporated is in the range from 0.5 to 1.6 mmol Si/g, being the C-AlPO(3)-5 which incorporated the highest amount, corresponding to the 92% in relation to the initial amount of silicon added during the synthesis procedure. This value was higher than that obtained in previous studies for the organosilica-aluminum phosphates synthesized with an Al/P molar ratio equal or less than 1.5 at a pH=5 with the same precursor, which was around 50-60% [21].

As expected, the amount of Si and S in all the C-AlPO(Y)-Z solids were very similar, considering the chemical composition of C precursor. However, in the solids synthesized from MPTMS and B precursors the amount of S incorporated was slightly lower than that of silicon (Table 1). This fact could be related to the rupture of some C-Si bonds in the oxidation reaction of the thiol groups or of the tetrasulfide bridges into sulfonic acid groups. The results obtained in the ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR confirmed such rupture (see below).

With regard to the superficial composition of the catalysts as seen in the SEM-EDX results (Table 1), an enrichment of Al in the surface was generally observed, since the Al/P molar ratio was slightly superior (<10%) to that obtained by XRF measurements (bulk composition).

Table 1. Values of the Al/P molar ratio, silicon content (respect to the theoretical one), acidity and textural properties obtained for all the solids studied.

Entry	Catalyst	Composition				Acidity		Textural Properties		
		Al/P molar ratio ^a	Si (%) ^b	Si (mmol/g) ^a	S (mmol S/g) ^a	Acidity (mmol SO ₃ H/g) ^c	S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Mesopores (%)	
1	C-AIPO(3)-5	3.8(4.1) ^e	92	1.6	1.6	1.3	93	0.50	82	
2	C-AIPO(4)-5	4.9	60	1.4	1.4	1.0	82	0.42	76	
3	C-AIPO(6)-5	6.2(6.7)	67	1.4	1.4	1.0	51	0.20	56	
4	C-AIPO(10)-5	10.5(10.6)	49	1.4	1.4	1.1	3	-	-	
5	C-AIPO(4)-3	4.7	40	1.1	1.1	1.3	3	-	-	
6	C-AIPO(4)-7	4.5	58	1.4	1.4	1.2	170	0.47	96	
7	C-AIPO(4)-9	4.7(5.0)	47	1.2	1.2	1.1	190	0.43	97	
8	MPTMS-AIPO(4)-5	4.1	60	1.6	1.4 (80%) ^d	0.9	76	0.60	72	
9	B-AIPO(4)-5	4.3	11	0.5	0.4 (100%) ^d	0.5	119	0.36	81	
10	C-AIPO(6)-6	6.6	77	1.6	1.6	1.4	70	0.38	90	
11	Si-Al	-	52	1.5	1.5	1.3	25	0.18	20	

- a. Determined by X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF).
- b. Percentage of incorporated silicon with respect to the theoretical amount of silicon employed in the synthesis.
- c. mmol of organic sulfonic group/g sample determined by Thermogravimetric Analysis (ATG).
- d. Percentage of oxidized sulfur (related to the total S content), determined by deconvolution of the XPS spectra.
- e. Surface composition obtained from Scanning Electron Microscopy (SEM).

IV.3.2. Textural Properties

Adsorption-desorption nitrogen isotherms and the pore size distribution of the solids are depicted in Figure S1. In general, the most of solids exhibited type IV isotherms with a step at a relative pressure around 0.6-0.9, typical of solids with pores in a high mesoporous range, exhibiting a wide pore size distribution as well, with values ranging between 7 and 40 nm. However, some of the synthesized catalysts, such as the C-AlPO(10)-5, Figure S1A (d), and the C-AlPO(4)-3, Figure S1B (a), catalysts exhibited a type II isotherm, characteristic of macroporous materials.

Table 1 compiles the BET surface area and pore volume values for all the synthesized catalysts. As can be seen, the S_{BET} values decreased as the amount of Al increased, attaining a non-porous solid with the highest Al/P molar ratio of 10, Table 1 and Figure S1A. This fact has been previously observed when different metals, i.e., iron [27] or vanadium [28], were incorporated in an aluminum phosphate system. In addition, the presence of phosphorus seemed to favor the obtention of solids with high surface area, since the reference solid, the Al-Si material, exhibited a lower S_{BET} value than its counterpart synthesized with phosphorus, the C-AlPO(3)-5 (25 and 93 m^2/g , respectively).

Accordingly, solids with Al/P molar ratio of 3 or 4 exhibited mainly a mesoporous character (~80% of mesopores, Table 1). However, a further increase in the aluminum content promoted the formation of macropores, reaching almost a 100% of macroporosity when the Al/P molar ratio is 10.

The final pH in the gel seems to be a critical factor in obtaining a material with adequate textural properties, depending on of type of reaction in which it will be applied. As can be seen in Table 1, a very acid final pH gave rise a catalyst, C-AlPO(4)-3, with the lowest surface area (3 m²/g) and macroporous character (Table 1, entry 5). As the pH increased, the S_{BET} of the solids, as well as their mesoporous character also increased. In fact, the solid synthesized at pH of 9, C-AlPO(4)-9, exhibited the highest surface area, 190 m²/g, and the highest percentage of mesoporous as well, 97% (Table 1, entry 7).

The organosilica precursor employed (Figure S1C) did not induce important changes in the mesoporous character of the solids, although when the di-silane precursor (B) was employed, a material with a higher S_{BET} (119 m²/g) than that exhibited by their counterparts C (82 m²/g) or MPTMS (76 m²/g) was obtained (Table 1, entries 2, 8 and 9). Furthermore, the solid obtained from the MPTMS precursor exhibited an increase in the pore size (34 nm) in comparison with those obtained from C and B precursors, which showed a pore diameter value of 17 and 10 nm, respectively.

IV.3.3. Structural Characterization

The XRD patterns of the solids (Figure S2) showed a broad band in the range of $10\text{-}30^\circ$ (2θ), characteristic of the amorphous metal phosphates and silica. This fact indicated that changes in the studied synthesis parameters, i.e., Al/P molar ratio, the final pH of synthesis and the organosilica precursor, did not induce crystallinity in the morphology of the solids. The amorphous character of all the solids was also verified by SEM, as shown in the Figure 1(a), for the C-AlPO(4)-9 solid. This micrograph, and the rest of them (not shown here) revealed a very wide distribution in shape, texture and particle sizes. Mainly, two types of particles were observed. The first one, similar to that on the left of the image, is typical of the amorphous aluminum phosphate [27], as can be corroborated by the mapping images (Figure 1(b)). The second one, exhibiting a spherical-like shape (center of the image), seems to be growing up from the aluminum phosphate particle. This particle contains a higher proportion of silicon and sulfur than the first one, although aluminum and phosphorus are also present.

The incorporation of the siloxane to the structure as well as the interaction between Si with itself, with Al and/or with P have been studied by ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR, and ^{29}Si , ^{27}Al and ^{31}P NMR spectroscopy.

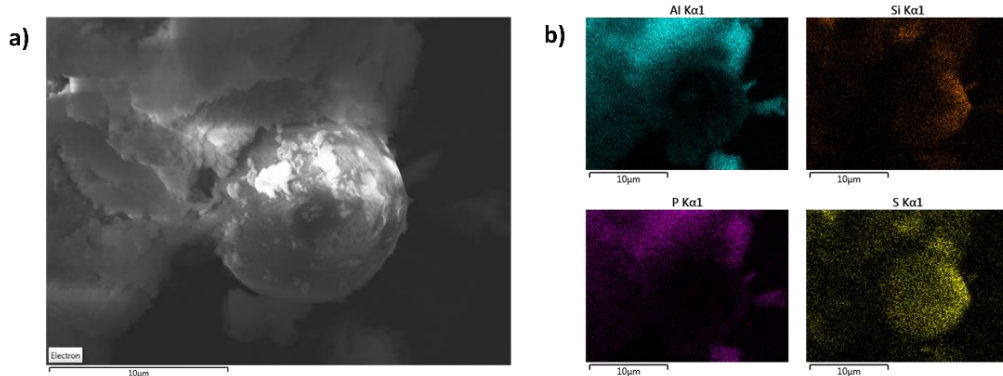


Figure 1. SEM picture (a) and SEM-EDX analysis (b) of C-AlPO(4)-9. The bar indicates 10 μm .

As can be seen in the Figure 2, all the ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR spectra displayed a broad feature extending from -45 ppm to -80 ppm with a maximum around -67 ppm and two shoulders around -57 ppm and -47 ppm. In theory, these signals can be assigned to R-Si(OSi) $_3$ (T 3), R-Si(OSi) $_2$ (OH) (T 2), and R-Si(OSi)(OH) $_2$ (T 1) species, respectively [8,29]. From deconvoluted spectra, the specific isotropic chemical shift values, as well as the integrated intensity for each peak were obtained (Table 2). For the solid with Al/P = 3 the T 3 were the main species (86%), while as the Al/P ratio increased, the T 3 species diminished at the expense of increasing the T 2 + T 1 species. Thus, the solid with an Al/P molar ratio of 10 exhibited a T 2 + T 1 superior to 50%. Likewise, a higher percentage of T 2 + T 1 (54%) than T 3 is found in the solid synthesized at pH= 3, C-AlPO(4)-3, and in that obtained from B precursor, B-AlPO(4)-5, (58%). Based on the value of isotropic chemical shift, it is difficult to know the silicon environments, since the values for R-Si-O-Al is found in the same

range as that for R-Si-OH [21,30]. However, at least one Si atom in T³ species, but more of one in T² and T¹ might be bonded to Al and P, being more probable the Al, since the P-O-Si bond has high tendency to be hydrolyzed in the present hydrolytic conditions [30]. In fact, there was no bands in the range from -112 to -214 ppm, typical of such linkage P-O-Si [31]. In addition, the existence of R-Si(OSi)(OAl)_m(OH)_{2-m} (m=1-2) species in the synthesized solids can be confirmed by two facts; the first one, by the incorporation of the organosiloxane in the reference solid, Si-Al (Table 1). The second one, the verification that the ratio of the intensity of the species T²+T¹/ T³ in both the ¹H-²⁹Si CP MAS NMR and the ²⁹Si MAS NMR spectra, remained constant in the majority of the solids (Figure 2, dotted red lines). Consequently, the increase in the intensity of the signals in the ¹H-²⁹Si CP MAS NMR spectra should be mainly due to the coupling of the Si nucleus with the hydrogen atoms of the organic radical. Moreover, the resonances corresponding to T¹ and T² shifted toward lower field, especially for the solids containing an Al/P molar ratio ≥ 4, which is accordance with the value of -47 ppm reported for MeSi(OAl)₃ groups [32]. Hence, the silicon should be surrounded by aluminum rather than by -OH groups. However, an exception was found in the solid C-AlPO(10)-5, since the T¹+T²/T³ ratio was slightly higher in the cross-polarization spectrum, indicating a greater presence of -OH groups linked to Si (R-SiOH units) (Figure 2A(d)).

Table 2. ^1H - ^{29}Si CP, ^{27}Al , ^{31}P MAS NMR isotropic chemical shifts values

Catalyst	δ (ppm)									
	^1H - ^{29}Si CP			^{27}Al MAS			^{31}P MAS			
	T ³	T ²	T ¹	Al _T	Al _P	Al _o				
C-AlPO(3)-5	-67(86) ^a	-59(12)	-53(2)	64(25)	35(24)	-2(51)				-19(100)
C-AlPO(4)-5	-67(62)	-58(35)	-49(3)	42(9)	15(32)	-14(59)				-26(26); -18(53); -12(21)
C-AlPO(6)-5	-67(66)	-58(31)	-48(3)	41(8)	18(23)	-12(69)				-26(15); -15(85)
C-AlPO(10)-5	-66(43)	-55(38)	-46(19)	75(17)	40(27)	6(56)				-23(32); -15(68)
C-AlPO(4)-3	-66(46)	-57(45)	-46(9)	39(17)	14(31)	-14(52)				-26(24); -19(51); -12(25)
C-AlPO(4)-7	-67(54)	-58(40)	-46(6)	43(18)	16(35)	-11(47)				-27(14); -19(52); -13(34)
C-AlPO(4)-9	-67(67)	-58(29)	-47(4)	43(11)	17(31)	-12(58)				-28(7); -16(93)
M-AlPO(4)-5	-66(60)	-57(34)	-47(6)	69(6)	37(23)	6(71)				-21(80); -15(20)
B-AlPO(4)-5	-65(42)	-56(56)	-48(2)	43(10)	17(26)	-10(64)				-25(23); -17(54); -10(23)
C-AlPO(6)-6	-67(68)	-58(32)	-	77(6)	40(24)	5(70)				-25(14); -16(86)
Si-Al	-68(72)	-59(26)	-56(2)	75(16)	40(24)	7(60)				-

^a Percentage value of each component.

It is worth indicating the presence of some signals between -80 and -120 ppm assigned to Q^n structures, $Si-(OSi)_n(OH)_{4-n}$ ($n= 2-4$) or $Si-(OSi)_n(OAl)_{4-n}$ ($n= 1-3$) [8,30,33] in the spectra of MPTMS-AlPO(4)-5 and B-AlPO(4)-5. These Q^n signals can be ascribed to the rupture of some C-Si bonds of the precursor, mainly due to the acid medium and/or the oxidation treatment necessary to transform the thiol group (-SH) or the tetrasulfide bridge (S-S-S-S) in sulfonic groups (-SO₃H). In fact, the materials MPTMS-AlPO(4)-5 and B-AlPO(4)-5, which were subjected to oxidation treatments, showed the highest proportion of Q^n signals, around 13 and 22%, respectively (Figures 2C, (b-c)). Analogously to what happened with the T^m signals, when comparing the ¹H-²⁹Si CP MAS NMR with ²⁹Si MAS NMR, the intensity of those Q^n signals should increase for effect of the OH groups bond to Si atoms. As can be seen in Figure 2C, these Q^n signals were very similar for B-AlPO(4)-5 (Figure 2C(c)) in both type of spectra, whereas in the case of the MPTMS-AlPO(4)-5 solid, an increment in the majority of the Q^n signals in the ¹H-²⁹Si CP NMR spectrum was observed (Figure 2C(b)).

The ²⁷Al NMR spectra of the solids are collected in Figure 3. Three well-defined signals can be observed in majority of them. The first one, at +39-43 ppm, which is a typical resonance of Al sharing oxygen atoms with four tetrahedra of P, the second one, at +14-19 ppm, is associated to penta-coordinated aluminum and the third one, between -10 and -14 ppm, is usually assigned to octahedral aluminum partially coordinated with hydroxyl groups [34]. Particularly, the C-AlPO(3)-5 solid exhibited

these three resonances, but at lower field, i.e., +64.3, +35.0 and -2.4 ppm (Figure 3A(a)). According to literature [30,33], this change can be due to the existence of Si atoms in the second coordination sphere of Al. In fact, a peak in the range of +55 to +70 ppm is characteristic of an $\text{Al}(\text{OSi})_4$ tetrahedral. Hence, in the solid that incorporated the highest amount of silicon in its structure (92.2%, Table 1) the aluminum sites regardless of their coordination number, exhibited a clear interaction with neighbor silicon atoms. However, the existence of Al atoms in the second coordination sphere cannot be ruled out either. Thus, C-AlPO(10)-5 and the Si-Al reference solid, both with the highest Al content exhibited values of chemical shifts at lower field, +75 ppm, +40 ppm and +6-7 ppm, that are similar to the resonances of Al sites lying in four-, five- and six-coordination in an alumina [35,36]. Therefore, in the solids with the greatest amount of Al (solid with Al/P molar ratio=10 and reference solid) the interaction of Al with itself, rather than with Si is favored.

Regarding the ^{31}P NMR (Figure S3), all the solids exhibited similar spectra with one broad and mostly symmetrical signal, regardless of the synthesis parameters employed. In the majority of the cases, the deconvolution of this signal gave rise two components. The minor component (7-39%), with a chemical shift value between -23 and -28 ppm, is typical of tetrahedrally coordinated phosphorous in amorphous aluminum phosphates [21,37], while the major component (51-100%) appeared at lower field, between -15 and -19 ppm, that could be assigned to phosphorous linked to high-coordinated (penta- or hexa-

coordinated) Al atoms [36,38,39]. This assignment would be in accordance with the results from ^{27}Al RMN, indicating the predominance of the Al sites in octahedral coordination. Furthermore, the changes in the percentage of octahedral Al and in the percentage of P linked to these type of Al sites followed the same tendency, in function of the composition of the solids and the final pH (Table 2).

Taking into account the results obtained in the analysis of the solids by ^{29}Si , ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR, as well as their bulk and superficial composition, we can assume that in the solids C-AlPO(Y)-Z, with $\text{Al/P} < 10$ and final pH = 5, domains of Si cross-linked polymeric structures dispersed in a disordered aluminum phosphate mainly exist. The Al is preferably in octahedral coordination, being the domains linked by interface Si-O-Al bonds. The Si structures became less compact as the P content decreased, $\text{Al/P} = 4$ and 6. When the P content in the solid is very low ($\text{Al/P} = 10$), domains of alumina and of Si oligomeric structures forming linear chains with little cross-linked, seems to exist. The final pH did not seem to have a great influence on the structure of the solids, existing cross-linked polymeric structures of Si dispersed in a disordered aluminum phosphate, as well as Si oligomeric structures growing from alumina domains, as indicated in Figure 1. The solid prepared with MPTMS precursor presented a similar structure to that prepared with C precursor, showing both the same percentage of Si incorporated. On the contrary, in the solid prepared with B precursor the Si oligomeric chains were dominant.

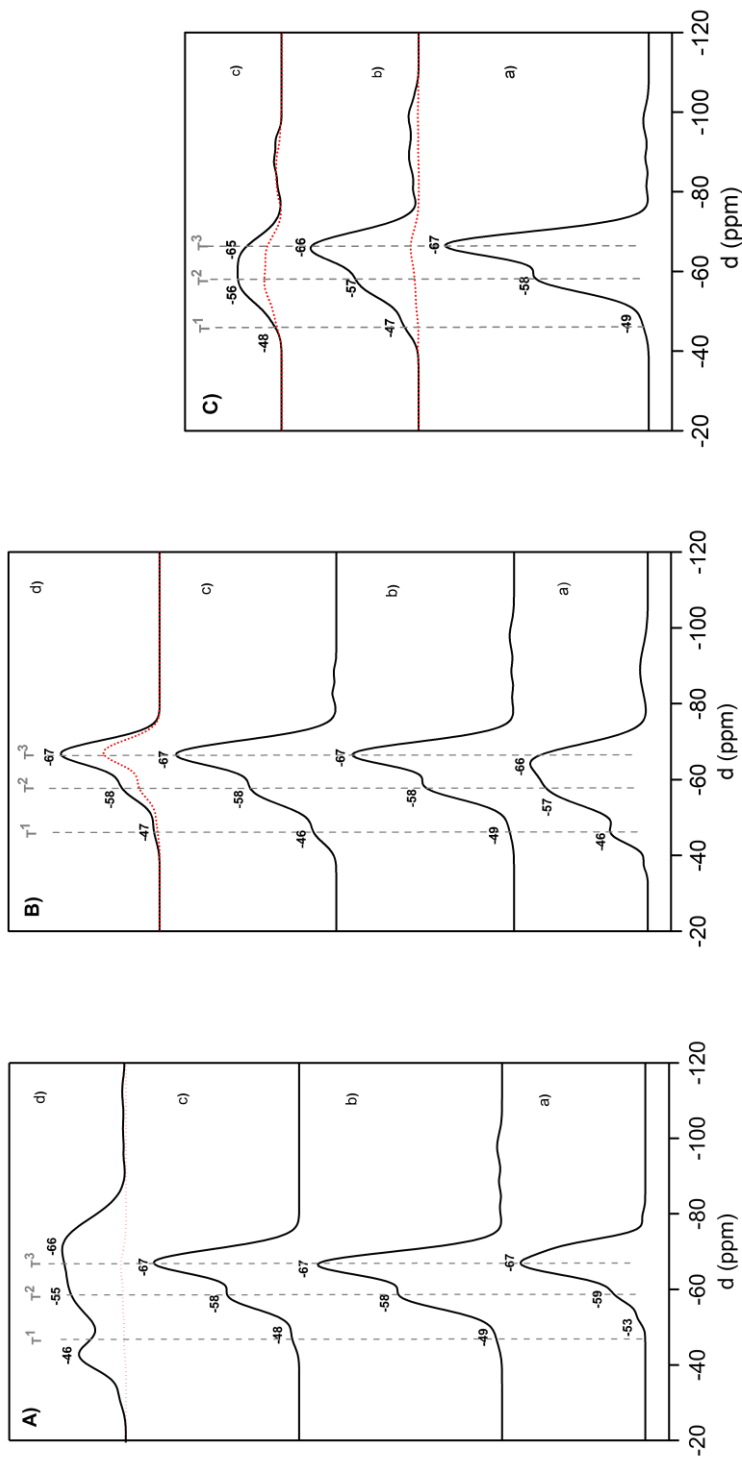


Figure 2. ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR spectra for the organosilica-aluminum phosphates based on the Al/P molar ratio (A): a) C-AIPO(3)-5, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(6)-5 and d) C-AIPO(10)-5; the final pH (B): a) C-AIPO(4)-3, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(4)-7 and d) C-AIPO(4)-9; and the organosilicon precursor (C): a) C-AIPO(4)-5, b) MPTMS-AIPO(4)-5 and c) B-AIPO(4)-5. Dotted red lines are related to ^{29}Si MAS NMR.

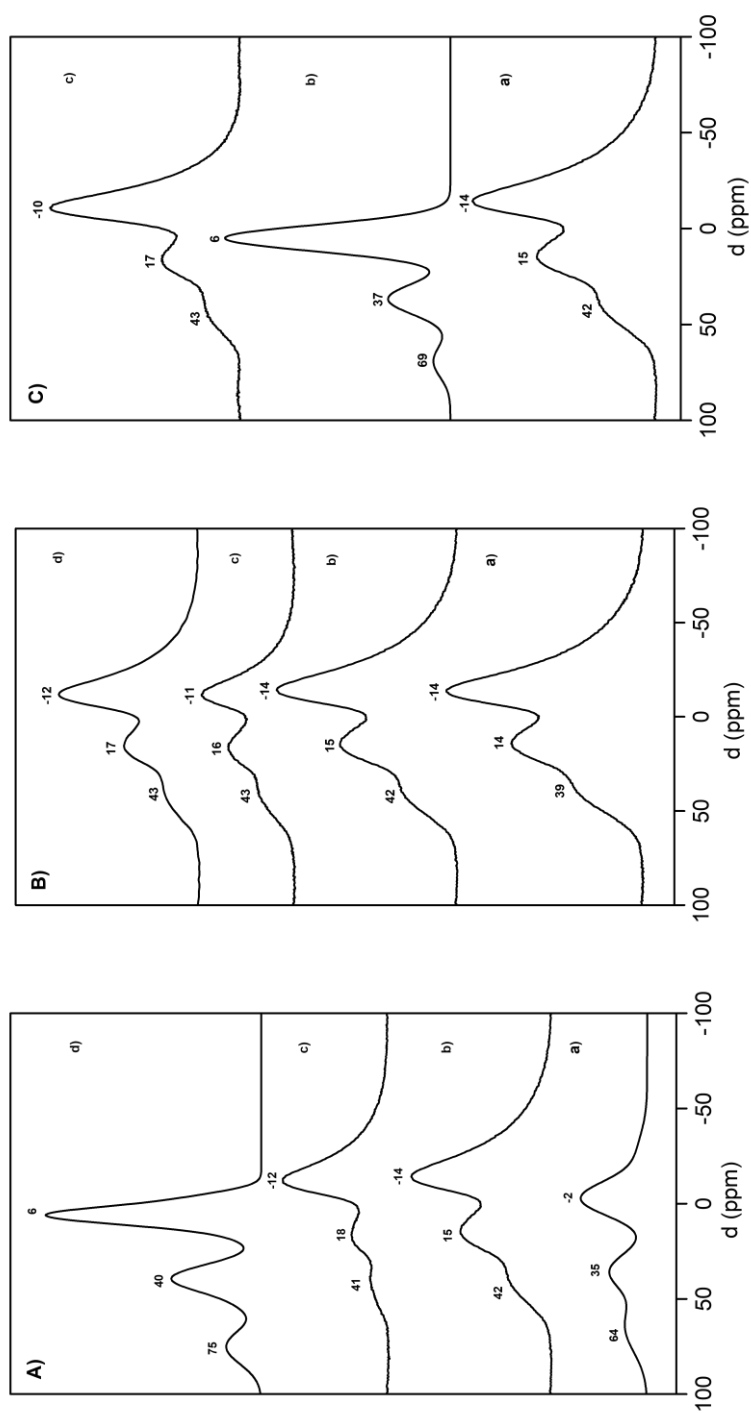


Figure 3. ^{27}Al NMR spectra for the organosilica-aluminum phosphates based on the Al/P molar ratio (A): a) C-AIPO(3)-5, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(6)-5 and d) C-AIPO(10)-5; the final pH (B): a) C-AIPO(4)-3, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(4)-7 and d) C-AIPO(4)-9; and the organosilicon precursor (C): a) C-AIPO(4)-5, b) MPTMS-AIPO(4)-5 and c) B-AIPO(4)-5.

IV.3.4. Acidity of the synthesized solids

The acidity of the solids (mmol S/g) can be calculated from the amount of sulfur obtained by XRF and the percentage of oxidized sulfur obtained by XPS (Table 1, Figure S4). In the case of C-AlPO(Y)-Z solids, the sulfur is all in sulfonic form, so the acidity matches with the amount of sulfur obtained from XRF. Therefore, the higher the amount of sulfur incorporated, the higher the acidity value of the solid.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed to ascertain the thermal stability of the catalysts as well as to confirm the introduction of both, the thiol groups and the sulfonic acid groups. As it can be seen in Figure 4, three weight losses up to 600 °C were mainly observed on all the X-AlPO(Y)-Z solids. The first weight loss (4-12%), under 200 °C, can be attributed to the removal of physisorbed water and the isopropyl alcohol employed during the synthesis procedure, while the second one, up to 310 °C, can be ascribed to the removal of ammonium chloride (3-7%), as was previously reported for aluminum phosphate system [21,28]. Finally, the third weight loss, observed between 350 and 600 °C, has been related in the literature to the loss of organosulfonic acid groups [8,14,40].

Figure 4(a) shows the TG profiles of the solids synthesized with different Al/P molar ratios. As can be seen, the greatest weight loss (around 24%) in the range 350-600 °C was obtained for C-AlPO(3)-5 and C-AlPO(4)-3 materials, whereas the rest of them exhibited similar

weight losses at this range of temperature (around 19%). About the TGA of the solids synthesized at different pH values, Figure 4(b), the weight losses observed were very similar regardless of pH value. In fact, the highest weight loss was exhibited by the solid synthesized at a pH of 3 (25%), whereas the weight loss observed for the solids synthesized at a pH of 5, 7 and 9 were similar, 19%, 22% and 20%, respectively. Last but not least, the TGA obtained for the solids synthesized with different organosilica precursors, Figure 4(b), showed that the greatest weight loss (19%) was obtained C-AlPO(4)-5, followed by the MPTMS-AlPO(4)-5 (12%) and B-AlPO(4)-5 (6%).

The TGA results allow us to quantify the amount of sulfonic groups in the solids, since it can be calculated from the weight loss obtained in the range 350-600 °C, for the case of solids containing the precursor C and in the range 300-550 °C for the solids synthesized, either with the precursor MPTMS or B. The decrease in the final temperature was due to the lower thermal stability of these groups in comparison to the arenesulfonic ones. The quantity of sulfonic groups obtained by TGA can be directly related with the acidity, as mmol SO₃H/g of catalyst (Table 1). As can be seen, for the C-AlPO(X)-Y solids, the highest value (1.3 mmol SO₃H/g) was exhibited by the C-AlPO(3)-5 and C-AlPO(4)-3 solids. Identical value of acidity displayed the reference solid (Si-Al). On the contrary, the solid with the lowest acidity value was the B-AlPO(4)-5 (0.5 mmol SO₃H/g). In general, the values of

acidity determined from TG measurements followed the same tendency as the silicon incorporation measured by XRF.

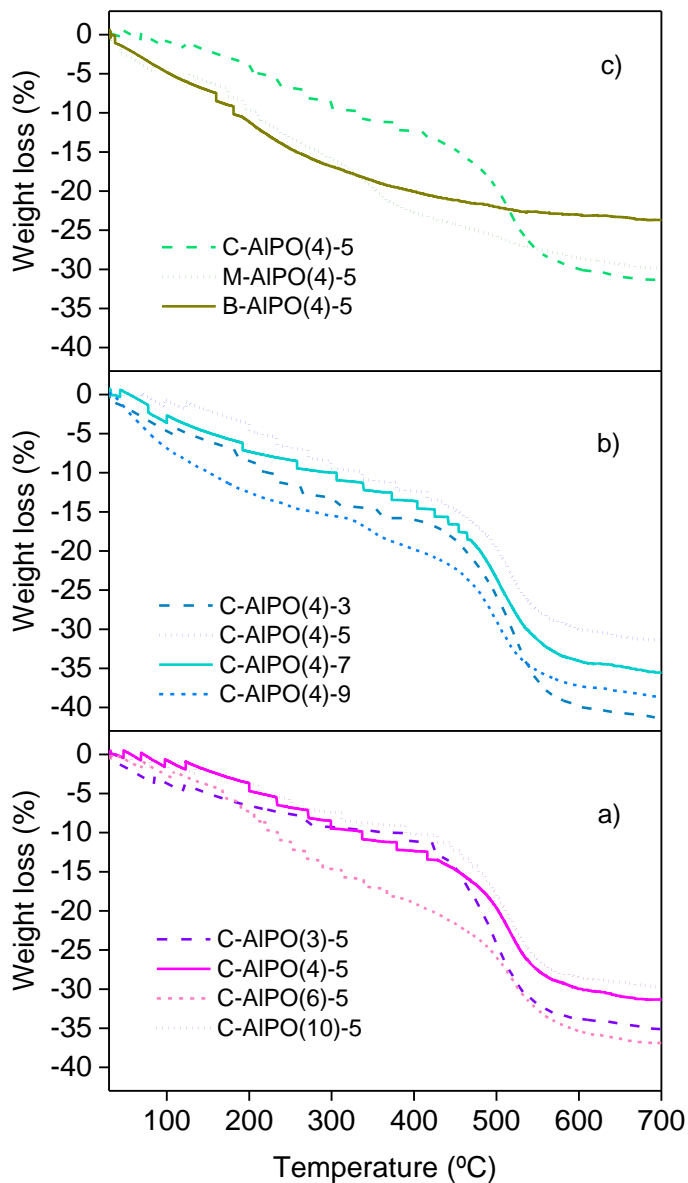


Figure 4. TG analysis for the organosilica-aluminum phosphates obtained at different synthesis conditions: Al/P molar ratio (a), final pH (b) and type organosilica precursor (c).

The XPS analyses were performed to ascertain and quantify the percentage of oxidized sulfur in MPTMS-AlPO(4)-5 and B-AlPO(4)-5 cases. In the XPS spectra (Figure S4), the peak around 169 eV is attributed to sulfur in sulfonic form (-SO₃H) while the peak around 163 eV is characteristic of sulfur in thiol form (-SH), with an oxidation state of +2, Figure S4(a-b). After the oxidation treatment, the 80% of the thiol groups in the MPTMS-AlPO(4)-5 were oxidized to sulfonic groups, whereas the 100% of the sulfur was oxidized to sulfonic groups in the case of B-AlPO(4)-5 material, Figure S4(d-e).

IV.3.5. Etherification of glycerol

The well-known reaction mechanism of the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol is described in Figure S5. Briefly, a fast protonation of TBA on acid sites occurs, giving rise to a tertiary carbocation that reacts with glycerol, generating MTBGs. Sequentially, MTBGs react with TBA to form the DTBGs, which react again with TBA to achieve TTBG. Additionally, during the process, water is produced as a by-product [41,42]. It is important to notice that in the present study, a small amount of isobutylene (IB) < 6%, coming from the dehydration of the TBA, was also obtained.

Table 3 shows the catalytic performance of the solids studied in the microwave-assisted etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol after 15 min of reaction time. As can be seen, the majority of C-AlPO(Y)-Z catalysts exhibited similar behavior in the etherification reaction with values of glycerol conversion over 55% and of selectivity to h-GTBE around 20%, mainly those obtained with an Al/P molar between 3 and 6 and a pH of the final gel over 3. This result was expected given the similar acidity values that these catalysts exhibited (between 1 and 1.3 mmol SO₃H/g from TGA measurements). However, the C-AlPO(10)-5 and C-AlPO(4)-3 displayed a much lower values of conversion (19 and 14%, respectively) and of selectivity to h-GTBE (9%) than their C-AlPO counterparts, despite they exhibited acidities in the range of all the C-AlPO catalysts (1.1 mmol SO₃H/g for C-AlPO(10)-5 and 1.3 mmol SO₃H/g for C-AlPO(4)-3). Therefore, another factor in

addition to the acidity should influence the catalytic performance. To explain this behavior, the catalytic performance was also related to the textural properties of the materials. C-AIPO(10)-5 and C-AIPO(4)-3 catalysts exhibited a non-porous character with the lowest surface area values among all the C-AIPO catalysts ($3 \text{ m}^2/\text{g}$). This entails a high density of acid sites, which could favor the hydrolysis reactions of the ethers formed, and consequently, the equilibrium of the reaction would be reached long before than with the catalysts with a lower density of acid sites. In fact, considering the STY values, where the active sites exhibited of the catalysts and the time of reaction are taken into account, those obtained on the non-porous catalysts were of the order of 10 times lower than the values corresponding to the rest of the C-AIPO(Y)-Z catalysts, Table 3. Therefore, catalysts with a high surface area would allow a better dispersion of the sulfonic acid sites. In addition, the high pore volume of these catalysts would allow a good diffusion of the molecules through the pores, promoting the contact with the active sites of the catalyst. Similarly, the catalytic behavior exhibited by the reference solid, Si-Al, could be also explained based on its textural properties. These results corroborate those previously obtained by our Research Group employing silica- or titania-based catalysts modified by sulfonic acid groups [24], where a combined effect of the acidity and the textural properties for a good performance of the catalyst was required.

Table 3. Catalytic behavior of the different catalysts after 15 min. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to initial glycerol, TBA/G ratio = 4, reaction temperature 85 °C under microwave irradiation.

Catalyst	X _G (% mol)	S _{MTBGs} (% mol)	S _{h-GTBE} (%mol)	Y _{h-GTBE} (% mol)	Y _{h-GTBE} /mmol SO ₃ H·g ^a	STY (h ⁻¹) ^b
C-AIPO(3)-5	77	81	19	14	11	94
C-AIPO(4)-5	55	79	21	12	12	104
C-AIPO(6)-5	59	81	19	11	11	96
C-AIPO(10)-5	19	91	9	2	2	16
C-AIPO(4)-3	14	91	9	1	1	7
C-AIPO(4)-7	58	82	18	11	9	80
C-AIPO(4)-9	69	82	18	13	12	103
MPTMS-AIPO(4)-5	28	85	15	4	4	39
BTEPTS-AIPO(4)-5	18	92	8	1	2	17
C-AIPO(6)-6	97	82	18	17	12	106
Si-Al	35	85	15	5	4	33

^a mmol SO₃H/g has been calculated from TGA.

^b STY was calculated as mmol of h-GTBE per mmol of active specie SO₃H (calculated from TGA) per hour.

Regarding the MPTMS-AIPO(4)-5 catalyst, a lower glycerol conversion (28%) than its counterpart synthesized with precursor C (55%) was obtained. This fact can be ascribed to the lower acid strength

of propyl-SO₃H sites of MPTMS in comparison to that of arene-SO₃H moieties, as it is well-known, in clear accordance with results previously reported [8,21]. Nevertheless, in terms of selectivity, significant differences were not observed, since textural properties of C-AlPO(4)-5 and MPTMS-AlPO(4)-5 are similar. The inferior results obtained on B-AlPO (4)-5 ($X_G = 18\%$ and $S_{h-GTBE} = 8\%$) could be explained firstly by its less acidity (0.5 mmol SO₃H/g) and secondly, by the nature of the sulfonic groups (propyl-SO₃H) presented in the solid.

Taking into account the above results, one more solid was synthesized in order to join the most favorable characteristics for the reaction to be performed. The synthesis conditions were Al/P molar ratio of 6, since it is the highest Al/P molar ratio before a high amount of alumina is formed, and pH of 6, to obtain a good balance between surface area and mesoporosity. The solid thus obtained, C-AlPO(6)-6, exhibited a surface area value of 70 m²/g with a 90% of mesoporous character, a pore volume of 0.38 cm³/g, as well as the highest acidity value (1.4 mmol H⁺/g) measured by TGA, as it is shown in Table 1. This catalyst exhibited the highest glycerol conversion (97%) and STY (106 h⁻¹) values, Table 3, with a S_{h-GTBE} value (18%) equal to those exhibited by the more active catalysts. Therefore, we could highlight the versatility of the present synthesis procedure in order to obtain catalysts with interesting physicochemical and acidic properties, depending on the reaction in which they would be applied.

IV.3.6. Reusability and Catalyst Stability

The stability of some of the solids was studied during several cycles of the glycerol etherification reaction. As can be seen in Table 4, all the catalysts tested maintained their activity after the first cycle. In addition, the stability of the C-AlPO(6)-6 was study up to the 4th use. As shown, the yield to h-GTBE decreased after the second use (from 16% to 10%), keeping constant after the 3rd cycle. Then, after the 4th cycle of the reaction, the yield to h-GTBE decreased again up to 4%. Similar behavior has been observed over organosilica-aluminum phosphates previously synthesized by the same procedure [21]. In that occasion, the loss of activity was associated with a poisoning of the catalyst from organic molecules that could have remained adsorbed on the solid after the reaction [9,24]. To corroborate this, the spent catalysts were subjected to a procedure consisting in an extraction with ethanol under reflux for 3 h. Afterwards the solids were dried, and the liquid fraction was eliminated by distillation. The analysis by GC of this fraction proved the existence of glycerol and other products of the reaction, mainly MTBGs and DTBGs. The cleaned catalyst was tested again, observing that its catalytic activity was recovered.

Table 4. Values of yield to h-GTBE obtained over several solids before and after 15 min of reaction, under MW irradiation.

Catalyst	Y _{h-GTBE} (% mol)				
	Fresh	1 st Use	2 nd Use	3 rd Use	4 th Use
C-AIPO(4)-5	12	11	8	5	4 (8)*
C-AIPO(6)-5	11	13	-	-	-
C-AIPO(4)-7	11	11	-	-	-
MPTMS-AIPO(4)-5	4	3	-	-	-
C-AIPO(6)-6	17	16	10	10	4 (11)*

* Yield obtained after the extraction of remained glycerol and products of the reaction.

IV.4. Conclusion

In summary, a good incorporation of Si and S was obtained in the organosilica-aluminum phosphates obtained at values of Al/P molar ratio from 3 to 6 and a pH of 5. The choice of compound C as organosilica precursor against thiol group (MPTMS) and tetrasulfide bridge (B) is confirmed with the best results here obtained, since the required oxidation treatment to obtain sulfonic groups from MPTMS and B precursors, promoted the rupture of some C-Si bonds, diminishing the incorporation of sulfur in relation to the silicon. An enrichment of Al in the catalysts surface was observed, whereas phosphorus did not precipitate in its entirety, being eliminated as phosphate ions in the washing solutions ($\leq 25\%$ mol). Nevertheless, the aluminium phosphate structure, although disordered, seem to be crucial for both, the Si incorporation and textural properties of the solids. Hence, the Al/P molar ratio and the final pH in the gel are critical factors in obtaining solids with a higher Si incorporation and adequate textural properties, being the optimal values of Al/P between 3 and 6, as well as pH over 3. It can be assumed that the structure of those solids consists of domains of Si cross-linked polymeric structures dispersed in a disordered aluminum phosphate. As the P decreased (Al/P = 10), domains of alumina and Si oligomeric structures with little cross-linked seems to be formed. The acidity of the solids is totally associated with the sulfur amount.

The catalytic behavior of the solids in the microwave-assisted etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol, at 85 °C and at autogenous pressure, ought to be explained by both, their acidity and textural properties. Thus, the catalysts with a high acidity and mesoporous character value exhibited the best catalytic results ($Y_{h-GTBE} \geq 11\%$). A good dispersion of the sulfonic acid sites seems to be essential in order to avoid the hydrolysis of the ether bonds formed and, as a consequence, preventing equilibrium from being reached prematurely. Additionally, the stability of the solids has been demonstrated after several reuses.

From the present results, we can open new perspectives on the design and synthesis of efficient catalysts based on organosilica-aluminumphosphates, for reactions that require strong Bronsted acid centers, such as the reaction here studied.

Acknowledgments

The authors are grateful for the funding received from Spanish MICINN through the project PID2019-104953RB-I00, the Junta de Andalucía and FEDER (P18-RT-4822) and the UCO-FEDER (1264113-R). The technical support and facilities from Cordoba University's SCAI are greatly appreciated. L. Aguado-Deblas and R. Estevez are indebted to the Junta de Andalucía for the contract associated to P18-RT-4822 Project.

References

- [1] P. Sudarsanam, E. Peeters, E. V. Makshina, V.I. Parvulescu, B.F. Sels, Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2366–2421.
- [2] Y.M. Sani, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz, Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review, *Appl. Catal. A Gen.* 470 (2014) 140–161.
- [3] E. Doustkhah, J. Lin, S. Rostamnia, C. Len, R. Luque, X. Luo, Y. Bando, K.C.W. Wu, J. Kim, Y. Yamauchi, Y. Ide, Development of Sulfonic-Acid-Functionalized Mesoporous Materials: Synthesis and Catalytic Applications, *Chem. - A Eur. J.* 25 (2019) 1614–1635.
- [4] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions, *Chem. Commun.* (1998) 317–318.
- [5] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3790–3812.
- [6] L.L. Owen, R. W., Gestwicki, J. E., Young, T., and Kiessling, Synthesis and Applications of, *Org. Lett.* 4 (2002) 2293–2296.
- [7] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459.
- [8] J.A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1664–1670.
- [9] S. Kaiprommarat, S. Kongparakul, P. Reubroycharoen, G. Guan,

- C. Samart, Highly efficient sulfonic MCM-41 catalyst for furfural production: Furan-based biofuel agent, *Fuel*. 174 (2016) 189–196.
- [10] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.
- [11] A. Karam, J.C. Alonso, T.I. Gerganova, P. Ferreira, N. Bion, J. Barrault, F. Jérôme, Sulfonic acid functionalized crystal-like mesoporous benzene-silica as a remarkable water-tolerant catalyst, *Chem. Commun.* (2009) 7000–7002.
- [12] D. Esquivel, E. De Canck, C. Jiménez-Sanchidrián, P. Van Der Voort, F.J. Romero-Salguero, Formation and functionalization of surface Diels-Alder adducts on ethenylene-bridged periodic mesoporous organosilica, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10990–10998.
- [13] M.I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, Application of Sulfonic Acid Functionalised Hybrid Silicas Obtained by Oxidative Cleavage of Tetrasulfide Bridges as Catalysts in Esterification Reactions, *ChemCatChem*. 5 (2013) 1002–1010.
- [14] M.D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, Boosted selectivity toward high glycerol tertiary butyl ethers by microwave-assisted sulfonic acid-functionalization of SBA-15 and beta zeolite, *J. Catal.* 290 (2012) 202–209.
- [15] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 294–301.
- [16] R. Estevez, L. Aguado-Deblas, V. Montes, A. Caballero, F.M. Bautista, Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the

- microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, *Mol. Catal.* 488 (2020) 110921-110928.
- [17] S. Kang, J. Ye, J. Chang, Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application, *Int. Rev. Chem. Eng.* 5 (2013) 133–144.
- [18] V.L.C. Gonçalves, B.P. Pinto, J.C. Silva, C.J.A. Mota, Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 673–677.
- [19] I. Dosuna-Rodríguez, E.M. Gaigneaux, Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins, *Catal. Today.* 195 (2012) 14–21.
- [20] M.A. Harmer, Q. Sun, Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 45–62.
- [21] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista, Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates, *Appl. Catal. B Environ.* 213 (2017) 42–52.
- [22] R. Estevez, I. Iglesias, D. Luna, F.M. Bautista, Sulfonic acid functionalization of different zeolites and their use as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, *Molecules.* 22 (2017) 2206-2217.
- [23] R. Estevez, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F.J. Romero-Salguero, F.M. Bautista, Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 155–163.
- [24] L. Aguado-Deblas, R. Estevez, M. Russo, V. La Parola, F.M. Bautista, M.L. Testa, Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts, *Materials (Basel).* 13 (2020) 1–16.
- [25] C. Beatrice, G. Di Blasio, C. Guido, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, Mixture of glycerol ethers as diesel bio-derivable oxy-

- fuel: Impact on combustion and emissions of an automotive engine combustion system, *Appl. Energy*. 132 (2014) 236–247.
- [26] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lázaro, B. Navarrete, Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 1400–1413.
- [27] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on amorphous aluminium-iron binary phosphates, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 272–279.
- [28] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, Vanadyl-aluminum binary phosphate: Al/V ratio influence on their structure and catalytic behavior in the 2-propanol conversion, *Catal. Today*. 78 (2003) 269–280.
- [29] D. Lee, G. Monin, N.T. Duong, I.Z. Lopez, M. Bardet, V. Mareau, L. Gonon, G. De Paëpe, Untangling the condensation network of organosiloxanes on nanoparticles using 2D ^{29}Si - ^{29}Si solid-state NMR enhanced by dynamic nuclear polarization, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13781–13788.
- [30] F. Wijzen, B. Koch, J. Rocha, A. Esculcas, M. Liégeois-Duyckaerts, A. Rulmont, Texture and structure of amorphous co-precipitated silica-aluminum phosphate catalyst supports, *J. Catal.* 177 (1998) 96–104.
- [31] A. Styskalik, D. Skoda, Z. Moravec, J.G. Abbott, C.E. Barnes, J. Pinkas, Synthesis of homogeneous silicophosphate xerogels by non-hydrolytic condensation reactions, *Microporous Mesoporous Mater.* 197 (2014) 204–212.
- [32] A. Styskalik, D. Skoda, C.E. Barnes, J. Pinkas, The power of non-

- hydrolytic sol-gel chemistry: A review, *Catalysts*. 7 (2017) 168-209.
- [33] W. Shen, X. Li, Y. Wei, P. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao, A study of the acidity of SAPO-34 by solid-state NMR spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 19–25.
- [34] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, Vanadium oxides supported on amorphous aluminum phosphate: Structural and chemical characterization and catalytic performance in the 2-propanol reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 416 (2016) 105–116.
- [35] S. Xu, N.R. Jaegers, W. Hu, J.H. Kwak, X. Bao, J. Sun, Y. Wang, J.Z. Hu, High-Field One-Dimensional and Two-Dimensional ^{27}Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of θ -, δ -, and γ - Al_2O_3 Dominated Aluminum Oxides: Toward Understanding the Al Sites in γ - Al_2O_3 , *ACS Omega*. 6 (2021) 4090–4099.
- [36] L.A. O'Dell, S.L.P. Savin, A. V. Chadwick, M.E. Smith, A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ - Al_2O_3 transition alumina phase, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 31 (2007) 169–173.
- [37] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, AlPO_4 - Al_2O_3 catalysts with low alumina content. III. Surface basicity of catalysts obtained in aqueous ammonia, *Catal. Letters*. 19 (1993) 137–142.
- [38] R. Roldán, M. Sánchez-Sánchez, G. Sankar, F.J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 99 (2007) 288–298.
- [39] L. Schreyeck, J. Stumbe, P. Caullet, J.C. Mougénel, B. Marler, The

diaza-polyoxa-macrocycle "Kryptofix222" as a new template for the synthesis of LTA-type AlPO_4 : Co-templating role of F- and/or $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ions, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 87–106.

- [40] M.D. González, P. Salagre, E. Taboada, J. Llorca, E. Molins, Y. Cesteros, Sulfonic acid-functionalized aerogels as high resistant to deactivation catalysts for the etherification of glycerol with isobutene, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 287–293.
- [41] J. Cihlář, Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 70 (1993) 239–251.
- [42] X. Li, Y. Jiang, R. Zhou, Z. Hou, Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium organophosphonates, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105555.

Supplementary Information

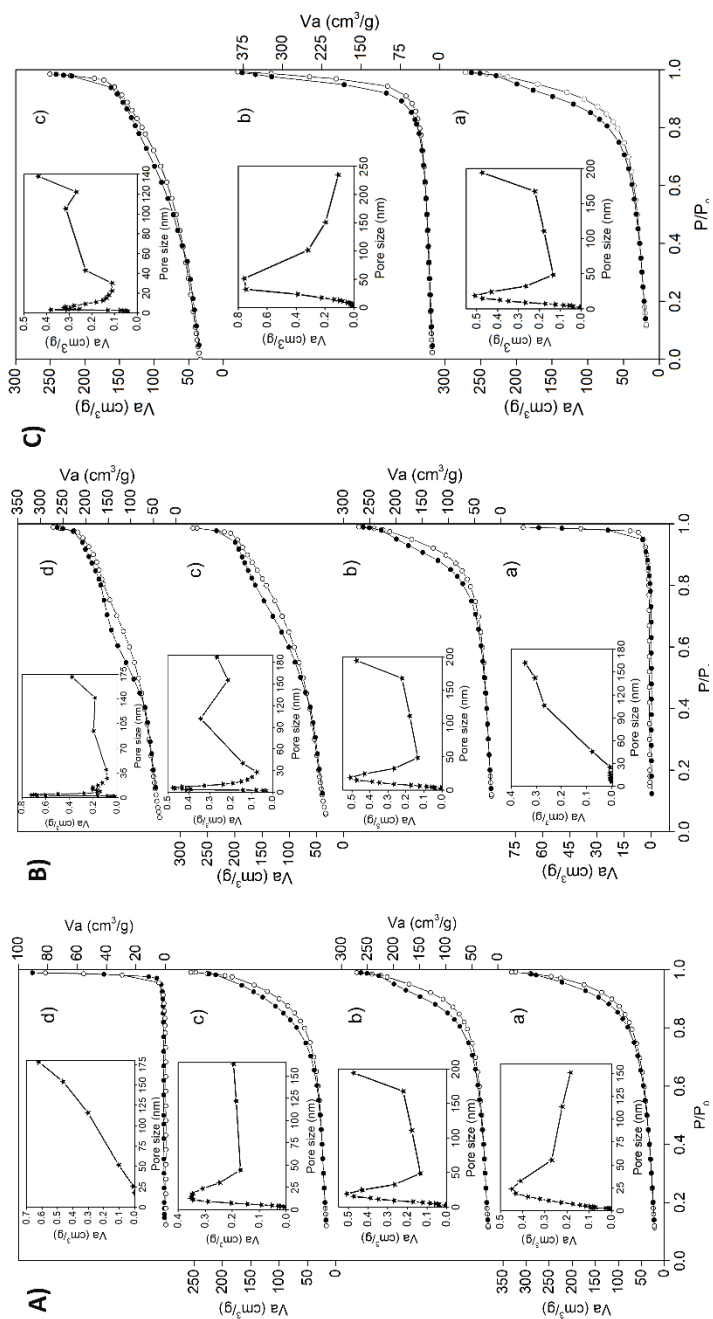


Figure S1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the organosilica-aluminum phosphates based on the molar ratio Al/P (A): a) C-AIPO(3)-5, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(6)-5 and d) C-AIPO(10)-5; the synthesis pH (B): a) C-AIPO(4)-3, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(4)-7 and d) C-AIPO(4)-9; and the organosilica precursor (C): a) C-AIPO(4)-5, b) MPTMS-AIPO(4)-5 and c) B-AIPO(4)-5. Adsorption (o) and desorption (●) branches.

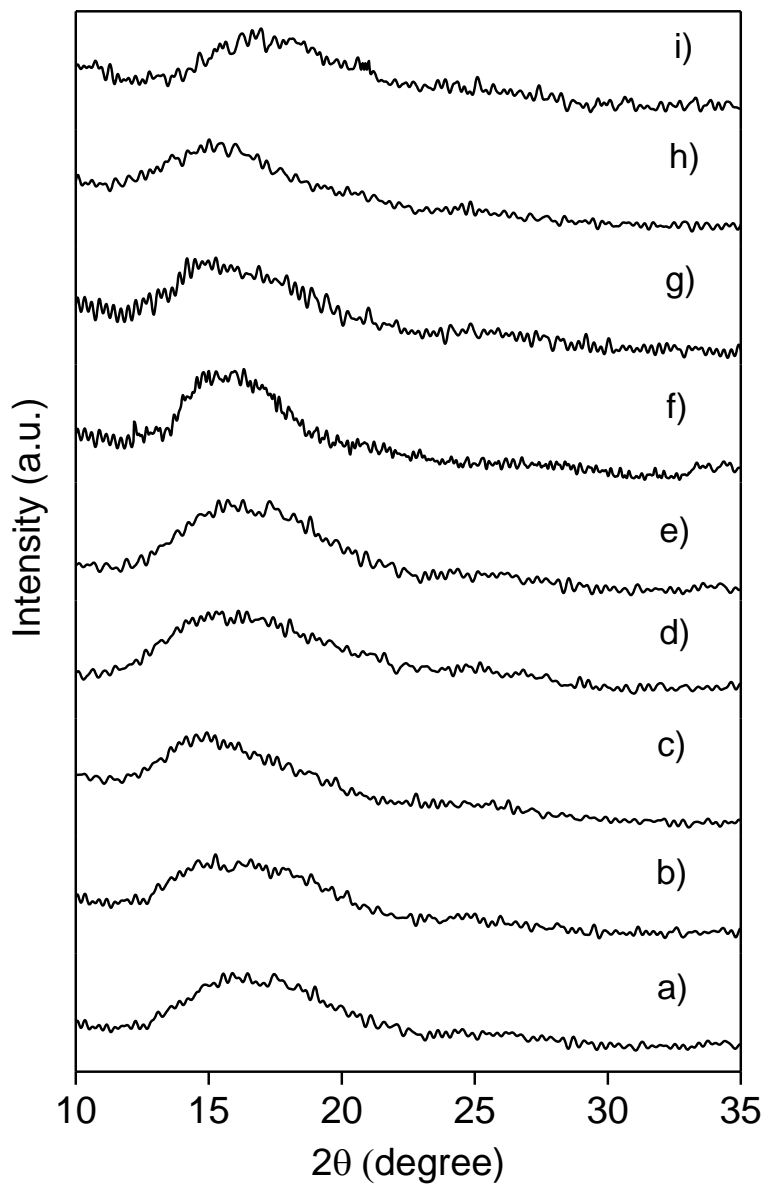


Figure S2. DRX pattern of: a) C-AIPO(3)-5, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(6)-5, d) C-AIPO(10)-5, e) C-AIPO(4)-3, f) C-AIPO(4)-7, g) C-AIPO(4)-9, h) MPTMS-AIPO(4)-5 and i) B-AIPO(4)-5.

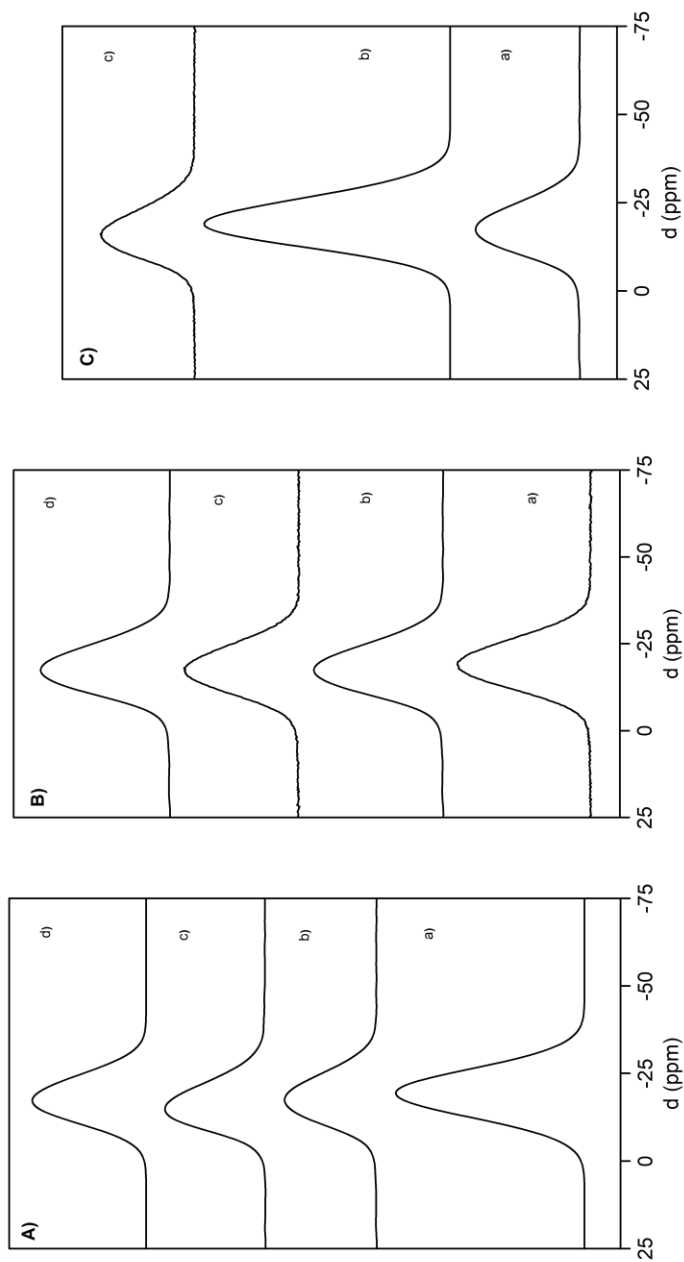


Figure S3. ^{31}P NMR spectra for the organosilica-aluminum phosphates based on the Al/P molar ratio (A): a) C-AIPO(3)-5, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(6)-5 and d) C-AIPO(10)-5; on the final pH (B): a) C-AIPO(4)-3, b) C-AIPO(4)-5, c) C-AIPO(4)-7 and d) C-AIPO(4)-9; and on the organosilica precursor (C): a) C-AIPO(4)-5, b) MPTMS-AIPO(4)-5 and c) B-AIPO(4)-5.

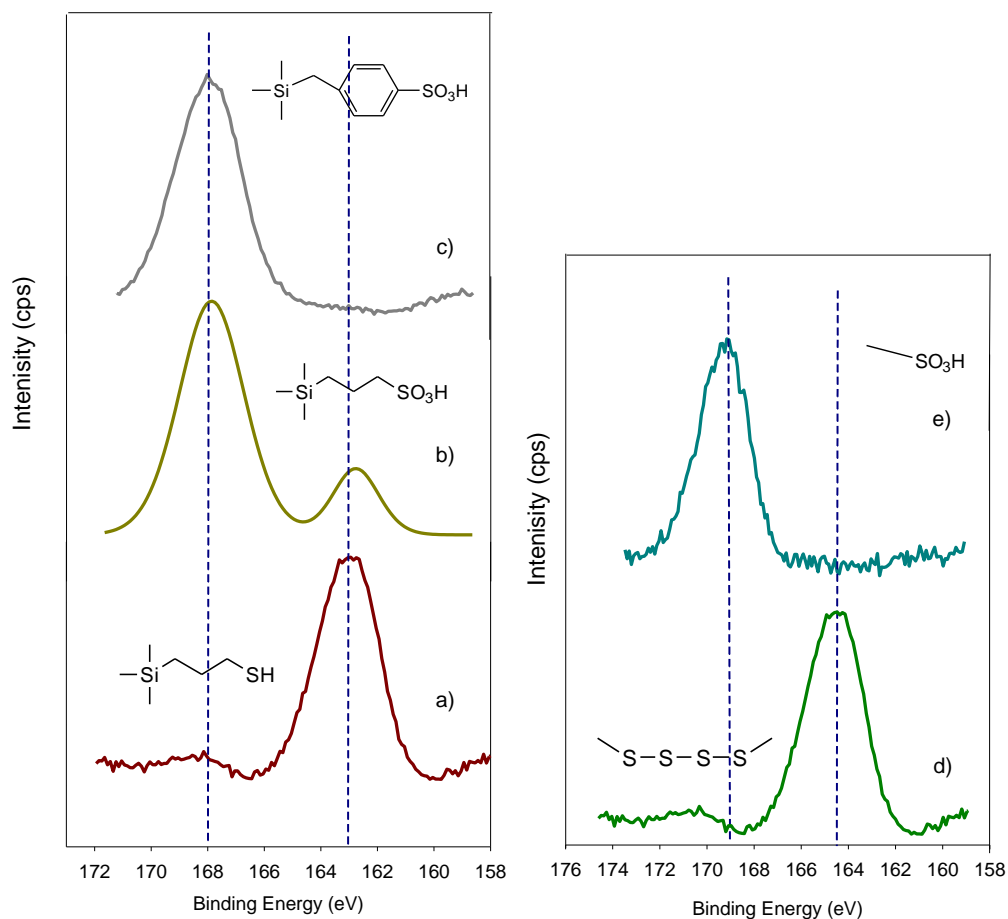


Figure S4. X-ray photoelectron spectra of S_{2p} for a) MPTMS-AlPO(4)-(5), b) oxidized MPTMS-AlPO(4)-(5), c) C-AlPO(4)-(5), d) B-AlPO(4)-(5), e) oxidized B-AlPO(4)-(5).

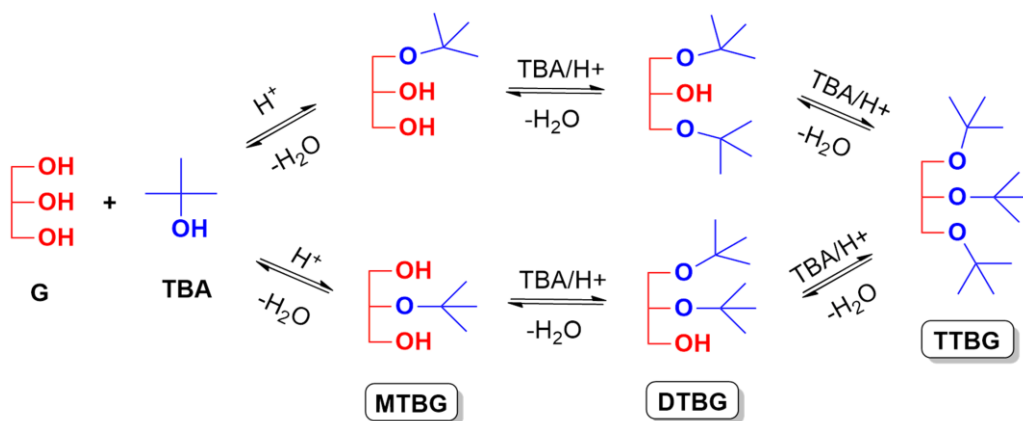
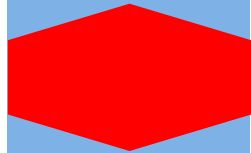


Figure S5. Scheme of the reaction etherification of glycerol with tert-butyl alcohol.

CAPÍTULO V.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (PAPER 3)



**CHAPTER V. RESULTS AND DISCUSSION:
EVALUATION OF DIMETHYL CARBONATE AS
ALTERNATIVE BIOFUEL. PERFORMANCE AND SMOKE
EMISSIONS OF A DIESEL ENGINE FUELED WITH
DIESEL/DIMETHYL CARBONATE/STRAIGHT VEGETABLE
OIL TRIPLE BLENDS**

Abstract.....	240
<i>Keywords:</i>	<i>241</i>
V.1. Introduction.....	242
V.2. Materials and Methods	247
<i>V.2.1. Preparation of (bio)fuel blends: Dimethyl Carbonate/Vegetable Oil Binary Mixture, and Diesel/Dimethyl Carbonate/Vegetable Oil Ternary Mixture</i>	<i>247</i>
<i>V.2.2. Fuel Characterization</i>	<i>248</i>
<i>V.2.2.1. Kinematic Viscosity and Density</i>	<i>248</i>
<i>V.2.2.2. Cloud Point and Pour Point</i>	<i>249</i>
<i>V.2.2.3. Calorific value and cetane number</i>	<i>249</i>
<i>V.2.3. Experimental Procedure for Testing (Bio)fuel Blends on Diesel Engine-Electrogenerator Set</i>	<i>250</i>
V.3. Results and discussion	253
<i>V.3.1. Physicochemical properties of fuel blends.....</i>	<i>253</i>

<i>V.3.2. Performance of a Diesel Engine Fueled with Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil and Diesel/Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil (Bio)Fuels mixtures.....</i>	<i>258</i>
<i> V.3.2.1. Power Output</i>	<i>258</i>
<i> V.3.2.2. Brake-Specific Fuel Consumption (BSFC).....</i>	<i>260</i>
<i>V.3.3. Exhaust Emissions from Diesel Engine: Smoke Opacity</i>	<i>263</i>
V.4. Conclusions	266
Acknowledgements.....	267
Nomenclature	268
Symbols	268
References	269

PAPER 3

Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a Diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends

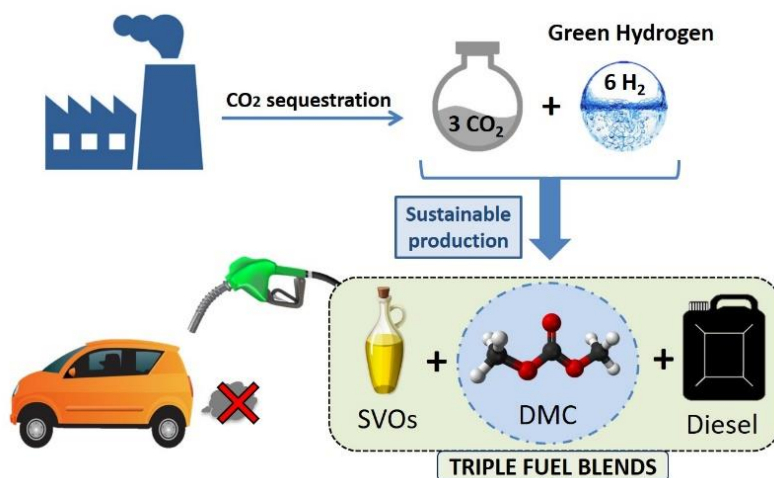
*Laura Aguado-Deblas*¹, *Jesús Hidalgo-Carrillo*¹, *Felipa M. Bautista*¹,
*Carlos Luna*¹, *Juan Calero*¹, *Alejandro Posadillo*², *Antonio A. Romero*
¹, *Diego Luna*^{1,*}, *Rafael Estévez*¹

¹ Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain.

² Seneca Green Catalyst S.L., Campus de Rabanales, 14014, Córdoba, España.

* Corresponding author:

E-mail address: diego.luna@uco.es (D.L.); Tel.: +34-957212065



Abstract

Dimethyl carbonate (DMC) is an interesting blending component for diesel fuel (D) owing to the high oxygen content (53 wt.%) and the absence of C–C bonds in its structure. Moreover, DMC can be produced from CO₂ and methanol, which provides a renewable way to reduce anthropogenic CO₂. This research has been addressed to assess the use of DMC as solvent of sunflower oil (SO) and castor oil (CO), with the purpose of obtaining biofuels that can replace as much as possible fossil diesel. The blending of DMC with straight vegetable oils (SVOs) reduces their high viscosity, allowing their usage as drop-in biofuels without chemical treatments. Based on viscosity requirements of European Normative EN 590, the optimal DMC/SVO double blends have been tested as direct biofuels by themselves or mixed with fossil diesel in D/DMC/SVO triple blends. Relevant physico-chemical properties of fuels have been analyzed. Engine parameters such as power output, brake-specific fuel consumption (BSFC) and soot emissions have been studied to determine the effect of new biofuels on efficiency of a Diesel engine. An outstanding engine efficiency is showed by the studied D/DMC/SVO triple blends, either with SO or CO as SVO. The low calorific value of DMC is the main reason for reduction in power and BSFC, as the amount of diesel in the triple blends is reduced. Experimental results demonstrate that the use of these biofuels allows to replace up to 40% of fossil diesel, without compromising power and

BSFC of engine, and accomplishing optimal cold flow properties and a marked drop in exhaust emissions.

Keywords: Dimethyl carbonate; straight vegetable oils; castor oil; sunflower oil; biofuel; oxygenated fuel; diesel engine; soot emissions; smoke opacity; power output.

V.1. Introduction

The necessary climate change mitigation along with the decreasing crude oil reserves makes the gradual fossil fuel replacement mandatory. Electric, hybrid or hydrogen engines are emerging as future substitutes for conventional engines. However, the urgent need for reducing anthropogenic gases implies that the energy transition must be also carried out considering the engines installed on currently in-use vehicles [1]. This is especially important in certain transportation sectors such as aviation, maritime shipping or heavy vehicles, where the incorporation of new engines is still a challenge [2-4].

Nowadays, biodiesel, produced by transesterification of vegetable oils with methanol, is the most employed biofuel to replace diesel fossil fuel [5]. From a technical point of view, the substitution of diesel for biodiesel does not entail an issue. The major drawback is the obtention of glycerol during its production, that contaminates biodiesel and also generates huge amounts of this by-product that need to find a clear commercial outlet, which makes the biodiesel production process economically infeasible. Moreover, high quantities of agricultural products are used to produce biodiesel. Considering that the transport sector annually consumes a quarter of the total global primary energy by its own, the use of this biomass as feedstock for biofuels production endangers the agricultural resources destined to human and animal consumption, and generates a competition for land use, increasing the

prices in the market [6]. Thus, an intensive investigation about alternative fuels for diesel engines has been performed in last years.

Straight vegetable oils (SVOs) are a promising alternative to replace fossil diesel. These SVOs are obtained from renewable resources, available around the world, and also are environmentally friendly. In fact, vegetable oils already began to be used as fuels in 1900, when Rudolf Diesel used peanuts oil in a Diesel engine, although they were subsequently replaced by fossil fuels by economic issues. To achieve a short-time energy transition process in the most efficient way, the substitution of fossil fuels by SVOs ought to be carried out keeping the current fleet of C.I. Diesel engines. However, since diesel engines are designed to run on diesel fuel, the higher viscosity that vegetable oils exhibit reduces fuel atomization and generates problems in Diesel engines, e.g., carbon depositions on the injector, lower efficient combustion, etc. [7]. For this reason, in addition to the widely used transesterification reaction, alternative methodologies to adjust viscosity values of vegetable oils to those required by European norm EN 590, such as pyrolysis or emulsification, have lately been studied [8].

The technique of blending a SVO with a lower viscous solvent (LVS) has gained a lot of attention among the different options. In literature, numerous works have reported the effect of adding a low viscous compound to vegetable oils to diminish their high viscosity. Thereby, gasoline has been successfully used to reduce the high viscosity of castor oil and sunflower oil in blends with fossil diesel [9].

However, in order to achieve a higher diesel replacement, compounds derived from renewable sources represents a better option. Generally, the use of oxygen-rich compounds as viscosity improvers conducts to a better combustion process and reduced emissions. In this sense, light vegetable oils (orange, camphor, eucalyptus and pine oil) [10-13], lower (methanol and ethanol) [14-16] and higher alcohols (1-propanol, 2-propanol, isobutanol, 1-butanol, 2-butanol and 1-pentanol) [16-17], as well as others renewable oxygenated compounds (diethyl ether, acetone, ethyl acetate, diethyl carbonate and so on) [18-21] has been recently described as viscosity reducers of SVOs. Overall, the exhaust emissions were significantly reduced with the use of these blends, resulting in a similar or slightly lower engine performance than the exhibited by conventional diesel. Moreover, the behavior of blends at low temperatures is usually improved by using these low viscous oxygenated compounds.

In this line, dimethyl carbonate highlights as potential biofuel not only because of its non-toxic and biodegradable nature, but also by its suitable properties for achieving a good performance in Diesel engines, including high miscibility with diesel fuel, low boiling point and high oxygen content (53% by weight). Furthermore, the absence of carbon-carbon bonds in the DMC molecule would contribute to hydrocarbons oxidation, which limits its participation in soot growth reactions [22]. Although DMC is industrially produced through different routes, e.g., phosgenation, transesterification, oxidative carbonylation of methanol

using O₂, another low cost and higher efficiency alternative route that implies the use of CO₂ as feedstock is under study [23]. Thus, DMC can be directly produced from methanol and CO₂ by catalytic procedures [24]. The fact of that methanol can be also obtained by catalytic hydrogenation of CO₂ [25], becomes to DMC production in a CO₂ sink, contributing to the reduction of this harmful gas.

In recent years, DMC has been intensively studied as an effective biofuel and additive for diesel fuel [22, 26-34]. This oxygenated compound has been tested in blends with biodiesel [35,36] and also, in biodiesel/diesel blends [37]. Results showed that the use of DMC notably improves the engine performance and exhaust emissions from C.I. engines [22, 26-37]. However, DMC has only been applied as an additive in small proportions to diesel, biodiesel or their blends because of its low calorific value that reduces energy density of fuel mixtures, which represents the most important limitation of this methodology to reach high levels of fossil fuel substitution. In order to increase the percentage of replaced fossil diesel, the combination of renewable vegetable oils and DMC, represents an excellent option.

To the best of our knowledge, the direct blending technique applied to vegetable oils and DMC as solvent has not yet been studied. Herein, waste cooking oil (sunflower oil) and castor oil, two second-generation biofuels, have been chosen as SVOs due to their easy availability and no competing with food uses. Then, this work provides information about the castor oil/DMC and sunflower oil/DMC binary

blends as substitute biofuels for fossil diesel. To evaluate the possibilities of using these pure vegetable oils and dimethyl carbonate as biofuels, the most important physico-chemical properties of fuel blends, as well as their efficiency in a conventional Diesel engine have been studied.

This paper firstly collects an analysis of viscosity, density, cold flow properties, cetane number and calorific value of the ternary fuel blends and. Secondly, the evaluation of performance of a Diesel Engine fueled with the proposed new fuels through relevant engine parameters such as BSFC, power output and generated smoke emissions have also been carried out.

V.2. Materials and Methods

Some of the most important physico-chemical properties of diesel, sunflower oil, castor oil and dimethyl carbonate (DMC) are collected in Table 1.

Table 1. Properties of Diesel, Sunflower oil, Castor oil, and Dimethyl Carbonate [26-37]. Kinematic viscosity and density data are obtained from this work.

Property	Diesel	Sunflower oil	Castor oil	DMC
Density at 15 °C (kg/m ³)	820	865	898	1079
Kinematic viscosity at 40 °C (cSt)	3.20	37.80	226.20	0.63
Oxygen content (wt. %)	0	10	15	53
Calorific value (MJ/L)	35.1	34.3	35.5	17.0
Flash point (°C)	66	220	228	21.7
Auto-ignition temperature (°C)	250	316	448	220
Cetane number	51	37	40	35.5

V.2.1. Preparation of (bio)fuel blends: Dimethyl Carbonate/Vegetable Oil Binary Mixture, and Diesel/Dimethyl Carbonate/Vegetable Oil Ternary Mixture

Dimethyl carbonate (purity $\geq 99.5\%$) was acquired from Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, USA). Sunflower oil (as a reference for waste cooking oils) and castor oil were purchased from a local market and from Panreac (Castellar Del Valles, Spain), respectively. Diesel was acquired from a Repsol service station.

The DMC/SVO double blends were prepared by adding DMC to either sunflower or castor oil in proportions of 20, 40, 45, 50, 60 percentage by

volume. Those DMC/SO and DMC/CO double mixtures that meet the viscosity requirements according to EN-590 ISO-3104 standard, are mixed with commercial diesel (Diesel/DEC/SVO triple blends). The proportions of mixed fuels, in vol.%, are as follows: 20% DMC/SO + 80% Diesel (B20SO), 40% DMC/SO + 60% Diesel (B40SO), 60% DMC/SO + 40% Diesel (B60SO), 80% DMC/SO + 20% Diesel (B80SO), 20% DMC/CO + 80% Diesel (B20CO), 40% DMC/CO + 60% Diesel (B40CO), 60% DMC/CO + 40% Diesel (B60CO), 80% DMC/CO + 20% Diesel (B80CO). In addition, 100% commercial diesel (B0) and pure biofuels composed by sunflower oil (DMC/SO, B100SO) and castor oil (DMC/CO, B100CO) were experimentally tested as reference fuels.

V.2.2. Fuel Characterization

The most important physico-chemical properties of fuel blends to their use in a Diesel engine including kinematic viscosity, density, cloud point, pour point, calorific value and cetane number, are determined either by experimental testing or by using predictive equations. Herein, all data are displayed as an average of three experimental measures. Also, errors are indicated as standard deviation.

V.2.2.1. Kinematic Viscosity and Density

The EN ISO 3675 test method was used for density measurements of diesel, DMC, SO, CO and their blends. The pure fuel components and the different blends were cooled until reaching a temperature of 15 °C and after that, the measurements were performed.

The EN 590 ISO 3104 test method was used for kinematic viscosity measures. Thus, kinematic viscosity (ν) was measured at 40 °C using an Ostwald–Cannon–Fenske capillary viscometer (Proton Routine Viscometer 33, 200, size 150). The viscosity, expressed in centistokes (cSt) or mm²/s, was obtained by means of Equation (1):

$$\nu = C \cdot t \quad (1)$$

being C the constant of calibrated viscometer, provided by the manufacturer (0.037150 (mm²/s)/s at 40 °C) and t the flow time, i.e., the time (seconds) that a known volume of liquid takes to pass, under action of gravity, between two marks indicated on an instrument [18-21]. The maximum absolute error in the viscosity measurements is 1.1% and that in the density measurements is 0.7%.

V.2.2.2. Cloud Point and Pour Point

The flow properties at low temperatures were measured following the same procedure as described in previous works [18-19]. EN 23015/ASTM D2500 and ISO 3016/ASTM D97 were the standard methods followed for cloud point and pour point, respectively.

V.2.2.3. Calorific value and cetane number

Calorific value (CV) and cetane number (CN) were estimated through the following generic formula (2) [28]:

$$P = \sum_i P_i \cdot x_i \quad (1)$$

where P is the estimated property of the fuel mixture, P_i is the property of each component and x_i is volumetric fraction of each component in the mixture. The CV is expressed in megajoules per liter (MJ/L) from the experimental density obtained for each blend.

V.2.3. Experimental Procedure for Testing (Bio)fuel Blends on Diesel Engine-Electrogenerator Set

A study of power output, brake-specific fuel consumption and smoke emissions was carried out in a Diesel engine-electrogenerator set fueled with the proposed fuel blends, in order to analyze their efficiency. An experimental methodology previously reported was followed [18-21] and the technical specifications of the engine employed are collected in Table 2. Likewise, the experimental methodology is illustrated in Figure 1.

Table 2. Diesel engine-electrogenerator set specifications.

Model	AYERBE 4000 Diesel
Alternator	LINZ-SP 10MF 4,2 KVA
Engine	YANMAR LN-70
Type	Vertical cylinder, 4-cycle, air-cooled diesel engine
Combustion	Direct injection
Bore x Stroke	78 x 67 mm
Displacement	320 cm ³
Horsepower	6.7
Rated power output	4.5 kW/3000 rpm
Voltage	230 V
Fuel consumption	1.3 L/H (75%)



Figure 1. Scheme of experimental methodology to determine (a) power output by means of a voltmeter–ammeter device; (b) generated soot emissions by means of a smoke density tester, on a Diesel Engine-Electrogenerator Set [21].

The compression-ignition engine employed in this investigation is a 4-stroke and single-cylinder with cylinder dimensions of 78 mm bore and 67 mm stroke, and a forced air-cooling system by flywheel fan. To the evaluation of the different fuel blends, all engine parameters remain identical in each test, i.e., there are no modifications in the engine during the tests. Also, the measures are carried out at same engine operation conditions, changing only the engine load (0, 1, 2, 3, 4 and 5 kW). The engine load means the power demanded to the engine. Electric Hot Plates of 1000 W are connected to engine to apply the different loads. The volume of fuel employed in each test is 0.5 L. To ensure comparability between the measurements, engine runs for 20 min before each test. Also, between different fuel blends, the engine is fueled with

diesel and kept running for 20 min to purge from the system the possible remaining fuel.

The power output is calculated from the amperage and voltage generated by the engine, which are measured using a voltmeter–ammeter device.

The contamination degree was obtained from the opacity of the generated smoke during the combustion process. In this research, smoke density in the flue gases was measured with an opacimeter-type TESTO 338 density gauge (or smoke density tester), following the standard method ASTM D-2156. This instrument calculates the smoke density from the level of soot on a filter paper. The smoke emissions are expressed in soot concentration (mg/m^3). The measurement range for smoke density is 0-50 mg/m^3 , where 0 indicates absolute clarity on the paper and 50 is maximum blackening. The repeatability is $\pm 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ (or $\pm 9\%$). Before each test, the analyzer is calibrated with zero gas.

The BSFC, expressed in $\text{g}/\text{h}\cdot\text{kW}$, is the mass of fuel consumed per hour and per kW of power generated by the engine. BSFC is calculated measuring the volume consumed by the engine fueled with the different (bio)fuels at a certain time. The BSFC measurements were carried out at engine loads of 1, 3 and 5 kW, which represent low, medium and high-power demands. Experimental tests were done by triplicate and so, the results are shown as average of three measures. The errors are calculated as standard deviation and represented as error bars.

V.3. Results and discussion

V.3.1. Physicochemical properties of fuel blends

One of the most important properties of a fuel is the kinematic viscosity because it has a substantial influence on the atomization quality as well as in the distribution of the fuel droplet size and uniformity of the mixture, which directly affects to combustion. Therefore, the most suitable binary blends composed by DMC and sunflower or castor oils have been chosen based on this property. In this sense, the viscosity of each fuel blend must meet the European standard EN 590 ISO 3104, which establishes a viscosity range of 2.0-4.5 cSt to an appropriate running of Diesel engine.

In Table 3, the viscosity data sets of DMC/SVO double blends are collected. As can be seen, as the DMC proportion in the blend increased, the kinematic viscosity decreased. This demonstrated the positive effect of DMC to reduce the high viscosity of vegetable oils. In fact, a very notably reduction in viscosity values is achieved by the incorporation of a 20% of DMC. The sunflower oil suffers a drastic drop in its viscosity value, from 37.80 to 11.46 cSt, i.e., three times lower. The effect of adding DMC to the vegetable oils is even stronger on castor oil, which reduces its very high initial viscosity (226.20 cSt) by six times (26.38 cSt). The results show that suitable viscosity values of 4.42 and 3.59 cSt can be obtained by addition of 40% and 45% DMC to sunflower and castor oil, respectively. Therefore, these double blends can be used as biofuels in a

conventional Diesel engine, according to European normative requirements.

Table 3. Kinematic viscosity (cSt) at 40 °C of dimethyl carbonate (DMC)/sunflower oil (SO) and dimethyl carbonate (DMC) /castor oil (CO) binary blends.

Property	Blend	Dimethyl carbonate (vol%)						
		0	20	40	45	50	60	100
Kinematic viscosity (cSt)	DMC/SO	37.80 ± 0.46	11.46 ± 0.25	4.49 ± 0.02	4.06 ± 0.03	3.52 ± 0.06	2.45 ± 0.05	0.63 ± 0.02
	DMC/CO	226.20 ± 0.55	26.38 ± 0.09	7.04 ± 0.03	4.31 ± 0.02	3.06 ± 0.025	2.15 ± 0.10	0.63 ± 0.02

Some of the most important fuel properties of D/DMC/SVO triple blends, prepared by combination of fossil diesel and the selected biofuels (DMC/SO 40/60 and DMC/CO 45/55) have been determined, in order to evaluate their influence on performance of Diesel engine. All data related to kinematic viscosity, density, cloud point, pour point, calorific value and cetane number is collected in Tables 4 and 5. As can be seen, as the percentage of DMC/SVO biofuel incorporated to diesel increased, from 20% to 80% (B20-B80), the viscosity also increases, which is logical due to the higher viscosity of the biofuels (4.49 and 4.31 cSt) with respect to diesel (3.2 cSt). Overall, all the tested blends comply with the viscosity requirements indicated by European normative (EN 590) and so, they are suitable fuels for fueling a C.I. Diesel engine.

Table 4. Fuel properties of diesel (B0), DMC/SO double blend (B100) and D/DMC/SO triple blends (B20-B80), containing 40% DMC.

Fuel blend	D/DMC/SO	Kinematic viscosity (cSt)	Density at 15 °C (kg/m ³)	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	Calorific value (MJ/L)	Cetane number
B0	100/0/0	3.20 ± 0.03	820 ± 6	-6.0 ± 1.0	-16.0 ± 1.2	35.10	51.00
B20SO	80/8/12	3.22 ± 0.02	850 ± 5	-9.0 ± 1.2	-19.5 ± 0.8	34.22	48.08
B40SO	60/16/24	3.60 ± 0.03	864 ± 4	-8.0 ± 1.1	-18.1 ± 1.0	32.58	45.16
B60SO	40/24/36	3.65 ± 0.04	909 ± 3	-5.7 ± 0.6	-14.3 ± 1.1	31.96	42.24
B80SO	20/32/48	4.13 ± 0.04	939 ± 4	-5.2 ± 0.9	-13.2 ± 0.9	30.63	39.32
B100SO	0/40/60	4.49 ± 0.02	960 ± 5	-4.5 ± 1.0	-12.3 ± 1.0	28.90	36.40

Table 5. Fuel properties of diesel (B0), DMC/CO double blend (B100) and D/DMC/CO triple blends (B20-B80), containing 45% DMC.

Fuel blend	D/DMC/CO	Kinematic viscosity (cSt)	Density at 15 °C (kg/m ³)	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	Calorific value (MJ/L)	Cetane number
B0	100/0/0	3.20 ± 0.03	820 ± 6	-6.0 ± 1.0	-16 ± 1.2	35.10	51.00
B20CO	80/9/11	3.23 ± 0.01	856 ± 5	-12.0 ± 0.8	-20.5 ± 0.5	34.24	48.40
B40CO	60/18/22	3.40 ± 0.02	877 ± 5	-10.0 ± 1.0	-19.0 ± 0.7	32.63	45.79
B60CO	40/27/33	3.64 ± 0.04	919 ± 5	-9.3 ± 0.9	-16.4 ± 0.7	31.63	43.19
B80CO	20/36/44	4.12 ± 0.04	946 ± 4	-7.4 ± 0.8	-15.9 ± 0.4	29.91	40.58
B100CO	0/45/55	4.31 ± 0.02	979 ± 5	-8.0 ± 0.6	-15.3 ± 1.0	28.22	37.98

The density is a property that has impact on the power and the fuel spray characteristics of the engine and so, on the engine performance, combustion and exhaust emissions. As it is expected, the density values of ternary blends were increased with an increase in the proportion of dimethyl carbonate and vegetable oil due to their higher viscosity in comparison with diesel (see Table 1). Therefore, it is found that density values of mixtures containing sunflower oil oscillate between 850 and

960 kg/m³ (Table 4), whereas castor oil blends show densities within the range 856-979 kg/m³ (Table 5).

In order to know the influence on cold flow properties of blending DMC and vegetable oils with traditional fossil diesel, both cloud point and pour point of each mixture were determined, and the results are displayed in Tables 3 and 4. As can be observed, a small proportion of DMC (8-9%) is able to reduce CP and PP values of the B20 mixtures by around 3.0-6.0°C and 3.5-4.5 °C respectively. However, it is noted that those fuel mixtures containing an amount of DMC above 16-18% (B60-B100) not induce significative improvements in the flow characteristic at low temperatures and, even in some cases, CP and PP values slightly increase (B60SO-B100SO and B100CO blends). The best results are obtained with the blends composed by castor oil. Particularly, B20CO exhibited the lowest PP, -20.5°C, and the biggest reduction of CP, -12.0°C (by addition of 9% DMC and 11% castor oil). In general, enhancements in the CP and PP, as comparing to diesel, are produced by using up to 40% of pure biofuel, independently on the vegetable oil employed. From results of fuels characterization, it can be affirmed that the use of these new biofuels could solve the biodiesel problem associated to the poor low-temperature flow properties.

The calorific value of a fuel is an essential parameter on engine performance, since it is directly related with power output and fuel consumption. The effect of DMC on calorific value of blends with diesel and sunflower oil (Table 4) or castor oil (Table 5) has been analyzed. As

can be observed, a higher proportion of DMC/SVO biofuel into the blend involves a progressive decline in calorific values of fuels. This tendency is ascribed to the increase of DMC in the mixtures as the calorific value of dimethyl carbonate (17.0 MJ/L) is lower than diesel (35.1 MJ/L, Table 1). Therefore, the highest calorific value (around 34 MJ/L) is corresponding to the blends that contain the lowest percentage of DMC (8-9%), i.e., B20 fuel mixtures (B20SO and B20CO). It is very remarkably that these blends have about 98% of the calorific value of diesel. For its part, B100SO and B100CO, i.e., the pure biofuels composed exclusively by DMC and vegetable oil, exhibit a calorific value of 28.90 and 28.22 MJ/L respectively, and so, they have around 18-20% less energy than diesel. Not big differences in energetic content are observed by comparing both vegetable oils. This fact is expected considering that they have very close calorific values, 34.3 MJ/L for SO and 35.5 MJ/L for CO (Table 1). In general, triple fuel mixtures with sunflower oil exhibit up to 13% less energy than diesel fuel, while the analogous castor oil blends show a maximum energy loss of 15% in comparison with the fossil fuel.

Cetane number indicates the ignition quality of a fuel. Tables 4 and 5 also display the variation of cetane number with volumetric percentage of DMC and vegetable oil in the triple blends. As can be seen, cetane number decreases as the DMC/SVO blending ratio rises from 20% to 100% for all mixtures. Particularly, mixtures composed by castor oil shows slightly higher cetane number values than those with

sunflower oil. The CN for B20SO-B100SO mixtures ranges between 48.08 and 36.40, whereas B20CO-B100CO mixtures exhibits a CN of 48.40-37.98. The European standard EN 14214 establishes that CN should be as minimum 51. Since all of studied fuels have a cetane number below 51, a higher ignition delay is regarded as likely.

V.3.2. Performance of a Diesel Engine Fueled with Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil and Diesel/Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil (Bio)Fuels mixtures

V.3.2.1. Power Output

Figure 2 shows the effect of the addition of DMC/SO (Figure 2a) and DMC/CO blends (Figure 2b), as pure biofuels (B100) or in triple blends with diesel (B20-B80), on power output of Diesel engine at loads of 0 to 5 kW. For comparison, fossil diesel (B0) tests have been also included as reference. In the most of cases, the power output increased as engine load is increased from 0 to 4 kW, whereas a slight decrease in power output is produced when the load applied to engine is 5 kW. This behavior is observed for diesel, B20SO-B80SO blends that contain up to 80% of biofuel, as well as B20CO-B60CO blends, composed by a maximum of 60% of DMC/CO biofuel. On the contrary, the pure biofuel B100SO and B80CO-B100CO fuels exhibit a different tendency, since generated power by engine fueled with these fuels rises for engine loads from 0 to 3 kW and then, suffers a gradual drop between 3 and 5 kW.

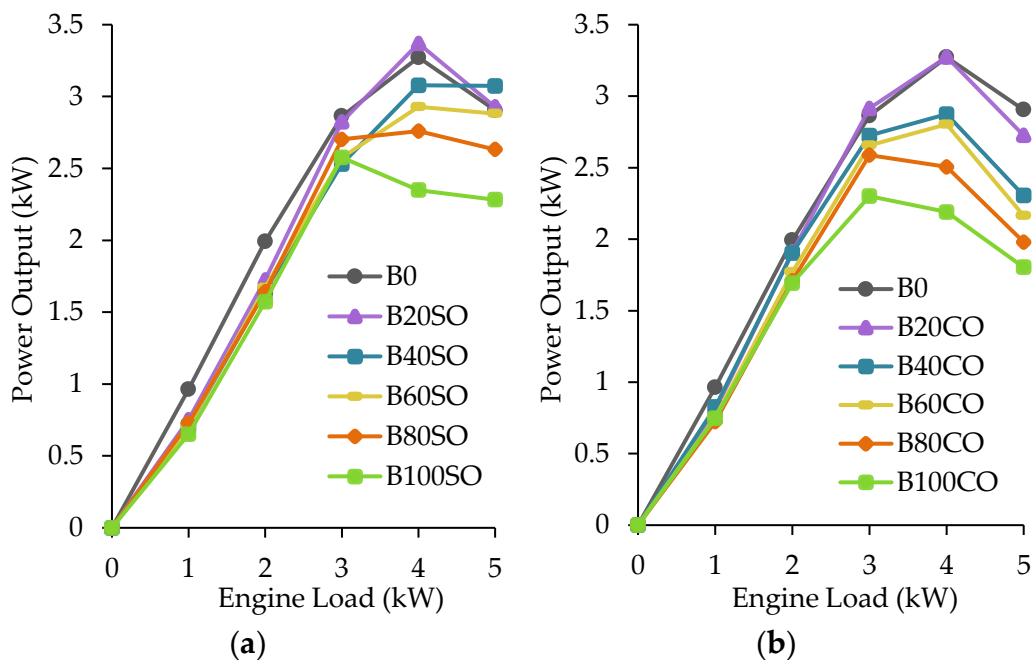


Figure 2. Effect of (a) DMC/SO and (b) DMC/CO biofuels on power output (W) of Diesel engine at different loads from 0 to 5 kW. Measurement errors are less than 3% in all cases.

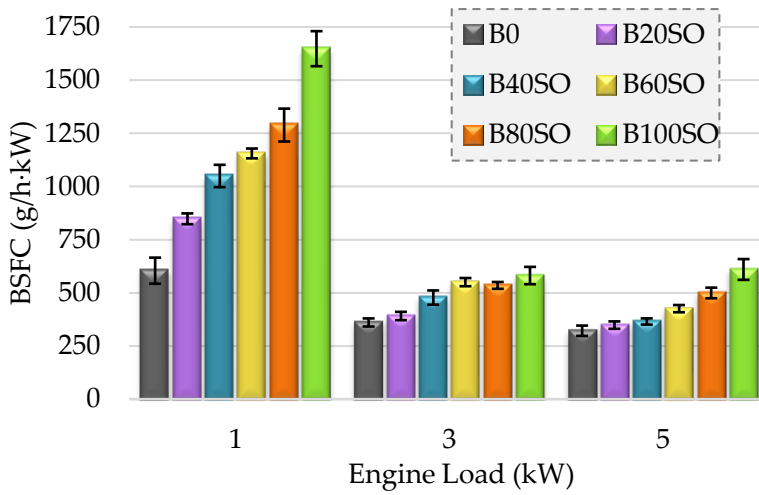
It can be observed that, independently of SVO employed, an increment in percentage of DMC/SVO biofuel (from B20 to B100) involves a lower power output with respect to diesel. This behavior is explained by the lower energetic content of fuel mixtures as ratio of dimethyl carbonate, whose calorific value (17 MJ/L) is about half that of diesel (35.1 MJ/L), gets larger. Although the loss of power can be mainly attributed to energy density, the effect of any other operational parameters on engine performance cannot be ruled out. Since the pure biofuels do not contain diesel and have the highest proportion of DMC, B100SO and B100CO generate the lowest power, up to 32% and 38% less

power than Diesel, respectively. However, engine operability fueled with the 100% renewable fuels (DMC/SVO double blends), should be highlighted. The best results are revealed by B20SO and B20CO, probably because of its higher calorific value, higher cetane number, lower density and lower viscosity, in comparison with the rest of blends. It is very outstanding that these fuels give rise to very similar power values to those of commercial diesel, and even slightly higher at the highest engine loads. This fact could be due to a better combustion resulted of using fuels more oxygen-enriched. In general, not significant differences between both vegetable oils are noted since their mixtures exhibit a similar calorific value and cetane number (Table 4 and 5).

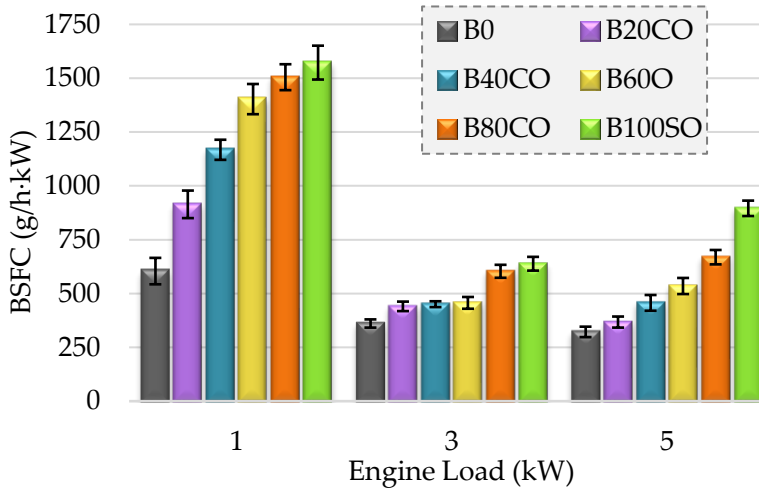
V.3.2.2. Brake-Specific Fuel Consumption (BSFC)

BSFC is a key parameter to know the efficiency of an engine. As lower BSFC for a given power output, more efficient will be the engine. Figure 3 illustrated the variation in the BSFC at low (1 kW), medium (3 kW) and high (5 kW) engine loads, with the different DMC/SO and D/DMC/SO blends (Figure 3a), as well as the DMC/CO and D/DMC/CO blends (Figure 3b). For all tested fuels, BSFC decreases as engine load is higher. Thus, the highest BSFC values are obtained at the lowest load. At medium loads, BSFC decreases and afterwards, it remains practically constant at the highest load. This fact is associated to the higher temperature inside the cylinder, that enhances the combustion process and so, leads to a drop in the BSFC values as the engine load increases [38].

As it can be observed in Figure 3a and 3b, the increase of %DMC in triple mixtures promotes an increment in BSFC in comparison with diesel, because of its low calorific value (Table 1) that decreases energy content of the blends. Also, others factors such as a higher density and higher viscosity, as DMC content is increased from B20 to B100, lead to an increase in BSFC because more quantity of fuel is required by engine to produce the same power. Therefore, all of blends show higher BSFC than diesel. Nonetheless, there are not big variations in BSFC for the fuel mixtures at 3 kW and 5kW. Indeed, BSFC for B20 and B40 is very similar to that of diesel, independently of vegetable oil, which is mainly due to oxygen-rich content of tested fuels that improves the premixed combustion phase, resulting in an increment of power output and lower BSFC. On the other hand, the use of sunflower or castor oil does not result in noteworthy differences, since the properties of tested blends are very similar (Table 4 and Table 5). The smaller BSFC revealed by the sunflower oil mixtures, in comparison with its counterparts with castor oil, could be consequence of their slightly lower cetane number, which prolongs the ignition delay, contributing to a better premixed combustion phase [31].



(a)



(b)

Figure 3. Effect of (a) DMC/SO and (b) DMC/CO biofuels on BSFC (g/h.kW) at low, medium and high engine loads (1, 3, 5 kW). The measure errors are represented as standard deviation using error bars.

V.3.3. Exhaust Emissions from Diesel Engine: Smoke Opacity

The smoke opacity values versus engine load for B20SO-B100SO (Figure 4a) and B20CO-B100CO (Figure 4b) blends are plotted in Figure 4. For all D/DMC/SVO blends, the results clearly reveal a significant reduction in smoke emissions at any engine load, as compared to those of conventional diesel. The higher the ratio of DMC/SVO biofuel into the triple blends, the higher the reduction of smoke emissions at all engine loads. This indicates that the enrichment of oxygen provided to fuel blends with the incorporation of DMC (53 wt. % oxygen) allows to enhance the combustion, and hence, reduce opacity. Generally, the presence of oxygen favors the oxidation of carbon to CO and CO₂, rather than participates in soot growth reactions. In this sense, the radical CH₃OC· = O from DMC decomposition usually leads to the formation of CO or CO₂. Likewise, oxygenated fuels increase the formation of free radicals such as ·O and ·OH that promote the oxidation of unsaturated species, which are soot precursor [22]. On the other hand, in particular case of dimethyl carbonate, the absent of C-C bonds in its structure reduces the formation of acetylene and benzene, which are species that lead to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), soot precursors [22,29]. Also, decreasing cetane number of blends by addition of DMC make longer the ignition delay, which favors that a major amount of fuel is burned during the premixed combustion phase and therefore, soot particles oxidation is increased. This causes the

decrease in the smoke from engine as more biofuel is incorporated in the triple mixtures [29,39].

As it is logical, the biofuels B100SO and B100CO that contains the highest percentage of oxygen and the lowest cetane number, show the lowest opacity values at all loads, up to 96%–97% lower than of diesel. In the triple blend cases, the highest opacity reduction is generally achieved at the lowest engine loads (1 and 2kW). Overall, engine fueled with sunflower oil blends (B20SO-B80SO) emits between 3% (B20SO at 3kW) and 78% (B80SO at 1kW), less soot than diesel. For its part, fuels with castor oil as vegetable oil (B20CO-B80CO) generate between 41% (B20CO at 4kW) and 97% (B80CO at 1kW) less emissions than commercial diesel. Related to the kind of vegetable oil, the mixtures that contain castor oil emit less smoke than those containing sunflower oil at all loads. In fact, 20% of biofuel (B20CO) is enough to notably lower opacity values down to 41-85% as compared to diesel, and down to 17-80% respect to their counterparts with SO. The differences between both SVO can be ascribed to the greater amount of unsaturations in the linoleic acid of sunflower oil, in comparison with those that ricinoleic acid of CO incorporates in its structure. The unsaturated compounds are decomposed to PAHs, which are finally transformed into soot particles [40]. This would explain that the fuels containing sunflower oil have worse performance for reducing smoke opacity from Diesel engine.

The implementation of the strategy here studied, not only would reduce soot from transportation sector, but also could be part of CCUS

(Carbon Capture, Use and Storage) technology for the anthropogenic CO₂ treatment [41], since DMC can be synthesized from CO₂ as starting material.

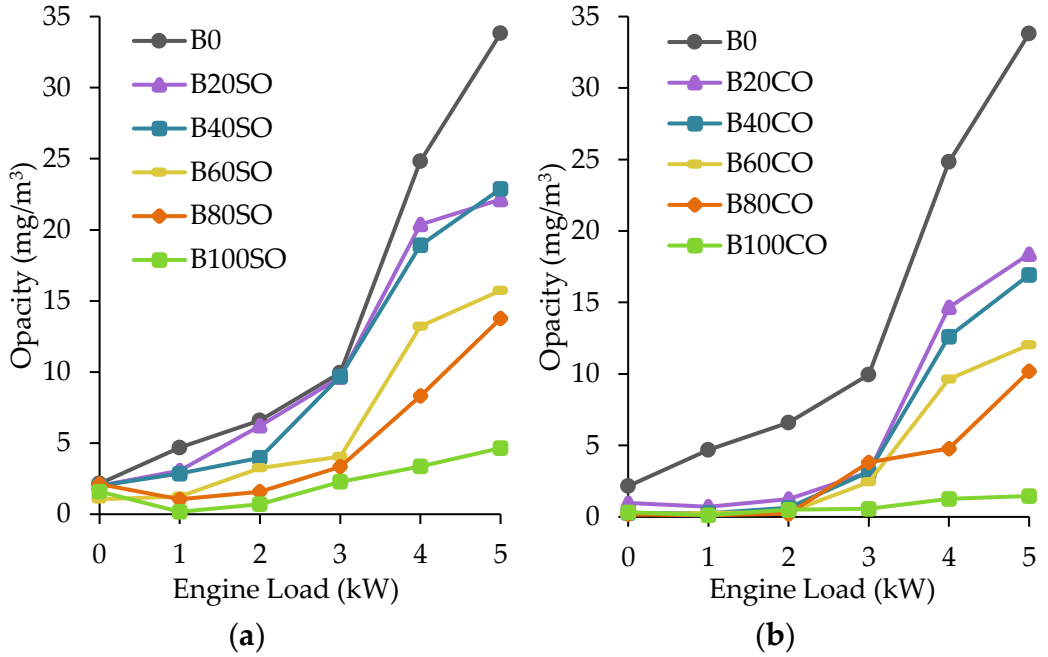


Figure 4. Effect of (a) DMC/SO and (b) DMC/CO biofuels on opacity (mg/m³) at engine loads from 0 to 5 kW.

V.4. Conclusions

This paper has been conducted to evaluate the viability of dimethyl carbonate as biofuel being part of diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil ternary blends. The effect of DMC on the blends has been studied through their application on a C.I. Diesel engine. DMC successfully reduces viscosity values of vegetable oils down to limits required by European Normative (EN 590) to their usage in current Diesel engines. Moreover, the use of DMC leads to an enhancement in cloud point and pour point values for blends B20SO-B40SO and B20CO-B80CO, especially in the cases where a maximum of 40% biofuel is added to diesel and castor oil is used as SVO. Therefore, engines fueled with these blends can run more properly in cold climates than diesel and biodiesel, which provides a very important competitive advantage over others alternative fuels.

The reduction of calorific value and cetane number, as well as the increment in the density and viscosity as biofuel amount is increased into the blends, from B20 to B100, are responsible of a lower power output and higher BSFC in comparison with diesel. Otherwise, the higher oxygen proportion into the blends improves the combustion and leads to practically an identical behavior to diesel for B20SO and B20CO blends. The higher oxygen content of fuels is also a key parameter to remarkably reduce smoke emissions down to 97%. The absence of carbon-carbon bonds in DMC and its tendency to decompose in CO and CO₂ make this oxygenated compound an excellent candidate as biofuel

to reduce soot particles. Based on the studied criteria, the better engine efficiency is reached by B20CO containing 9% DMC and 11% CO.

The results demonstrate that the blending procedure with DMC as renewable solvent is a simple but effective method to allow the direct use of vegetable oils, avoiding the energy and economic costs associated to chemical transformation processes used to produce biodiesel, and in this way, achieve higher levels of fossil fuel substitution as well as exhaust emissions significantly reduced, keeping a very good engine performance.

Acknowledgements

The authors are thankful to MINECO-ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU), MICIIN (Project ref. PID2019-104953RB-100), the Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (UCO-FEDER Project CATOLIVAL, ref. 1264113-R, 2018 call and Project ref. P18-RT-4822) and FEDER Funds for financial support. Technical assistance of staff at Central Service for Research Support (SCAI) and Institute of Nanochemistry (IUNAN) of the University of Córdoba is also acknowledged.

Nomenclature

ASTM	American society for testing and materials
B0	100% diesel
B20CO	80% diesel + 20% dimethyl carbonate/castor oil blend
B40CO	60% diesel + 40% dimethyl carbonate/castor oil blend
B60CO	40% diesel + 60% dimethyl carbonate/castor oil blend
B80CO	20% diesel + 80% dimethyl carbonate/castor oil blend
B100CO	100% dimethyl carbonate/castor oil blend
B20SO	80% diesel + 20% dimethyl carbonate/sunflower oil blend
B40SO	60% diesel + 40% dimethyl carbonate/sunflower oil blend
B60SO	40% diesel + 60% dimethyl carbonate/sunflower oil blend
B80SO	20% diesel + 80% dimethyl carbonate/sunflower oil blend
B100SO	100% dimethyl carbonate/sunflower oil blend
BSFC	Brake-specific fuel consumption
C.I.	Compression ignition
CN	Cetane number
CO	Castor oil
CP	Cloud point
cSt	Centistokes
CV	Calorific value
D	Diesel
ISO	International Standards Organization
LVS	Low viscosity solvent
PP	Pour point
rpm	Round per minute (min^{-1})
SO	Sunflower oil
SVO	Straight vegetable oil
VO	Vegetable oil
W	Watts

Symbols

C	Calibration constant (mm^2/s)/s
t	Flow time (s)
ν	Viscosity (centistokes)

References

1. Nogueira, L.A.H.; Souza, G.M.; Cortez, L.A.B.; Brito Cruz, C.H.d. Biofuels for Transport. In *Future Energy*, 3rd ed.; Letcher, T.M. (Ed.), Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 173–197. doi:10.1016/B978-0-08-102886-5.00009-8.
2. Sen, B.; Ercan, T.; Tatari, O. Does a battery-electric truck make a difference? - Life cycle emissions, costs, and externality analysis of alternative fuel-powered Class 8 heavy-duty trucks in the United States. *J. Clean. Prod.* **2017**, *141*, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.046>.
3. M. Wang, R. Dewil, K. Maniatis, J. Wheeldon, T. Tan, J. Baeyens, Y. Fang. Biomass-derived aviation fuels: challenges and perspective. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2019**, *74*, 31-49. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.04.004>.
4. Winnes, H.; Styhre, L.; Fridell, E. Reducing GHG emissions from ships in port areas. *Res. Transp. Bus. Manag.* **2015**, *17*, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.rtbm.2015.10.008>.
5. Mahlia, T.M.I.; Syazmi, Z.A.H.S.; Mofijur M.; Pg-Abas, A.E.; Bilad, M.R.; Ong, H.C.; Silitonga, A.S. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *118*, 109526, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109526>.
6. Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; Bautista, F.M.; Luna, D.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.A. Biodiesel at the Crossroads: A critical review. *Catalysts* **2019**, *9*, 1033–1070. <https://doi.org/10.3390/catal9121033>.
7. R.D. Misra, M.S. Murthy. Straight vegetable oils usage in a compression ignition engine: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2010**, *14*, 3005-3013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.010>.
8. Abbaszaadeh, A.; Ghobadian, B.; Omidkhah, M.R.; Najafi, G. Current bio-diesel production technologies: a comparative review.

- Energy Convers. Manage.*, **2012**, 63, 138-148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>.
9. Estevez, R.; Aguado-Deblas, L.; Posadillo, A.; Hurtado, B.; Bautista, F.; Hidalgo, J.M.; Luna, C.; Calero, J.; Romero, A.; Luna, D. Performance and emission quality assessment in a diesel engine of straight castor and sunflower vegetable oils, in diesel/gasoline/oil triple blends. *Energies* **2019**, 12, 2181–2193. <https://doi.org/10.3390/en12112181>.
10. Martin, M.L.J.; Geo, V.E.; Singh, D.K.J.; Nagalingam, B. A comparative analysis of different methods to improve the performance of cotton seed oil fueled diesel engine. *Fuel* **2012**, 102, 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.049>.
11. Kasiraman, G.; Nagalingam, B.; Balakrishnan, M. Performance, emission and combustion improvements in a direct injection diesel engine using cashew nut shell oil as fuel with camphor oil blending. *Energy* **2012**, 47, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.022>.
12. Kommana, S.; Naik Banoth, B.; Radha Kadavakollu, K. Eucalyptus-Palm kernel oil blends: A complete elimination of diesel in a 4-stroke VCR diesel engine. *J. Combust.* 2015, 2015, 182879–182886. <https://doi.org/10.1155/2015/182879>.
13. Prakash, T.; Geo, V.E.; Martin, L.J.; Nagalingam, B. Evaluation of pine oil blending to improve the combustion of high viscous (castor oil) biofuel compared to castor oil biodiesel in a CI engine. *Heat Mass Transf.* **2019**, 55, 1491–1501. <https://doi.org/10.1007/s00231-018-2519-8>.
14. Kumar Senthil, M.; Ramesh, A.; Nagalingam, B. An experimental comparison of methods to use methanol and Jatropha oil in a compression ignition engine. *Biomass Bioenergy*, **2003**, 25, 309-318. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00018-7).
15. Savariraj, S.; Ganapathy, T.; Saravanan, C.G. Performance and emission characteristics of diesel engine using high-viscous vegetable oil. *Int. J. Ambient Energy* **2012**, 33, 193–203. <https://doi.org/10.1080/01430750.2012.709356>.

16. Hurtado, B.; Posadillo, A.; Luna, D.; Bautista, F.; Hidalgo, J.; Luna, C.; Calero, J.; Romero, A.; Estevez, R. Synthesis, performance and emission quality assessment of ecodiesel from castor oil in diesel/biofuel/ethanol triple blends in a diesel engine. *Catalysts* **2019**, *9*, 40. <https://doi.org/10.3390/catal9010040>.
17. Laza, T.; Bereczky, A. Basic fuel properties of rapeseed oil-higher alcohols blends. *Fuel*, **2011**, *90*, 803-810. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.015>.
18. Aguado-Deblas, L.; Hidalgo-Carrillo, J.; Bautista, F.; Luna, D.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.; Estevez, R. Diethyl ether as an oxygenated additive for fossil diesel/vegetable oil blends: Evaluation of performance and emission quality of triple blends on a diesel engine. *Energies* **2020**, *13*, 1542-1557. <https://doi.org/10.3390/en13071542>.
19. Aguado-Deblas, L.; Hidalgo-Carrillo, J.; Bautista, F.; Luna, D.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.; Estevez, R. Acetone prospect as an additive to allow the use of castor and sunflower oils as drop-in biofuels in diesel/acetone/vegetable oil triple blends for application in diesel engines. *Molecules* **2020**, *25*, 2935-2950. <https://doi.org/10.3390/molecules25122935>.
20. Aguado-Deblas, L.; Estevez, R.; Hidalgo-Carrillo, J.; Bautista, F.M.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.A.; Luna, D. Outlook for direct use of sunflower and castor oils as biofuels in compression ignition Diesel engines, being part of diesel/ethyl acetate/straight vegetable oil triple blends. *Energies* **2020**, *13*, 4836-4849. <https://doi.org/10.3390/en13184836>.
21. Aguado-Deblas, L.; Hidalgo-Carrillo, J.; Bautista, F.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.; Luna, D.; Estevez, R. Biofuels from diethyl carbonate and vegetable oils for use in triple blends with diesel fuel: Effect on performance and smoke emissions of a Diesel engine. *Energies* **2020**, *13*, 6584-6598. <https://doi.org/10.3390/en13246584>.

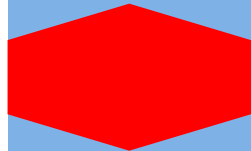
22. Yang, J.; Jiang, Y.; Karavalakis, G.; Johnson, K.C.; Kumar, S.; Cocker III, D.R.; Durbin, T.D. Impacts of dimethyl carbonate blends on gaseous and particulate emissions from a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, **2016**, *184*, 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.053>.
23. Tan, H.-Z.; Wang, Z.-Q.; Xu, Z.-N.; Sun, J.; Xu, Y.-P.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.; Guo, G.-C. Review on the synthesis of dimethyl carbonate. *Catal. Today* **2018**, *316*, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>.
24. Pounsombate, A.; Imyen, T.; Dittanet, P.; Embley, B.; Kongkachuichay, P. Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol by supported bimetallic Cu–Ni/ZIF-8 MOF catalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *80*, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.019>.
25. Oliver Martin, O.; Martín, A.J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T.F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261-6265. <https://doi.org/10.1002/anie.201600943>.
26. Sharan, P.; Bhaskaran A.; Kalpana S.; Ramesh, B.A. Effect of Dimethyl Carbonate on Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine. *Int J Cur Res Rev.* **2018**, *10*, 116-121. <http://dx.doi.org/10.31782/IJCRR.2018.116121>.
27. P. Rounce, A. Tsolakis, P. Leung, A.P.E. York. A comparison of diesel and biodiesel emissions using dimethyl carbonate as an oxygenated additive. *Energy Fuels*, **2010**, *24*, 4812-4819. <https://doi.org/10.1021/ef100103z>.
28. Zhang, G.; Liu, H.; Xia, X.; Zhang,W.; Fang, J. Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* **2005**, *219*, 897–903. <https://doi.org/10.1243/095440705X28358>.
29. Cheung, C.; Zhu, R.; Huang, Z. Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with

- diesel dimethyl carbonate blends. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.027>.
30. Mei, D.; Hielscher, K.; Baar, R. Study on Combustion Process and Emissions of a Single Cylinder Diesel Engine Fueled with DMC/Diesel Blend. *J. Energy Eng.* **2014**, *140*, 04013004. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000168](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000168).
31. Huang, Z.H.; Jiang, D.M.; Zeng, K.; Liu, B.; Yang, Z.L. Combustion characteristics and heat release analysis of a direct injection compression ignition engine fuelled with diesel–dimethyl carbonate blends. *Proc Inst Mech Engrs Part D: J Automob Eng*, **2003**, *217*, 595–606. <https://doi.org/10.1243/095440703322114979>.
32. M. Pan, W. Qian, R. Huang, C. Tong, H. Huang, L. Xu, et al. Effects of dimethyl carbonate and 2-ethylhexyl nitrate on energy distribution, combustion and emissions in a diesel engine under different load conditions. *Energy Convers Manage*, **2019**, *199*, 111985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111985>.
33. Lu, X.; Yang, J.; Zhang, W.; Huang, Z. Improving the combustion and emissions of direct injection compression ignition engines using oxygenated fuel additives combined with a cetane number improver. *Energy and Fuel*, **2005**, *19*, 1879–1888. <https://doi.org/10.1021/ef0500179>.
34. C.S. Cheung, S.C. Lee, A. Kwok, C.W. Tung. Effect of dimethyl carbonate blended diesel on emissions of a 4-cylinder diesel engine. *HKIE Trans*, **2005**, *12*, 15–20. <https://doi.org/10.1080/1023697X.2005.10668007>.
35. Nayak, S.K.; Mishra, P.C. Application of neem biodiesel and dimethyl carbonate as an alternative fuel, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. **2017**, *39*, 284–290. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1062828>.
36. Nayak, S.K.; Mishra, P.C. Experimental investigation on performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with mahua

- biodiesel using additive. *Energy Procedia*. **2014**, *54*, 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.298>.
37. R. Jayabal, L. Thangavelu, S. Subramani. Combined effect of oxygenated additives, injection timing and EGR on combustion, performance and emission characteristics of a CRDi diesel engine powered by sapota biodiesel/diesel blends. *Fuel*, **2020**, *276*, 118020-118032. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118020>.
38. Venugopal, T.; Ramesh, A. Effective utilisation of butanol along with gasoline in a spark ignition engine through a dual injection system. *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *59*, 550–558. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.06.026>.
39. Alexandrino, K.; Salinas, J.; Millera, Á.; Bilbao, R.; Alzuet M.U. Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization. *Fuel*, **2016**, *183*, 64-72.
40. Salamanca, M.; Mondragón, F.; Agudelo, J.R.; Benjumea, P.; Santamaría, A. Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. *Combust. Flame*, **2012**, *159*, 1100–1108. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.10.011>.
41. Núñez-López, V.; Gil-Egui, R.; Hosseini, S. Environmental and operational performance of CO₂-EOR as a CCUS Technology: A cranfield example with dynamic LCA considerations. *Energies* **2019**, *12*, 448-462. <https://doi.org/10.3390/en12030448>.

CAPÍTULO VI.

CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS



CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización físico-química y textural de una serie de catalizadores ácidos, silicoaluminofosfatos y carbones funcionalizados con grupos sulfónico, han sido llevadas a cabo. Los sólidos sintetizados exhiben alta acidez y propiedades texturales modulables, lo que ha llevado a excelentes resultados en la reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol. Particularmente, los carbones funcionalizados con grupos sulfónico presentan un comportamiento catalítico notable, en comparación con los resultados existentes en la literatura. Además, los biocombustibles obtenidos mediante la mezcla de carbonato de dimetilo con aceite de ricino o de girasol podrían sustituir en una alta proporción al diésel sin comprometer la potencia del motor y reduciendo significativamente las emisiones de hollín.

A continuación, se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas en cada uno de los artículos publicados que constituyen la presente Memoria de Tesis Doctoral.

Artículo 1: *“Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol”*

- 1) Carbones obtenidos a partir de un importante residuo en Andalucía, los huesos de aceituna, tras ser tratados con ácido sulfúrico se han empleado como catalizadores en la reacción de

eterificación de glicerina con *tert*-butanol con el fin de obtener altos valores de rendimiento a los di- y tri-éteres (*high ethers* o *h-GTBE*).

- 2) Se ha demostrado el efecto positivo de la irradiación microondas en la sulfonación de los carbones, reduciéndose considerablemente el tiempo de reacción de ≥ 2 h a 0.5 h, respecto a calefacción convencional. Así, en 30 minutos de reacción se logra incorporar alrededor de un 3.5% de azufre en el material. Independientemente de las condiciones empleadas en el proceso de sulfonación, todos los sólidos exhiben un tamaño de partícula similar, menor de 50 μm . Además, el azufre se encuentra repartido de manera homogénea sobre la superficie del carbón.

- 3) La acidez de los carbones, relacionada con la cantidad de grupos sulfónico, está de acuerdo con la cantidad de azufre determinada por análisis elemental, ya que todo el azufre se encuentra en forma sulfónica, como se demuestra por XPS. Todos los sólidos exhiben una acidez entre 1.1 y 1.3 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$, con la excepción del carbón sulfatado utilizando calefacción convencional, un tiempo de reacción de 0.5 h y una temperatura de 100 $^\circ\text{C}$, cuyo valor es apreciablemente inferior, de 0.4 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$. La misma tendencia es observada en los valores de acidez obtenidos por valoración ácido-base.

- 4) La actividad catalítica de los carbones tratados es función de la acidez que exhiben. Así, los mayores valores de rendimiento ($Y_{h-GTBE} \sim 21\%$), tras 15 min de reacción y 75 °C de temperatura a presión autógena, utilizando irradiación microondas, son alcanzados empleando aquellos carbones que exhiben una mayor acidez.

- 5) El mejor valor de rendimiento a los *h-GTBE* aquí obtenido, es comparable a los reportados con otros carbones sulfatados bajo calefacción convencional, pero utilizando temperaturas de reacción más elevadas (100-200 °C) y tiempos más largos (6 h). Además, la actividad de los catalizadores se mantiene prácticamente constante tras cinco ciclos de reacción.

- 6) El beneficio del empleo de microondas en la reducción tanto del tiempo empleado en el tratamiento con ácido sulfúrico de los carbones como del tiempo y la temperatura empleados en la reacción de eterificación ha sido puesto de manifiesto, mejorando así la economía global del proceso.

Artículo 2: "Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst"

- 1) Se ha llevado a cabo la síntesis, por un método sol-gel, de fosfatos de aluminio modificados con diferentes compuestos organosilícicos, portadores o precursores de grupos sulfónico. Diferentes relaciones molares Al/P (3-10) y valores de pH final (3-9) han sido empleados, manteniendo una relación molar Al/Si = 3, con el fin de mejorar la incorporación de grupos sulfónico y modular las propiedades texturales de los sólidos. El comportamiento catalítico de dichos sólidos se ha evaluado en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol, empleando calefacción por microondas.
- 2) La incorporación de azufre y silicio, determinada por XRF, se ve favorecida en aquellos sólidos sintetizados con una relación molar Al/P entre 3 y 6, y un pH final de síntesis mayor de 3. Además, el empleo del precursor organosilano (2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C), frente a (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) o bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (B), es preferible dado que el tratamiento de oxidación necesario para obtener los grupos sulfónico en MPTMS o B promueve la ruptura de algunos enlaces C-Si, disminuyendo la incorporación del azufre respecto al silicio.

- 3) Un enriquecimiento superficial de aluminio en los sólidos es observado por SEM-EDX, mientras que el fósforo no precipita por completo y se pierde en la disolución de lavado en forma de iones fosfato ($\leq 25\%$ mol).

- 4) La mayoría de los sólidos sintetizados exhiben carácter amorfo y porosidad, principalmente mesoporosidad, con un área superficial entre 51 y 190 m²/g, mientras que los sólidos sintetizados con la relación Al/P más alta (10) y el pH más bajo (3) presentan un área superficial muy baja (3 m²/g) y un carácter no poroso. La estructura del fosfato de aluminio, aún desordenada, sería crucial en la incorporación de silicio y en las propiedades texturales de los sólidos.

- 5) En base a los resultados de NMR, XRF y SEM-EDX, la estructura de los sólidos consistiría en dominios de estructuras poliméricas reticuladas de Si, dispersas sobre un fosfato de aluminio amorfo. A medida que el P disminuye (Al/P = 10), se generarían dominios de estructuras oligoméricas de Al₂O₃ y Si poco reticuladas.

- 6) La acidez de los sólidos está asociada con la cantidad de azufre, que ha sido determinada por XRF, variando entre 0.4 y 1.6 mmol S/g. En general, estos valores de acidez están de acuerdo con los obtenidos a partir de TGA. Así, los sólidos obtenidos con una relación molar Al/P entre 3 y 6, sintetizados a un pH por encima

de 3 con el precursor C, con un carácter predominantemente mesoporoso, son los que exhiben los mayores valores de acidez.

- 7) Los mejores resultados catalíticos (rendimiento a los h-GTBE $\geq 11\%$) tras 15 minutos de reacción, empleando calefacción por microondas, a 85 °C y presión autógena, se han obtenido con los sólidos que presentan la mayor acidez y carácter mesoporoso. Además, una buena dispersión de los centros ácidos sería esencial para evitar la hidrólisis de los enlaces éter formados y evitar, así, que el equilibrio sea alcanzado prematuramente.

- 8) La ligera pérdida de actividad catalítica tras cada ciclo de reacción es recuperada una vez eliminadas las moléculas de glicerol sin reaccionar y productos de reacción retenidos en los poros del catalizador.

- 9) En base a los resultados obtenidos, se pueden abrir nuevas perspectivas en el diseño y síntesis de catalizadores eficientes basados en organoaluminofosfatos, para reacciones que requieren centros ácidos fuertes tipo Bronsted.

Artículo 3: “Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”

- 1) Se ha evaluado el carbonato de dimetilo (DMC) como bio-disolvente de dos aceites vegetales no comestibles, aceite de ricino y aceite de girasol (representando al aceite usado), para obtener biocombustibles de segunda generación, en mezclas con diésel. La influencia del carbonato de dimetilo ha sido estudiada mediante el análisis de parámetros relevantes en el rendimiento de un motor diésel alimentado con diferentes mezclas triples diésel/carbonato de dimetilo/aceite vegetal.

- 2) La adición del carbonato de dimetilo al aceite de ricino y al aceite de girasol en proporciones del 40 y 45% en volumen, respectivamente, da lugar a biocombustibles con valores de viscosidad adecuados para su empleo en los motores diésel actuales, cumpliendo con los requisitos establecidos en el Estándar Europeo EN 590 ISO 3104.

- 3) Pequeñas cantidades de carbonato de dimetilo (8–9%) logran disminuir las temperaturas de punto de nube y punto de fluidez de las mezclas hasta 6 °C y 4.5 °C, respectivamente, con respecto al diésel. Por tanto, el funcionamiento de un motor diésel

alimentado con este biocombustible mejorará en climas especialmente fríos.

- 4) La incorporación de los biocombustibles al diésel, en proporciones del 20 al 80% en volumen, conduce a pequeñas pérdidas de potencia y un mayor consumo de combustible, debido al incremento de la densidad y viscosidad, así como a la reducción del valor calorífico y número de cetano, en comparación con diésel.

- 5) La presencia de carbonato de dimetilo mejora la reacción de combustión, debido a que incrementa el contenido de oxígeno del biocombustible. De hecho, un 8% de *DMC* en la mezcla con aceite de girasol y un 9% en la mezcla con ricino, logra reducir notablemente las emisiones de hollín hasta un 35% y un 85%, respectivamente, manteniéndose la potencia del motor prácticamente idéntica a la obtenida con diésel. Además, la ausencia de enlaces C-C en la molécula de *DMC* y su tendencia a descomponerse en CO y CO₂, contribuiría también a la reducción del hollín.

- 6) La sinergia entre los aceites vegetales estudiados y el carbonato de dimetilo genera biocombustibles capaces de reemplazar altas cantidades de combustible fósil, rozando el 100%.

- 7) El mejor comportamiento en términos de mayor potencia generada por el motor, menor consumo de combustible y menor opacidad es exhibido por la mezcla que contiene un 20% de biocombustible (B20), constituida por 9% de carbonato de dimetilo y 11% de aceite de ricino.

- 8) El empleo de un compuesto de baja viscosidad, como el carbonato de dimetilo, para reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales, es una estrategia simple que permite obtener biocombustibles a un menor costo que el del biodiésel. Además, estos nuevos biocombustibles son fácilmente integrables en la logística de transporte global actual.

CONCLUSIONS

The synthesis and characterization (physico-chemical and textural) of different acid catalysts, organosilica-aluminum phosphates and carbons functionalized with sulfonic groups, have been carried out. The synthesized solids exhibit high acidity and tunable textural properties, which have led to excellent results in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol. Particularly, sulfonated carbons present a noteworthy catalytic behavior, in comparison with the existing results in the literature. Furthermore, the biofuels obtained by blending dimethyl carbonate either with castor or sunflower oil could replace diesel in a high proportion without compromising engine power, also reducing soot emissions in a high extent.

The specific conclusions of each published paper that constitute this Doctoral Thesis are detailed below.

Article 1: *“Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol”*

- 1) Carbons obtained from an abundant waste in Andalusia, the olive stones, after being treated with sulfuric acid have been employed as catalysts in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol in order to obtain high values of yield to di- and tri- ethers (high ethers or h-GTBE).

- 2) The positive effect of microwave irradiation on the carbons sulfonation has been demonstrated, considerably reducing the reaction time from ≥ 2 h to 0.5 h, in comparison with conventional heating. Thus, an incorporation of sulfur into the material of around 3.5% is obtained at 30 min of reaction. Regardless sulfonation conditions, all the solids exhibit a similar particle size ($< 50 \mu\text{m}$), as well as a homogeneous dispersion of the sulfur on their surface.

- 3) The acidity of the carbons, related to the amount of sulfonic groups, is in agreement with the amount of sulfur determined by elemental analysis, since all this sulfur is in sulfonic form as it has been demonstrated by XPS. All the solids exhibit an acidity between 1.1 and 1.3 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$ except for the carbon treated with H_2SO_4 using conventional heating, a reaction time of 30 min and a temperature of $100 \text{ }^\circ\text{C}$, whose value is appreciably lower, of 0.4 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$. The same tendency is observed in the acidity values calculated from acid-base titration.

- 4) The catalytic activity of the treated carbons is directly related to their acidity. Thus, the highest yield values ($Y_{\text{h-GTBE}} \sim 21\%$), after 15 min of reaction and $75 \text{ }^\circ\text{C}$ of temperature at autogenous pressure, using microwave irradiation, are reached with the materials exhibiting the highest acidity.

- 5) The best yield value to h-GTBE here obtained₇ is comparable to those reported with other sulfonated carbons under conventional heating, but using higher reaction temperatures (100-200 °C) and longer times (6 h). Moreover, the activity of the catalysts remains practically constant after five reaction cycles.

- 6) The benefit of using microwaves in reducing both, the sulfonation time and the time and temperature employed in the etherification reaction has been demonstrated, reducing the global cost of the process.

Article 2: “Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst”

- 1) The synthesis, by a sol-gel method, of aluminum phosphates modified with different organosilica compounds, containing sulfonic acid groups or a precursor of them, has been carried out. Different Al/P molar ratios (3-10) and final pH values (3-9), maintaining an Al/Si molar ratio = 3, have been employed, in order to enhance the incorporation of sulfonic groups and to prepare materials with tunable textural properties. The catalytic behavior of these solids has been evaluated in the microwave-assisted etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol.

- 2) The incorporation of sulfur and silicon, determined by XRF, is favored in those solids synthesized with an Al/P molar ratio between 3 and 6 and a final pH over 3. The choice of the compound (2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C), rather than (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) or bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (B), is confirmed based on the results obtained, since the required oxidation treatment to obtain sulfonic groups from MPTMS and B precursors, promotes the rupture of some C-Si bonds, diminishing the incorporation of sulfur in relation to the silicon.

- 3) An enrichment of aluminum in the catalysts surface is observed by SEM-EDX, whereas phosphorus does not precipitate in its entirety, being eliminated as phosphate ions in the washing solutions ($\leq 25\%$ mol).

- 4) Most of the solids present an amorphous character and porosity, mainly mesoporosity, with a surface area between 51 and 190 m^2/g , while the solids synthesized with the highest Al/P ratio (10) and the lowest pH (3) exhibit a very low surface area (3 m^2/g) and a non-porous character. The aluminum phosphate structure, although disordered, seems to be crucial for both, the silicon incorporation and textural properties of the solids.

- 5) According to the results obtained by NMR, XRF and SEM-EDX, it can be assumed that the structure of the solids consists of domains of Si cross-linked polymeric structures dispersed in a disordered aluminum phosphate. As the P decreases ($Al/P = 10$), domains of Al_2O_3 and Si oligomeric structures scarcely reticulated seem to be formed.

- 6) The acidity of the solids is associated with the sulfur amount, which has been determined by XRF, varying between 0.4 and 1.6 mmol S/g. In general, these acidity values are in agreement with those obtained from TGA. Thus, the solids synthesized with an Al/P molar ratio between 3 and 6, at a pH over 3 and using the precursor C, which show a predominantly mesoporous character, exhibit the highest acidity values.

- 7) The best catalytic results (h-GTBE yield $\geq 11\%$) after 15 minutes of reaction, using microwave irradiation at 85 °C and autogenous pressure, have been obtained with the solids exhibiting the highest acidity and mesoporous character. Furthermore, a good dispersion of the sulfonic acid sites seems to be essential in order to avoid the hydrolysis of the ether bonds formed and, as consequence, preventing equilibrium from being reached prematurely.

- 8) The slight loss of catalytic activity after each reaction cycle is recovered once the unreacted glycerol molecules and reaction products, retained in the catalyst pores, are eliminated.

- 9) From the results obtained, we can open new perspectives on the design and synthesis of efficient catalysts based on organosilica-aluminum phosphates, for reactions that require strong Bronsted acid centers.

Article 3: “Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends”

- 1) Dimethyl carbonate (DMC) has been evaluated as a bio-solvent for two non-edible vegetable oils, castor oil and sunflower oil (as reference of used oil), to obtain second generation biofuels, in blends with diesel. The influence of dimethyl carbonate has been studied through the analysis of relevant parameters in the performance of a diesel engine fueled with different triple blends diesel/dimethyl carbonate/vegetable oil.

- 2) The addition of dimethyl carbonate to castor oil and sunflower oil in volumetric proportions of 40 and 45%, respectively, gives rise

to biofuels with adequate viscosity values to be used in current diesel engines, complying with the requirements established by the European Standard EN 590 ISO 3104.

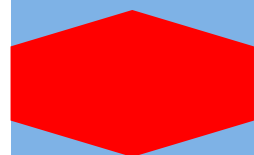
- 3) Small amounts of dimethyl carbonate (8–9%) reduce the cloud point and pour point temperatures of the blends by 6 °C and 4.5 °C, respectively, with respect to diesel. Therefore, a diesel engine fueled with these blends (diesel/dimethyl carbonate/vegetable oil) will operate better in especially cold climates.
- 4) The addition of the biofuels here studied to diesel, in volumetric proportions from 20 to 80%, leads to small power losses and higher fuel consumption, due to the increment in the density and viscosity, as well as the reduction of calorific value and cetane number of the blends, in comparison with diesel.
- 5) The presence of dimethyl carbonate improves the combustion reaction, because it increases the oxygen content of the biofuel. In fact, an 8% of DMC in the blend with sunflower oil and 9% in the blend with castor oil significantly reduces soot emissions by 35% and 85%, respectively. Moreover, the absence of C-C bonds in the DMC molecule and its tendency to decompose into CO and CO₂ would also contribute to soot reduction.

- 6) The synergy between the vegetable oils studied and dimethyl carbonate generates biofuels able to replace high amounts of fossil fuel, close to 100%.

- 7) The best behavior in terms of higher power generated by the engine, lower fuel consumption and lower opacity is exhibited by the blend containing 20% of biofuel (B20), containing 9% DMC and 11% of castor oil.

- 8) The use of a low viscosity compound such as dimethyl carbonate, to reduce the high viscosity of vegetable oils, is a simple strategy that allows obtaining biofuels cheaper than biodiesel. Moreover, these new biofuels can be easily integrated in the current global transport logistics.

INDICIOS DE CALIDAD



Clave	Artículo
Título	Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol
Autores	R. Estevez, L. Aguado-Deblas, V. Montes, A. Caballero, F.M. Bautista
Nombre de la revista	Molecular Catalysis
Año, volumen, páginas	2020, 488, 110921-110928
Editorial	Elsevier
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2020)	5.062
Categorías	Chemistry, Physical
Lugar que ocupa la revista en las categorías (2020)	56/162
Cuartil	Q2

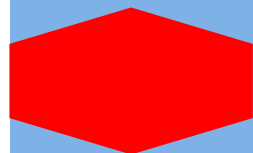
Clave	Artículo
Título	Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst
Autores	L. Aguado-Deblas, R. Estevez, F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista
Nombre de la revista	Catalysis Today
Año, volumen, páginas	2022, 390-391, 12-21
Editorial	Elsevier
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2020)	6.766
Categoría	Chemistry, Applied; Chemistry, Physical
Lugar que ocupa la revista en la categoría (2020)	10/74; 36/162, respectivamente
Cuartil	Q1 en ambas categorías

Clave	Artículo
Título	Evaluation of dimethyl carbonate as alternative biofuel. Performance and smoke emissions of a Diesel engine fueled with diesel/dimethyl carbonate/straight vegetable oil triple blends
Autores	L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A. A. Romero, D. Luna, R. Estévez
Nombre de la revista	Sustainability
Año, volumen, páginas	2021, 13, 1749-1762
Editorial	MDPI
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2020)	3.251
Categoría	Environmental Sciences; Environmental Studies
Lugar que ocupa la revista en la categoría (2016)	124/274; 59/125, respectivamente
Cuartil	Q2 en ambas categorías

OTRAS

APORTACIONES

CIENTÍFICAS



PUBLICACIONES QUE NO FORMAN PARTE DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

1.- Performance and emission quality assessment in a diesel engine of straight castor and sunflower vegetable oils, in diesel/gasoline/oil triple blends.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, A. Posadillo, B. Hurtado, F.M. Bautista, J.M. Hidalgo, C. Luna, J. Calero, A.A. Romero, D. Luna. *Energies* 12 (2019) 2181-2193.

2.- An overview of the production of oxygenated fuel additives by glycerol etherification, either with isobutene or tert-butyl alcohol, over heterogeneous catalysts.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, D. Luna y F.M. Bautista. *Energies* 12 (2019) 2364-2383.

3.- Biodiesel at the crossroads: A critical review.

R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo y A. A. Romero. *Catalysts* 9 (2019) 1033-1070.

4.- Diethyl ether as an oxygenated additive for fossil diesel/vegetable oil blends: evaluation of performance and emission quality of triple blends on a Diesel engine.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y R. Estevez. *Energies* 13 (2020) 1542-1557.

5.- Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts.

L. Aguado-Deblas, R. Estevez, M. Russo, V. La Parola, F.M. Bautista y M.L. Testa. *Materials* 13 (2020) 1584-1599.

6.- Acetone prospect as an additive to allow the use of castor and sunflower oils as drop-in biofuels in diesel/acetone/vegetable oil triple blends for application in Diesel engines.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y R. Estevez. *Molecules* 25 (2020) 2935-2950.

7.- Outlook for direct use of sunflower and castor oils as biofuels in compression ignition Diesel engines, being part of diesel/ethyl acetate/straight vegetable oil triple blends.

L. Aguado-Deblas, R. Estevez, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero y D. Luna. *Energies* 13 (2020) 4836-4849.

8.- Biofuels from diethyl carbonate and vegetable oils for use in triple blends with diesel fuel: Effect on performance and smoke emissions of a Diesel engine.

L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo, F.M. Bautista, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero, D. Luna y R. Estévez. *Energies* 13 (2020) 6584-6598.

9.- Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over covalently heterogenized Ru(II) diphosphine complexes on AlPO_4 -sepiolite supports.

V. Caballero, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, L. Aguado-Deblas, J. Hidalgo-Carrillo y I. Romero. *Catalysts* 11 (2021) 289-305.

10.- Enzymatic production of ecodiesel by using a commercial lipase CALB, immobilized by physical adsorption on mesoporous organosilica materials.

C. Luna, V. Gascón-Pérez, F.J. Lopez-Tenllado, F.M. Bautista, C. Verdugo-Escamilla, L. Aguado-Deblas, J. Calero, A.A. Romero, D. Luna, R. Estevez. *Catalysts* 11 (2021) 1350-1361.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1.- Síntesis de catalizadores ácidos basados en sílice y fosfato de aluminio y su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII). Córdoba, 2019.

2.- Optimización de las variables de la reacción de acetalización de la glicerina con acetona para la obtención de solketal (póster).

R. Estevez, L.M. Aguado-Deblas, D. Luna, F.M. Bautista. VII Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces (NANOUCO VII). Córdoba, 2019.

3.- Reacción de eterificación de glicerina con *tert*-butanol empleando catalizadores ácidos y radiación microondas (flash póster).

L.M. Aguado-Deblas, D. Luna, R. Estevez, F.M. Bautista. VII Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2019.

4.- Obtención de catalizadores ácidos, a partir de hueso de aceituna, para su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, D. Luna, A. Caballero, F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

5.- Síntesis de silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura. Aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estevez, F.M. Bautista, D. Luna. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

6.- Empleo de catalizadores ácidos basados en Pt/W/ZrO₂, en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).

E. Sanchez, J. Hidalgo-Carrillo, R. Estevez, L.M. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, A. Marinas, F.J. Urbano. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19). Córdoba, 2019.

7.- Evaluación del rendimiento y calidad de emisión en un motor diésel del dietil éter formando parte de mezclas triples diésel/dietil éter/ aceite de girasol o ricino (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. VIII Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2020.

8.- Eterificación de glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos basados en sílice y fosfato de aluminio empleando radiación microondas (comunicación oral).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Bilbao, 2020.

9.- Eterificación de glicerina con tert-Butanol, asistida con microondas, empleando catalizadores ácidos basados en sílice y sílice-titanio (póster).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista, M.L. Testa. IV Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Bilbao, 2020.

10.- Biocombustibles obtenidos a partir de aceites vegetales y carbonato de dimetilo, para su uso en mezclas triples con diésel: Influencia en el rendimiento y emisiones de hollín de un motor Diésel (audio póster flash).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista. IX Congreso científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Nuevos desafíos, Nuevas oportunidades. Córdoba, 2021.

11.- Sulfonated organosilica-aluminum Phosphates: Effect of synthesis parameters on their textural and chemical properties (short talk).

L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.M. Bautista. Online Conference CIS 2021 Young Researchers. 2021.

12.- Biocombustibles a partir de aceites vegetales y ABE (acetona/butanol/etanol) y su aplicación en mezclas con diésel: rendimiento y emisiones en un motor diésel (póster).

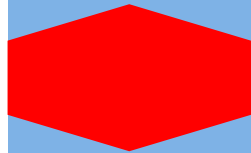
L.M. Aguado-Deblas, R. Estévez, C. Noguero, D. Luna, F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT 2021: Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía. Valencia, 2021.

13.- Acetalización de glicerina con acetona empleando catalizadores ácidos basados en fosfato de aluminio modificado con organosílice (póster).

L.M. Aguado Deblas; R. Estévez; F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna; F.M. Bautista. Reunión bienal de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT 2021: Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía. Valencia, 2021.

ANEXO 1.

**MATERIALES Y
MÉTODOS**



ANEXO I. MATERIALES Y MÉTODOS

A.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	315
A.1.1. Materiales basados en fosfato de aluminio modificado con compuestos organosilícicos con grupos sulfónico en la estructura.....	315
A.1.2. Materiales basados en carbón funcionalizado con grupos sulfónico	318
A.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	320
A.2.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X.....	320
A.2.2. Fluorescencia de rayos X.....	322
A.2.3. Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	325
A.2.4. Difracción de rayos X.....	326
A.2.5. Espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada.....	328
A.2.6. Espectroscopía Raman.....	331
A.2.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico y con polarización cruzada.....	333
A.2.8. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.....	337
A.2.9. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	340
A.2.10. Determinación de la acidez por valoración ácido-base.....	348
A.3. REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE CLIGEROL	350
A.3.1. Dispositivos experimentales empleados.....	350
a) <i>Reactor de microondas</i>	351
b) <i>Reactor a presión</i>	352

A.3.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de los productos	353
A.4. COMBUSTIBLES.....	354
A.4.1. Preparación de las mezclas de (bio)combustibles	354
A.4.2. Caracterización de las mezclas de (bio)combustibles.....	355
a) <i>Viscosidad cinemática</i>	355
b) <i>Densidad</i>	358
c) <i>Propiedades de flujo en frío: punto de nube y punto de fluidez</i>	359
d) <i>Poder calorífico y número de cetano</i>	360
A.4.3. Evaluación del comportamiento mecánico y emisiones de hollín de un motor diésel alimentado con los (bio)combustibles.....	362
A.5. REFERENCIAS.....	366

A.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

A.1.1. Materiales basados en fosfato de aluminio modificado con compuestos organosilícicos con grupos sulfónico en la estructura

Los materiales basados en fosfato de aluminio modificados con compuestos organosilícicos se sintetizaron mediante un método sol-gel, siguiendo el procedimiento previamente descrito [1], esquematizado en la Figura A.1.

Para la síntesis de estos catalizadores, se parte de una disolución acuosa de tricloruro de aluminio (conteniendo 31 mmol de Al) y ácido ortofosfórico (al 85% en peso) en la cantidad necesaria para conseguir la relación molar teórica Al/P deseada (3,4, 6 o 10). La mezcla resultante se mantiene bajo agitación durante 20 min y luego, se le añaden gota a gota 10 mmoles del precursor organosilícico, 2-(4-

Clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C) (al 50 % en diclorometano), (3 Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) (al 95 %) o Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (B) ($\geq 90\%$). Transcurridos 15-20 min, se añade poco a poco hidróxido amónico (NH_4OH) al 25% hasta alcanzar el pH deseado (3, 5, 7 y 9). El gel obtenido se deja reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y, posteriormente, se filtra y lava varias veces con 2-propanol. Una vez filtrado el sólido, se seca a temperatura ambiente y posteriormente, se introduce en una estufa a 120 °C. Finalmente, se calcina durante 4 h en una mufla en atmósfera de aire (rampa de temperatura 10°C/min).

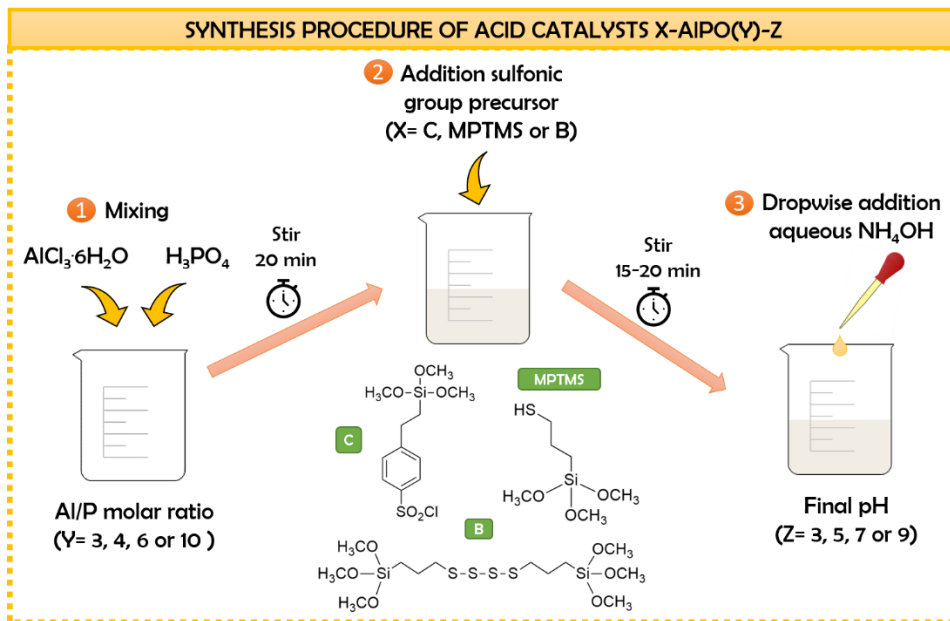


Figura A.1. Esquema del procedimiento de síntesis de los materiales basados en fosfato de aluminio modificados con compuestos organosilícicos, empleando el método sol-gel.

La temperatura de calcinación de los sólidos preparados a partir del precursor C es 250 °C, mientras que para los obtenidos empleando B o MPTMS es 210 °C. Después de la calcinación, los sólidos preparados a partir de los precursores MPTMS o B, son sometidos a un tratamiento con H₂O₂ para oxidar los grupos tiol (-SH) o puentes tetrasulfuro (S-S-S-S) a grupos sulfónico (-SO₃H). Para ello, 0.3 g del material se trata con 40 mL de H₂O₂ (30% v/v) y se mantiene bajo agitación continua a 50 °C durante 3 h. Luego el sólido se filtra y se lava con etanol varias veces y, posteriormente, se seca en una estufa a 120 °C.

Finalmente, todos los sólidos se tamizan para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm y evitar así limitaciones de difusión interna en la reacción.

A.1.2. Materiales basados en carbón funcionalizado con grupos sulfónico

Los materiales basados en carbón funcionalizado con grupos sulfónico se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito a continuación, esquematizado en la Figura A.2.

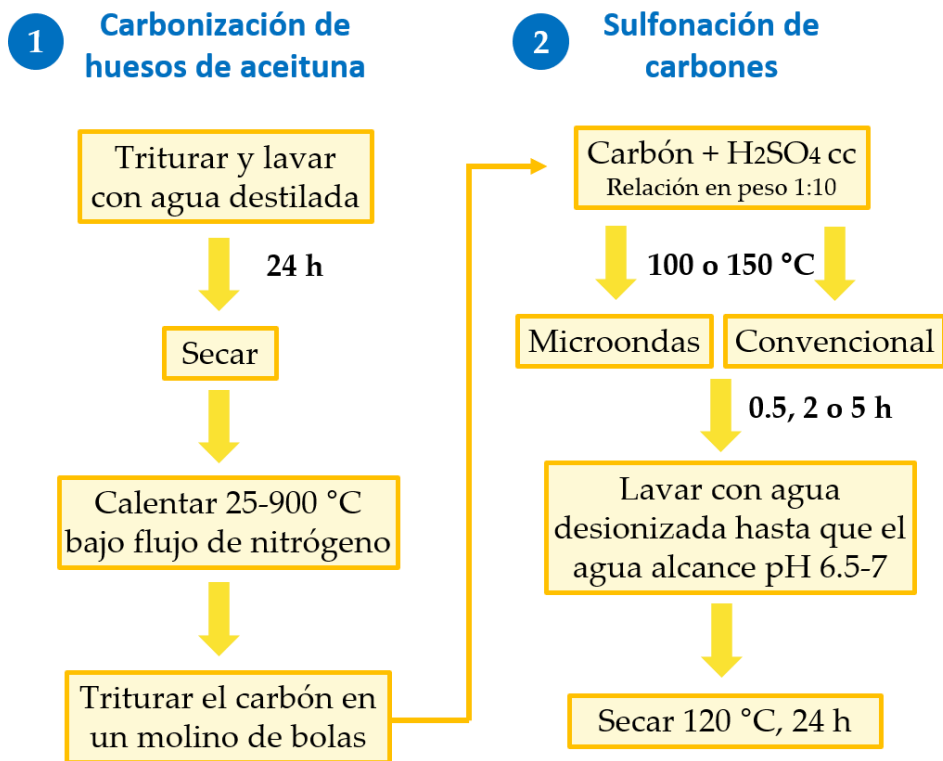


Figura A.2. Esquema del procedimiento de síntesis de los materiales basados en carbón funcionalizado con grupos sulfónico.

Los huesos de aceituna empleados para la preparación del carbón fueron suministrados por Olivarera de los Pedroches S.C.A, de Pozoblanco (Córdoba, España).

En primer lugar, el carbón es preparado mediante un proceso de carbonización, llevado a cabo por el grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, tal como se ha descrito previamente [2]. Así, los huesos de aceituna son triturados, lavados con agua destilada durante 24 h y finalmente secados. Posteriormente, el hueso de aceituna es sometido a un proceso de pirólisis desde temperatura ambiente hasta 900 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El carbón así obtenido, se muele en un molino de bolas.

En segundo lugar, el carbón es sometido a un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado (al 96%) con una relación en peso de 1:10. A modo comparativo, se ha sintetizado otro material empleando una relación en peso de carbón: ácido sulfúrico de 1:15. Este proceso se ha llevado empleando irradiación microondas (potencia máxima de 120 W para alcanzar la temperatura y, una vez estabilizada, una potencia de 30 W) a dos temperaturas, 100 y 150 °C, y calefacción convencional a 100 °C. Además, diferentes tiempos de sulfonación (0.5, 2 y 5 h) han sido también evaluados. Finalmente, todos los sólidos se lavan repetidamente con agua desionizada hasta obtener un pH en torno a 6.5-7 en el agua de enjuague, y se secan en una estufa a 120 °C durante 24 h.

A.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales sintetizados, que han aportado información sobre sus propiedades texturales y estructurales, así como de su composición química y acidez.

A.2.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

La Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) o Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA*), es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química de superficies de sólidos o especies químicas. El espectro XPS proporciona, además, información sobre el entorno químico de los elementos analizados, así como su estado de oxidación.

La técnica se fundamenta en irradiar la muestra con rayos X y analizar la energía de los electrones emitidos. Esta irradiación produce el efecto fotoelectrónico, consistente en la emisión de los electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados del sólido con una determinada energía cinética para ser expulsados de los átomos, y quedando éstos parcialmente ionizados. Los electrones se detectan con energías discretas, que son características para cada elemento y en función de su entorno químico. Por tanto, se obtiene información elemental sobre el tipo de átomo y su estado químico. La energía cinética del electrón fotoemitido viene dada por:

$$E_{\text{cinética}} = KE = h\nu - E_B - \Phi \quad (\text{Ecuación A.1})$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación de excitación, E_B es la energía de enlace del electrón emitido y Φ es la función de trabajo del espectrómetro.

Dado que los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética muy baja, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial que permite detectar todos los elementos, a excepción del H y el He, presentes en las primeras monocapas atómicas de la superficie. Aunque la profundidad del análisis depende de esta energía cinética, en general no supera los 10-12 nm [3].

Esta técnica se ha empleado para confirmar y cuantificar el azufre en forma sulfónica ($-\text{SO}_3\text{H}$) en los materiales sintetizados, a través del estado de oxidación del mismo.

Metodología experimental

Para el análisis de las muestras, se realizan pastillas de los sólidos a analizar y, posteriormente, se introducen en una cámara de vacío para eliminar las especies volátiles fisisorbidas. La presión residual en la cámara de análisis es de 5×10^{-9} Pa. A continuación, los sólidos son analizados a temperatura ambiente en un equipo SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD, equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de rayos X (XR-50, SPECS) empleando como fuente la línea $K\alpha$ del Mg ($h\nu = 1253.6\text{eV}$, $1\text{eV} = 1.603 \cdot 10^{-19}\text{J}$) que funciona en modo “stop and go” para reducir posibles daños debidos a la irradiación de la muestra. Las energías de enlace son normalizadas con respecto a la posición del Si 2p (103.4 eV), en el caso de los materiales basados en sílice, o C 1s (285,4 eV) cuando se analizan los materiales basados en carbón.

Las deconvoluciones de los diferentes picos se realiza mediante el empleo del software “Casa XPS” y se ajustan a perfiles simétricos de tipo Gausiano-Lorentziano 70:30, usando las líneas base de Shirley.

A.2.2. Fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X (*X-ray Fluorescence*, XRF) es una técnica espectroscópica no destructiva empleada para el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos

comprendidos entre el flúor y el uranio. No se pueden determinar elementos livianos como hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno debido a la baja energía de sus rayos X característicos y a su bajo rendimiento de fluorescencia. Se puede aplicar tanto en muestras sólidas como líquidas, orgánicas o inorgánicas.

Esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de los átomos presentes en una muestra mediante una fuente de rayos X. Esta radiación X incidente expulsa los electrones de los niveles más cercanos al núcleo y como consecuencia, los electrones de los niveles más externos realizan un salto cuántico para llenar esas vacantes. Esta transición energética resulta en una pérdida de energía para el electrón, que es emitida en forma de fotón de rayos X de energía característica y bien definida para cada elemento [4].

Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\sin \theta = \lambda n/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y, por tanto, para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

Esta técnica se ha empleado para determinar el contenido de P, Al, Si y S en los materiales basados en fosfato de aluminio modificados con compuestos organosilícicos. Además, por combinación de las técnicas *FRX* y *XPS* se ha determinado la acidez de los sólidos.

Metodología experimental

La Fluorescencia de rayos X se ha llevado a cabo en un espectrómetro de rayos X de longitud de onda Rigaku ZSK Primus IV. El instrumento incluye un generador de rayos X de media frecuencia con una potencia mínima, voltaje e intensidad de corriente de 4 kW, 50 kV y 120 mA, respectivamente, y un tubo de rayos X de ánodo de rodio de ventana frontal. La tensión y la intensidad de la corriente se pueden ajustar a intervalos de 1 kV y 1 mA, respectivamente. El espectrómetro está equipado con seis cristales diferentes (LiF200, Ge, PET, RX25, LiF220 y RX6) que se pueden seleccionar para que coincidan con la longitud de onda característica del elemento objetivo. El instrumento también está equipado con 6 colimadores diferentes (0,1, 0,5, 1,00, 10, 20, 30 y 35 mm), un detector proporcional de flujo de gas para elementos ligeros y un detector de centelleo para elementos pesados. Los fragmentos se analizaron directamente, utilizando una dimensión de medición de 10 mm. Los elementos se cuantificaron a partir de sus intensidades espectrales frente a las de una biblioteca compilada a partir de estándares. Para realizar el análisis, se han preparado pastillas de los sólidos a analizar.

A.2.3. Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) se emplea para el estudio de la morfología superficial y proporciona información acerca de la composición química, textura, distribución de tamaño de las partículas, grado de interacción entre diferentes fases, etc. Esta técnica analiza la superficie de sólidos deshidratados y eléctricamente conductores, por lo que las muestras poco conductoras deben ser sometidas a un pretratamiento basado en un recubrimiento del material con metales conductores, como Au, Pt o C.

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la interacción de un haz de electrones de alta energía para generar imágenes tridimensionales, basadas principalmente en el contraste topográfico. Los microscopios electrónicos de barrido pueden alcanzar hasta 200.000 aumentos de un objeto. Un sistema de lentes electromagnéticas focaliza el haz y lo hace incidir sobre la muestra, situada en una columna de alto vacío, la cual genera, a su vez, electrones (secundarios, retrodispersados o Auger, rayos X, etc.) como respuesta al impacto electrónico. Dichos electrones son detectados mediante dispositivos que los convierten en una señal digital para construir una imagen.

Los rayos X, emitidos cuando los electrones del haz incidente excitan los átomos de la muestra, son analizados mediante un detector por dispersión de energía de rayos X (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS o EDX) que permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos constituyentes de la muestra a partir de la longitud de onda a la que ha sido emitido cada rayo X [5].

Las medidas SEM-EDS se han realizado para determinar la morfología y la composición química superficial de los sólidos. Así, esta técnica ha permitido corroborar la incorporación de grupos sulfónico, así como determinar el tamaño de partícula de los materiales basados en carbón.

Metodología experimental

El análisis se ha realizado empleando un microscopio de barrido JEOL, modelo JSM-7800F equipado con un detector de análisis de energía dispersiva de rayos-X.

A.2.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) es una técnica no destructiva de caracterización estructural empleada para el análisis e identificación de las fases cristalinas presentes en los sólidos.

Esta técnica se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en su trayectoria. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X (Figura A.3), que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ecuación de Bragg (Ecuación A.2). Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos (d), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero que indica el orden de la reflexión [6].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecuación A.2})$$

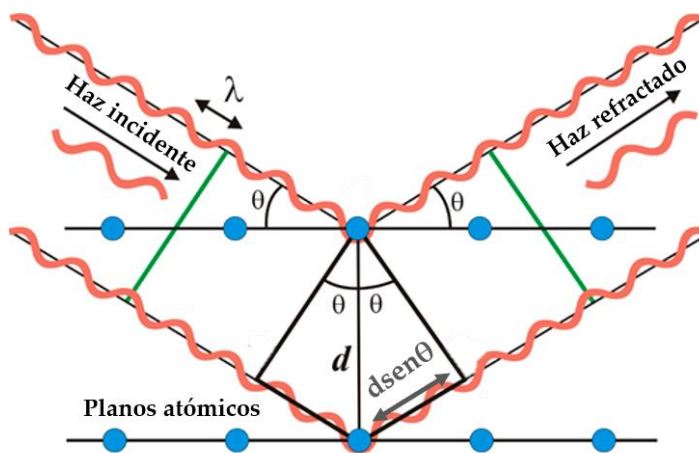


Figura A.3. Esquema de difracción de rayos X. Adaptada de [7].

Metodología experimental

La difracción de rayos X se ha realizado en un difractómetro Siemens D-5000 equipado con un goniómetro y un sistema de adquisición de datos automatizado DACO-MP. Se ha empleado la radiación K_{α} del Cu con longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, un filtro de Ni y un monocromador de grafito. La tensión eléctrica empleada es de 40 kV y la intensidad de corriente de 30 mA. El barrido desde 5° a 75° (expresado en valores de 2θ) se ha realizado con una velocidad del goniómetro de $2^{\circ}/\text{min}$. Las muestras pulverizadas se han colocado y presionado sobre un portamuestras de manera que la superficie expuesta a la radiación quedase lo más plana y uniforme posible.

A.2.5. Espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada

La espectroscopia de reflexión interna, denominada también de reflexión total atenuada (*Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy*, *ATR-IR*) es una técnica aplicada al estudio tanto de sólidos (plásticos, cauchos, revestimientos, pinturas, sólidos pulverizables, etc.) como de líquidos (líquidos viscosos, revestimientos, materiales biológicos, etc.), que requiere nula o muy poca preparación de la muestra.

Esta técnica se basa en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica (distinto índice de refracción, n) cuando esta viene del medio más

denso. Se producen dos fenómenos: la refracción y la reflexión, observándose más este segundo cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Superado cierto valor de dicho ángulo (ángulo crítico o límite, Ecuación A.3, que es función de los n de ambos medios) se produce la reflexión total de la radiación.

$$\theta_L = \arccos\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{Ecuación A.3})$$

La radiación infrarroja pasa a través de un cristal de un determinado material transparente al IR y de alto índice de refracción (diamante, seleniuro de zinc o germanio), interactúa con la muestra, que se encuentra en contacto con dicho material y luego, experimenta una reflexión total en la interfaz muestra-cristal. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra en contacto con el cristal. En las regiones del espectro de infrarrojos en las que la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale a continuación por el extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro de infrarrojos (Figura A.4).

El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma (una señal bruta), la cual representa la intensidad de la luz no en función de la longitud de onda, sino como una función de la posición de un espejo móvil dentro del interferómetro. Por tanto, la señal primero debe ser transformada por Fourier (*FT*) para producir la representación IR más familiar de intensidad en función del número de

onda. De ahí el nombre *FT-IR* o *FTIR*. El espectro *ATR* de la muestra es, en definitiva, una representación gráfica del grado en que se absorbe la radiación en función de la longitud de onda.

Normalmente, los espectros *ATR* difieren de los convencionales en las regiones de longitudes de onda más cortas (números de ondas altos) ya que, generalmente, estas radiaciones penetran menos en la muestra y, por tanto, se absorben menos. Es por ello que en el espectro *ATR* se suelen observar bandas menos intensas en estas regiones, respecto al IR convencional [8].

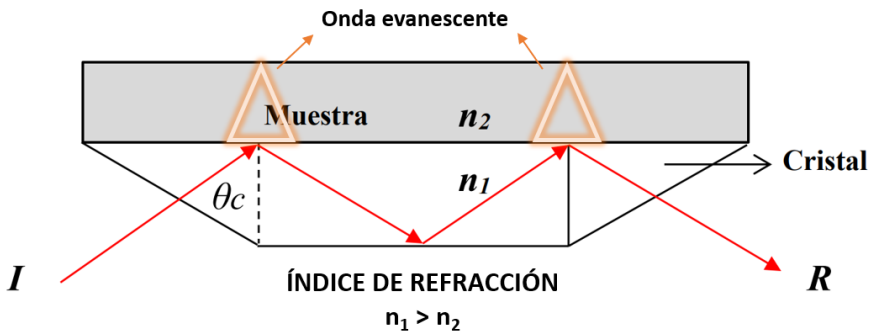


Figura A.4. Esquema de un accesorio de muestreo ATR horizontal (*I*: Radiación incidente; *R*: radiación reflejada).

A partir de los espectros *ATR-IR*, se ha estudiado la composición química y estructural de los carbones tratados con H_2SO_4 .

Metodología experimental

El análisis de los sólidos se ha realizado utilizando un espectrómetro ATR BRUKER Tensor-37. Antes de realizar las medidas, las muestras se han secado en una estufa a 120 °C. Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de 500-4000 cm^{-1} .

A.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman proporciona información química y estructural del material. Esta técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático (un láser normalmente). La mayoría de la radiación es dispersada por la muestra a la misma longitud de onda del láser incidente en un proceso denominado dispersión de Rayleigh. En este caso, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes de producirse la interacción, sin producirse cambios en la energía de los fotones (dispersión elástica). Sin embargo, una pequeña proporción de la radiación incidente (un fotón de cada millón aproximadamente) es dispersado en una longitud de onda diferente a la longitud de onda original del láser, es decir, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente (dispersión Raman). El cambio en la longitud de onda de los fotones dispersados proporciona información acerca de los

niveles energéticos rotacionales y vibracionales de las moléculas que constituyen la muestra [9].

La diferencia de energía entre el fotón emitido y el fotón incidente corresponde a la diferencia energética entre los niveles vibracionales inicial y final de la molécula y, por tanto, tiene valores discretos. Las líneas que usualmente se estudian son las que corresponden a energías menores que la incidente (líneas Stokes) mientras que las de mayor energía son, en general, menos importantes debido a su baja intensidad (líneas anti-Stokes), Figura A.5. Dado que la probabilidad de dispersión Raman es relativamente baja, los experimentos deben llevarse a cabo utilizando radiación de alta intensidad y altas concentraciones [10].

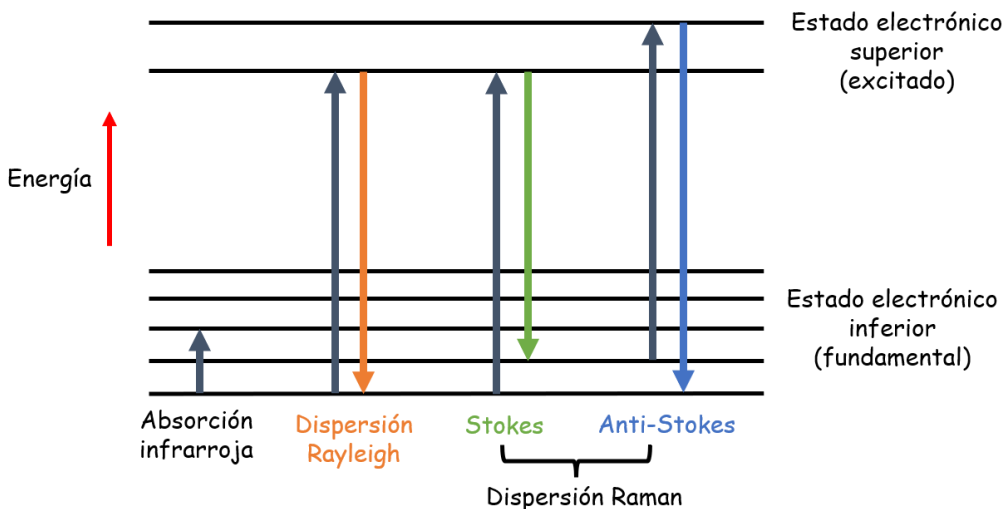


Figura A.5. Diagrama en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

La morfología de los carbones ha sido analizada mediante espectroscopía Raman.

Metodología experimental

Los espectros Raman se han adquirido con un microscopio Raman inVia de Renishaw, equipado con un microscopio Leica dotado de varias lentes, monocromadores y filtros, además de un detector CCD. Los espectros se han obtenido por excitación con luz láser verde (532 nm) de 1000 a 2000 cm^{-1} . Se registraron un total de 20 escaneos por espectro para mejorar la relación señal-ruido.

A.2.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico y con polarización cruzada

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance, NMR*) es una técnica no destructiva empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

Esta técnica se fundamenta en la interacción del momento magnético de un núcleo atómico con un campo magnético externo. Los núcleos atómicos están eléctricamente cargados y están girando, por lo que se comportan como minúsculos imanes. La magnetización global de las sustancias es nula debido a la orientación al azar de los núcleos y a los movimientos brownianos. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los núcleos se orientan

bajo su influencia. Todos los núcleos con número cuántico de espín distinto de cero presentan propiedades magnéticas, siendo los núcleos con número de espín 1/2 los más apropiados para su estudio en RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , etc.), ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico responsable del ensanchamiento de las señales de NMR. Los núcleos con espín $\frac{1}{2}$ pueden orientarse de forma paralela o antiparalela al campo externo. Estas dos orientaciones permitidas presentan diferente energía y, como consecuencia, la orientación de menor energía estará más poblada, creando un efecto de magnetización neta en la dirección del campo magnético externo.

En los experimentos de NMR se aplica una radiación sobre la muestra que está sometida al campo magnético externo. La radiación aplicada está en el rango de las radiofrecuencias y tiene asociado un campo magnético, que es perpendicular al campo externo y tiene una frecuencia tal que es capaz de aportar la diferencia de energía entre los dos niveles energéticos permitidos: paralelo y antiparalelo. Cuando la muestra absorbe esta energía se producen transiciones entre los dos niveles y este fenómeno se conoce como resonancia magnética. Cuando cesa la radiación, el sistema perturbado vuelve a su estado normal en un proceso conocido como relajación.

El registro de la evolución de la magnetización tras el pulso de irradiación se conoce como FID (Free Induction Decay). Esta señal se trata matemáticamente (transformada de Fourier) y se convierte en un

espectro NMR, donde se representan las señales de los diferentes núcleos en función de las frecuencias [11].

En el caso de núcleos con espín 1/2 poco abundantes como el ^{13}C o el ^{29}Si , que presentan una baja sensibilidad debido a su baja abundancia natural, se emplea la técnica de polarización cruzada (*Cross-Polarization, CP*), que consiste en aplicar una secuencia de pulsos de microondas, para que en condiciones adecuadas se provoque un *traspase* de magnetización del núcleo más sensible (generalmente el protón) al otro núcleo magnéticamente activo. Esta técnica permite además disminuir el tiempo de medida de los espectros cuando el tiempo de relajación del núcleo es elevado [11].

Empleando ^1H - ^{29}Si CP-MAS y ^{29}Si , ^{27}Al y ^{31}P MAS NMR se ha analizado la interacción entre los átomos de Si, Al y P en los silicoaluminofosfatos.

Metodología experimental

Todos los espectros de NMR se han registrado en un espectrómetro Bruker, modelo AVANCE III HD de 400 MHz, equipado con un rotor de 3,2 mm.

Los espectros RMN del silicio (^1H - ^{29}Si CP y ^{29}Si MAS) han sido adquiridos a una frecuencia de resonancia de 79,4 MHz y con una velocidad de giro de 10 KHz. En los espectros ^1H - ^{29}Si CP se ha utilizado

un pulso de 7 ms, un tiempo de repetición de 5 s y 15000 escaneos. Los espectros de ^{29}Si MAS NMR (pulso simple de 30°) se han obtenido con un tiempo de repetición de 100 s y 2000 barridos.

Los espectros de NMR de ^{27}Al (pulso simple de 10°) se obtienen a 104,2 MHz, con una velocidad de giro de 13 KHz, utilizando un tiempo de repetición de 0,3 s y 10000 barridos.

Los espectros de NMR ^{31}P (pulso simple de 90°) se obtuvieron a 161,3 MHz, con una velocidad de giro de 13 KHz, utilizando un tiempo de repetición de 80 s y 600 barridos.

Como referencia estándar externa, se ha utilizado tetrametilsilano (TMS) para el desplazamiento químico del silicio, y disoluciones acuosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ (1 M) y H_3PO_4 para el aluminio y el fósforo, respectivamente. Los datos han sido procesados mediante transformadas de Fourier, usando correcciones de fase y línea de base usando un procesador de datos Dmfit2015test NMR.

A.2.8. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial

El análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analyses, TGA*) es una técnica en la se registra el peso de una muestra, mientras es sometida a calentamiento o enfriamiento a velocidad controlada, en función del tiempo o de la temperatura. La atmósfera, en la que se lleva cabo el programa de temperatura controlado, puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida), siendo los gases más empleados N₂, aire, Ar y CO₂. Esta técnica proporciona información sobre procesos en los que se produce una variación de masa, tales como calcinación, quimisorción, descomposición, desolvatación, adsorción-desorción, etc.

Mientras que los cambios en el peso de la muestra configuran la base de la termogravimetría (TG), la medida de los cambios de la energía constituye la base del análisis termodiferencial (*Differential thermal análisis, DTA*). El DTA es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calefacción. Algunos de los procesos antes referidos son exotérmicos, ocurren con desprendimiento de calor, y otros son endotérmicos, ocurren con absorción de calor. En la gráfica de ADT se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y endotérmico, al contrario, lo que permite identificar su

naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso.

En estas técnicas la muestra en polvo es colocada en el interior de un electrobalanza de alta sensibilidad cerrada al ambiente, por la que se hace pasar un flujo de gas (argón o aire) y, a continuación, se empieza a calentar mediante una rampa diseñada de temperatura. El instrumento puede constar de un ordenador que registra en continuo la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Conforme ocurre algún proceso de tipo térmico que modifique el peso del sólido se observará una variación en la curva y un máximo o un mínimo en el flujo de calor (según lo absorba o lo desprenda en dicho proceso).

Utilizando un programa de temperatura adecuado es posible obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura de las fases de un determinado sistema catalítico. Los materiales se ven afectados por el aumento de la temperatura de distinta manera, produciéndose cambios en muchas de sus propiedades. Estas técnicas pueden aplicarse prácticamente a cualquier sustancia.

Los instrumentos comerciales actuales empleados en termogravimetría constan de cuatro partes: una balanza analítica de alta precisión, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (con posibilidad de cambio del gas de purga) y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El horno debe de constar de un buen sistema de

aislamiento y el sistema debe permitir la purga del horno para prevenir la oxidación de la muestra. El intervalo de temperatura en el que trabajan los sistemas termogravimétricos suele encontrarse entre la temperatura ambiente y los 1500 °C. Las rampas de temperatura utilizadas suelen variar entre valores cercanos a cero y 200 °C/min [12,13].

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo para determinar la estabilidad térmica de los materiales, así como estimar la composición porcentual de los grupos orgánicos presentes en los sólidos, incluidos los grupos sulfónico.

Metodología experimental

El análisis termogravimétrico y termodiferencial se ha llevado a cabo empleando el instrumento Star System Mettlet Toledo. Las muestras en polvo se introducen, con pesos entre 15 y 20 mg, en un portamuestras de alúmina con capacidad de 70 µL y se calientan bajo un flujo de O₂ de 100 mL/min desde 30 °C hasta 700 °C a una velocidad de 10°/min. Antes de las medidas, se realiza un ensayo en blanco con el portamuestras vacío, que se considera la línea de base, la cual es restada en todos los análisis.

A.2.9. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales han sido determinadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K empleando un porosímetro. La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. En la fisisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que, en la quimisorción, sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.

La isoterma representa la cantidad de nitrógeno adsorbido por el sólido en función de la presión relativa P/P_0 (donde P es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato y P_0 la presión de vapor del adsorbato líquido puro) a temperatura constante. La presión relativa puede oscilar en un rango de 0 a 1. El adsorbato más empleado suele ser nitrógeno, además del argón y otros gases inertes e hidrocarburos.

Esta técnica permite, mediante las medidas de adsorción y desorción de gases, caracterizar la estructura porosa de los sólidos a través de los siguientes parámetros:

- Superficie específica o área superficial, S_{BET} (m^2/g): Es la extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.

- Volumen acumulado de poros, V_p (cm^3/g): Corresponde al volumen total de poros por gramo de adsorbente.

- Diámetro medio de poro, d_p (Å).

- Distribución del tamaño de los poros: se define como la derivada del volumen acumulado de poro respecto al diámetro de poro. Función de distribución $dV_p/dD_p = f(D_p)$.

Existen seis tipos de isothermas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Los cinco primeros tipos (del I al V) fueron propuestos por Branauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E. Teller (BDDT) [14]. Posteriormente, se añadió la isoterma Tipo VI, Figura A.6.

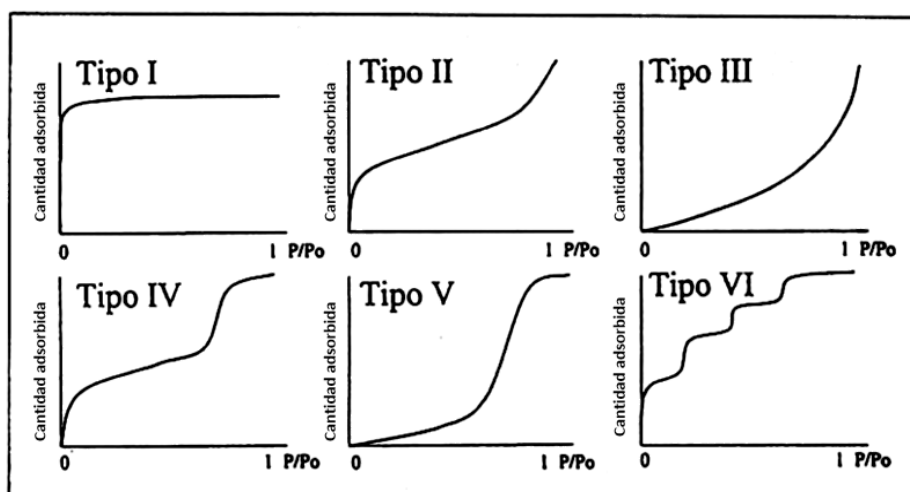


Figura A.6. Tipos de isothermas de adsorción-desorción según la clasificación de la IUPAC [14].

Las características de cada una de las isothermas se resumen a continuación:

- Tipo I o Langmuir: es característica de sólidos microporosos con un área superficial pequeña, tiene valor asintótico asociado a la monocapa.
- Tipo II o isoterma en forma de "S": es muy común en sólidos no porosos o materiales macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricción. El punto de inflexión corresponde con el recubrimiento total de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.
- Tipo III: es característica de sistemas en los que las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, son poco frecuentes.
- Tipo IV: aparece en sólidos mesoporosos. A bajos valores de P/P_0 se comporta como la del tipo II, pero para valores más altos la adsorción se incrementa teniendo lugar la condensación capilar de los poros del sólido. Generalmente, presenta ciclo de histéresis asociado a esta condensación.
- Tipo V: es semejante al tipo III, con la diferencia de que la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de P/P_0 .
- Tipo VI: representa la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. En el caso más sencillo la altura de cada etapa permanece constante para dos o tres capas adsorbidas.

Así, identificando el tipo de isoterma, se puede conocer, por un lado, la naturaleza del proceso de adsorción: en monocapa-multicapa, condensación capilar o adsorción en los microporos; y, por otro lado, el tipo de material poroso en función de su tamaño de poro (clasificación según la IUPAC): materiales microporosos (diámetro de poro < 2 nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro > 50 nm) [15].

Según la clasificación de la IUPAC, existen cuatro tipos de ciclo de histéresis para las isothermas de materiales porosos, de los cuales los tres primeros tipos (H1, H2 y H3) fueron propuestos por primera vez por J. de Boer [16] como isothermas tipo A, E y B, respectivamente (Figura A.7). Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas:

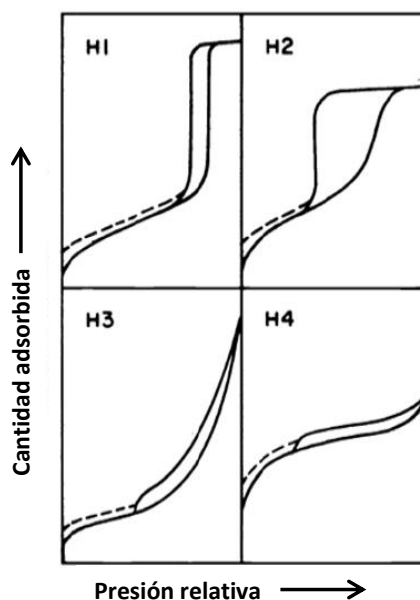


Figura A.7. Clasificación de los ciclos de histéresis. Adaptada de [15].

- Histéresis H1: muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis se encuentra en materiales constituidos por aglomerados o agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad superficial.

- Histéresis H2: tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran el resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (*ink-bottle pores*). Además, este tipo H2 se observa en materiales con poros dispuestos como canales.

- Histéresis H3: no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales que forman agregados de partículas planas (*platelike*), con poros en forma de platos.

- Histéresis H4: se caracteriza por ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

Se han estudiado numerosos métodos con el objetivo de estimar propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos (superficie específica, el volumen de poro, la distribución de tamaños de poro, etc.) [16], entre los que se encuentran el método *t-plot*, el método *BET*, el método *BJH* y la Teoría de Densidad Funcional (*DFT*). Entre ellos, el método *BJH* es el más empleado para determinar el volumen y distribución del tamaño de los poros, mientras que para la obtención del área superficial específica de un sólido el método *BET* es el de uso más extendido. A continuación, dichos métodos son descritos brevemente:

- Método *BET*: la teoría de Brunauer, Emmet and Teller es, actualmente, una de las más empleadas para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. Consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de las moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación A. 4})$$

dónde el término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $P/n(P_0 - P)$ frente a la presión relativa obtenemos $1/n_a C$ como ordenada

en el origen y $(C - 1)/n_a C$ como pendiente. A partir de estos valores se puede calcular C y n_a .

▪ Método *BJH*: fue desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda es el más utilizado para el cálculo del volumen y distribución de tamaño de mesoporos. Dicho método se desarrolla en base a la ecuación de Kelvin (Ecuación A.5) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_c}\right) \quad (\text{Ecuación A. 5})$$

dónde r_c es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, ω_m es el volumen molar y θ el ángulo de contacto. Con este método se obtienen valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

Metodología experimental

Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2010. Para ello, se introduce una cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El

volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, todos los sólidos se someten a un proceso de desgasificación a 120 °C durante al menos 12 h, para asegurar que la superficie de los materiales esté exenta de gases adsorbidos. El peso de muestra utilizado para las medidas es de alrededor de 0.2 g.

La superficie específica se ha obtenido mediante el método BET, a presiones relativas P/P_0 en el rango 0.05-0.3, suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de 0.162 nm². Los valores de volumen de poro y tamaño de poro son calculados mediante el método BJH, asumiendo un modelo de poro cilíndrico, a partir de la rama de desorción de las isothermas. El porcentaje de mesoporos se calcula a partir del volumen de poros acumulativo desorbido para poros con un diámetro entre 2 y 50 nm, referido al volumen de poros total desorbido. El porcentaje de macroporos se obtiene por diferencia entre 100 y el porcentaje de mesoporos.

A.2.10. Determinación de la acidez por valoración ácido-base

La titulación o valoración ácido-base es un método de análisis químico cuantitativo, que se utiliza para determinar la concentración desconocida de un analito en una disolución. Se requiere de un reactivo llamado valorante, disolución estándar o patrón de concentración conocida, la cual se hace reaccionar con el analito de la disolución cuya concentración se desconoce. La reacción que ocurre entre el valorante y el analito es una reacción de neutralización cuando los compuestos químicos involucrados son un ácido y una base. El objetivo de toda valoración es el adicionar la sustancia patrón en una cantidad tal que sea químicamente equivalente con la sustancia que reacciona, condición que se consigue en el punto de equivalencia. El punto de equivalencia es un concepto teórico, lo que en realidad se observa es el punto final de la titulación, el cual corresponde al volumen necesario de valorante para completar la neutralización. El punto final frecuentemente es detectado mediante el uso de un indicador de pH, como la fenolftaleína, que es incolora en medio ácido y de color rosa cuando el pH es igual o mayor a 8.2. El nombre volumetría, hace referencia a la medida del volumen de las disoluciones empleadas, que nos permite calcular la concentración buscada.

En este caso, la valoración ácido-base se ha empleado para determinar la acidez Brönsted de los carbones conteniendo grupos sulfónicos en su estructura.

Metodología experimental

Para la determinación de la acidez mediante valoración, se pone en contacto una cantidad conocida de catalizador (~50 mg) con una disolución de NaCl 2M durante 24 horas bajo agitación continua y a temperatura ambiente, con el objetivo de intercambiar los cationes Na⁺ de la disolución por los protones del grupo sulfónico (-SO₃H). Trascurrido este tiempo, se filtra el sólido y la disolución se valora empleando NaOH 0.025M y fenolftaleína como indicador. La cantidad de centros ácidos se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{mmol H}^+/\text{g} = \frac{\text{mL NaOH} \cdot [\text{NaOH}]}{\text{g de catalizador}} \quad (\text{Ecuación A.6})$$

A.3. REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE CLIGEROL

A.3.1. Dispositivos experimentales empleados

La reacción de eterificación de glicerol con *tert*-butanol se ha llevado a cabo empleando microondas como fuente de calefacción principal. Por motivos de comparación, los experimentos con los carbones funcionalizados con grupo sulfónico se realizaron también utilizando calefacción convencional, en un reactor a presión. A continuación, se describen brevemente los dispositivos experimentales empleados.

a) Reactor de microondas

Para llevar a cabo los experimentos bajo irradiación microondas se ha empleado un equipo CEM-DISCOVER 2.0 con control por ordenador, Figura A.8. Los experimentos se han realizado en un recipiente cerrado bajo agitación y a presión autógena, estando la temperatura de reacción controlada mediante un sensor de temperatura interna.



Figura A.8. Equipo de microondas CEM-DISCOVER 2.0.

b) Reactor a presión

Para llevar a cabo los experimentos por calefacción convencional se ha utilizado un reactor de alta presión Modelo Berghof HR-100, de acero inoxidable, como el que se muestra en la Figura A.9, equipado con un recipiente de PTFE de 75 mL de capacidad, con posibilidad de operar a una presión y temperatura máxima de 200 bares y 300 °C, respectivamente. Las pruebas catalíticas se han realizado a presión autógena y con agitación magnética.



Figura A.9. Reactor a presión Berghof HR-10.

A.3.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de los productos

Los productos han sido analizados por CG-MS en un equipo Hewlett Packard, modelo 5890 Series II, empleando una columna capilar Supelcowax 10, (100% etilenglicol, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) y un detector FID, utilizando 4-clorotolueno como patrón interno. El programa de análisis empleado es: 60 °C durante 6 min, rampa de 20 °C/min hasta 240 °C y un tiempo total de análisis de 25 min [1]. La conversión de glicerol (X_G) y la selectividad a los diferentes productos se han determinado mediante las siguientes ecuaciones:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol de productos TBGs}}{\text{mmol iniciales de G}} \times 100 \quad (\text{Ecuación A.7})$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol de compuesto } i}{\text{mmol de productos TBGs}} \times 100 \quad (\text{Ecuación A.8})$$

siendo G glicerol y TBGs los *tert*-butil éteres del glicerol.

A.4. COMBUSTIBLES

A.4.1. Preparación de las mezclas de (bio)combustibles

Los biocombustibles, constituidos por una mezcla de aceite de ricino (*castor oil*, CO) o aceite de girasol (*sunflower oil*, SO) como referencia de los aceites de cocina usados, y un compuesto orgánico de baja viscosidad (*Low Viscosity Solvent*, LVS), se han preparado por adición del LVS al aceite vegetal en proporciones del 20 al 70% en volumen, con el objetivo de seleccionar la mezcla doble que mejor se ajusta a los requisitos de viscosidad establecidos por la norma EN-590 ISO-3104 ($\nu = 2.0-4.5$ cSt). A continuación, los biocombustibles más adecuados son añadidos a diésel en proporciones volumétricas del 20% (B20), 40% (B40), 60% (B60) y 80 % (B80). Todas las mezclas se preparan por agitación a temperatura ambiente.

A.4.2. Caracterización de las mezclas de (bio)combustibles

Las propiedades físico-químicas de un (bio)combustible que ejercen una influencia considerable en el comportamiento de un motor diésel, como son la viscosidad cinemática, la densidad, las propiedades de flujo en frío (punto de nube y punto de fluidez), el poder calorífico y el número de cetano, han sido determinadas mediante ensayos experimentales o usando ecuaciones predictivas. A continuación, se describe brevemente cada una de ellas:

a) Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es un parámetro determinante para conocer si un combustible puede ser utilizado en motores, ya que éstos están diseñados para operar con combustibles que presentan valores de viscosidad cinemática en un rango concreto. Así, cuando la viscosidad del combustible está por encima de los límites establecidos se producen pérdidas de potencia y una mala combustión, mientras que si la viscosidad es demasiado baja se genera una mezcla demasiado rica en combustible y la combustión es deficiente.

La viscosidad se define como la resistencia que ofrecen las capas de una masa líquida para el desplazamiento paralelo de unas sobre otras. La viscosidad dinámica (η) es la fuerza necesaria, expresada en dinas, para que dos láminas del líquido, con una superficie de 1 cm^2 y

separadas entre sí 1 cm, se desplacen paralelamente a la velocidad de 1 cm/s. Su unidad es el Poise (P), cuyas unidades son g/cm·s. Así, la viscosidad cinemática (ν), representa el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad (ρ), $\nu = \eta/\rho$.

Metodología experimental

La determinación de la viscosidad cinemática de las mezclas se ha realizado siguiendo el método EN 590 ISO 3104. Así, la viscosidad cinemática se mide a 40 °C utilizando un viscosímetro capilar Ostwald-Cannon-Fenske (Proton Routine Viscometer 33, 200, tamaño 150). La viscosidad (ν), expresada en centistokes (cSt) o mm²/s, se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\nu = C \cdot t \quad (\text{Ecuación A.9})$$

donde C es la constante del viscosímetro calibrado, proporcionada por el fabricante (0,037150 (mm²/s)/s a 40 °C) y t es el tiempo de flujo (segundos), el cual se determina midiendo, con la ayuda de un cronómetro, el tiempo que tarda un volumen conocido de líquido en pasar, bajo la acción de la gravedad, entre dos marcas indicadas en el instrumento, Figura A.10.

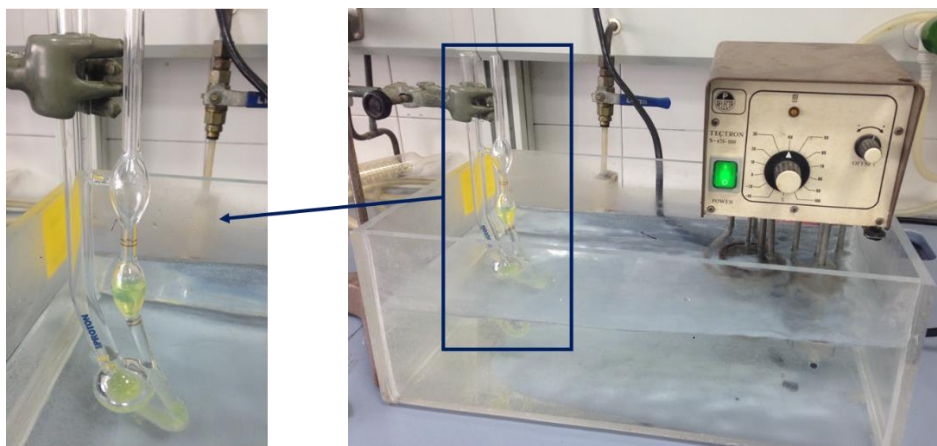


Figura A.10. Viscosímetro capilar Ostwald-Cannon-Fenske sumergido en un baño de agua a 40 °C.

El procedimiento consiste en sumergir el viscosímetro conteniendo la muestra en un baño termostatzado a 40 °C, asegurándonos de que el viscosímetro esté situado en posición rigurosamente vertical, con el extremo inferior a una distancia mínima de 2 cm del fondo del baño. Se espera el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio térmico, y una vez alcanzado, utilizando una pera de succión se hace subir el nivel de la muestra hasta alcanzar unos 5 mm por encima de la primera marca del viscosímetro. Se interrumpe la succión, dejando que el líquido descienda libremente en el instrumento, poniendo en marcha el cronómetro en el momento en que el menisco superior pasa por la marca entre los dos bulbos, y deteniendolo cuando el menisco alcance la segunda marca. Se anota el tiempo de flujo, expresado en segundos. Se repite esta operación tres veces.

b) Densidad

La densidad es una medida de la masa del combustible por unidad de volumen, generalmente determinada a una temperatura de 15 °C para el caso del combustible diésel. Esta propiedad está directamente correlacionada con otros parámetros del combustible, tales como el número de cetano, el contenido de compuestos aromáticos, la viscosidad y el rango de ebullición o volatilidad. En general, en los motores diésel, el combustible es inyectado directamente en la cámara de combustión usando un sistema de medida basado en el volumen. El contenido de energía de un combustible, es proporcional a la masa del combustible inyectado. Así, para un sistema de inyección de volumen constante, las variaciones en la densidad del combustible pueden resultar en variaciones en el contenido energético del combustible inyectado y, en consecuencia, la potencia del motor, las emisiones y el consumo de combustible pueden verse afectados [17].

Metodología experimental

Las medidas de densidad de las mezclas se realizaron de acuerdo al método EN ISO 3675, determinando la masa de un volumen específico (10 mL) a una temperatura de 15 °C. La densidad se obtiene del cociente del peso de la muestra por el volumen, expresada en kilogramos por metro cúbico.

c) Propiedades de flujo en frío: punto de nube y punto de fluidez

El punto de nube y punto de fluidez son dos parámetros que definen el comportamiento de un combustible a bajas temperaturas. La solidificación del combustible conduce a problemas de arranque del vehículo en climas fríos, debido a la obstrucción de los filtros y la falta de combustible, que genera una combustión incompleta. El punto de nube o enturbiamiento (*Cloud Point*) es la temperatura a la cual los cristales de cera comienzan a precipitar y se vuelven visibles (diámetro 0,5 mm), dando lugar a la aparición de turbidez en el combustible, mientras que el punto de fluidez (*Pour Point*) es la temperatura más baja a la cual el combustible fluye [17].

Metodología experimental

El punto de nube y el punto de fluidez se han medido siguiendo los métodos estándar EN 23015/ASTM D2500 e ISO 3016/ASTM D97, respectivamente. Así, las muestras de diferente composición se añaden a tubos de vidrio, los cuales se cierran herméticamente con un corcho y, posteriormente, se introducen en un frigorífico de temperatura controlada digitalmente, durante 24 h. Transcurrido dicho tiempo, las muestras son analizadas utilizando un termómetro con un rango de medición de temperatura de -36 a 120 °C. Las muestras son examinadas en intervalos de 1 °C, hasta que se observa la aparición de turbidez en el fondo del tubo, lo que es indicativo de que se ha alcanzado la

temperatura de punto de nube. Después de una disminución progresiva de la temperatura, las muestras se mantienen en observación hasta que el líquido deja de fluir por completo, es decir, el líquido no muestra ningún movimiento cuando el tubo se mantiene en posición horizontal durante 5 segundos. A la temperatura observada se le agregan 3 °C adicionales. Esta temperatura se registra como el punto de fluidez.

d) Poder calorífico y número de cetano

El poder calorífico (*Calorific Value, CV*) o calor de combustión se define como la cantidad de energía calorífica liberada durante la combustión completa de una unidad de masa del combustible. Esta propiedad se considera totalmente determinante para conocer la idoneidad de un biocombustible como alternativa al combustible fósil, ya que tiene un efecto directo sobre la potencia de salida de un motor. Además, este parámetro proporciona una estimación del consumo de combustible. En general, es deseable que los compuestos agregados a la mezcla exhiban un valor calorífico más alto que el combustible diésel. El valor calorífico de una molécula aumenta con la longitud y el menor grado de insaturación de las cadenas. Esta propiedad se puede determinar experimentalmente utilizando una bomba calorimétrica. No obstante, existen ecuaciones que permiten calcular un valor teórico a partir de la concentración volumétrica de cada componente en la mezcla.

El número de cetano (*Cetane Number, CN*) guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y el comienzo de su combustión. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del combustible. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos combustibles con un número de cetano bajo requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente, provocando un rápido aumento de la presión. Si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones y un rendimiento del vehículo menor. En definitiva, es un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna.

Metodología experimental

El poder calorífico y el número de cetano se han estimado mediante la siguiente ecuación genérica:

$$P = \sum_i P_i \cdot x_i \quad (\text{Ecuación A.10})$$

donde P es la propiedad estimada de la mezcla de combustible, P_i es la propiedad de cada componente que constituye la mezcla y x_i es la fracción volumétrica de cada componente en la mezcla [18]. El CV se expresa en megajulios por litro (MJ/L), teniendo en cuenta la densidad experimental obtenida para cada mezcla.

A.4.3. Evaluación del comportamiento mecánico y emisiones de hollín de un motor diésel alimentado con los (bio)combustibles

La eficiencia de los diferentes (bio)combustibles ha sido evaluada en un grupo electrógeno diésel, mediante el estudio de la potencia generada por el motor, el consumo de combustible y la emisión de hollín. En la Figura A.11., se ilustra la metodología experimental empleada.



Figura A.11. Esquema de la metodología experimental empleada en la determinación de: la potencia generada por el motor utilizando un voltímetro-amperímetro (a) y; las emisiones de hollín con un opacímetro (b).

El motor de encendido por compresión empleado es un motor monocilíndrico de 4 tiempos con dimensiones de cilindro de 78 mm de diámetro y 67 mm de longitud, y un sistema de enfriamiento por aire

forzado con un ventilador. En la Tabla 1, se recogen las especificaciones técnicas del grupo electrógeno.

Tabla 1. Especificaciones técnicas del grupo electrógeno AYERBE 4000 Diesel.

Modelo	AYERBE 4000 Diesel
Alternador	LINZ-SP 10MF 4.2 KVA
Motor	YANMAR LN-70
Tipo	Vertical cylinder, 4-cycle, air-cooled diesel engine
Combustión	Direct injection
Diametro × longitud del cilindro	78 × 67 mm
Cilindrada	320 cm ³
Caballos de fuerza	6.7
Potencia nominal de salida	4.5 kW/3000 rpm
Voltaje	230 V
Consumo de combustible	1.3 L/h (75%)

Todas las pruebas se han llevado a cabo en idénticas condiciones de operación, sin modificaciones del motor, y empleando el mismo volumen de combustible en cada prueba. Así, la única variable modificada es la potencia demandada al motor (0, 1, 2, 3, 4 y 5 kW), que se realiza conectando al motor placas eléctricas de 1000 W cada una, tal y como se muestra en la Figura A.12. Para garantizar la comparabilidad entre las medidas, el motor se deja funcionar durante 20 minutos antes de cada prueba. Además, con el objetivo de purgar el sistema y eliminar el combustible residual, entre diferentes mezclas de combustible, el motor se hace funcionar con diésel durante 20 minutos y, a continuación, se vacía el depósito de combustible y se añade la mezcla objeto de estudio.



Figura A.12. Grupo electrógeno AYERBE 4000 Diésel conectado a placas eléctricas de 1000 W cada una.

La potencia generada por el motor (en vatios, W) se calcula a partir del amperaje y el voltaje, medidos con un voltímetro-amperímetro, mediante la siguiente ecuación:

$$P = V \cdot I \quad (\text{Ecuación A.11})$$

donde V es la diferencia de potencial o voltaje (en voltios, V) e I, la intensidad de corriente eléctrica o amperaje (en amperios, A).

El consumo de combustible se calcula midiendo el volumen consumido por el motor alimentado con los diferentes (bio)combustibles en un intervalo de tiempo determinado y demandándole 1, 3 y 5 kW de potencia, que representan demandas de potencia bajas, medias y altas. Los resultados se expresan como consumo específico de combustible al

freno (*Brake-specific fuel consumption, BSFC*), en g/h·kW, a partir de la masa de combustible consumida por hora y por kW de potencia generada por el motor.

El nivel de contaminación se ha evaluado a partir de la opacidad del humo generado durante el proceso de combustión, empleando un opacímetro Modelo TESTO 338, de acuerdo al método estándar ASTM D-2156. Este instrumento calcula la densidad del humo a partir del nivel de hollín depositado en un papel de filtro. Los resultados de opacidad son expresados como concentración de hollín, en mg/m³, siendo el rango de medida del aparato 0-50 mg/m³, donde 0 indica claridad absoluta en el papel y 50 es el máximo nivel de ennegrecimiento. La repetibilidad del sistema es de ± 0.5 mg/m³. Antes de cada prueba, el medidor de gases es calibrado con gas cero.

A.5. REFERENCIAS

- [1] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista, Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates, *Appl. Catal. B Environ.* 213 (2017) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.007>.
- [2] M. Gonçialves, V.C. Souza, T.S. Galhardo, M. Mantovani, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Glycerol conversion catalyzed by carbons prepared from agroindustrial wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2832–2839. <https://doi.org/10.1021/ie303072d>.
- [3] D. Briggs, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Handb. Adhes. Second Ed.* (2005) 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- [4] F. De, C. Exactas, Y. Naturales, " Ash. -' \, P. Por, UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES " muuu-\ ANALISIS DE SISTEMAS POLIMERICOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X CON GEOMETRIA DE REFLEXION TOTAL, (n.d.).
- [5] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of*

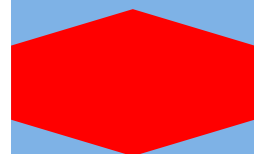
- scanning electron microscopy (SEM), *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* (2007) 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [6] J. Bermúdez-Polonio, *Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones*, Pirámide, 1981.
- [7] *Difracción de rayos X*, (n.d.). <https://www.xtal.iqfr.csic.es/> (accessed April 24, 2022).
- [8] Z.M. Khoshhesab, *Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*, in: *Theophile*, 2012.
- [9] Derek J. Gardiner Pierre R. Graves, ed., *Practical Raman Spectroscopy*, Springer, 1989.
- [10] R. Hernández, “Espectroelectroquímica: Caracterización espectroscópica de interfases electroquímicas,” *Fundam. y Apl. La Electroquímica*. (2004).
- [11] E. San Martín García, *Aplicación de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear al análisis de embutidos*, (2019) 1–213.
- [12] P.J. Haines, F.W. Wilburn, *Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry*, *Therm. Methods Anal.* (1995) 63–122. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1324-3_3.
- [13] R. Bottom, *Thermogravimetric Analysis, Princ. Appl. Therm. Anal.* 1 (2008) 87–118. <https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>.
- [14] G.W. Uni-, S. Brunauer, *der Waals Adsorption of Gases * and*, 1139 (1940).
- [15] S. Wacharasindhu, S. Likitmaskul, L. Punnakanta, K. Chaichanwatanakul, K. Angsusingha, C. Tuchinda, *Serum IGF-I and IGF-BP-3 Levels for Normal Thai Children and their Usefulness in Clinical Practice*, *J. Med. Assoc. Thail.* 81 (1998) 420–430.
- [16] JH De Boer, *The shape of capillaries*, Butterworth, London, 1958.
- [17] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, *Comparison between different*

types of renewable diesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.042>.

- [18] M. Krishnamoorthi, R. Malayalamurthi, Experimental investigation on performance, emission behavior and exergy analysis of a variable compression ratio engine fueled with diesel - aegle marmelos oil - diethyl ether blends, *Energy*. 128 (2017) 312–328. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.038>.

ANEXO 2.

PUBLICACIONES





Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mcat

Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol

R. Estevez^{a,*}, L. Aguado-Deblas^a, V. Montes^b, A. Caballero^c, F.M. Bautista^{a,*}

^a Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3 Edificio Marie Curie, E14014, Córdoba, Spain

^b Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry, University of Badajoz, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3 Edificio Marie Curie, E14014, Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Olive stone
Sulfonated carbon
Microwave
Etherification
Glycerol
tert-Butyl alcohol

ABSTRACT

Sulfonated carbons have been prepared from an important waste in Andalusia, the olive stones. The sulfonic acid groups incorporation has been made by sulfuric acid treatment and different conditions have been tested, i.e., temperature, carbon/sulfuric acid weight ratio, sulfonation time, as well as two ways of heating, either conventional heating or microwave irradiation. The morphology of the solids has been characterized by XRD and Raman Spectroscopy and their textural properties evaluated by N₂ adsorption-desorption of nitrogen at 77 K. The incorporation of sulfur in the carbons has been verified by elemental analysis, TGA, XPS and ATR-IR. The acidity of the solids was evaluated by elemental analysis (sulfur content) and compared with the results obtained from acid-base titration. The sulfonation time needed to attain an identical sulfur incorporation percentage was considerably reduced under microwave irradiation in comparison to conventional heating (30 min vs. 2 h). The highest yield obtained in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol at autogenous pressure, 75 °C and 15 min of reaction (~21 %) is comparable to those reported on other sulfonated carbons but using higher temperatures (100–120 °C) and reaction times (6 h). Furthermore, the sulfonated carbons exhibited high stability, maintaining their activity after being used in several consecutive reactions.

1. Introduction

Nowadays, Spain is the principal olive oil producer in the world. In the 2018/2019 season, Spain produced 1.7 million tons of olive oil, of which 1.4 million were produced in Andalusia. Olives are composed by ~80 % of pulp and ~20 % of stone. Therefore, in the region of Andalusia, the olive oil industry generates more than 280.000 tons of triturated olive stone (OS) per year [1]. This olive stone is mainly destined for combustion, to produce electric energy or heat, and for preparing active carbon [2]. These applications have environmental benefits, although some problems are still presents, as the air pollution due to the carbon monoxide, nitrogen oxides, and particulates such as soot and ash generated in the combustion process [2]. In this respect, in the last decades, other economical and environmentally interesting alternatives, implying the use of the olive stones in the manufacture of adsorbents of different metals or pollutants [3–5] or as catalysts (carbon-based catalysts) have been investigated. Furthermore, an additional advantage in using the olive stones is that it is a non-edible raw

material [6].

In the last years, carbons are being employed for many different applications, such as supports to immobilize organic and inorganic compounds [7], adsorbents of pollutants of different nature [8] or as catalysts for a lot of organic reactions [9].

From a catalytic perspective, the sulfonated carbons have deserved special attention [10,11], since the sulfonation of the carbons can be carried out by different methodologies, analogous to that employed in the sulfonation of mesoporous materials [12]. Concretely, the use of sulfonated carbons obtained from several biomass wastes, as acid catalysts in different reactions concerning glycerol valorization has been studied in recent years [13–16]. As it is well-known, glycerol is the main by-product of biodiesel production (10 wt.% of the total biodiesel produced), being of special interest its transformation into added-value products [17–22]. Among the glycerol valorization reactions, the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol to obtain glycerol tert-butyl ethers is particularly interesting, since the di-tert-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-tert-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called

* Corresponding authors at: Departamento Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E14014, Córdoba, España.
E-mail address: rfa_20_15@hotmail.com (R. Estevez).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110921>

Received 20 December 2019; Received in revised form 7 March 2020; Accepted 23 March 2020

2468-8231/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Sulfonated organosilica-aluminum phosphates as useful catalysts for acid-catalyzed reactions: Insights into the effect of synthesis parameters on the final catalyst

L. Aguado-Deblas, R. Estevez*, F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista*

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Finca y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3 Edificio Marie Curie, E14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Organosilica-aluminum phosphates
Sol-gel
Heterogeneous catalysts
Etherification
Glycerol

ABSTRACT

The synthesis, by a sol-gel method, of organosilica-aluminum phosphates, (X)-AlPO(Y)-(Z), using three different silica precursors (X) 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C), 3-(mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) or Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (B), with varying Al/P molar ratio (Y = 3–10) and pH of the final gel (Z = 3–9), maintaining an Al/Si = 3 molar ratio, has been carried out. Materials were characterized by XRF, SEM-EDX, XRD, ^1H - ^{29}Si CP, ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR and nitrogen adsorption. The acidity of the solids was evaluated by TGA, XRF and XPS and their catalytic behavior in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, under microwave irradiation. The solids with an Al/P molar ratio between 3 and 6, synthesized at a pH value over 3 with precursor C, exhibiting the highest values of acidity and predominantly a mesoporous character, showed the best catalytic behavior.

1. Introduction

Heterogeneous solid catalysts have long been the subject of great attention due to their versatility in a huge variety of organic reactions, including biomass valorization reactions [1,2]. In fact, they are considered as one of the most important factors for the development of greener and more sustainable catalytic protocols. Recently, the possibility of including organic functionalities into an inorganic structure has also been an important step for the Heterogeneous Catalysis and Green Chemistry. Among heterogeneous solid catalysts, the acid ones containing sulfonic groups in their structure are being extensively studied, particularly in reactions that require strong Bronsted acid sites. Depending on the synthesis strategies, the properties of these sulfonic acid-based catalysts can be tailored, e.g., the pore size, the number of active sites, the hydrophobicity, etc. [1,3], making them a very versatile material.

Van Rhijn et al. [4] were pioneers in the incorporation of sulfonic acid groups over silica-based mesoporous materials. The synthesis of these materials was carried out, either by grafting (silylation or coating) of a sulfonic acid precursor, the 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPTMS), on the surface of an ordered silica (MCM or HMS), or by co-condensation of the precursor MPTMS with tetraethyl orthosilicate

(TEOS) in the presence of a structure-directing agent. In both cases, the oxidation of the thiol group to sulfonic group was carried out with H_2O_2 . Afterward, several methods to prepare catalysts containing sulfonic acid groups, employing different precursors, as well as different supports have been reported [4,5], though those ordered silica-based really stand out owing to their favorable characteristics, such as high specific surface area and large pore volume [4–9].

Another type of silica-based hybrid materials as the periodic mesoporous organosilicas (PMOs), that are obtained from bis-silylated organic precursors, have also been investigated [10]. The incorporation of the sulfonic acid groups in the organic moieties of PMOs could be carried out by sulfonation of the aromatic rings [11] or of the double bonds [12], even though other approaches have been considered as the use of thioether-bridged mesoporous organosilicas containing disulfide or tetrasulfide moieties [13]. The subsequent oxidation of these bridges generates two sulfonic acid groups closely to each other.

Sulfonated carbons have also emerged as promising catalysts, since the carbons can be obtained from low-cost available biomass, making them completely renewable, and besides they can be sulfonated by a simple treatment with concentrated H_2SO_4 . Thus, in the last years, sulfonated carbons obtained from different sources, such as glycerol [14], coffee ground [15], olive stones [16] and so on, have been reported,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: q72estor@uco.es (R. Estevez), fmbautista@uco.es (F.M. Bautista).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.12.015>






Received 8 August 2021; Received in revised form 9 December 2021; Accepted 23 December 2021

Available online 27 December 2021

0920-5361/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Article

Evaluation of Dimethyl Carbonate as Alternative Biofuel. Performance and Smoke Emissions of a Diesel Engine Fueled with Diesel/Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil Triple Blends

Laura Aguado-Deblas ¹, Jesús Hidalgo-Carrillo ¹, Felipa M. Bautista ¹, Carlos Luna ¹, Juan Calero ¹, Alejandro Posadillo ², Antonio A. Romero ¹, Diego Luna ^{1,*} and Rafael Estévez ¹

- ¹ Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, 14014 Córdoba, Spain; aguadolaura8@gmail.com (L.A.-D.); Jesus.hidalgo@uco.es (J.H.-C.); qo1baruf@uco.es (F.M.B.); qo2luduc@uco.es (C.L.); p72camaj@gmail.com (J.C.); qo1rorea@uco.es (A.A.R.); q72estor@uco.es (R.E.)
- ² Seneca Green Catalyst S.L., Campus de Rabanales, 14014 Córdoba, Spain; seneca@uco.es
- * Correspondence: diego.luna@uco.es; Tel.: +34-957212065



Citation: Aguado-Deblas, L.; Hidalgo-Carrillo, J.; Bautista, F.M.; Luna, C.; Calero, J.; Posadillo, A.; Romero, A.A.; Luna, D.; Estévez, R. Evaluation of Dimethyl Carbonate as Alternative Biofuel. Performance and Smoke Emissions of a Diesel Engine Fueled with Diesel/Dimethyl Carbonate/Straight Vegetable Oil Triple Blends. *Sustainability* **2021**, *13*, 1749. <https://doi.org/10.3390/su13041749>

Academic Editor: Raffaele Cucciniello
Received: 13 January 2021
Accepted: 2 February 2021
Published: 6 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC) is an interesting blending component for diesel fuel (D) owing to the high oxygen content (53 wt.%) and the absence of C–C bonds in its structure. Moreover, DMC can be produced from CO₂ and methanol, which provides a renewable way to reduce anthropogenic CO₂. This research has been addressed to assess the use of DMC as a solvent of sunflower oil (SO) and castor oil (CO), with the purpose of obtaining biofuels that can replace fossil diesel as much as possible. The blending of DMC with straight vegetable oils (SVOs) reduces their high viscosity, allowing their usage as drop-in biofuels without chemical treatments. Based on viscosity requirements of European Standard EN 590, the optimal DMC/SVO double blends have been tested as direct biofuels by themselves or mixed with fossil diesel in D/DMC/SVO triple blends. Relevant physico-chemical properties of fuels have been analyzed. Engine parameters such as power output, brake-specific fuel consumption (BSFC) and soot emissions have been studied to determine the effect of new biofuels on efficiency of a diesel engine. An outstanding engine efficiency is shown by the studied D/DMC/SVO triple blends, either with SO or CO as an SVO. The low calorific value of DMC is the main reason for reduction in power and BSFC, as the amount of diesel in the triple blends is reduced. Experimental results demonstrate that the use of these biofuels allows the replacement of up to 40% of fossil diesel, without compromising the power and BSFC of the engine, and accomplishing optimal cold flow properties and a marked drop in exhaust emissions.

Keywords: dimethyl carbonate; straight vegetable oils; castor oil; sunflower oil; biofuel; oxygenated fuel; diesel engine; soot emissions; smoke opacity; power output

1. Introduction

The necessary climate change mitigation, along with the decreasing crude oil reserves, make gradual fossil fuel replacement mandatory. Electric, hybrid or hydrogen engines are emerging as future substitutes for conventional engines. However, the urgent need for reducing anthropogenic gases implies that the energy transition must also be carried out considering the engines installed in currently in-use vehicles [1]. This is especially important in certain transportation sectors such as aviation, maritime shipping or heavy vehicles, where the incorporation of new engines is still a challenge [2–4].

Nowadays, biodiesel, produced by transesterification of vegetable oils with methanol, is the most employed biofuel to replace diesel fossil fuel [5]. From a technical point of view, the substitution of diesel for biodiesel does not entail an issue. The major drawback is the obtention of glycerol during its production, which contaminates biodiesel and also

