



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores para la obtención de *n*-butanol a partir de etanol

Julieta Andrea Rubio Rueda

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2022

Óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores para la obtención de *n*-butanol a partir de etanol

Julieta Andrea Rubio Rueda

Tesis o trabajo de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias-Química

Director (a):

Ph.D. Gina Marcela Hincapié Triviño

Profesora Asistente, Departamento de Química, Facultad de Ciencias.

Línea de Investigación: Catálisis Heterogénea Ambiental

Grupo de Investigación: Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2022

“La educación es el arma más poderosa que puedes usar para cambiar el mundo”

Nelson Mandela.

A mi papá por ser mi inspiración, a mi madre por su apoyo y amor incondicional, a mi directora por su motivación constante.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Nombre

Fecha 28/10/2022

Agradecimientos

A mi madre por su amor y apoyo incondicional.

A mi directora, la Dra. Gina Hincapié, profesora del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, por su dedicación, esfuerzo, motivación y apoyo incondicional durante toda la investigación.

A los profesores, Sonia Moreno Guaqueta y Rafael Alberto Molina Gallego, por aceptarme como integrante del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental-ESCA.

A los profesores, Sonia Moreno Guaqueta y Rafael Alberto Molina Gallego, Edwin Arley Baquero Velasco, León Mauricio Velásquez Márquez, Carlos Enrique Daza Velásquez, Carolina Blanco Jiménez, Johan Fabián Galindo Cruz por sus recomendaciones y observaciones durante la maestría.

A mis compañeros del grupo ESCA, Cesar Rodríguez, Julián Contreras, Yury Peralta, Dairo Tovar, William Quiroga, Michael Cañón, Luisa Sánchez, Alejandra Ramírez, Gustavo Novoa, Cristian Burgos por su amistad, apoyo y compañía incondicional.

A la Universidad Nacional de Colombia y al Departamento de Química por esta etapa de aprendizaje en mi vida personal y profesional.

A la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá por el apoyo económico a través del proyecto con código Hermes 48249 y a través de la beca de Auxiliar Docente.

Resumen

Óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores en la obtención de *n*-butanol a partir de etanol: (Resolución 0116 del 18 de abril de 2022. Acta 008 de 2022) *

El etanol es un alcohol primario obtenido tanto por vía petroquímica como a partir de biomasa. Entre los derivados más importantes que se obtienen del etanol se encuentra el *n*-butanol, que se utiliza principalmente como disolvente y como molécula plataforma. Actualmente, la producción de *n*-butanol se lleva a cabo principalmente por dos métodos, el proceso ABE (fermentación Aceto-Butílica-Etílica) y el proceso OXO (hidroformilación), sin embargo, ambos procesos tienen inconvenientes, por ejemplo, el proceso ABE presenta bajo rendimiento, dificultad en la separación de los productos y alta toxicidad de los solventes, y por su parte el proceso OXO presenta una alta toxicidad de los reactivos, un alto costo de los catalizadores y una baja rentabilidad.

Debido a lo anterior, ha surgido la reacción de Guerbet como alternativa, la cual consiste en la conversión de etanol a *n*-butanol a través de reacciones de condensación y deshidratación en presencia de un catalizador, empleando condiciones de presión y temperatura apropiadas. En el proceso de Guerbet se han utilizado catalizadores homogéneos y heterogéneos. Entre los catalizadores heterogéneos potenciales para esta reacción se encuentran los óxidos mixtos de Mg/Al derivados de hidrotalcitas que han demostrado ser prometedores debido a sus propiedades ácido/base, facilidad de síntesis, alta actividad y bajo costo.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo de la presente investigación fue evaluar el efecto de la presencia de distintos tipos de sitios activos en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Mg/Al, usados como catalizadores en la transformación de etanol a *n*-butanol mediante la reacción de Guerbet. Se consideraron variables como: la composición de las hidrotalcitas, la presencia de sitios básicos de diferente naturaleza, la presencia de sitios de hidrogenación y deshidrogenación, la temperatura, el uso de cobre estructural en el catalizador y su efecto sobre la selectividad hacia el *n*-butanol.

Los catalizadores objeto de este estudio fueron óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Mg/Al con relaciones molares 1/1, 3/1 y 5/1, sintetizados por el método de coprecipitación y posterior calcinación a 500°C. De igual forma, se evaluó la influencia de sustituir una porción de los cationes Mg²⁺ por cationes Cu²⁺ en la estructura de la hidrotalcita sobre la selectividad hacia butanol.

Los materiales de partida, así como los óxidos mixtos fueron caracterizados por diferentes técnicas entre las cuales se incluye difracción de rayos X encontrándose los picos característicos de las hidrotalcitas en los precursores y en los óxidos mixtos los picos característicos de un perfil asociado a periclase (MgO).

Por otra parte, se realizó un análisis de textura y porosidad encontrándose que estos sólidos, según la clasificación IUPAC son de tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos con áreas superficiales específicas entre 216 y 294 [m² /g].

La actividad catalítica se evaluó usando un reactor tipo batch Parr® de 50 mL usando una carga de 3% en masa de catalizador versus la cantidad de etanol empleada. Se purgó con N₂ y la reacción se llevó a cabo a presión autógena. Se evaluaron temperaturas de 250, 300 y 350°C bajo agitación a 300 rpm durante 6 horas. Los reactivos y productos se identificaron y cuantificaron por cromatografía de gases.

Bajo las condiciones experimentales estudiadas, el catalizador de Mg/Al que presentó un mejor comportamiento catalítico en términos de conversión (79.9%) y selectividad (8.8%) hacia *n*-butanol a una temperatura de 300°C, es aquel con una relación molar de 3/1; esto se explica por la proporción de pares ácido-base presentes en este sólido que fueron

cuantificados mediante desorción a temperatura programada, alcanzando un valor de 51.0 $\mu\text{mol/g}$.

Al emplear cobre estructural en este material y evaluarlo en la reacción a las distintas temperaturas, se observó que a 250°C presentó una conversión comparable (80.9%) y una mayor selectividad hacia *n*-butanol (16.5%) versus el catalizador de Mg/Al con relación 3/1. La presencia de cobre en el material aporta una cantidad de sitios básicos de fuerza media de 43.2 $\mu\text{mol/g}$ y al ser un metal de transición aporta densidad electrónica promoviendo el fenómeno de retrodonación π y como consecuencia facilitando el proceso de hidrogenación/deshidrogenación.

Los resultados conseguidos en esta investigación son promisorios ya que igualan los porcentajes de conversión y en algunos casos de selectividad, a aquellos obtenidos en diversas investigaciones disponibles en la literatura científica, en las cuales se utilizan catalizadores de paladio e indio que resultan costosos. De igual manera, y como aporte principal de la presente investigación, se brinda una posible explicación asociada con el aumento en la selectividad hacia el producto de interés que genera la presencia de cobre en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas; dado que, si bien este catión ha sido utilizado anteriormente para esta reacción, no hemos evidenciado en la literatura las razones químicas que expliquen este comportamiento. El entendimiento del catalizador es importante para mejorar el diseño y la actividad de estos materiales.

Palabras clave: Etanol, *n*-butanol, Reacción de Guerbet, Hidrotalcitas, óxidos mixtos, retrodonación π

Abstract

Mixed oxides derived from hydrotalcites as catalysts in obtaining *n*-butanol from ethanol: (Resolution 0116 of April 18, 2022. Act 008 of 2022) *

Ethanol is a primary alcohol obtained both petrochemically and from biomass. Among the most important derivatives obtained from ethanol is *n*-butanol, which is used mainly as a solvent and as a platform molecule. Currently, the production of *n*-butanol is carried out mainly by two methods, the ABE process (Aceto-Butyl-Ethyl fermentation) and the OXO (hydroformylation) process, however, both processes have drawbacks, for example, the ABE process It presents low yield, difficulty in separating the products and high toxicity of the solvents, and for its part the OXO process presents a high toxicity of the reagents, a high cost of the catalysts and a low profitability.

Due to the above, the Guerbet reaction has emerged as an alternative, which consists of the conversion of ethanol to *n*-butanol through condensation and dehydration reactions in the presence of a catalyst, using appropriate pressure and temperature conditions. Homogeneous and heterogeneous catalysts have been used in the Guerbet process. Potential heterogeneous catalysts for this reaction include mixed Mg/Al oxides derived from hydrotalcites that have shown promise due to their acid/base properties, ease of synthesis, high activity, and low cost.

In accordance with the above, the objective of the present investigation was to evaluate the effect of the presence of different types of active sites in the mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcites, used as catalysts in the transformation of ethanol to *n*-butanol by means of Guerbet's reaction. Variables such as: the composition of the hydrotalcites, the presence of basic sites of different nature, the presence of hydrogenation and

dehydrogenation sites, temperature, the use of structural copper in the catalyst and its effect on selectivity towards *n*-butanol, were considered.

The catalysts object of this study were mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcites with molar ratios 1/1, 3/1 and 5/1, synthesized by the coprecipitation method and subsequent calcination at 500°C. Similarly, the effect on the selectivity towards butanol of replacing a portion of the Mg²⁺ cations by Cu²⁺ cations in the hydrotalcite structure was evaluated.

The starting materials as well as the mixed oxides were characterized by different techniques, including X-ray diffraction, finding the characteristic peaks of hydrotalcites in the precursors and in the mixed oxides, the characteristic peaks of a profile associated with periclase (MgO).

On the other hand, a texture and porosity analysis were carried out, finding that these solids, according to the IUPAC classification, are type IV, characteristic of mesoporous solids with specific surface areas between 216 and 294 [m² /g].

Catalytic activity was evaluated using a 50 mL Parr® batch reactor using a 3 % catalyst charge versus the amount of ethanol. Reactor was purged with N₂ and the reaction was carried out under autogenous pressure. Temperatures of 250, 300 and 350°C were evaluated under stirring at 300 rpm for 6 hours. The reagents and products were identified and quantified by gas chromatography.

Under the experimental conditions studied, Mg/Al 3/1 catalyst presented the best catalytic behavior in terms of conversion (79.9%) and selectivity (8.8%) towards *n*-butanol at a temperature of 300° C. This is explained by the proportion of acid-base pairs in this solid that were quantified by temperature programmed desorption experiments, reaching a value of 51 μmol/g.

When copper is included in the structure of this material, it was observed that at 250°C it presented a comparable conversion (80.9%) and a higher selectivity towards *n*-butanol (16.5%) versus the Mg/ Al with ratio 3/1. The presence of copper provides 43.2 μmol/g of basic sites of medium strength and being a transition metal, provides electron density

promoting π backbonding, and therefore facilitates hydrogenation/ dehydrogenation processes.

The results obtained in this investigation are promising since they are comparable to the conversion and in some cases the selectivity of different studies, in which expensive palladium and indium catalysts are used. In this sense, and as the main contribution of this investigation, a feasible explanation associated with the increase in selectivity towards *n*-butanol generated by the presence of copper in mixed oxides. Despite this cation has been previously used in for this reaction, to our knowledge, in the literature there is not a chemical explanation related to this behaviour. Understanding the catalyst is important to improve the design and activity of these materials.

Keywords: Ethanol, *n*-butanol, Guerbet reaction, Hydrotalcites, mixed oxides, π backbonding.

Contenido

1	Capítulo 1: Estado del Arte	21
1.1	Estado del arte	21
1.1.1	Generalidades sobre el etanol y el <i>n</i> -butanol	21
1.1.2	Ventajas químicas del <i>n</i> -butanol frente al etanol.....	23
1.1.3	Oferta y demanda global de <i>n</i> -butanol.....	25
1.1.4	Procesos químicos para la producción de <i>n</i> -butanol.....	25
1.1.5	Importancia de la reacción de Guerbet.....	28
1.1.6	Óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores en la reacción de Guerbet	29
1.1.7	Catalizadores actualmente empleados en la reacción de Guerbet.....	31
1.2	Aspectos relevantes del capítulo	36
2	Capítulo 2: Justificación y Objetivos	38
2.1	Planteamiento del problema y pregunta de investigación.....	38
2.1.1	Pregunta de Investigación.....	38
2.2	Justificación.....	38
2.3	Hipótesis.....	39
2.4	Objetivos.....	40
2.4.1	Objetivo General.....	40
2.4.2	Objetivos específicos.....	40
2.5	Organización de la Tesis.....	40
3	Capítulo 3: Síntesis y caracterización de hidrotalcita de Mg/Al y Cu-Mg/Al y sus respectivos óxidos mixtos.....	42
3.1	Metodología.....	42
3.1.1	Materiales: Reactivos	42
3.1.2	Síntesis por el método de co-precipitación	42
3.2	Caracterización de los materiales sintetizados	45
3.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	45
3.2.2	Difracción de rayos X (XRD)	45
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
3.2.4	Sortimetría de nitrógeno.....	46
3.2.5	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD-CO ₂)	46
3.2.6	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	46
3.3	Resultados y discusión	47
3.3.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	47
3.3.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	48
3.3.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	53

3.3.4	Determinación del área superficial específica y análisis de porosidad.	55
3.3.5	Desorción a temperatura programada (TPD-CO ₂)	57
3.3.6	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	60
3.4	Conclusiones parciales del capítulo	62
4	Capítulo 4: Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas en la conversión de etanol en <i>n</i> -butanol.....	64
4.1	Metodología.....	64
4.1.1	Evaluación de la actividad catalítica	64
4.1.2	Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases	65
4.1.3	Análisis por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)	65
4.2	Resultados y discusión	66
4.2.1	Evaluación de la actividad catalítica	66
4.2.2	Análisis por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)	82
➤	Espectro infrarrojo de los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1...	82
➤	Análisis infrarrojo de la adsorción de etanol	84
4.3	Conclusiones parciales del capítulo	87
5	Capítulo 5: Conclusiones generales y recomendaciones	89
5.1	Conclusiones generales.....	89
5.2	Recomendaciones	90
6	Capítulo 6: Anexos	91
6.1	Anexo A. Participación en XII Simposio Colombiano de Catálisis.....	92
6.2	Anexo B. Difracción de rayos X (XRD).....	97
6.3	Anexo C. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	98
6.4	Anexo D. Curva de calibración para el análisis de Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	99
6.5	Anexo E. Cálculo de los factores de respuesta y de la concentración de los reactivos y productos en la conversión de etanol.	101
7	Referencias.....	104

Lista de esquemas

Esquema 1-1. Hidrogenación de crotonaldehído adaptado de [32].	26
Esquema 1-2. Síntesis de Reppe adaptado de [32].	26
Esquema 1-3. Proceso OXO adaptado de [32].	27
Esquema 1-4. Secuencia de reacción para la condensación de etanol a <i>n</i> -butanol. Reacción de Guerbet adaptada de [3].	28
Esquema 1-5. Mecanismo propuesto para la reacción de Guerbet adaptada de [45].	33
Esquema 4-1. Mecanismo propuesto para la formación de dietiléter.	68
Esquema 4-2. Mecanismo propuesto para la reacción de Guerbet adaptada de [43].	69
Esquema 4-3. Mecanismo propuesto para la formación de acetaldehído adaptado de [54]	

Lista de Figuras

Figura 1-1. Representación esquemática de la estructura HT [41]	30
Figura 1-2. Calcinación y reconstrucción de las hidrotalcitas [44].....	31
Figura 3-1. Esquema del montaje de síntesis de las hidrotalcitas.....	44
Figura 3-2. Difractogramas de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1 calcinados a diferente temperatura.....	49
Figura 3-3. Difractogramas de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1 luego de almacenamiento por un mes (Reconstrucción de la hidrotalcita).....	50
Figura 3-4. Difractogramas de las muestras Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ y de las hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, Mg/Al 3/1 y Mg/Al 5/1	51
Figura 3-5. Difractogramas de Al ₂ O ₃ , MgO, Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	53
Figura 3-6. Micrografías SEM de los óxidos mixtos de a) Mg/Al 1/1 b) Mg/Al 3/1 c) Mg/Al 5/1 d) Cu-Mg/Al 10%-3/1	54
Figura 3-7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	56
Figura 3-8. Perfiles de TPD-CO ₂ de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1,3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. En azul el resultado de la suma de la descomposición.	59
Figura 3-10. Perfil de TPR-H ₂ del óxido Cu-Mg/Al 10%-3/1.	61
Figura 4-1. Conversión de etanol y selectividad a distintos productos en función de la relación molar de Mg/Al (350°C, N ₂ , t= 6h).	67
Figura 4-2. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de etanol absoluto a <i>n</i> -butanol. Catalizadores: Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. Temperatura de reacción: 250, 300 y 350°C, N ₂ , t = 6 h.	71

Figura 4-3. Efecto de la relación molar Mg/Al en la conversión de etanol y selectividad a los principales productos de reacción con los distintos catalizadores bajo estudio (250 y 300°C, N ₂ , t = 6 h).....	75
Figura 4-4. Efecto del tiempo de reacción en la conversión de etanol y la selectividad a productos con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N ₂ , t= 6h y 18 h.	80
Figura 4-5. Espectros DRIFTS de las muestras de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	83
Figura 4-6. Espectros diferencia de la adsorción de etanol a 100°C sobre los óxidos a) Mg/Al 3/1 y b) Cu-Mg/Al 10%-3/1 y su respectiva desorción a diferentes temperaturas..	85
Figura 4-7. Especies de etanol adsorbidas molecular y disociativamente sobre los óxidos mixtos de Mg/Al	86
Figura D-1. Reducción térmica del CuO.....	99
Figura D-2. Curva de calibración del CuO	100
Figura E-1. Cromatograma de GC-MS de una de las muestras líquidas obtenidas en la reacción de etanol con el catalizador Mg/Al 5/1 a 300°C, N ₂ , t=6 h. Programa de temperatura: isoterma a 40°C durante 2 minutos, una rampa de 10°C/min hasta 150° C, una rampa de 20°C/min hasta 200°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 2 minutos [53].	102

Lista de Tablas

Tabla 1-1. Estructura molecular y aplicación principal de los isómeros del butanol [11]..	23
Tabla 1-2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de gasolina, diésel, etanol y <i>n</i> -butanol [20].	24
Tabla 1-3. Conversión de etanol, selectividad y rendimientos hacia <i>n</i> -butanol haciendo uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas	35
Tabla 3-1. Precursores empleados para la síntesis de coprecipitación de hidróxido de aluminio (Al(OH) ₃), el hidróxido de magnesio (Mg(OH) ₂) y las hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1, Cu-Mg/Al 10%-3/1.	43
Tabla 3-2. Parámetros de red de las hidrotalcitas Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1	52
Tabla 3-3. Resultados de EDX de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.	55
Tabla 3-4. Resultados de área superficial específica, área de microporos y de mesoporos para los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1	57
Tabla 3-5. Representación esquemática de especies adsorbidas de CO ₂ en la superficie de óxidos.	58
Tabla 3-6. Distribución de sitios básicos en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1	60
Tabla 3-6. Porcentaje de consumo de hidrógeno del óxido mixto Cu-Mg/Al 10%-3/1 obtenido a partir del perfil de TPR-H ₂	62
Tabla 4-1. Conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 350°C, N ₂ , t= 6h.	68

Tabla 4-2. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de etanol absoluto a <i>n</i> -butanol. Catalizadores: Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. Temperatura de reacción: 250, 300 y 350°C, N ₂ , t = 6 h.	73
Tabla 4-3. Resultados de actividad catalítica de Al ₂ O ₃ , MgO, Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N ₂ , t = 6 h.	78
Tabla 4-4. Resultados de actividad catalítica de Mg/A	
Tabla 1-1. Estructura molecular y aplicación principal de los isómeros del butanol [11]..	23
Tabla 1-2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de gasolina, diésel, etanol y <i>n</i> -butanol [20].	24
Tabla 1-3. Conversión de etanol, selectividad y rendimientos hacia <i>n</i> -butanol haciendo uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas.....	35
Tabla 3-1. Precursores empleados para la síntesis de coprecipitación de hidróxido de aluminio (Al(OH) ₃), el hidróxido de magnesio (Mg(OH) ₂) y las hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1, Cu-Mg/Al 10%-3/1.	43
Tabla 3-2. Parámetros de red de las hidrotalcitas Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1	52
Tabla 3-3. Resultados de EDX de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.	55
Tabla 3-4. Resultados de área superficial específica, área de microporos y de mesoporos para los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	57
Tabla 3-5. Representación esquemática de especies adsorbidas de CO ₂ en la superficie de óxidos.	58
Tabla 3-6. Distribución de sitios básicos en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1	60
Tabla 3-6. Porcentaje de consumo de hidrógeno del óxido mixto Cu-Mg/Al 10%-3/1 obtenido a partir del perfil de TPR-H ₂	62
Tabla 4-1. Conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 350°C, N ₂ , t = 6h.....	68
Tabla 4-2. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de etanol absoluto a <i>n</i> -butanol. Catalizadores: Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. Temperatura de reacción: 250, 300 y 350°C, N ₂ , t = 6 h.	73
Tabla 4-3. Resultados de actividad catalítica de Mg/Al 1/1, Mg/Al 5/1 y MgO a 250 y 300°C, N ₂ , t = 6 h por GC-MS.....	76

Tabla 4-4. Resultados de actividad catalítica de Al ₂ O ₃ , MgO, Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N ₂ , t = 6 h.	78
Tabla 4-5. Resultados de actividad catalítica de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N ₂ , t = 6, 18 h.	80
Tabla 4-6. Mejores resultados obtenidos experimentalmente con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 versus reportes en la literatura científica.....	82
Tabla 4-7. Número de onda y asignaciones de las bandas de adsorción de etanol sobre los óxidos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	87
Tabla C-1. Resultados obtenidos por SEM-EDX para cada una de las hidrotalcita de Mg/Al y Cu-Mg/Al98 1 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N ₂ , t = 6, 18 h.	80
Tabla 4-5. Mejores resultados obtenidos experimentalmente con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 Vs Literatura.....	82
Tabla 4-6. Número de onda y asignaciones de las bandas de adsorción de etanol sobre los óxidos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.....	87
Tabla C-1. Resultados obtenidos por SEM-EDX para cada una de las hidrotalcita de Mg/Al y Cu-Mg/Al98	

1 Capítulo 1: Estado del Arte

1.1 Estado del arte

1.1.1 Generalidades sobre el etanol y el *n*-butanol

El etanol es un alcohol primario que se caracteriza por ser un líquido incoloro y transparente, que se obtiene tanto por la ruta petroquímica como a partir de biomasa [1]. El etanol se emplea como disolvente para resinas, aceites, hidrocarburos; como medio de extracción, colorantes, drogas sintéticas, soluciones para limpieza, antisépticos entre otros [2]. Hasta el 2020, la producción de etanol era mucho mayor a su consumo, de modo que había disponibilidad de una gran cantidad de este alcohol para la producción de productos químicos de gran demanda global y alto valor en el mercado, sin embargo, debido al Covid-19 se presentó escasez y los costos de este alcohol aumentaron significativamente [3].

Los derivados más importantes generados a partir del etanol son etileno, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno, ácido acético, *iso*-buteno, 1,3-butadieno y *n*-butanol [1,3]. A nivel de combustibles, el uso del etanol (EtOH) está enfocado principalmente como sustituto de la gasolina [3]. En países como Estados Unidos, México, España y Colombia se comercializa una gasolina conocida como E10, que consiste en la mezcla de etanol con gasolina, la cual posee un 10% de EtOH por volumen, ya que da como resultado un mayor número de octanaje, que es una medida de calidad de las gasolinas asociada a la capacidad antidetonante que posee para producir energía útil y entre mayor sea el número de octano, mejor será la sustancia como combustible, y por tanto una mayor eficiencia en

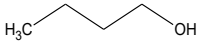
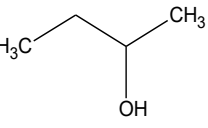
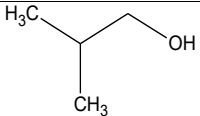
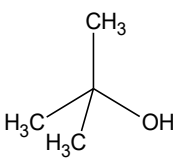
la combustión [4,5]. Sin embargo, la alta solubilidad del etanol en agua genera corrosividad y graves daños al motor [6]. A nivel mundial, se han realizado investigaciones a nivel de combustibles que han contribuido a la mejora en las propiedades antidetonantes conferidas por el uso de etanol en la gasolina, como las contemplada en Carta Mundial de Combustibles 2019 – Gasolina y diésel y como consecuencia ha generado valor agregado en los combustibles [7]. Actualmente, los países pertenecientes al acuerdo de París de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 21) como Argentina, Brasil, México entre otros, están implementando estrategias que permitan comenzar la transición energética y así mitigar el calentamiento global, mientras en Colombia se implementó la resolución 786 de 2016 que consiste en el uso de etanol anhidro 10% (E10) para reducir y por tanto, contrarrestar la contaminación ambiental [8,9]. En Colombia, existen seis refinerías que producen bioetanol, que entraron en funcionamiento en el año 2006 y se encuentran ubicadas cinco de ellas en el Valle del Cauca y una en el departamento del Meta, con capacidad de producción superior a los 1.200.000 litros de etanol al día, con las cuales se busca reemplazar el 8.5% de consumo de gasolina en el país [10].

El butanol, es el nombre que tiene en común un grupo de alcoholes que se caracterizan por ser representados por la fórmula química C_4H_9OH . Los cuatro isómeros del butanol, presentan diferente estructura molecular, cada uno de ellos posee diferentes propiedades fisicoquímicas como índice de octano, punto de ebullición, viscosidad entre otros y por tanto diferentes aplicaciones (ver Tabla 1-1). El *n*-butanol (o 1-butanol), el *iso*-butanol, el *sec*-butanol (o 2-butanol) y el *tert*-butanol, poseen un número de octano de 96, 101, 105 y 113 respectivamente, lo que los hace atractivos para su uso en motores de encendido por combustión [11,12,13].

El *n*-butanol es un líquido neutro, incoloro, ligeramente volátil, con olor característico a plátano, parcialmente soluble en agua (7-8%), que se caracteriza por mezclarse fácilmente con todos los solventes orgánicos comunes tales como glicoles, cetonas, alcoholes, etc. [14]. A nivel industrial, se emplea principalmente en la elaboración de pinturas, recubrimientos, tintas, entre otros usos que se describen en la Tabla 1-1 [15,16,17]. Dicho alcohol presenta un mayor número de aplicaciones frente a sus isómeros, dentro de las cuales se encuentra ser aditivo de la gasolina. Además, posee un número de octano

relativamente alto (*n*-butanol 96, gasolina 91-99) y un índice de cetano similar al del diésel (*n*-butanol 40-55, diésel 51.7), que lo convierte en un buen candidato para mezclar tanto con gasolina como con diésel, además el oxígeno que aporta el *n*-butanol mejora la combustión y conduce a una reducción de emisiones de hidrocarburos no quemados o quemados parcialmente debido a la combustión incompleta, hasta un 22%, de hollín hasta un 35% y de emisiones de NOx hasta de 40 ppm [2,18,19].

Tabla 1-1. Estructura molecular y aplicación principal de los isómeros del butanol [11]

Isómeros de butanol	Estructura	Aplicaciones
1-Butanol		Disolventes: para pinturas, resinas, tintes, plastificantes, materia prima para la producción de ésteres de butilo o éteres de butilo, fabricación de cosméticos, aditivo de gasolina.
2-Butanol		Solvente, intermediario químico para producción de butanona. Fabricación de limpiadores industriales - removedores de pintura, perfumes o en sabores artificiales.
Iso-Butanol		Disolvente y aditivo para pintura, aditivo de gasolina, limpiadores industriales - removedores de pintura.
Tert-Butanol		Solvente, desnaturalizante para etanol, limpiadores industriales - removedores de pintura, intermedio para la producción de éter metil terbutílico (MTBE), etil-tert butil éter (ETBE), hidroperóxido terbutílico (TBHP), etc.

1.1.2 Ventajas químicas del *n*-butanol frente al etanol

El *n*-butanol es una molécula plataforma que frente al etanol tiene un mayor número de aplicaciones en la industria ya que es empleado para la obtención de diversos productos derivados, formulados y de consumo, además, sus propiedades fisicoquímicas le confieren un enorme potencial como combustible [20,21]. Hay cinco propiedades físico-químicas determinantes para evaluar la buena o mala calidad de un combustible las cuales son: la densidad energética, que es la cantidad de energía que puede almacenar en este caso

una sustancia por unidad de volumen [6]; la solubilidad en agua, ya que entre más polar sea la sustancia más soluble será en agua, por ende, mayor corrosividad generará en el motor y además será más difícil su transporte por tubería para su respectiva distribución [22]; la relación aire-combustible, que numéricamente expresa la relación entre la masa de aire y la de un combustible presente en un proceso de combustión, donde a valores de 12-14 se alcanza la mayor potencia en el motor [23]; el calor de vaporización, el cual se refiere a la energía necesaria para que las moléculas del líquido pasen a estado gaseoso [24] y el número de octano. En resumen, al momento de hacer la elección de una sustancia como combustible o aditivo de combustible, aquel que tenga mayor densidad energética, menor solubilidad en agua, mayor relación aire-combustible, menor calor de vaporización y mayor número de octano será el mejor candidato [25].

Como se mencionó anteriormente, el etanol tiene diversas aplicaciones como combustible; entre sus propiedades fisicoquímicas se encuentran, una baja densidad energética, una alta solubilidad en agua, una baja relación aire-combustible, un alto calor de vaporización (92 MJ/Kg) y un alto número de octano respecto a la gasolina, siendo la segunda propiedad la responsable directa de generar corrosión en motor (ver Tabla 1-2) [26]. Por otra parte, el *n*-butanol tiene respecto a la gasolina y al diésel, una alta densidad de energía, baja solubilidad en agua, una alta relación aire-combustible, un bajo calor de vaporización y un número de octano similar al de la gasolina, siendo las dos primeras propiedades responsables de que el *n*-butanol sea un candidato prometedor en el futuro para reemplazar al etanol como aditivo de la gasolina [12,27].

Tabla 1-2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de gasolina, diésel, etanol y *n*-butanol [20].

Combustible	Densidad energética (MJ / L)	Solubilidad en agua (%)	Relación aire-combustible	Calor de vaporización (MJ / Kg)	Número de octano
Gasolina	32.0	-	14.6	0.36	91-99
Diésel	35.5	-	14.7	-	-
Etanol	19.6	100	8.9	0.92	129
<i>n</i> -butanol	29.2	7	11.1	0.43	96

1.1.3 Oferta y demanda global de *n*-butanol

Para el año 2020, el mercado mundial de *n*-butanol fue de 3.1 mil millones USD y se tiene proyectado para el 2025 un valor de 4.0 mil millones USD, es decir, un estimado de tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) entre el 5 y 5.5 % y para el año 2030 se espera que el mercado global supere los 14 mil millones USD [28]. Las principales empresas que actualmente compiten para mantener su posición en el mercado son BASF (Alemania), The DOW Chemical Company (EE. UU.), Eastman (EE. UU.), OQ Chemicals (Alemania) y SASOL (Sudáfrica) [29]. Las industrias de mayor demanda de *n*-butanol a nivel mundial son: la construcción, farmacéutica, textil y pintura [17]. Sin embargo, a partir del año 2020 los problemas generados en esta industria por el Covid-19 han estado relacionados con la interrupción en la cadena de suministro, caída de la demanda, entre otros. A pesar de lo anterior, las medidas adoptadas tanto por las empresas como por los proveedores ha sido reevaluar estrategias para atender la crisis, por lo cual se espera que durante este periodo de crisis la demanda de *n*-butanol sea de baja a media y después de terminada, se espera que la demanda de este suministro aumente [28].

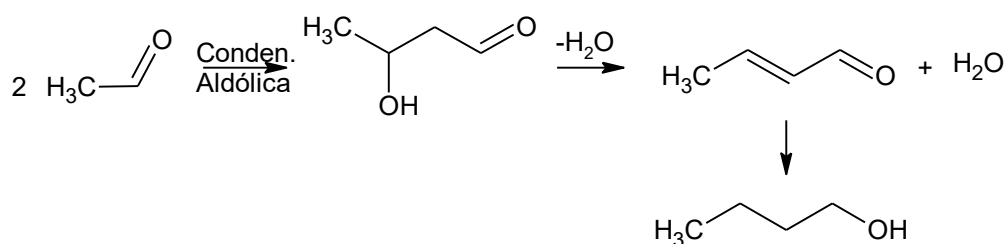
En el mercado colombiano para finales del año 2019, el etanol y el *n*-butanol tenían un precio de aproximadamente \$75.000 y \$205.000 pesos (COP) por litro respectivamente, es decir, el valor químico del *n*-butanol superaba casi tres el valor del etanol y por lo tanto era viable su producción. En el año 2020, como consecuencia de la pandemia del Covid-19, los precios del etanol y el *n*-butanol eran de \$100.000 pesos (COP) por litro, que generó que los procesos se encarecieran y que el precio del butanol aumentara. A finales del año 2021 el precio del *n*-butanol repuntó con un precio de \$320.000 pesos (COP) por litro. Se espera que una vez superada la pandemia se equilibre la oferta y la demanda, se alcance el punto de equilibrio y se retorne a los precios del 2019, al punto de nuevamente volver económicamente viable la obtención de *n*-butanol a partir de etanol [30,31].

1.1.4 Procesos químicos para la producción de *n*-butanol

El *n*-butanol comenzó a producirse por el método de fermentación biológico ABE (Aceto-Butílica-Etílica) debido a su descubrimiento por el microbiólogo Louis Pasteur en 1861. En 1927, el proceso ABE comenzó a emplearse principalmente para la producción de *n*-butanol con bacterias *Clostridium acetobutylicum*, sin embargo, en 1950, el proceso ABE se vio afectado por la llegada del petróleo ya que la ruta petroquímica era más económica

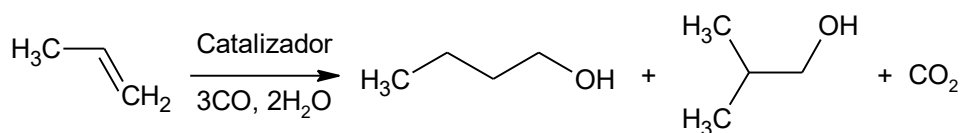
y por tanto más competitiva. Debido al aumento en los precios del crudo se ha retomado el proceso ABE y además han emergido nuevas alternativas que son más rentables para la producción de *n*-butanol [15][16][21]. Actualmente, la producción de *n*-butanol se puede llevar a cabo tanto por métodos biológicos (fermentación ABE), como por métodos químicos como la hidrogenación de crotonaldehído, el proceso Reppe, la síntesis de OXO y la reacción de Guerbet; cada uno de los cuales presenta sus respectivas ventajas y desventajas.

En la hidrogenación de crotonaldehído se emplea acetaldehído que se somete a una condensación aldólica, seguido por una deshidratación y una hidrogenación donde finalmente se obtiene el *n*-butanol como se observa en el Esquema 1-1. Sin embargo, el acetaldehído que es materia prima de este proceso es producido a partir de la deshidrogenación de etanol, por lo tanto, es más atractivo y económicamente viable producir *n*-butanol directamente a partir de etanol [32].



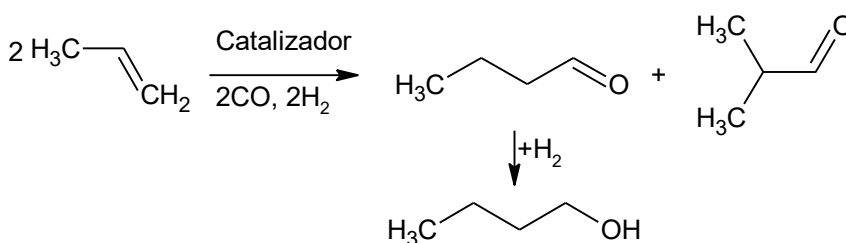
Esquema 1-1. Hidrogenación de crotonaldehído adaptado de [32].

El proceso Reppe consiste en la reacción de propileno con monóxido de carbono y agua en presencia de un catalizador y sometidos a baja presión y temperatura, donde finalmente se obtiene *iso*-butanol, *n*-butanol y dióxido de carbono, como se observa en el Esquema 1-2. A pesar de ser considerada una reacción “sencilla” debido a que solo consta de un único paso de reacción, la tecnología que se utiliza es costosa lo cual ha limitado su comercialización [32].



Esquema 1-2. Síntesis de Reppe adaptado de [32].

A nivel mundial, uno de los procesos dominantes es la producción de *n*-butanol por medio de la **síntesis OXO** (ver Esquema 1-3), también conocido como proceso de hidroformilación, que emplea propileno, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador específico (a base de cobalto o rodio), el cual genera *n*-butiraldehído e *iso*-butiraldehído, que posteriormente son separados y finalmente sometidos a un proceso de hidrogenación donde se obtiene como producto principal el *n*-butanol y como subproducto el *iso*-butanol [15][32]. La empresa DOW en Luisiana y Texas, EE. UU, produce el 8.3% de alcoholes plastificantes a nivel mundial, dentro los cuales se encuentra el *n*-butanol [18]. Sin embargo, este proceso posee varios inconvenientes, por ejemplo, el uso de monóxido de carbono (tóxico y dañino para el medio ambiente y los seres humanos) y propileno (altamente inflamable), la alta presión de reacción (30 MPa), el uso de dos catalizadores diferentes (cobalto o rodio en el primer paso y níquel en el segundo paso), lo convierte en un proceso complicado y costoso, por consiguiente, se obtiene una baja rentabilidad [33].



Esquema 1-3. Proceso OXO adaptado de [32].

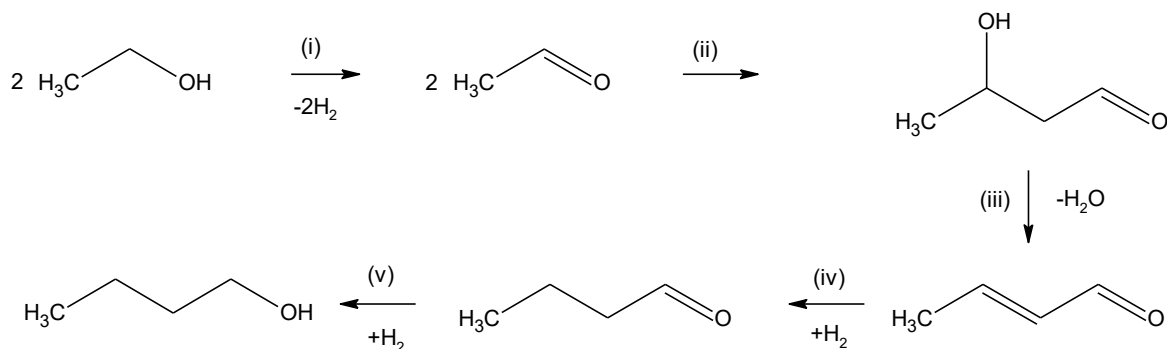
La producción de *n*-butanol que también es predominante, es la **fermentación ABE**, donde, empleando bacterias *Clostridium acetobutylicum* se transforman los carbohidratos tales como glucosa y almidón primero en ácido acético y butírico y posteriormente en acetona, *n*-butanol y etanol en proporciones 3:6:1 [15,16]. Este proceso tiene como ventajas producir *n*-butanol con mayor pureza, con una huella de carbono inferior al 45% respecto al proceso OXO y que además genera una menor dependencia de la industria petroquímica, sin embargo, presenta desventajas tales como bajo rendimiento global, el cual es inferior al 2%, elevado costo de los sustratos como melazas de maíz o caña de azúcar debido a que compiten en el suministro de alimentos, difícil separación de los productos, tiempos de desinfección largos y alta toxicidad de los

solventes [16]. Se ha encontrado que son pocas las especies que en condiciones adecuadas pueden producir cantidades significativas de *n*-butanol, siendo el género *Clostridium* el dominante en esta conversión [22,32].

1.1.5 Importancia de la reacción de Guerbet

La creciente escasez del petróleo, el aumento de los precios del crudo, la necesidad de proteger el medio ambiente, entre otras múltiples razones, ha generado la búsqueda de independencia de la producción petroquímica [20,27,34]. Sin embargo, las desventajas asociadas a los dos principales procesos por los cuales se produce *n*-butanol, que son el proceso OXO y ABE, han ocasionado que el proceso conocido como reacción de Guerbet haya tomado importancia lo que representa gran desafío a nivel investigativo y tecnológico [2,6].

La reacción de Guerbet es un proceso endotérmico que se caracteriza por la conversión de etanol a *n*-butanol en presencia de un catalizador y empleando condiciones de presión y temperatura moderadas [3,34]. Esta reacción global transcurre en cinco etapas (ver Esquema 1-4): la deshidrogenación de etanol a acetaldehído (paso i), la condensación aldólica de dos moléculas de acetaldehído para dar 3-hidroxiбутanal (paso ii), la deshidratación de 3-hidroxiбутanal obteniéndose así crotonaldehído (paso iii), la hidrogenación de crotonaldehído para producir butiraldehído y finalmente la hidrogenación de butiraldehído para obtener finalmente el *n*-butanol (paso iv y v) [34].



Esquema 1-4. Secuencia de reacción para la condensación de etanol a *n*-butanol. Reacción de Guerbet adaptada de [3].

Existe una amplia diversidad de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos empleados para la síntesis de *n*-butanol a partir de etanol por el proceso Guerbet. Los principales catalizadores homogéneos son los catalizadores de complejos de iridio y rutenio que han demostrado una excelente conversión (53%), selectividad (99%) y rendimiento (37%) en condiciones suaves de reacción [19], sin embargo, problemas tales como la difícil o nula separación del catalizador al finalizar la reacción, la imposibilidad de reutilización de este, la contaminación ambiental generada y el costo que poseen estos catalizadores, han ocasionado que los catalizadores heterogéneos hayan tomado gran importancia en los últimos años [21].

Dentro de los catalizadores heterogéneos estudiados se encuentran: las zeolitas y óxidos metálicos o mixtos, los catalizadores de hidroxiapatita (HAP) y los metales soportados, que son interesantes debido a la estabilidad y reproducibilidad [35]. Los óxidos mixtos de Mg/Al derivados de hidrotalcita son catalizadores interesantes debido a la gran cantidad de sitios activos, a sus propiedades ácido/base, su facilidad de síntesis, su alta área superficial y el bajo costo de producción [36,37]. Actualmente, la empresa Catalixx con sede en España y Estados Unidos está enfocada en la producción de *n*-butanol a partir de etanol haciendo uso de catalizadores heterogéneos, específicamente óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, reemplazando el magnesio por cationes como cobre (Cu), cobalto (Co), galio (Ga) y níquel (Ni) y soportando paladio (Pd) y platino (Pt) en la hidrotalcita [38, 39]. Esta empresa reporta que el costo de producción de *n*-butanol por el proceso ABE es de US\$ 1230 Tonelada métrica, el de proceso OXO es de US\$ 950 Tonelada métrica mientras que por la reacción de Guerbet empleando óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas es de US\$ 320-375 Tonelada métrica [39]. A continuación, se hará una breve descripción del uso de este tipo de catalizadores en la reacción de Guerbet para producir *n*-butanol.

1.1.6 Óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores en la reacción de Guerbet

Las hidrotalcitas (HT) son hidróxidos de doble capa (LDH), empleados como precursores de óxidos mixtos obtenidos a través de procesos de calcinación. Dichos óxidos poseen una alta estabilidad química, buena estabilidad térmica y una serie de propiedades ácido-base modulables [40,41].

La fórmula general de las HT es $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_x^{n-} * nH_2O]^{x-}$, donde la composición laminar corresponde a $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ (Figura 1-1), M^{2+} y M^{3+} son los cationes metálicos di y trivalentes respectivamente, los cuales forman una estructura tipo brucita (sistema cristalino hexagonal). La diversidad de cationes divalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , entre otros y trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.) hace que estos materiales sean químicamente muy versátiles. La composición interlaminar corresponde a $[A_x^{n-} * nH_2O]^{x-}$, donde A^{n-} es un anión intercalado entre láminas, generalmente carbonatos (CO_3^{2-}) y nitratos (NO_3^-), que son los encargados de mantener la electroneutralidad entre las capas y en donde el H_2O actúa como moléculas de solvatación [42].

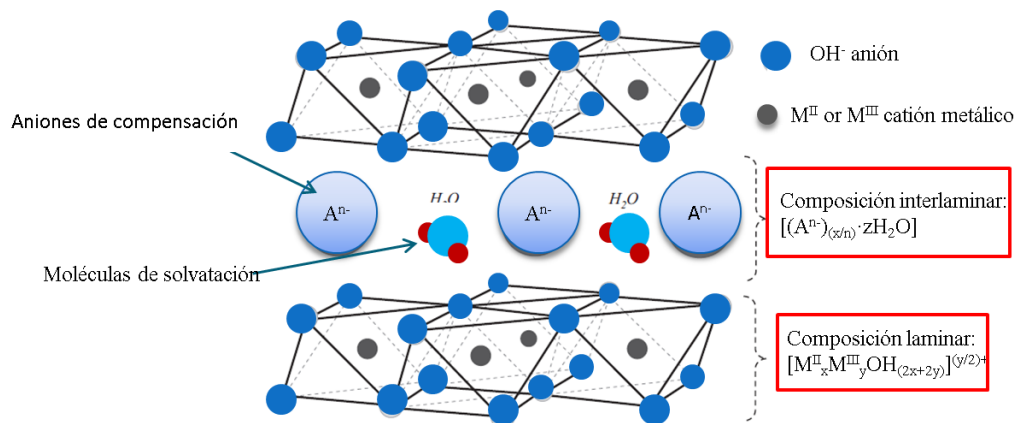


Figura 1-1. Representación esquemática de la estructura HT [41]

Como se observa en la Figura 1-2, para obtener el óxido es necesario descomponer la HT a alta temperatura, por medio de un proceso de calcinación donde la HT sufre una deshidratación, deshidroxilación y decarbonatación para transformarse en un óxido mixto de $MgO-Al_2O_3$ [40]. El óxido o LDH calcinado puede sufrir reconstrucción de su estructura a LDH por hidratación, debido al efecto de memoria que poseen estos sólidos y que le permite reconstruir y modificar la capa interlaminar para formar la fase meixnerita [37,41,43].

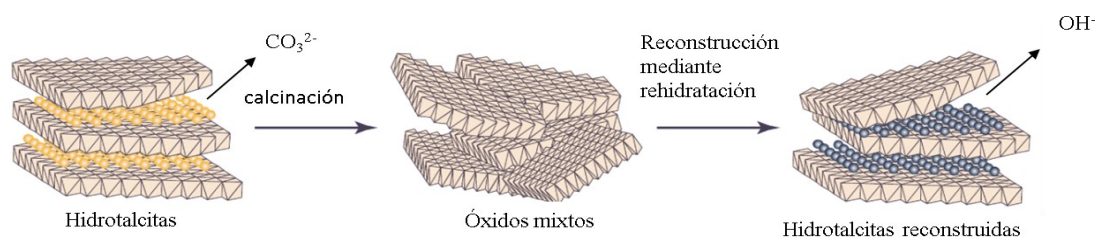


Figura 1-2. Calcinación y reconstrucción de las hidrotalcitas [44].

Aproximadamente a partir del año 2000, se conocen las primeras publicaciones acerca del uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita como catalizadores en conversión de etanol a *n*-butanol [36,45]. Hasta la fecha se han divulgado diferentes investigaciones, en las cuales se ha estudiado el efecto causado en la conversión y selectividad por la variación de cuatro parámetros en los sólidos: la composición química, el método de síntesis de la hidrotalcita, la temperatura de calcinación y las condiciones de reacción. A continuación, se mostrarán algunos estudios que reflejan el estado del arte en el que se encuentra la investigación actualmente, en relación con algunas de estas variables.

1.1.7 Catalizadores actualmente empleados en la reacción de Guerbet

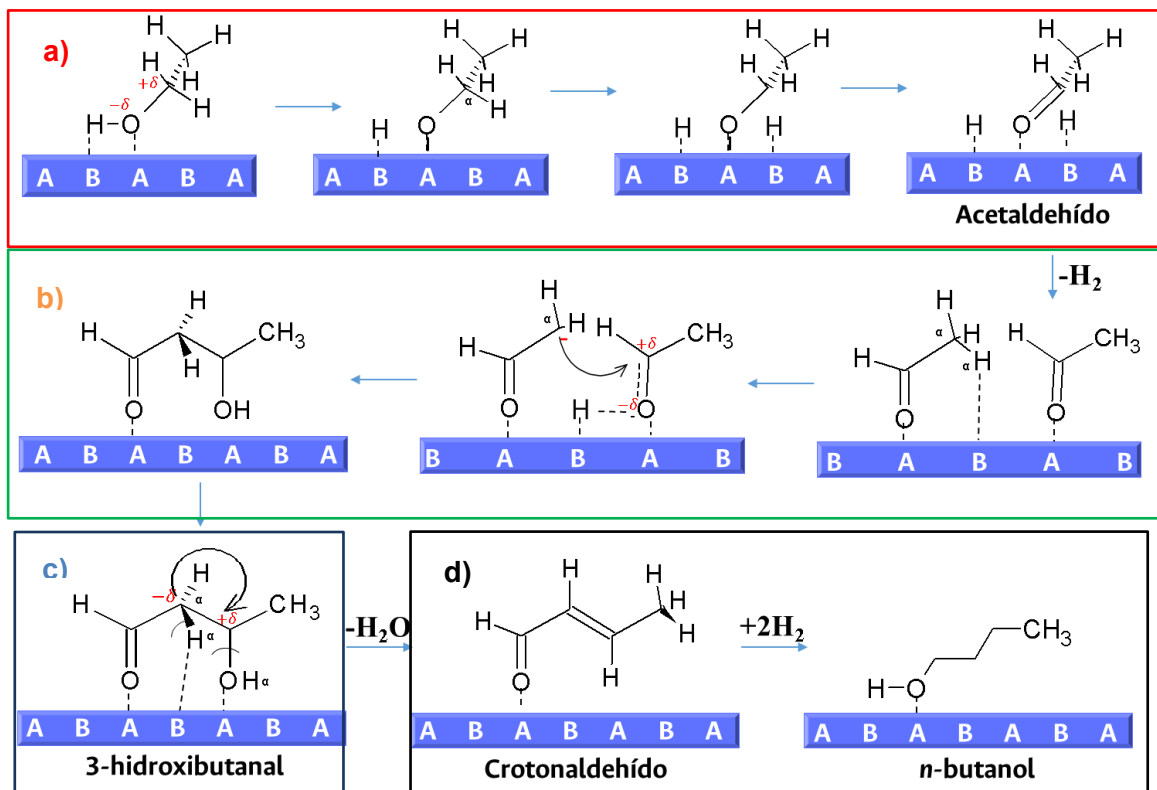
Carvalho *et al.* (2012, 2013) [12,26] emplearon cuatro catalizadores $\text{Mg}_1\text{Al}_1\text{O}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_1\text{O}$, MgO y Al_2O_3 , con el objetivo de estudiar las propiedades fisicoquímicas y comprender mejor el mecanismo por el cual se genera *n*-butanol a partir de etanol. Las condiciones empleadas para la reacción fueron 0.3 g de catalizador, 350°C , presión atmosférica, 12% etanol/ N_2 (%vol) a 40 mL/min. La acidez de los catalizadores fue determinada con experimentos de adsorción de piridina seguidos por espectroscopía FTIR, mientras los sitios básicos se determinaron mediante la desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2).

Los autores encontraron que el catalizador MgO presentó una baja conversión de etanol (5.2%) y una alta selectividad hacia el acetaldehído del 69.8%, debido a la ausencia de pares ácido-base, por lo tanto, no se ve favorecida la conversión y la condensación aldólica. Por su parte, el catalizador de Al_2O_3 presenta una alta conversión de etanol (90.1%) y una alta selectividad hacia etileno (95.0%), como consecuencia del número y la naturaleza de sus sitios ácidos, los cuales son los responsables de la conversión del etanol,

sin embargo, no hay selectividad hacia el *n*-butanol y esto se debe a la ausencia de sitios básicos de fortaleza media.

El catalizador que posee una relación molar Mg/Al de 1/1 presenta una alta conversión (40.5%) de etanol y una baja selectividad hacia el *n*-butanol (22.0%) respecto a Mg/Al 3/1 el cual presentó los mejores resultados ya que exhibió una baja conversión (33.2%) de etanol y una selectividad hacia el *n*-butanol del 34.2% con respecto al catalizador Mg/Al 1/1. De acuerdo con los autores, esto se debe a que Mg₃AlO posee una mayor cantidad de sitios básicos de fuerza moderada (Lewis) [11, 25, 37].

El mecanismo propuesto por los autores para la reacción de Guerbet, elucidado por espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFTS), con análisis de espectrometría de masas en línea, consta de cinco pasos. Inicialmente, se adsorbe la molécula de etanol en un sitio ácido y un sitio básico efectúa la deshidrogenación para la obtención de acetaldehído (ver Esquema 1-5a). Enseguida, ocurre la condensación de las dos moléculas de acetaldehído para la obtención de 3-hidroxibutanal (ver Esquema 1-5b). Posteriormente, ocurre la deshidratación de 3-hidroxibutanal (Esquema 1-5c). Finalmente, se da la hidrogenación sucesiva de crotonaldehído (2-butenal) pasando por butiraldehído hasta la obtención del *n*-butanol como se observa en el Esquema 1-5d. Aun cuando existe un mecanismo propuesto para la reacción de Guerbet, hasta el momento se desconoce el papel de los diferentes sitios que deben estar presentes en un sólido para alcanzar una alta selectividad hacia *n*-butanol. Además, a pesar de que se han explorado otros cationes para mejorar la selectividad, todavía se detectan deficiencias en la explicación química del papel que desempeñan dichos cationes en la estructura de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, por lo tanto, esto todavía es tema de investigación.



Esquema 1-5. Mecanismo propuesto para la reacción de Guerbet adaptada de [45].

Larina, *et al.*, en su investigación del año 2019 [46], emplearon óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con una relación molar de Mg/Al de 1, 2, 3 y 4. Para la caracterización de estos se emplearon técnicas tales como: XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), TPD-NH₃ y CO₂, estas dos últimas responsables de medir la concentración de sitios ácidos y básicos. Para determinar la actividad catalítica de los sólidos, se empleó un reactor de flujo de lecho fijo, a presión atmosférica. En la reacción se emplearon catalizadores con tamaño de partícula de 1 a 2 mm y etanol a una temperatura de 300°C y una velocidad espacial de 915 h⁻¹.

Los autores encontraron que el catalizador MgO posee la más baja conversión de etanol (6.7%) es decir, una baja actividad catalítica como consecuencia de que este catalizador presenta predominantemente sitios básicos fuertes O²⁻ aislados, los cual impide la formación de los intermediarios alcóxido. El catalizador Al₂O₃, presenta una alta conversión de etanol (41.5%), sin embargo, presenta una baja selectividad hacia *n*-butanol (6.7%) como consecuencia de la alta densidad de sitios ácidos de Lewis, los cuales favorecen los

productos de deshidratación como el éter dietílico. Con el catalizador MgAl (2:1), se obtuvo una mayor selectividad (65.2%) y rendimiento hacia el *n*-butanol (17.5%), que de acuerdo con los autores se asocia a la alta densidad de sitios básicos fuertes. Finalmente afirman que son indispensables tanto los sitios ácidos como los sitios básicos de Lewis, ya que los sitios ácidos de Lewis actúan como sitios de adsorción para intermediarios y los sitios básicos son importantes en la deshidrogenación y la aldolización [46].

Estudios de Tanchoux *et al.* [47,48], emplearon óxidos mixtos derivados de hidrotalcita con variación en el contenido de cobre $\text{Cu}_x\text{-Mg-Al-O}$, donde x es el porcentaje atómico del contenido de metal con respecto a los cationes, además de usar diferentes metales de transición o lantánidos M-Mg-Al-O ($\text{M} = \text{Cu, Pd, Ag, Mn, Fe, Sm, Yb}$), para evaluar el efecto de las modificaciones de las propiedades ácido-base en la actividad catalítica. Las condiciones de reacción que emplearon fueron 0.5 g de catalizador, 39.5 g de etanol, 200 °C, durante un tiempo de reacción de 5 horas, donde el único parámetro que se modificó fue el contenido de cobre y el uso de diferentes metales en la estructura del catalizador.

De los catalizadores con $\text{M}_5\text{-Mg-Al-O}$, el óxido mixto que mostró ser el más activo fue el de Pd, ya que se obtuvo una conversión de etanol del 3.8 % y una selectividad hacia *n*-butanol del 72.7%. Con respecto a los catalizadores con $\text{Cu}_x\text{-Mg-Al-O}$, lo que evidenciaron los autores es que el mejor catalizador fue $\text{Cu}_5\text{-Mg-Al-O}$ ya que presentó una conversión del 4.1% y una selectividad hacia *n*-butanol de 40%. Los autores asocian esta actividad a la presencia de sitios básicos.

Perrone *et al.* [3] emplearon cuatro catalizadores MgAl, CuMgAl, Pd-CuMgAl, In-CuMgAl, a tres rangos de temperatura diferente, 150-170°C, 210-260°C y 300°C, para estudiar el comportamiento (hidrogenación/deshidrogenación) de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita modificados con cobre, paladio e indio, en la síntesis de *n*-butanol a partir de etanol. Las condiciones empleadas para la reacción fueron 100 mg de catalizador y 3 mL añadidos en una autoclave. Para la caracterización de los sólidos emplearon TPD- CO_2 , TPD- NH_3 .

En todos los catalizadores se observa que cuando aumenta la temperatura de reacción, aumenta la conversión de etanol, sin embargo, no en todos los casos mejora la selectividad hacia el *n*-butanol, esto se debe a que el aumento de temperatura favorece la generación

de reacciones secundarias y, por tanto, se favorece la obtención de subproductos o productos no deseados.

El sólido de CuMgAl presenta una alta selectividad hacia el *n*-butanol del 50.0%, sin embargo, exhibe una baja conversión del 38.0% y por lo tanto un rendimiento del 9.6%, como consecuencia de que el reemplazo de magnesio por cobre en la estructura del material MgAl genera un aumento de la cantidad de sitios ácidos y básicos (de fuerza débil, moderada y fuerte) lo que deriva en una mejor actividad

d catalítica. El uso de cobre, paladio e indio en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, genera en el catalizador que exista una buena transferencia de hidrógeno, es decir, favorece la hidrogenación/deshidrogenación, por lo tanto, la reacción de Guerbet pueda darse a más baja temperatura [3].

En la Tabla 1-3 se presenta una recopilación de distintos catalizadores de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas y su actividad catalítica en la reacción de producción de *n*-butanol a partir de etanol, para fines comparativos.

Tabla 1-3. Conversión de etanol, selectividad y rendimientos hacia *n*-butanol haciendo uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas

Catalizadores	Conversión	Selectividad	Rendimiento	Autores
Mg ₁ Al ₁ O	40.5	22.0	8.9	Carvalho <i>et al.</i> [12,26]
Mg ₃ Al ₁ O	33.2	34.2	11.4	
MgO	5.2	0.0	0.0	
Al ₂ O ₃	90.1	0.0	0.0	
MgO	6.7	38.4	2.6	Larina, <i>et al.</i> [46]
MgAl (4:1)	8.9	37.6	3.3	
MgAl (3:1)	22.8	64.1	14.6	
MgAl (2:1)	26.9	65.2	17.5	
MgAl (1:1)	2.6	51.0	14.6	
Al ₂ O ₃	41.5	6.7	2.8	Tanchoux <i>et al.</i> [47,48]
Cu ₁ Mg ₁ Al ₃ O	2.5	43.0	1.08	
Cu ₅ Mg ₁ Al ₃ O	4.1	40.0	1.64	
Cu ₁₀ Mg ₁ Al ₃ O	4.5	28.0	1.26	
Cu ₂₀ Mg ₁ Al ₃ O	3.8	18.0	0.68	
Pd ₅ Mg ₁ Al ₃ O	3.8	72.7	2.76	

Ag ₅ Mg ₁ Al ₃ O	1.6	38.8	0.62	
Mn ₅ Mg ₁ Al ₃ O	0.7	53.3	0.37	
Fe ₅ Mg ₁ Al ₃ O	0.3	39.2	0.12	
MgAl	N.R	N.R	N.R	Perrone <i>et al.</i> [3]
CuMgAl	38.0	50.0	9.6	
Pd-CuMgAl	20.9	45.5	4.8	
In-CuMgAl	26.6	60.0	8.0	

A pesar de los reportes existentes asociados al uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores promisorios en la reacción de transformación de etanol a *n*-butanol, se evidencia que aún hay una falencia en la literatura al respecto del análisis de la influencia que tiene el cambio en la relación molar, y en general, de la inserción de diferentes cationes en la estructura de las hidrotalcitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y en consecuencia, en la actividad catalítica en la reacción de Guerbet. Se hacen necesarios estudios más profundos que den cuenta del efecto que tienen las modificaciones químicas del catalizador en, por ejemplo, el número de sitios ácido-base, la formación de sitios hidrogenantes/deshidrogenantes, la naturaleza de los intermediarios formados, etc. que permitan un acercamiento más profundo a la reacción y finalmente el diseño de un material con el que se obtengan mayores conversiones y selectividades.

1.2 Aspectos relevantes del capítulo

Como se evidenció, existen diferentes estudios en los cuales se ha evaluado el efecto sobre la conversión y selectividad debido a la variación de parámetros como la composición química, el método de síntesis de hidrotalcita, la temperatura de calcinación, las condiciones de reacción. Sin embargo, han sido la composición química y su relación con la actividad catalítica los menos estudiados hasta el momento. De igual manera, se ha encontrado que una mayor concentración de Mg lleva hacia una mayor selectividad hacia la obtención del *n*-butanol, es decir, los sitios básicos son más importantes en la hidrogenación y deshidrogenación. No obstante, es indispensable que el catalizador posea pares ácido-base adyacentes para que se pueda llevar a cabo la condensación aldólica.

Por otra parte, se ha encontrado que el uso de metales de transición en la estructura del óxido mixto derivado de hidrotalcita es importante, ya que la inserción facilita el paso

limitante de la reacción, es decir, la reacción de deshidrogenación/hidrogenación ocurre a temperaturas más bajas de manera eficiente y por lo tanto genera un ahorro de energía, que se traduce como un ahorro económico. Es importante mencionar, que dentro de la literatura que se ha revisado, no se ha encontrado la relación molar Mg/Al o en general M^{2+}/Al que produzca un efecto sinérgico, con la cual se obtenga una alta conversión de etanol combinada con una alta selectividad hacia *n*-butanol. Como se mostró, hay estudios donde se obtiene alta selectividad, pero con conversiones menores del 5%. Se hace relevante, por tanto, continuar con estudios en donde se estudie a profundidad el diseño de los catalizadores buscando maximizar la obtención de *n*-butanol.

2 Capítulo 2: Justificación y Objetivos

2.1 Planteamiento del problema y pregunta de investigación

Los principales métodos de producción industrial de *n*-butanol hacen uso de los procesos ABE y OXO incurriendo en altos costos de producción. La reacción de Guerbet se ha convertido en una alternativa para suplir la gran demanda mundial de este alcohol, sin embargo, existen algunos interrogantes importantes con respecto a los catalizadores empleados en esta reacción, tales como el tipo, la cantidad y la fuerza de los sitios, específicamente los sitios básicos de fortaleza media asociados a pares ácido-base responsables de llevar a cabo la conversión de etanol a *n*-butanol. A la fecha, aún no se tiene conocimiento sobre el efecto del tipo y número de sitios activos que deben tener los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, que permitan mejorar la actividad, selectividad y rendimiento al *n*-butanol. De igual forma, se desconoce a profundidad el efecto que puede generar la inserción de otros cationes en la estructura de los óxidos mixtos y, en consecuencia, en la actividad catalítica de estos.

2.1.1 Pregunta de Investigación

La presente tesis aborda como pregunta central: ¿Cuál es el efecto que tiene sobre la selectividad hacia *n*-butanol partiendo de etanol, el cambio en la relación molar Mg/Al y la sustitución de una fracción de Mg²⁺ por Cu²⁺ en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas utilizados como catalizadores?

2.2 Justificación

En este momento los dos procesos que lideran la producción de *n*-butanol son el proceso OXO y el proceso ABE, sin embargo, ambos procesos presentan graves desventajas que

no han sido posible superar. El proceso OXO presenta inconvenientes como la toxicidad, la inflamabilidad, las fluctuaciones en los precios de los reactivos, el uso de varios catalizadores para la reacción que lo convierte en un proceso costoso y poco rentable. Por otra parte, el proceso ABE presenta desventajas tales como: bajo rendimiento, elevado costo de los sustratos, difícil separación de los productos, largos tiempos de desinfección y alta toxicidad de los solventes. Teniendo en cuenta las dificultades anteriormente mencionadas, la motivación para esta investigación científica está enfocada en encontrar un catalizador activo y selectivo hacia *n*-butanol a través del proceso Guerbet, dado que una de las dificultades importantes en esta reacción es encontrar un catalizador fácil de sintetizar, económico y muy activo. Actualmente, existen tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos para la síntesis de *n*-butanol a partir de etanol por el proceso de Guerbet. Los catalizadores homogéneos presentan dificultades asociadas a la difícil separación y en ocasiones, nula oportunidad de reutilización, razones por las cuales han tomado gran importancia los catalizadores heterogéneos. Dentro de los catalizadores heterogéneos se encuentran los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, los cuales son materiales con una alta estabilidad química y térmica, una alta área superficial y una distribución de pares ácido-base que los vuelve promisorios para esta reacción. Por tanto, se desea estudiar estos sólidos buscando el diseño apropiado de un material activo y selectivo, asociando sus propiedades químicas con la actividad catalítica en la reacción de Guerbet. Los resultados de esta investigación permitirán avanzar en el conocimiento de dicha reacción y aportarán a la búsqueda de catalizadores más eficientes.

2.3 Hipótesis

Es necesario una distribución apropiada de pares ácido-base de fortaleza media, lograda a través del cambio en la relación molar Mg/Al y la modificación con cobre estructural en los óxidos mixtos, para alcanzar una buena selectividad hacia el *n*-butanol.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas en la transformación de etanol en *n*-butanol a través de la reacción de Guerbet.

2.4.2 Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología para la obtención, a partir de hidrotalcitas, de óxidos mixtos de Mg/Al con diferente relación molar y modificados con cobre.
- Analizar el efecto que tiene la variación de la relación molar Mg/Al y la modificación con cobre sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, particularmente sus propiedades ácido-base.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con su desempeño catalítico.

2.5 Organización de la Tesis

En el Capítulo 3 se encuentra la metodología y resultados asociados a la síntesis y caracterización de los diferentes materiales preparados.

En el Capítulo 4 se describe la metodología empleada para los ensayos de actividad catalítica de los diferentes sólidos. Se muestran los resultados obtenidos relacionados con el efecto de la variación de la relación molar, la temperatura de reacción (250, 300 y 350°C), y el tiempo de reacción, en la conversión y selectividad hacia *n*-butanol. Se presentan, además, los resultados asociados al reemplazo de una fracción de Mg²⁺ por Cu²⁺ en la estructura de la HT con la cual se obtuvo mejor selectividad hacia *n*-butanol. Finalmente, se muestra el análisis de la adsorción de etanol sobre los dos materiales que mostraron la mejor actividad catalítica, haciendo uso de la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS).

Por último, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones generales y las recomendaciones de este trabajo de investigación.

3 Capítulo 3: Síntesis y caracterización de hidrotalcita de Mg/Al y Cu-Mg/Al y sus respectivos óxidos mixtos.

3.1 Metodología

3.1.1 Materiales: Reactivos

Se utilizaron como reactivos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,5%, Panreac), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Emsure), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5%, Panreac), Na_2CO_3 (99,9%, Panreac) y NaOH (> 99,0%, Merck). Se utilizaron todos los reactivos químicos tal como se recibieron sin purificación adicional.

3.1.2 Síntesis por el método de co-precipitación

En la síntesis de las hidrotalcitas de Mg/Al con una relación molar de 1/1, 3/1, 5/1 se emplearon cinco pasos, adaptando la metodología propuesta por Molina *et al.*, [36]: mezcla, envejecimiento, lavado, secado y calcinación como se observa a continuación.

Mezcla: se preparó una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que contenía la relación deseada de Mg/Al (en la Tabla 3-1 se presenta la masa tomada de cada uno de los precursores). La precipitación se llevó a cabo mediante la adición lenta y gota a gota de la solución de [Mg + Al] y de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 2 M a un vaso de precipitado con agitación que contenía carbonato de sodio Na_2CO_3 , actuando como agente precipitante, disuelto en agua desionizada. En la Figura 3-1 se muestra el esquema del montaje utilizado para llevar a cabo la precipitación. El pH se mantuvo entre 9.5-10.5 mediante la adición de NaOH y la temperatura se mantuvo a 60°C. **Envejecimiento:** Para acelerar el envejecimiento y obtener un material más cristalino se empleó la irradiación por microondas. En consecuencia, la mezcla resultante se mantuvo bajo agitación a 60°C durante 1 h. Posteriormente, se duplicó el volumen de

la solución madre adicionando agua desionizada y se llevó a un reactor microondas durante 1 hora a una potencia de 640 Watts para que los cristales crecieran. El proceso de envejecimiento tradicionalmente tarda un tiempo de 24 a 48 horas, sin embargo, realizando el envejecimiento por microondas tarda 1 hora, es decir, disminuye el tiempo de envejecimiento y se obtiene una cristalinidad igual o superior al proceso convencional. **Lavado:** La mezcla obtenida se centrifugó y el precipitado se separó para realizarle lavados con agua desionizada hasta alcanzar una conductividad inferior a los 50 μS o pH 7 para la eliminación de los componentes solubles. **Secado:** El precipitado resultante de la centrifugación, se secó a 80°C durante 24 horas, luego se trituró con un mortero hasta obtener polvos finos y se tamizó usando una malla N° 100 para obtener un tamaño de partícula de 150 μm . **Calcinación:** Finalmente para obtener los óxidos mixtos de Mg/Al, se calcinaron las HT a una velocidad de 2°C/min con el propósito de obtener un material homogéneo, hasta llegar a 500°C, manteniendo esta temperatura durante 6 h.

Tabla 3-1. Precursores empleados para la síntesis de coprecipitación de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), el hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y las hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1, Cu-Mg/Al 10%-3/1.

Catalizador	Valor	Masa de precursores y de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g})$			
		Mg*	Al*	*Cu	Na_2CO_3
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Nominal	N.A	37.3383	N. A	13.0592
	Experimental	N.A	37.3679	N. A	13.0531
Mg/Al 5/1	Nominal	25.8956	7.5387	N. A	5.7304
	Experimental	25.3856	7.4273	N. A	5.7573
Cu-Mg/Al 10%-3/1	Nominal	19.2245	10.3641	2.0133	4.7266
	Experimental	19.2524	10.3064	1.9861	4.7486
Mg/Al 3/1	Nominal	22.8235	11.1304	N. A	5.0503
	Experimental	22.3800	11.4157	N. A	5.0554
Mg/Al 1/1	Nominal	14.3259	20.8527	N. A	3.1860
	Experimental	14.1848	20.9673	N. A	3.1878
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Nominal	33.4712	N.A	N. A	16.5187
	Experimental	33.3150	N.A	N. A	16.6616

*Mg: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%); Al: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.5%); Cu: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

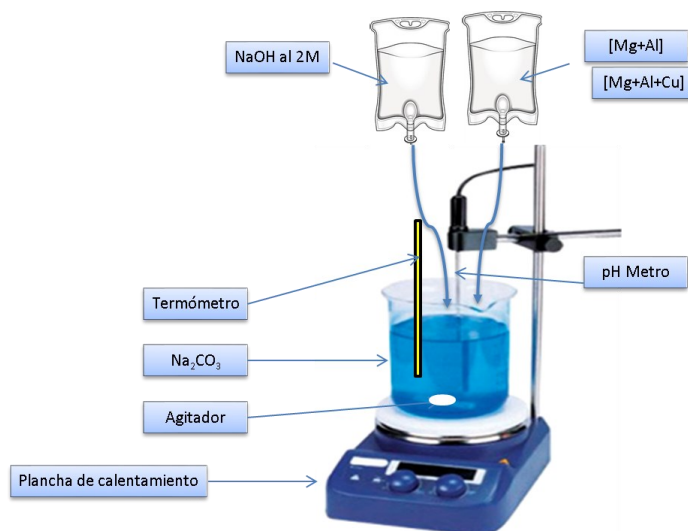


Figura 3-1. Esquema del montaje de síntesis de las hidrotalcitas

La síntesis del óxido de magnesio, óxido de aluminio y del óxido mixto de Mg^{2+}/Al^{3+} 3/1 con cobre estructural (Cu-Mg/Al 10%-3/1), se realizó con la misma metodología descrita anteriormente para la síntesis de los óxidos mixtos de Mg/Al, sin embargo, se variaron los precursores y el pH. La síntesis del óxido mixto de Mg^{2+}/Al^{3+} con relación 3/1 con cobre estructural se realizó reemplazando el 10% de iones Mg^{2+} con Cu^{2+} (Cu-Mg/Al 10%-3/1). La síntesis de este óxido es exactamente igual que para los óxidos de Mg/Al, sin embargo, se empleó adicionalmente como precursor el nitrato de cobre trihidratado $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Ver Tabla 3-1).

Para la síntesis del óxido de magnesio se empleó únicamente como precursor el nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Para la síntesis del óxido de aluminio se empleó únicamente como precursor el nitrato de aluminio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y la precipitación se realizó a un pH de 6.5 (Tabla 3-1). El resto de la metodología se conservó igual que para la precipitación de la hidrotalcita y la obtención de los óxidos mixtos.

3.2 Caracterización de los materiales sintetizados

3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica permite determinar la pérdida en masa de los materiales a medida que aumenta la temperatura, esto permite asociar las pérdidas con las distintas especies volátiles que se encuentren en las muestras y evaluar la temperatura mínima a partir de la cual se deberían calcinar los sólidos. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments Q600, empleando de 5-10 mg de hidrotalcita con una atmósfera de aire seco/nitrógeno con una relación 40.0/60.0 mL/min, la velocidad de calentamiento fue de 10.0 °C/min hasta 800°C. La muestra se dispuso sobre un crisol de alúmina.

3.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se emplea para determinar las fases cristalinas presentes y las dimensiones o parámetros de red en los sólidos cristalinos. Los perfiles de difracción de rayos X (XRD) fueron realizados a temperatura ambiente en un equipo PANalytical X'PertPRO MPD, que posee un ánodo de cobre (radiación $K\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) con monocromador, con un tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ y tiempo de paso de 10 s. Este método permitió determinar la temperatura adecuada de calcinación para las hidrotalcitas, se analizaron temperaturas de 450, 500 y 600°C. De igual forma el análisis permite la identificación de las fases cristalinas presentes en cada una de las hidrotalcitas y óxidos mixtos, así como los parámetros de celda (Anexo B)

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas fueron analizados con un equipo EVO HD 15 (Carl Zeiss Microscop GmbH, Jena, Alemania), el cual cuenta con un potencial de acelerador de 10 kV, acoplado a un analizador EDS X-Max 20 (Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido), el cual permitió determinar la morfología del catalizador y realizar un análisis composicional semicuantitativo. Además, se realizó el análisis de seis puntos diferentes a voltaje de 5 HV, 10 HV y 20 HV en el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 para corroborar la homogeneidad de la muestra a diferente profundidad (Anexo C).

3.2.4 Sortometría de nitrógeno

Esta técnica permite obtener la isoterma de adsorción de un gas en un sólido, a partir de la cuál y haciendo uso de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) es posible determinar el área superficial específica del sólido de interés. Las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C se realizaron empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Los sólidos fueron desgasificados a 300°C por 4 horas, el área superficial fue determinada usando el modelo BET y el modelo BJH respectivamente.

3.2.5 Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2)

Es una técnica que suministra información relacionada con el número, el tipo y la fuerza de los sitios básicos que posee la muestra. La desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) se realizó en un equipo Autochem II 2920 Micromeritics® equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). En el análisis, se usó 200 mg de óxido mixto en la celda, que se sometió a un pretratamiento en Ar a 500°C por 1 h con la finalidad de eliminar el CO_2 y agua adsorbidos. Posteriormente, el sólido se enfrió a 50°C en un flujo de Ar, temperatura a la cual se expuso el sólido a un flujo de CO_2/Ar al 10% durante 1 h para saturar la superficie. Para remover el CO_2 fisisorbido, la muestra se sometió a un flujo de Ar por 1 h a 50°C . Finalmente, se realizó la desorción de CO_2 en una atmósfera de Ar con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura de 500°C .

La determinación del número de sitios básicos se realizó empleando el software Origin® 8.5. Se realizó la descomposición del perfil de cada óxido asumiendo distribuciones Gaussianas y logarítmicas, con un índice de correlación superior al 99%. Posteriormente, se correlacionó el área bajo cada señal con el número de sitios básicos y se normalizó el área por gramo de muestra y por el área superficial.

3.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

La reducción a temperatura programada (TPR- H_2) es una técnica que detecta el consumo de H_2 que pasa a través de la muestra de interés, a partir de la variación de la concentración de este gas se determina la cantidad de hidrógeno consumido y la reducibilidad de las especies presentes. La determinación del consumo de hidrógeno permitió calcular el grado de reducción del cobre en el óxido mixto derivado de hidrotalcita Cu-Mg/Al 10%-3/1.

Para esta técnica se empleó un equipo Chembet 3000 Quantachrome equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). 100 mg del óxido mixto se desgasificaron a 400°C durante 1 hora en una atmósfera de Ar. Posteriormente, se realizó la reducción del sólido empleando una mezcla de H₂/Ar al 10 % (v/v) con un flujo de 30 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 980°C. El consumo de hidrógeno se calculó a partir de la curva de calibración realizada con óxido de cobre (CuO), la cual se muestra en el Anexo D.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los distintos materiales sintetizados se observa en la Figura 3-1. Las hidrotalcitas presentan dos eventos térmicos, el primer evento térmico ocurre a una temperatura entre 63 y 250°C que es atribuido a la pérdida de humedad o agua fisisorbida y a la pérdida de agua interlamilar (63 a 98°C), deshidroxilación de las láminas presentes en la estructura de las diferentes hidrotalcitas (98 a 250°C). El segundo evento térmico entre 250 y 400°C y que no alcanza a estabilizar, está asociado a la descarbonatación o pérdida de carbonatos interlaminares como consecuencia del proceso de descomposición térmica donde cada sólido se ha transformado en su respectivo óxido. A partir del análisis termogravimétrico, se estableció como temperatura mínima de calcinación 450°C.

El hidróxido de aluminio Al(OH)₃ exhibió dos pérdidas, la primera hasta 100°C, atribuido a la pérdida de humedad o agua fisisorbida y la segunda que se extiende hasta 350°C correspondiente a la deshidroxilación de las láminas de Bohemita, mientras que el Mg(OH)₂ presentó una sola pérdida entre 100 y 370°C que está asociada a la pérdida de humedad o agua fisisorbida, agua interlamilar y deshidroxilación de las láminas como consecuencia del procesos de descomposición térmica de la brucita.

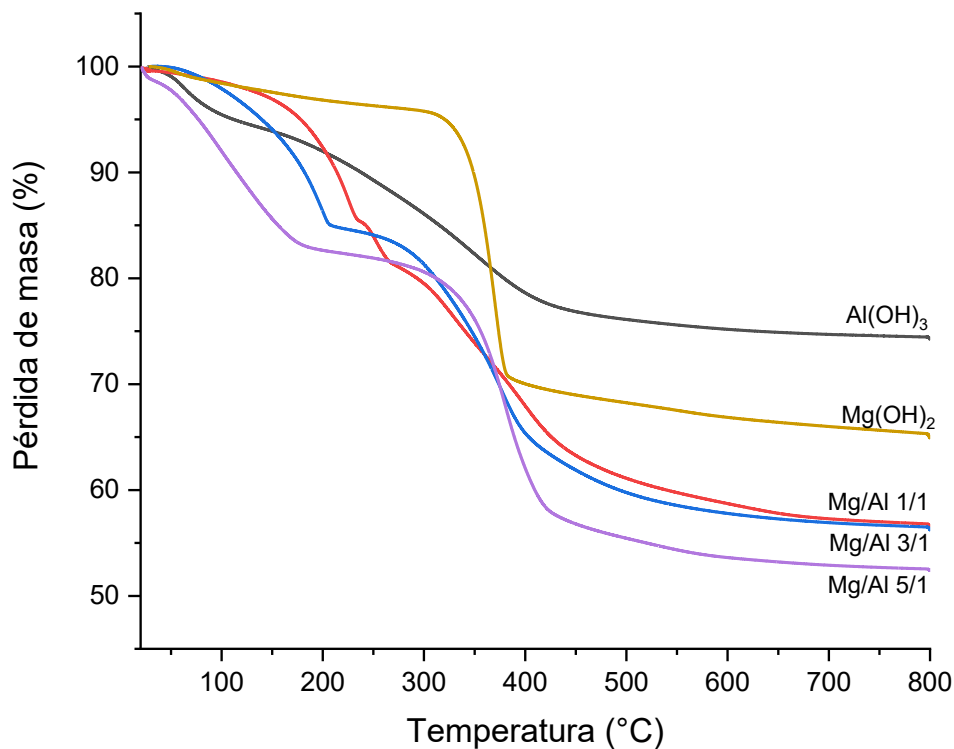


Figura 3-1. Termogramas obtenidos para las muestras Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Mg/Al 1/1, Mg/Al 3/1 y Mg/Al 5/1

3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

➤ Determinación de la temperatura óptima de calcinación

Es bien conocida la propiedad de las hidrotalcitas de reconstruir su estructura luego de pasar por un proceso de calcinación. Esto se debe a su facilidad de absorber agua y CO₂ del ambiente y que se incorporan a la estructura para generar nuevamente la fase hidrotalcita o una fase alterna llamada meixnerita que es un hidróxido doble laminar que se intercala con aniones hidroxilo. Con el objetivo de conocer qué temperatura de calcinación generaba un óxido mixto más cristalino y estable, se realizó la calcinación de las hidrotalcitas a 450, 500 y 600°C y posteriormente se almacenaron estos óxidos por un mes para observar el proceso de reconstrucción.

En la Figura 3-2, se presentan los perfiles de difracción de rayos X del óxido mixto de Mg/Al 1/1 recién calcinada a 450, 500 y 600°C. Todos los perfiles muestran los picos característicos de la fase periclusa de MgO. En la Figura 3-3, se observan los perfiles de difracción de rayos X de este material luego de haber sido almacenado por un mes. Es posible observar los picos a 12, 24, 36, 39, 47, 61 y 63 $2\theta^\circ$ aproximadamente, característicos de la fase hidrotalcita. Los picos de difracción a 450°C y 500°C son menos intensos y más anchos que aquellos a 600°C, indicando que a mayor temperatura el proceso de reconstrucción es más eficiente y que a temperaturas de 450 y 500°C, la reconstrucción es más lenta. Debido a lo anterior, se escogió 500°C como la temperatura de calcinación a ser utilizada en todo el desarrollo del trabajo. De igual forma, antes de realizar las distintas caracterizaciones o reacciones químicas, se realizó un proceso de pretratamiento de los catalizadores a esta temperatura, para asegurar que se encontraban como óxidos.

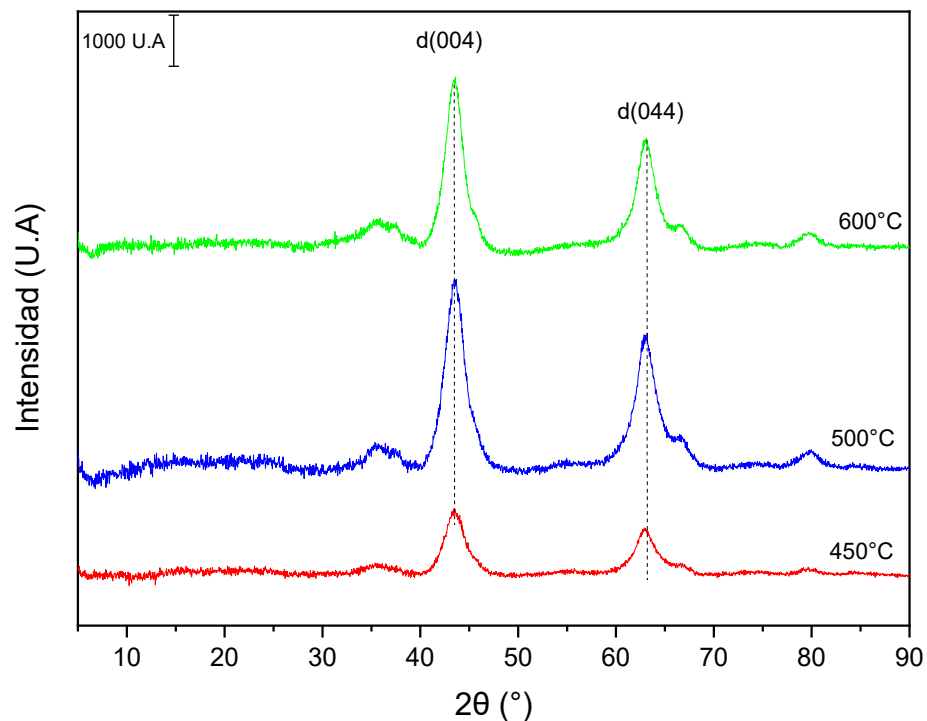


Figura 3-2. Difractogramas de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1 calcinados a diferente temperatura

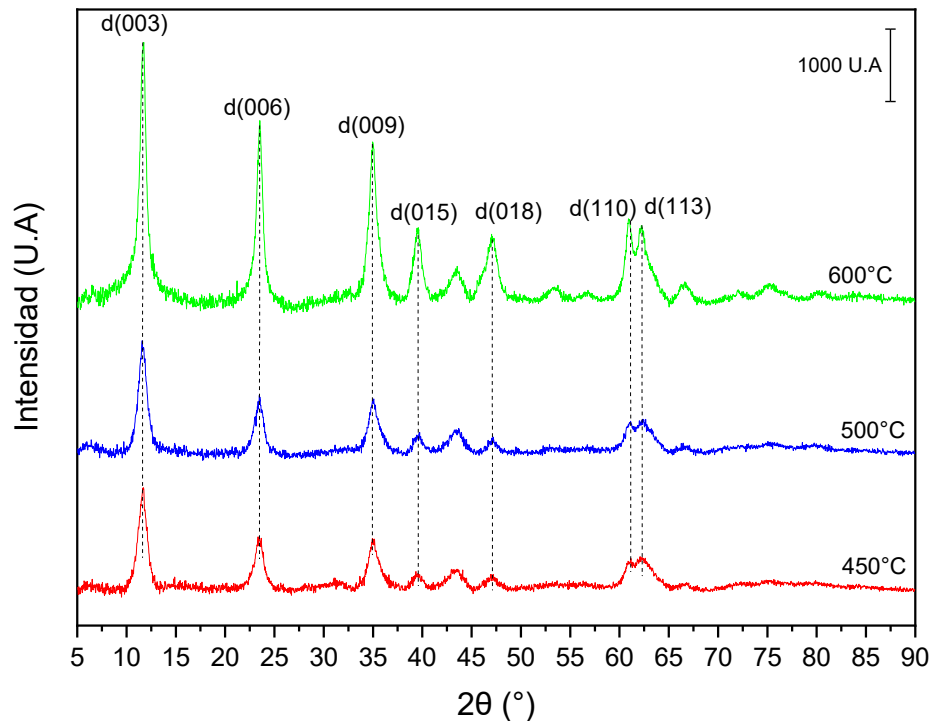


Figura 3-3. Difractogramas de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1 luego de almacenamiento por un mes (Reconstrucción de la hidrotalcita).

➤ **Determinación de los parámetros estructurales**

En la Figura 3-4, se presentan los difractogramas de todos los sólidos sintetizados previo a ser sometidos al proceso de calcinación. Se presentan de tal manera que aumenta el contenido de Mg de abajo hacia arriba. El difractograma del hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) presenta tres picos característicos de las fases de óxido hidróxido de aluminio o fase bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) con ICSD 98-010-0391. El difractograma del hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) presenta ocho picos característicos de la fase brucita con ICSD 98-008-9823. Los difractogramas de las hidrotalcitas exhibieron siete picos a 12, 24, 36, 39, 47, 61 y 63 $2\theta^\circ$ aproximadamente, los cuales son característicos de este hidróxido doble laminar con ICSD 98-008-1963.

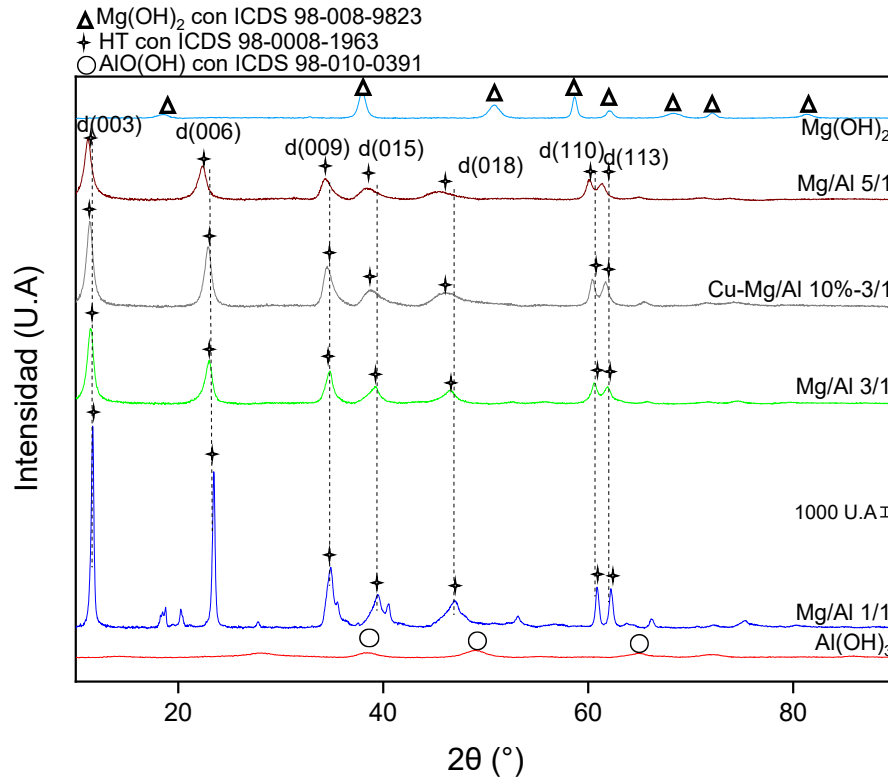


Figura 3-4. Difractogramas de las muestras $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ y de las hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, Mg/Al 3/1 y Mg/Al 5/1

En la Tabla 3-2, se presentan los parámetros de red para cada una de las hidrotalcitas sintetizadas, así como para el patrón encontrado en la literatura. El reemplazo en algunos sitios de cationes aluminio por cationes magnesio se evidencia por los cambios en los parámetros estructurales. Con el aumento de la relación Mg/Al se observa el desplazamiento de las señales hacia menores $2\theta^\circ$ debido a la diferencia en el tamaño del catión Mg^{2+} (72 pm) versus el catión Al^{3+} (54 pm) [49], lo cual genera cambios en los parámetros estructurales **a** (distancia entre los cationes de la red) y **c** (espaciado interlaminar) de la celda unitaria (ver Figura 3-4). De igual forma, se observa un incremento en el espaciado interlaminar (*d*) (ver Tabla 3-2), generado por la reducción de la interacción Coulómbica entre las capas de brucita y los aniones carbonato que están en el espacio interlaminar [50,51], esto debido a que la carga positiva del catión Mg^{2+} es menor que la carga del catión Al^{3+} , por tanto se produce una leve expansión en la estructura a medida que se aumenta el contenido de magnesio.

Tabla 3-2. Parámetros de red de las hidrotalcitas Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

Relación molar	(0 0 3) (2 θ)	d (0 0 3) (Å)	(1 1 0) (2 θ)	d (1 1 0) (Å)	a (Å)	c (Å)
Mg/Al 1/1 *	11.6	7.591	60.0	1.523	3.046	22.772
Mg/Al 1/1	11.6	7.601	60.9	1.522	3.044	22.896
Mg/Al 3/1	11.4	7.742	60.6	1.529	3.057	23.200
Cu-Mg/Al 10%-3/1	11.4	7.792	60.4	1.513	3.025	23.347
Mg/Al 5/1	11.2	7.922	60.1	1.540	3.079	23.674

*Parámetro de red de la hidrotalcita Mg/Al 1/1 reportado en literatura con ICSD 98-008-1963 [52]

En la Figura 3-5, se observan los difractogramas de los óxidos de aluminio, óxido de magnesio y óxidos mixtos derivados de las distintas hidrotalcitas. En el perfil del óxido de aluminio se observan dos picos a 46 y 66 2 θ ° aproximadamente, los cuales están asociados a la fase coridón (Al₂O₃) con ICSD 98-000-9773. El óxido de magnesio y los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas exhibieron tres picos característicos en aproximadamente 42, 61 y 78 2 θ °, los cuales están asociados a la fase periclase del MgO con ICSD 98-016-1089. Además, los óxidos mixtos exhiben un pico adicional en aproximadamente 37 2 θ ° que se asocia con la fase de espinela (MgAl₂O₄) con ICSD 98-016-1056.

Por su parte, el catalizador Mg/Al 1/1 exhibe un pico en aproximadamente 65 2 θ ° que corresponde a óxido de aluminio o fase coridón (Al₂O₃) con ICSD 98-000-9773. Para el catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1 no se observa ninguna señal que evidencie la presencia de fases de óxido de cobre segregadas, esto probablemente se deba a que se encuentra como una fase amorfa o que el tamaño de partícula es tan pequeño que no es evidente en los experimentos de XRD.

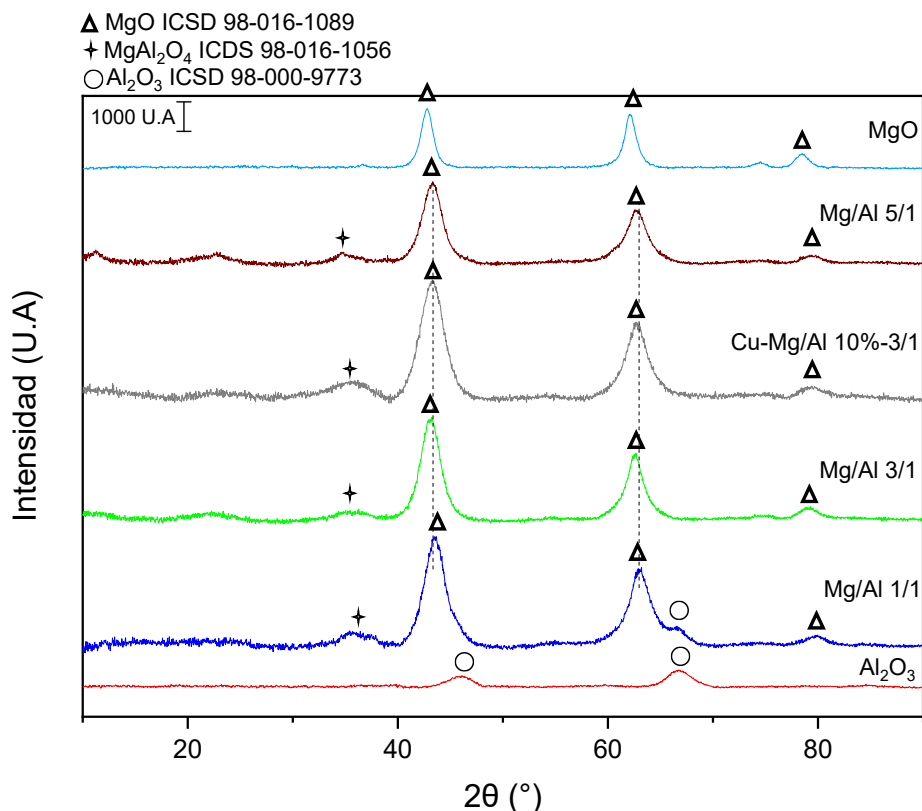


Figura 3-5. Difractogramas de Al_2O_3 , MgO, Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas se observan en la Figura 3-6. En ellas se observa la presencia de “escamas” o “láminas” apiladas, evidenciando la estructura doble laminar de estos materiales.

Los resultados composicionales obtenidos por EDX se observan en la Tabla 3-3. La composición elemental muestra que estos catalizadores están conformados mayoritariamente por magnesio (21-45%), aluminio (12-18%) y oxígeno (42-46%) y el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 posee adicionalmente cobre (11 %). De acuerdo con los resultados obtenidos se verificó la inserción de Al^{3+} en la estructura tipo brucita y la variación de la relación molar debido al reemplazo de cationes Mg^{2+} por Al^{3+} . Los catalizadores de Mg/Al con relación 1/1 y 3/1 exhibieron una mayor relación molar experimental a la esperada teóricamente, debido probablemente a que durante la síntesis de estos catalizadores el pH fue cercano a 10.5, por lo tanto, a un alto pH se facilita la

incorporación de Mg en la hidrotalcita debido a una mayor solubilidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Los catalizadores de Mg/Al 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentan un menor contenido de magnesio en la estructura debido a que durante la síntesis hubo una disminución en el pH, que dificultó la incorporación del Mg en la hidrotalcita como consecuencia de la alta solubilidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [50]. El análisis de EDX del catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 se realizó a diferentes voltajes para evidenciar si la sustitución de Mg^{2+} por Cu^{2+} si había resultado efectiva y homogénea en la estructura. En la Tabla 3-3 se presenta el promedio de los datos medidos superficialmente y a diferentes voltajes. Es posible observar resultados de 11.1 y 11.3% para el cobre medido en superficie y a una mayor profundidad respectivamente, este resultado indica que el cobre se incorporó en la estructura de manera homogénea, sin formar agregados aislados.

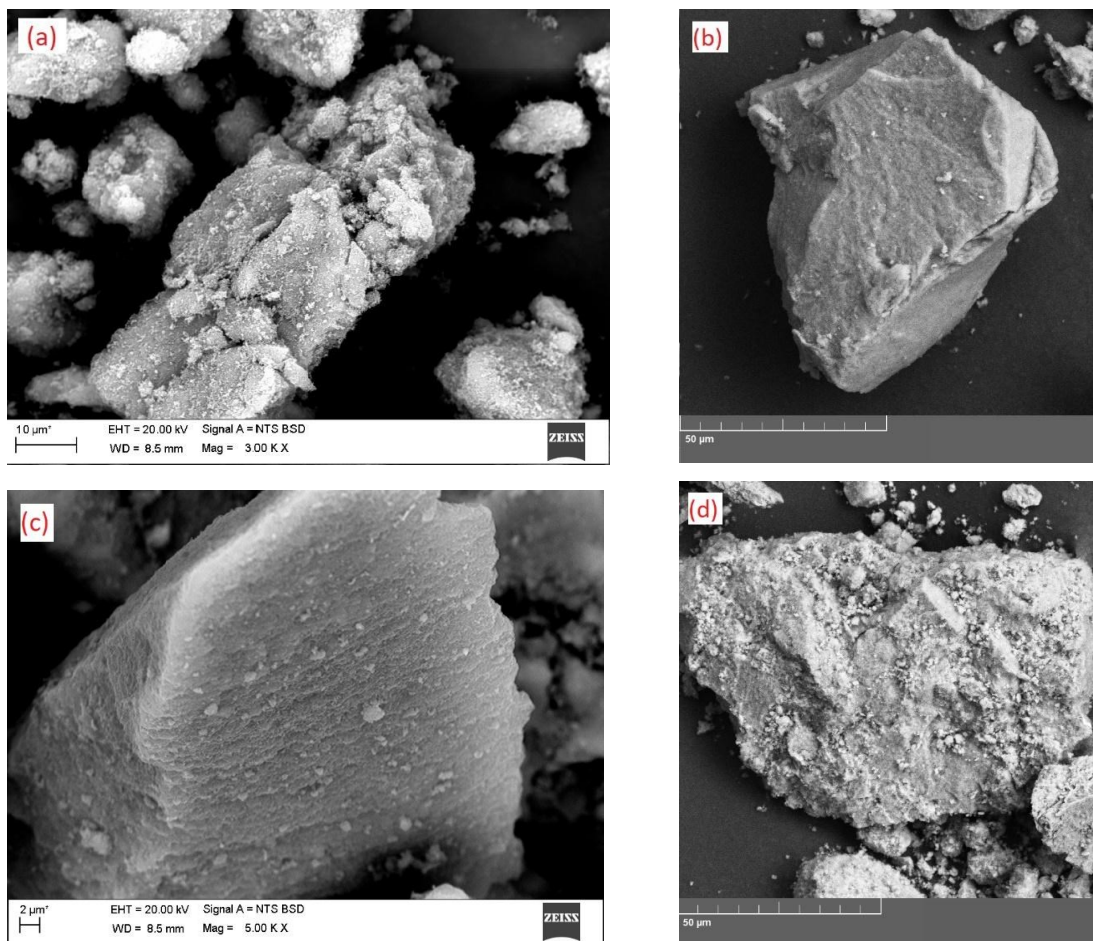


Figura 3-6. Micrográficas SEM de los óxidos mixtos de a) Mg/Al 1/1 b) Mg/Al 3/1 c) Mg/Al 5/1 d) Cu-Mg/Al 10%-3/1

Tabla 3-3. Resultados de EDX de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.

Catalizador	Relación molar	Nominal	Experimental	Cu (%)
Mg/Al 1/1	Mg/Al	1.00	1.31	N.A.
Mg/Al 3/1	Mg/Al	3.00	3.10	N.A.
Mg/Al 5/1	Mg/Al	5.00	4.06	N.A.
Cu-Mg/Al 10%-3/1	Cu/Al	0.30	0.34	11.1
	Mg/Al	2.70	2.64	N.A.
Cu-Mg/Al 10%-3/1*	Cu/Al	0.30	0.34	11.3
	Mg/Al	2.70	2.73	N.A.

*Promedio de los resultados SEM-EDX a 5 HV, 10 HV y 20 HV

3.3.4 Determinación del área superficial específica y análisis de porosidad.

En la Figura 3-7, se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas. En la Tabla 3-4, se observan los resultados de área superficial de estos materiales. Los valores obtenidos para el área superficial se encontraron áreas entre 216 y 294 m²/g, que son característicos y comúnmente obtenidos para este tipo de sólidos [3,6]. En la Figura 3-7 se observa que las isotermas de adsorción de nitrógeno de los óxidos mixtos son cóncavas a bajas presiones relativas, debido a la formación de una monocapa, seguido de una región casi lineal correspondiente a la formación en multicapa y finalmente, por un ascenso en la isoterma debido al llenado de poros por condensación capilar. Según la clasificación IUPAC, todas estas características son propias de una isoterma tipo IV, que corresponden a sólidos mesoporosos.

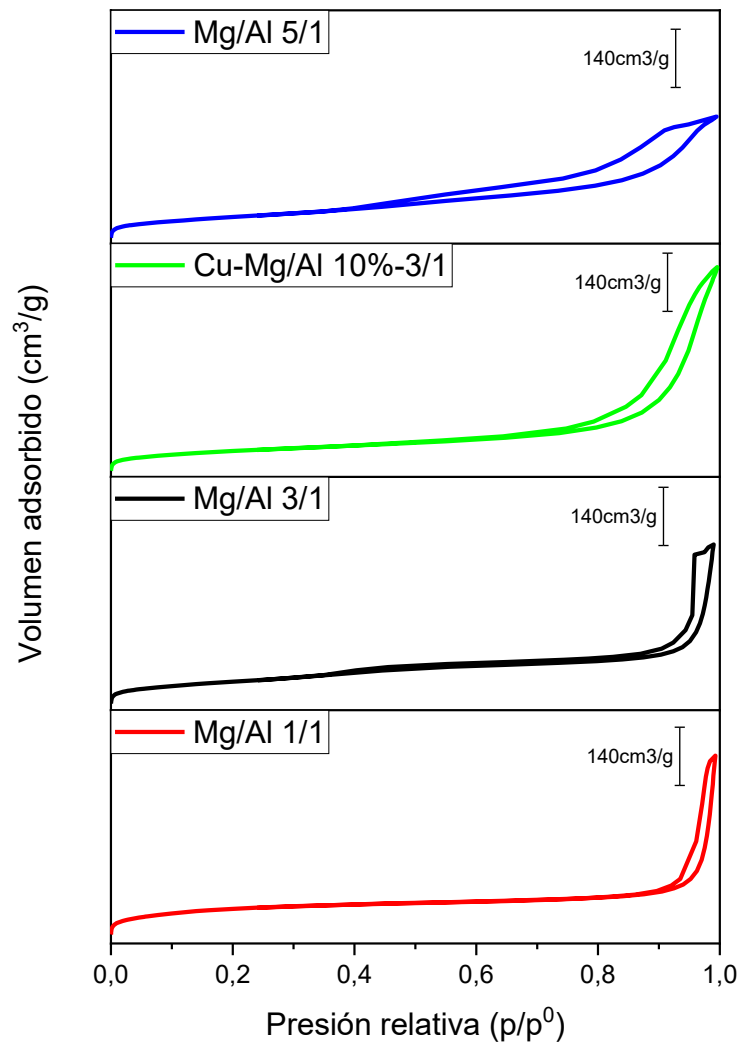


Figura 3-7. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la histéresis que presentan los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 es de tipo H1, que se caracteriza por tener las ramas de adsorción y desorción de forma paralela, debido a que la adsorción en el sólido ocurre en mesoporos no conectados, que poseen una distribución de tamaño de poro relativamente estrecha. El óxido mixto Mg/Al 3/1 presentan un bucle de histéresis H2, que se distingue por su forma casi triangular y esto se debe posiblemente a que los sólidos presentan poros que están interconectados y con entradas muy pequeñas. El óxido mixto Mg/Al 5/1

presenta un bucle de histéresis H4, que posee estructuras de poros no rígidos en forma de placas planas. El aumento de la relación molar Mg/Al redujo el área superficial total de las hidrotalcitas de manera progresiva como se evidencia en la Tabla 3-4, como consecuencia de la disminución drástica del área superficial de los microporos versus el ligero aumento del área superficial de los mesoporos. Estos resultados están relacionados con las observaciones realizadas en los análisis de XRD. A medida que se aumenta el contenido de Mg^{2+} , la cantidad de CO_3^{2-} que se incorpora en la estructura es menor y la consecuencia es que cuando se lleve a cabo la calcinación para formar óxidos mixtos, la cantidad de CO_2 liberado será igualmente menor, lo cual genera una menor cantidad de poros. Esto se refleja en que el sólido de Mg/Al con relación 1/1 sea el que posee una mayor área superficial específica.

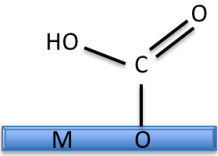
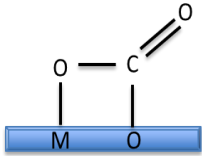
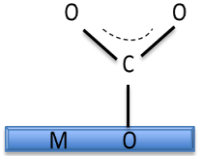
Tabla 3-4. Resultados de área superficial específica, área de microporos y de mesoporos para los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

Óxidos mixtos	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g) (+/- $10m^2/g$)		
	$S_{\text{Microporo}}$	$S_{\text{Mesoporos}}$	$S_{\text{BET}} [m^2/g]$
Mg/Al 1/1	132.7	161.3	294
Mg/Al 3/1	37.8	202.2	240
Mg/Al 5/1	12.1	206.9	219
Cu-Mg/Al 10%-3/1	48.9	167.1	216

3.3.5 Desorción a temperatura programada (TPD- CO_2)

Los óxidos mixtos Mg/Al poseen sitios básicos de fuerza débil, media y fuertes presentes en superficie, los cuales están asociados a las especies hidroxilo (tipo Brønsted), pares ácido-base por ejemplo $Mg^{2+} - O^{2-}$ (tipo Lewis) y O^{2-} (tipo Lewis), respectivamente [35, 45]. La especie o molécula sonda CO_2 empleada en la desorción a temperatura programada se puede adsorber en cualquier tipo de sitio básico (débil, medio o fuerte), sin embargo, dependiendo del tipo de fortaleza que posea el sitio básico en donde se adsorbe el CO_2 , así mismo será el tipo de especie formada en superficie como se observa en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Representación esquemática de especies adsorbidas de CO₂ en la superficie de óxidos.

Representación de especies de CO₂ adsorbidas en superficie			
Fortaleza del sitio básico	Débil	Medio	Fuerte
Especie adsorbida	Bicarbonato	Carbonato bidentado	Carbonato unidentado
Sitio de adsorción	Hidroxilo en superficie (Brønsted)	Pares ácido-base Mg ²⁺ -O ²⁻ (Lewis)	Baja coordinación O ²⁻ (Lewis)

Después de realizar los análisis de TPD-CO₂ para los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1,3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1, se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Figura 3-9, a los cuales se les realizó la descomposición de la señal de cada perfil para poder asociar los diferentes picos a los distintos tipos de sitios básicos, así como el número de sitios básicos totales y la densidad de sitios básicos presentes en la estructura (Tabla 3-6).

A partir de la descomposición del perfil de cada sólido se observan tres señales bajo cada una de las curvas. La primera señal se encuentra centrada en 108°C, la segunda en 148°C y la tercera en 231°C. Teniendo en cuenta que los sitios básicos de fuerza débil, media y alta se presentan en aproximadamente 50-250°C, 250-460°C y superior a 460°C respectivamente, las dos primeras señales obtenidas a partir de la descomposición (centradas en 108 y 148 °C) se asociaron a sitios básicos débiles que se caracterizan por la formación de especies bicarbonato una vez se adsorbe el CO₂ sobre un grupo hidroxilo superficial (tipo Brønsted), mientras que la última señal obtenida a partir de la descomposición (con un máximo a 231°C) se le atribuyó a sitios básicos de fuerza media que se caracterizan debido a que se absorbe como un carbonato bidentado sobre Mg²⁺-O²⁻ o Al³⁺-O²⁻ (tipo Lewis).

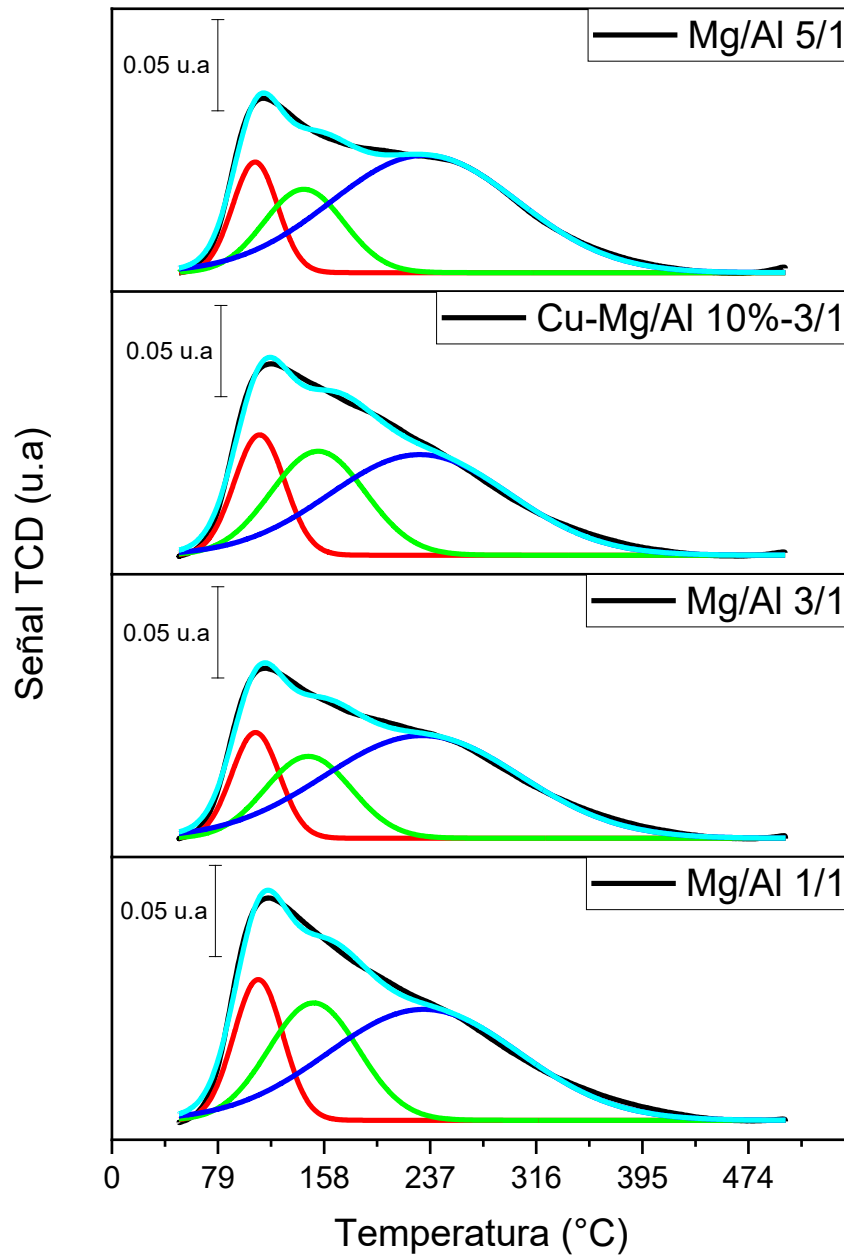


Figura 3-8. Perfiles de TPD-CO₂ de los óxidos mixtos de Mg/Al 1/1,3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. En azul el resultado de la suma de la descomposición.

Tabla 3-6. Distribución de sitios básicos en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas de Mg/Al 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

Catalizador	Número de sitios básicos de diferente fortaleza $\mu\text{mol/g}$ (%)		Número de sitios básicos totales N_b ($\mu\text{mol/g}$)	Densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol/m}^2$)
	Débiles	Medios		
Mg/Al 1/1	40.9 (44.6)	50.9 (55.4)	91.7	0.26
Mg/Al 3/1	30.5 (37.4)	51.0 (62.6)	81.5	0.29
Cu-Mg/Al 10%-3/1	37.7 (46.6)	43.2 (53.4)	80.9	0.31
Mg/Al 5/1	27.8 (34.7)	52.3 (65.3)	80.1	0.31

*Entre paréntesis se reporta el porcentaje de contribución de cada señal con respecto al total

Es posible observar que el aumento del contenido de Mg^{2+} en la estructura (Figura 3-9) presenta dos efectos: la disminución de los sitios básicos débiles (hidroxilo en superficie (tipo Brønsted)) y el aumento en la proporción de sitios de fortaleza media ($\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ (tipo Lewis)), que probablemente se vuelvan más abundantes y se genere una disminución en los sitios OH superficiales.

Los sitios básicos en el componente de óxidos alcalinotérreos pueden originarse a partir de O^{2-} (basicidad fuerte), especies de O cerca de grupos hidroxilo (fuerza media) y grupos OH (débil). La adición de Al^{3+} altera la distribución de sitios ácido/base mediante la introducción de sitios $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ que tienen una acidez de Lewis moderada y una basicidad media.

El catalizador de Mg/Al 3/1 posee una mayor proporción de sitios básicos de fuerza media (62,6%) en comparación con Cu-Mg/Al 10%-3/1 (53,4%), esta diferencia probablemente se deba a la diferencia en la naturaleza química de estos cationes, el Mg^{2+} forma un óxido básico fuerte, mientras que el Cu^{2+} forma un óxido básico de fortaleza media. Esto implica que el catalizador con mayor contenido de magnesio debe poseer pares ácido-base Mg-O-Al en mayor proporción que aquellos que posee el material con cobre.

3.3.6 Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

El perfil de TPR- H_2 para el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 se observa en la Figura 3-10, el cual presenta una sola zona de reducción comprendida en 275-325°C, que está asociada

a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 . El ancho del pico probablemente se deba a factores tales como el tamaño de partícula, el tamaño de muestra, la concentración de H_2 y la velocidad de calentamiento [53].

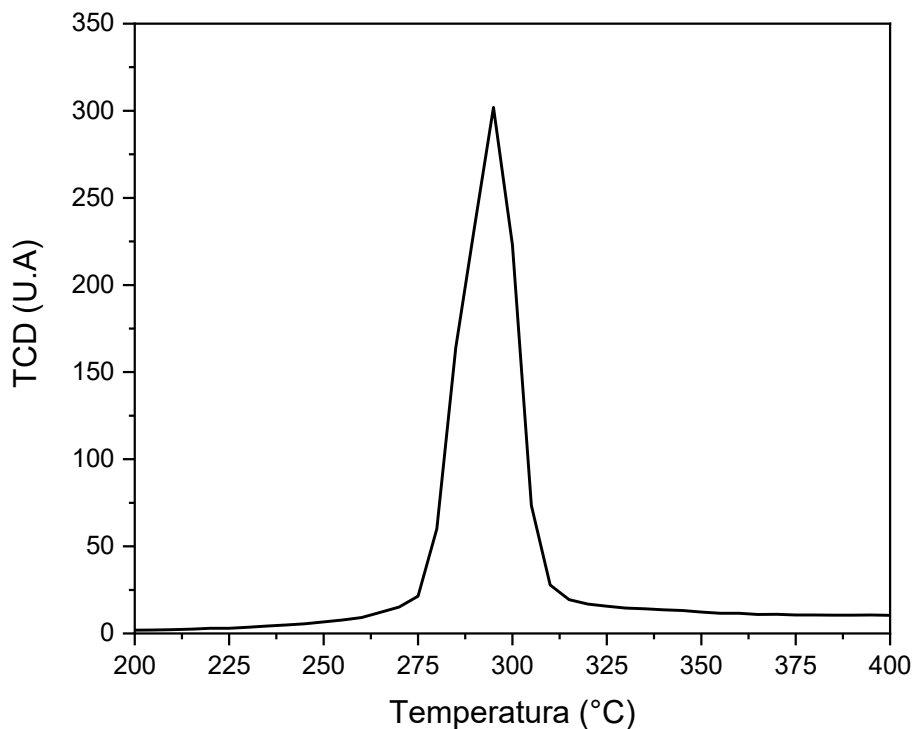


Figura 3-10. Perfil de TPR- H_2 del óxido Cu-Mg/Al 10%-3/1.

Con el área bajo la curva del perfil de reducción de Cu-Mg/Al 10%-3/1 y empleando la curva de calibración de la reducción de CuO (Anexo D-2), se determinó que el consumo de H_2 fue de $0.946 \mu\text{mol/g}$ y la reducción de Cu-Mg/Al 10%-3/1 de 73.0% (Tabla 3-6). La diferencia entre el consumo de hidrógeno experimental y el nominal probablemente se debe a que no todo el cobre se reduce ya que se encuentra distribuido en toda la estructura de óxido mixto coordinado de una manera estable con grupos O^{2-} alrededor. La información obtenida en el perfil de TPR es útil para conocer la forma química en la que se encuentra el cobre a distintas temperaturas y relacionarlo más adelante con los resultados de actividad catalítica.

Tabla 3-6. Porcentaje de consumo de hidrógeno del óxido mixto Cu-Mg/Al 10%-3/1 obtenido a partir del perfil de TPR-H₂.

Reducción	Consumo de hidrógeno (Nominal) ($\mu\text{mol/g}$)	Consumo de hidrógeno (Experimental) ($\mu\text{mol/g}$) ± 0.1	Reducción (%)
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$	1.295	0.946	73.0

3.4 Conclusiones parciales del capítulo

A partir del análisis termogravimétrico se puede establecer que la temperatura mínima de calcinación es aproximadamente 450°C. Con el análisis de difracción de rayos X, se confirmó que la estructura de los sólidos sintetizados es tipo hidrotalcita, además que la temperatura óptima de calcinación es de 500°C, ya que a esta temperatura el sólido se convierte en su respectivo óxido y tarda más tiempo en reconstruirse a su estructura tipo hidrotalcita.

Gracias a los resultados de SEM-EDX y XRD se confirmó que fue exitosa la síntesis de los sólidos con las relaciones molares esperadas. Estas variaciones generan los cambios en el número de sitios básicos, el área superficial y parámetros de red anteriormente explicados.

Mediante sortometría se determinó que según la clasificación de la IUPAC los sólidos estudiados presentan un isoterma tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos y que el área superficial varía entre 216-294 m²/g.

Con el análisis de TPR-H₂ se determinó que la temperatura mínima para la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ en el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 es de 325°C, esto toma relevancia ya que más adelante se determinarán las posibles implicaciones que posee el estado de oxidación de este metal en la reacción de conversión de etanol en *n*-butanol, específicamente en su selectividad, como se discutirá en el capítulo 4.

Finalmente, gracias al análisis de TPD-CO₂ se determinó el número, la fuerza y el tipo de sitios básicos. El aumento de Mg²⁺ en la estructura de los catalizadores Mg/Al genera una disminución en los sitios básicos débiles y aumento de los sitios básicos de fortaleza media. El cobre no aporta sitios básicos de fuerza media, no obstante, aporta densidad

electrónica como Cu^{2+} y en el capítulo 4 se discutirá las implicaciones del estado de oxidación del cobre en la selectividad hacia *n*-butanol.

4 Capítulo 4: Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas en la conversión de etanol en *n*-butanol

4.1 Metodología

4.1.1 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó empleando $0,2500 \pm 0,0005$ g de catalizador y 7.6000 ± 0.0005 g de etanol absoluto (99.5%, Emsure) en un reactor tipo batch de acero inoxidable. Los catalizadores se calcinaron a 500°C durante 6 horas, previamente a la reacción para eliminar el agua y CO_2 superficiales. Se empleó N_2 para purgar el autoclave. Las condiciones iniciales de reacción fueron: presión de 5 bar con N_2 , temperatura ambiente y una agitación de 300 rpm. Posteriormente, para alcanzar la temperatura de reacción de 350°C se empleó una velocidad de calentamiento de $4\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (1 h en calentamiento) y luego se mantuvo esta temperatura durante 5 h [3].

Se realizaron experimentos variando la temperatura de reacción (250 , 300°C y 350°C), realizando un pre-tratamiento al etanol utilizado y variando el tiempo de reacción (6 y 18 horas), esto con el fin de mejorar la selectividad hacia *n*-butanol.

Distintos reportes en la literatura indican que el agua tiene un efecto negativo en la reacción bajo análisis [47,48]. Debido a que una vez se abre la botella de etanol, este empieza a hidratarse con el agua del ambiente para formar el azeótropo etanol-agua. Por tanto, se realizó un pre-tratamiento al etanol absoluto utilizando un tamiz molecular 4A (Merck, Silicato de sodio y aluminio) para secarlo completamente y someterlo a reacción. Para este propósito, se empleó un microondas SINEO UWave-100 a 150 Watts durante 30 minutos

para limpiar el tamiz, seguidamente se dejó durante 2 horas en la estufa y posteriormente 30 mL de etanol absoluto fueron puestos en contacto con 14 g de tamiz y se dejó en reposo durante 4 días en desecador para evitar que absorbiera humedad del ambiente [54]. Luego de este tratamiento, el etanol fue inmediatamente sometido a reacción.

4.1.2 Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases

Cada una de las muestras líquidas obtenidas después de cada reacción se analizó por cromatografía de gases por el método de estándar interno. El producto líquido luego de reacción se pesó para determinar la conversión y una muestra de 0.5 mL se diluyó 10 veces con acetonitrilo, empleando como estándar interno ciclohexanol en una concentración 1:500, esta mezcla fue llevada al cromatógrafo de gases. Tanto el etanol como los productos de reacción fueron identificados y cuantificados empleando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A equipado con detector FID y usando una columna DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) y estándares de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, dietiléter y *n*-butanol, los cuales correspondían a los principales productos que pueden encontrarse en fase líquida (Anexo tabla E-1). El programa de temperatura consistió en una isoterma a 40°C durante 2 minutos, una rampa de 10°C/min hasta 150°C, una rampa de 20°C/min hasta 200°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 2 minutos [55]. Adicionalmente, las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases acoplado a masas empleando un equipo Shimadzu 2010 for GCMS (GCTQ 8040), a modo de ejemplo, se incluyó un cromatograma del análisis de GC-MS en el Anexo E.

4.1.3 Análisis por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)

Los análisis de espectroscopia infrarroja de los óxidos mixtos fueron realizados con un espectrómetro IRTracer-100 SHIMADZU con una celda Mantis de alta temperatura con ventanas de seleniuro de zinc (ZnSe) y un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterada) con transformada de Fourier. Teniendo en cuenta que las muestras de óxidos presentan una alta absorbancia en la región 900-1200 cm^{-1} debida a fenómenos de reflexión especular y considerando que las bandas de adsorción del estiramiento C-O del etanol se encuentran localizadas en esta zona y no lograban distinguirse, se realizó una dilución del sólido con KBr al 50%.

Los sólidos empleados para este análisis fueron tamizados en una malla N°325 y diluidos con KBr al 50%. Para la adquisición de los espectros se realizaron 80 scans con una resolución de 2 cm^{-1} . Todos los sólidos fueron sometidos a un pretratamiento en la celda a 500°C por 1 h bajo un flujo de N_2 para eliminar el CO_2 y H_2O adsorbidos durante su almacenamiento. Posteriormente se descendió la temperatura a 100°C bajo atmósfera de N_2 y allí se tomó un espectro que se usará como blanco para restar todos los espectros de adsorción y desorción. A continuación, se realizó la adsorción de etanol a 100°C sobre los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1, pasando un flujo de N_2 saturado con vapor de etanol absoluto (sin pretratamiento) que se encontraba a temperatura ambiente, la saturación se realizó permitiendo pasar un flujo de 30 mL/min durante 1 hora. A continuación, se permitió el paso de un flujo de N_2 puro a la misma temperatura por 20 min para retirar el etanol que se encontrara en fase vapor y fisisorbido en superficie. Finalmente se inició el proceso de desorción tomando espectros a las siguientes temperaturas: 100, 150, 200, 250, 300 y 350°C .

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Evaluación de la actividad catalítica

Inicialmente se realizaron algunas reacciones preliminares a una temperatura de 350°C por un tiempo de reacción de 6 h utilizando etanol absoluto. En la Figura 4-1, se presentan los resultados obtenidos. La Figura presenta en el eje X los distintos sólidos evaluados, aumentando la relación molar de Mg/Al de izquierda a derecha y colocando en último lugar el material sintetizado con cobre. Los puntos negros y la línea punteada corresponden a los resultados de conversión, los cuales se pueden leer en el eje Y de la derecha. Las barras de color corresponden a la selectividad a algunos de los productos principales y su selectividad puede ser leída en el eje Y de la izquierda.

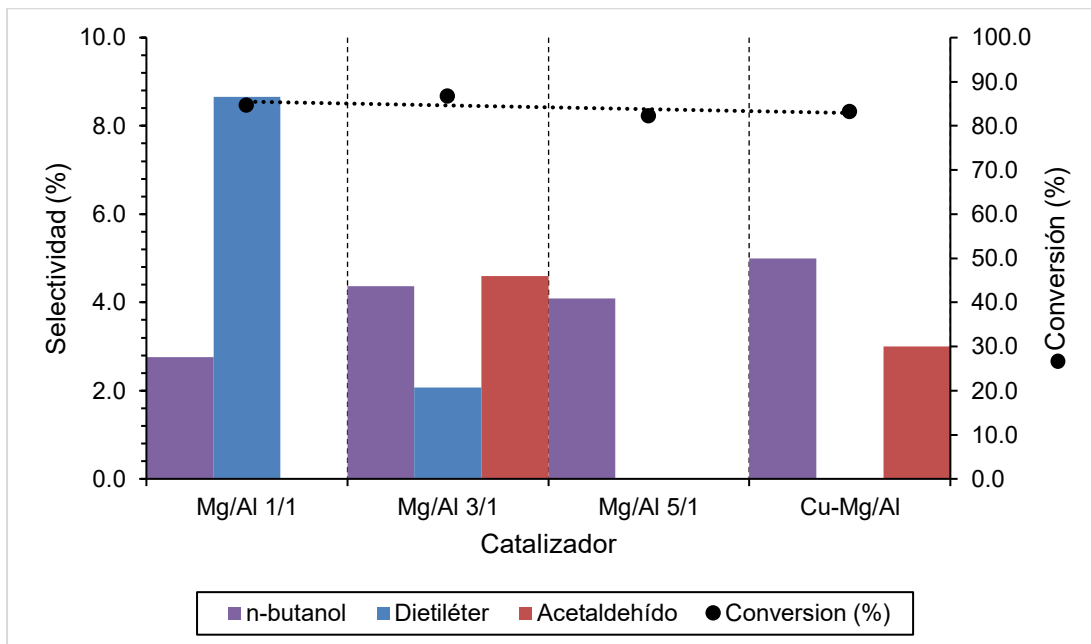


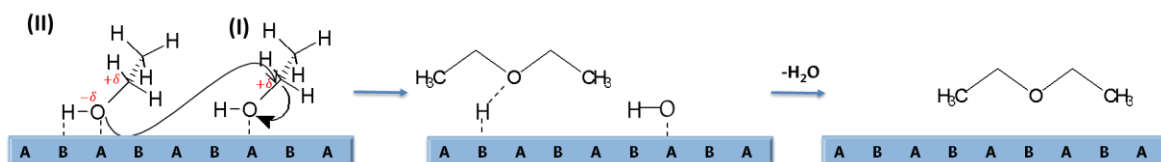
Figura 4-1. Conversión de etanol y selectividad a distintos productos en función de la relación molar de Mg/Al (350°C, N₂, t= 6h).

De acuerdo con la Figura 4-1, todos los catalizadores exhibieron conversiones similares de aproximadamente 84%. El catalizador con una relación molar Mg/Al 1/1 exhibió una conversión del 84.6%, una selectividad del 8.7 y 2.8% hacia dietiléter y *n*-butanol respectivamente (ver tabla 4-1), probablemente debido a que este óxido mixto contiene la mayor proporción de cationes Al³⁺ en la estructura, lo cual le confiere una mayor acidez de tipo Lewis que favorece los procesos de deshidratación y posterior condensación para la formación del éter como se observa en el Esquema 4-1.

Para la formación del dietiléter, se requiere de la presencia de dos moléculas de etanol adsorbidas de manera cercana sobre un par ácido-base y un sitio ácido. Primero, se adsorbe una molécula de etanol (I) solamente a través del oxígeno del grupo OH sobre un sitio ácido de Lewis, lo cual genera que el carbono *alfa* al grupo -OH, se vuelva ligeramente positivo. Al mismo tiempo que la segunda molécula de etanol (II) es adsorbida a través del grupo OH en un par ácido-base. La adsorción del -H en la superficie genera que el enlace O-H de la molécula II se debilite y el H done su carga al oxígeno, lo que le otorga cierto carácter nucleofílico. Esta capacidad y el debilitamiento del enlace C-O en la molécula I provoca un ataque nucleofílico, donde el oxígeno de la molécula de etanol (II) ataca el

carbono *alfa* de la molécula de etanol (I), generando el rompimiento del enlace C-O de la molécula I y posteriormente una deshidratación para dar paso a la formación del dietiléter.

Como se mostró en el Capítulo 3, el alcance de la presente investigación es el análisis del tipo, cantidad y fortaleza de los sitios básicos; sin embargo, en estudios futuros, es necesario analizar los sitios ácidos presentes en los sólidos y su relación con la formación de productos como el dietiléter.



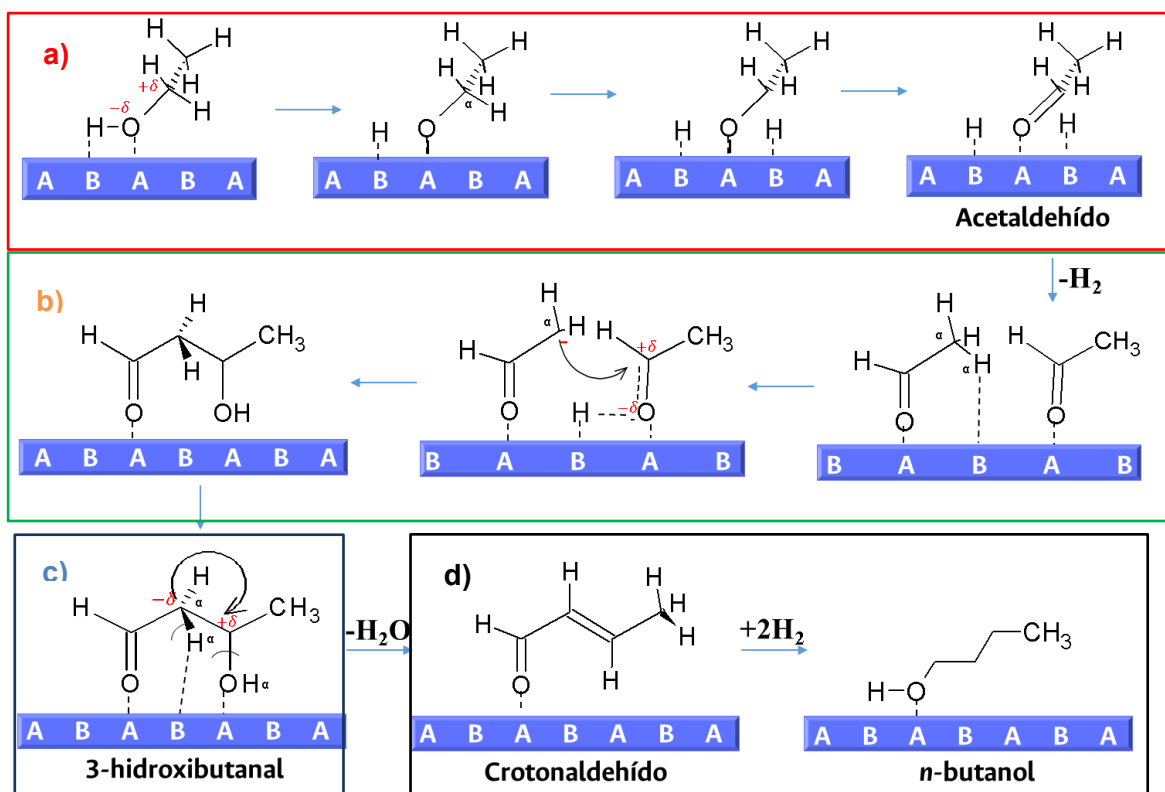
Esquema 4-1. Mecanismo propuesto para la formación de dietiléter [45].

Tabla 4-1. Conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 350°C, N₂, t= 6h.

Catalizador		Mg/Al 1/1	Mg/Al 3/1	Mg/Al 5/1	Cu-Mg/Al10%-3/1
Conversión (%)		84.6	86.7	82.3	83.2
Productos gaseosos (%)		42.1	53.9	46.9	45.0
Selectividad (%)	Dietiléter	8.7	2.1	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	4.6	0.0	3.0
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	2.8	4.4	4.1	5.0
Rendimiento (%)	Dietiléter	7.2	1.7	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	3.8	0.0	2.5
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	2.3	3.6	3.4	4.2

Por su parte, el catalizador de Mg/Al 3/1 mostró un mejor comportamiento hacia la producción de *n*-butanol a una temperatura de 350°C, con una selectividad del 4.4%. De igual forma, mostró una buena conversión, alcanzando 86.7%, una selectividad del 2.1 y

4.6% hacia dietiléter y acetaldehído, respectivamente. El aumento en la proporción de Mg en este sólido y su contenido de sitios básicos de fortaleza media (pares ácido-base, ver Tabla 3-5) conllevan a favorecer procesos de deshidrogenación de etanol para la obtención de acetaldehído. Para esto se requiere de sitios ácidos para la adsorción de etanol y sitios básicos de fuerza media para la abstracción de hidrógeno del O-H (Esquema 4-2a). El catalizador de Mg/Al 3/1 al poseer pares ácido-base adyacentes conlleva a que la reacción no se quede en acetaldehído, por lo tanto, enseguida ocurre la condensación de dos moléculas de acetaldehído formándose el 3-hidroxiбутanal, para lo cual se requiere de sitios básicos de fuerza media que abstraigan el protón del carbono de la posición *alfa* (ver Esquema 4-2b). Posteriormente, los sitios básicos de fortaleza media realizan la deshidratación de 3-hidroxiбутanal (Esquema 4-2c). Finalmente, ocurre la hidrogenación sucesiva de crotonaldehído (2-butenal) pasando por butiraldehído hasta la obtención del *n*-butanol como se observa en el Esquema 4-2d. [45].



Esquema 4-2. Mecanismo propuesto para la reacción de Guerbet adaptada de [45]

El catalizador de Mg/Al 5/1 presentó una conversión del 82.3% y una selectividad hacia *n*-butanol del 4.1%, comparable con el sólido Mg/Al 3/1. El aumento en la proporción de Mg en este sólido y su contenido de sitios básicos de fortaleza media (ver Tabla 3-5) conllevan a favorecer procesos de deshidrogenación y posteriormente el proceso de condensación, generando así productos de mayor peso molecular por este mecanismo.

El catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 350°C, presentó una conversión de 83.2 %, y selectividades de 5.0 y 3.0% hacia *n*-butanol y acetaldehído respectivamente, cuyos resultados son similares frente a su homólogo el catalizador Mg/Al 3/1 debido a que a esta temperatura el cobre (Cu^{2+}) oxida a el etanol convirtiéndolo en acetaldehído, al mismo tiempo que el cobre se reduce a cobre (Cu^0) a través de la interacción con hidrógeno generado *in-situ*. Como se evidenció en los resultados de TPR- H_2 , si hay una atmósfera apropiada, el cobre se encuentra reducido a 325°C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a 350°C y a pesar de que se obtuvo una buena conversión, se obtiene una alta proporción de productos gaseosos (superior al 50% en Mg/Al 3/1) y esto es algo que quiere evitarse ya que se quiere que los productos líquidos sean predominantes, debido a lo anterior, se realizaron las reacciones a una temperatura inferior sin obviar el límite dado por la termodinámica. A continuación, se presentan los resultados asociados al efecto de la temperatura de reacción para los dos mejores catalizadores.

➤ Efecto de la temperatura de reacción

En la Figura 4-2, se observan los resultados de actividad catalítica de las reacciones con los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 realizadas a 250, 300 y 350°C durante 6 horas. Los puntos negros están asociados a los resultados de conversión (eje Y derecha) y las barras de colores a los resultados de selectividad (eje Y izquierda).

Es posible observar que la conversión para los dos materiales a todas las temperaturas es comparable y se encuentra alrededor de 80.0 %, excepto con el catalizador de Mg/Al 3/1 a una temperatura de 250°C, en donde la conversión alcanza un valor de alrededor de 60.0%. La hipótesis que se plantea en este caso es que con el catalizador de Mg/Al 3/1, a

esa temperatura la energía de activación debe ser mayor, por lo tanto, es más lento el rompimiento del enlace O-H y la abstracción de hidrógeno del carbono *alfa*, que es considerado el paso limitante en la reacción; esto comparado con el catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1, que alcanza mayor conversión.

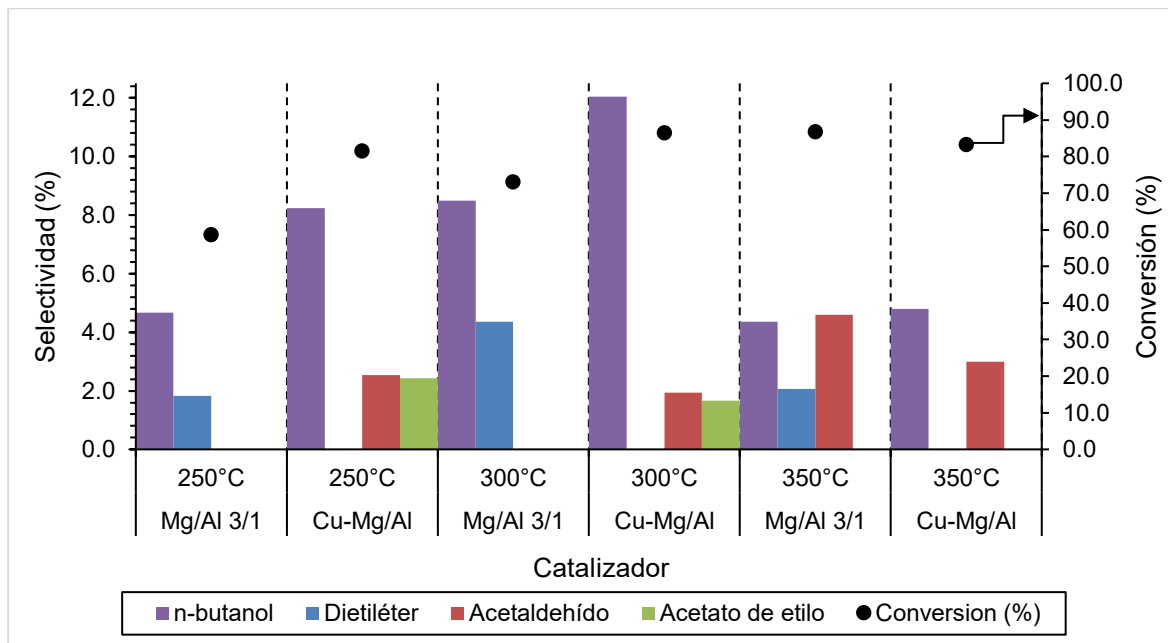


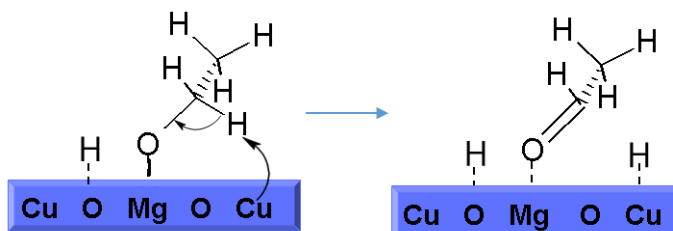
Figura 4-2. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de etanol absoluto a *n*-butanol. Catalizadores: Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. Temperatura de reacción: 250, 300 y 350°C, N₂, t = 6 h.

Por otro lado, se observa una tendencia clara hacia el aumento en la selectividad de *n*-butanol a medida que se aumenta la temperatura, obteniéndose los mejores resultados para los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 con un 8.5 y 12.0 % respectivamente, a una temperatura de 300°C (ver Tabla 4-2). Estos resultados indican que la velocidad de reacción aumenta con el aumento de temperatura, de 250°C a 300°C, aumentando el número de moléculas que tendrán la energía necesaria para realizar colisiones efectivas y convirtiéndose en productos, entre ellos el de interés *n*-butanol. Esto quiere decir que el proceso de deshidrogenación, que es el paso lento de la reacción, es superado energéticamente para dar paso a la reacción de condensación aldólica hasta llegar a la obtención de *n*-butanol. Lo anterior se concluye al observar la Figura 4-2, el intermediario

acetaldehído se encuentra en su más baja proporción a 300°C comparado con las demás temperaturas evaluadas.

Por otro lado, es posible observar que, a 300°C con el material con cobre, se obtuvo la mayor selectividad y un rendimiento hacia *n*-butanol que alcanzó un 12.1 y 10.4 % respectivamente. Este resultado se explica considerando la química del catión de Cu^{2+} . El cobre es un elemento de transición ubicado en el periodo 4 y grupo 11 o IB de la tabla periódica, su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, esto implica que tiene electrones en sus orbitales *d*, que podrían estar disponibles para formar por ejemplo enlaces de coordinación. Estas características electrónicas del cobre permiten que pueda realizar el fenómeno denominado “retrodonación π ”, el cual consiste en el movimiento de los electrones de un orbital de un átomo (Metal, Cobre) a un orbital antienlazante de un ligando π -aceptor. La consecuencia de esto es el debilitamiento de uno de los enlaces del ligando.

La presencia de un catión electrónicamente rico como el cobre en la estructura del material genera, por tanto, una retrodonación π al orbital antienlazante del grupo C-H del etanol. La consecuencia de esto es el debilitamiento y posterior rompimiento de dicho enlace para dar paso a la formación de acetaldehído (Esquema 4-3) [56].



Esquema 4-3. Mecanismo propuesto para la formación de acetaldehído adaptado de [33, 56]

Tabla 4-2. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de etanol absoluto a *n*-butanol. Catalizadores: Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1. Temperatura de reacción: 250, 300 y 350°C, N₂, t = 6 h.

Temperatura (°C)		250		300		350	
Catalizador		Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1
Conversión (%)		58.6	81.5	73.1	86.5	86.7	83.2
Productos gaseosos (%)		30.3	44.7	29.7	41.3	53.9	45.0
Selectividad (%)	Dietiléter	1.8	0.0	4.4	0.0	2.1	0.0
	Acetaldehído	0.0	2.5	0.0	1.9	4.6	3.0
	Acetato de etilo	0.0	2.4	0.0	1.7	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	4.7	8.2	8.5	12.0	4.4	4.8
Rendimiento (%)	Dietiléter	1.1	0.0	3.2	0.0	1.8	0.0
	Acetaldehído	0.0	2.1	0.0	1.7	4.0	2.5
	Acetato de etilo	0.0	2.0	0.0	1.4	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	2.7	6.7	6.2	10.4	3.8	4.0

El catalizador de Cu-Mg/Al 10%-Mg/Al 3/1 presenta tres efectos diferenciadores con respecto al catalizador Mg/Al 3/1 independientemente de la temperatura. El primero, es que el uso de cobre a nivel estructural en el sólido disminuye la formación de productos de deshidratación como es el dietiléter, este efecto se debe probablemente a que el Al³⁺ tiene un radio iónico menor (68 pm) que el Cu²⁺ (87 pm), esto indica que el aluminio tiene un carácter de ácido más duro que el cobre, por lo tanto, el OH del etanol prefiere adsorberse sobre el cobre que sobre el aluminio [51].

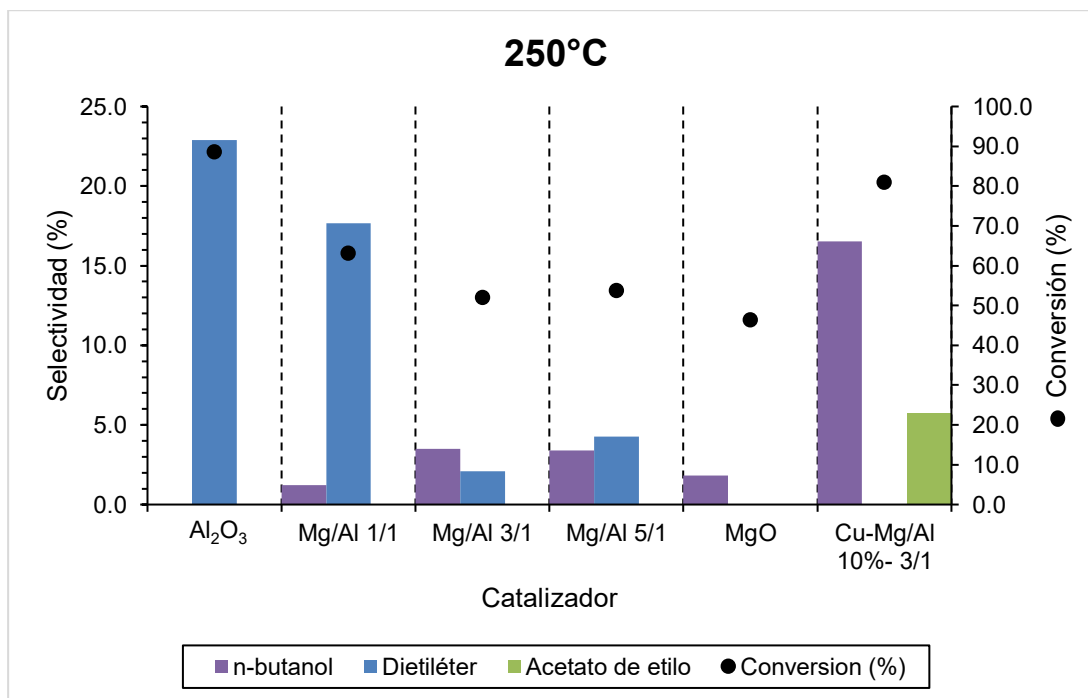
El segundo, el cobre le aporta densidad electrónica al magnesio, por lo tanto, el etanol se adsorberá sobre un par ácido base (Mg²⁺-O²⁻) que sobre un sitio ácido fuerte (Al³⁺) de modo que se facilitará la ruptura del enlace O-H del etanol para la formación del etoxi. Tercero, el cobre promueve la abstracción del hidrógeno del carbono *alfa* del etoxi lo que favorece la deshidrogenación, por lo tanto, mejora la formación de acetaldehído y al existir un gran número de moléculas de acetaldehído en la superficie del catalizador, será más fácil que

dos moléculas de acetaldehído o una molécula de acetaldehído y un etoxi se encuentren en superficie para formar el *n*-butanol y el acetato de etilo respectivamente.

➤ **Efecto de la variación de la relación molar Mg/Al a 250 y 300°C**

Teniendo en cuenta que la mejor selectividad en la obtención de *n*-butanol a partir de etanol con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 (8.5 y 12.1 % respectivamente) se logró a 250 y 300°C, se decidió estudiar el resto de los materiales a las mismas condiciones de reacción. Además, para evitar cualquier tipo de efecto que pudiese generar la presencia de agua en el sistema se empleó etanol absoluto el cual fue pretratado con tamiz molecular como se describió en la metodología, para asegurar que dicho etanol estaba libre de humedad.

En la Figura 4-3, se presentan los resultados de actividad catalítica asociados a todos los catalizadores a unas condiciones de reacción de 250 y 300°C durante 6 horas. De izquierda a derecha aumenta el contenido de Mg, excepto para el sólido de Cu que se ubicó al final de la gráfica. De igual manera que en las figuras anteriores, la conversión se asocia a los puntos negros y el eje Y de la derecha y la selectividad a las barras de colores y el eje Y de la izquierda.



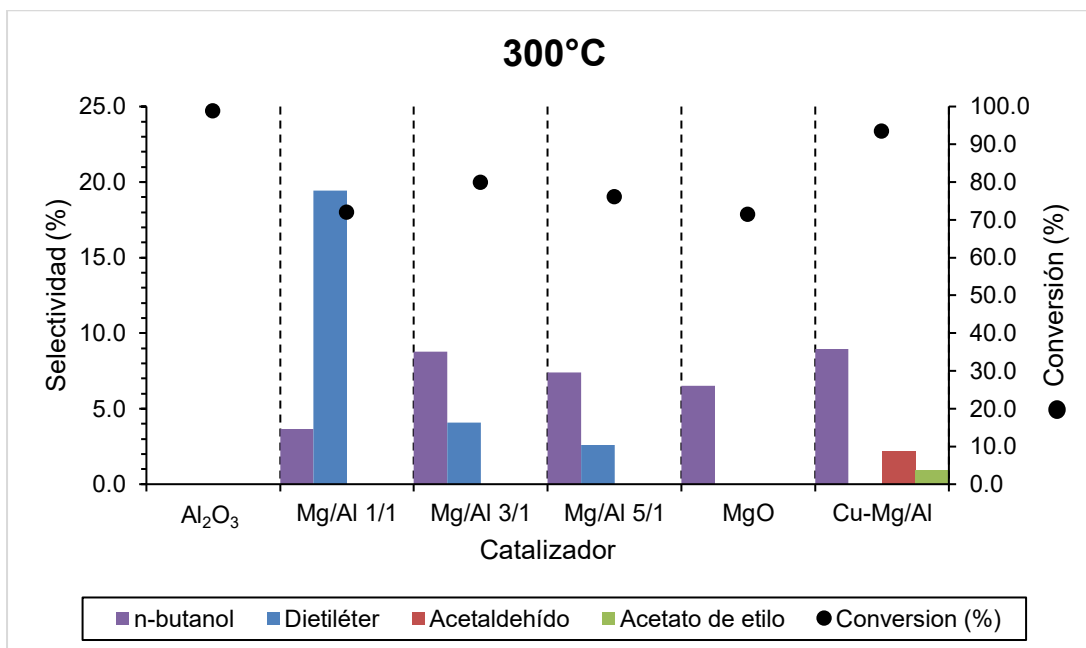


Figura 4-3. Efecto de la relación molar Mg/Al en la conversión de etanol y selectividad a los principales productos de reacción con los distintos catalizadores bajo estudio (250 y 300°C, N₂, t = 6 h).

La primera observación es la disminución en la conversión a 250°C, la cual varía entre 45 y el 90% (Figura 4-3 250°C), causado por un efecto de la temperatura de trabajo. A, 300°C por el contrario, las conversiones se encuentran entre el 70 y el 100 % (Figura 4-3 300°C), siendo el catalizador Al₂O₃ tanto a 250°C como a 300°C el sólido que presenta mayor conversión hacia productos gaseosos del 62.1 y 70.5%, respectivamente. El Al₂O₃ presenta una mayor selectividad hacia dietiléter con un 22.9% a 250°C, sin embargo, esta selectividad disminuye a 300°C debido a que a mayor temperatura se favorece la obtención de productos gaseosos.

El MgO presenta una baja selectividad hacia *n*-butanol de 1.8% (a 250°C) y del 6.5% (a 300°C), esto se debe a la alta proporción de sitios básicos fuertes que permiten el rompimiento del grupo hidroxilo (enlace O-H) y la abstracción del hidrógeno del carbono *alfa* con el aumento de temperatura pero que dificultan la condensación dada la posible ausencia o disminución de pares ácido-base adyacentes para facilitar la condensación comparado con el resto de los sólidos. Por ejemplo, el catalizador de Mg/Al 5/1 presenta una mayor selectividad hacia *n*-butanol comparado con el MgO, obteniéndose un 3.4% (a

250°C) y 7.4% (a 300°C), esto se indica que una alta basicidad en el sólido no implica necesariamente una mejor selectividad hacia *n*-butanol como se evidencia en los resultados de cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS) (Tabla 4-3).

Con el uso de catalizadores Mg/Al se disminuye la selectividad hacia dietiléter progresivamente con el aumento del contenido de magnesio, esto debido a las características de acidez reducidas que tiene el magnesio al compararlo con el catión Al³⁺, por tanto, el etanol se va a adsorber preferiblemente sobre el magnesio, con lo cual se ve favorecida la ruptura del enlace O-H del etanol y desfavorecida la obtención de productos de deshidratación como el dietiléter.

El catalizador de Mg/Al que presentó una mayor selectividad hacia *n*-butanol fue el que presentaba una relación 3/1 a 300°C, debido a que un mayor número de sitios de fortaleza media favorecen la deshidrogenación y posterior condensación, por lo tanto, se favorecen la formación del *n*-butanol.

La selectividad hacia *n*-butanol en el Mg/Al 1/1 es muy distinta en comparación entre los catalizadores Mg/Al 3/1 y 5/1, a pesar de que el aumento en el contenido de Mg²⁺ se da en la misma proporción, este efecto puede deberse a que probablemente los cationes de Al³⁺ en el catalizador de Mg/Al con relación 1/1 están más disponibles a nivel superficial. Para futuras investigaciones se hace necesario contar con resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para verificar esta información.

Tabla 4-3. Resultados de actividad catalítica de Mg/Al 1/1, Mg/Al 5/1 y MgO a 250 y 300°C, N₂, t = 6 h por GC-MS.

Catalizador	MgAl 1/1		MgAl 3/1		MgAl 5/1		MgO	
Etanol	Pretratamiento							
Tiempo (h)	6							
Temperatura (°C)	250							
N° Productos	14		20		25		19	
Productos	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre
	0.4	Acetaldehído	14.0	Dietiléter	0.7	Acetaldehído	19.2	Dietiléter
	0.7	Acetato de etilo	1.3	Acetaldehído	1.4	Acetona	1.1	Acetaldehído
	0.2	3-Buten-2-ol	56.5	1-Butanol	34.2	1-Butanol	1.9	Acetona
	10.6	1-Butanol	2.5	3-Buten-1-ol	1.3	3-Buten-1-ol	4.8	2-Butanol
	0.6	3-Buten-1-ol	8.3	2-Buten-1-ol	7.2	2-Buten-1-ol	0.9	3-Buten-2-ol
	0.6	2-Buten-1-ol	1.8	1-Hexanol	0.7	4-Heptanol	31.1	1-Butanol
	0.1	1-Hexanol			0.7	1-Hexanol	15.1	3-Buten-1-ol
					0.1	3-Hexen-1-ol		

Temperatura (°C)	300							
N° Productos	29		31		35		35	
Productos	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre	Área (%)	Nombre
	49.7	Dietiléter	69.1	1-Butanol	0.9	Acetaldehído	0.6	Acetaldehído
	0.7	Acetaldehído	3.4	2-Buten-1-ol	1.1	Acetato de etilo	0.1	3-Buten-2-ol
	2.0	Acetato de etilo	10.7	2-Pentanol	58.7	1-Butanol	48.4	1-Butanol
	21.1	2-Butanol	6.1	1-Hexanol	0.7	3-Buten-1-ol	2.5	3-Buten-1-ol
	0.7	3-Buten-2-ol	1.7	2-Heptanol	0.8	2-Buten-1-ol	10.0	2-Buten-1-ol
	4.3	1-Butanol	38.4	1-Butanol	0.5	4-Heptanol	0.4	4-Heptanol
	0.5	3-Buten-1-ol	3.4	2-Buten-1-ol	8.0	1-Hexanol	1.0	2-etil-1-Butanol
	49.7	2-Buten-1-ol	10.7	2-Pentanol	0.9	4-Hexen-1-ol	0.1	2-Heptanol
	0.7	1-Hexanol						

El catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1 a una temperatura de 250°C fue el sólido que presentó una mayor selectividad y rendimiento hacia *n*-butanol (16.5 y 13.4%) (ver Tabla 4-4). Es decir, que hay un efecto importante de la presencia de agua en el reactivo de partida, aumentando levemente la selectividad a *n*-butanol cuando se retira del sistema. Por otra parte, y como se ha mencionado a lo largo del texto, la presencia de cobre estructural facilita tanto la abstracción del hidrógeno del OH del etanol como la deshidrogenación del carbono *alfa* del etanol transformándolo rápidamente en acetaldehído, por consiguiente, al facilitar la ruptura del enlace O-H impide que se pueda llevar a cabo el proceso de deshidratación para la posterior obtención de dietiléter. Sin embargo, a una temperatura mayor de reacción se disminuye la selectividad y el rendimiento hacia *n*-butanol a 8.9 y 8.3% respectivamente, debido a que la constante de equilibrio se desplaza en el sentido que se consumen los productos.

De igual forma, es evidente que cuando se emplea etanol absoluto (con pretratamiento) con el catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1 se puede alcanzar una mayor selectividad a una menor temperatura debido probablemente a dos efectos. El primero, el agua presente en el etanol absoluto se está adsorbiendo sobre un par ácido-base ($Mg^{2+}-O^{2-}$), ocupando sitios en los que se podría adsorber el etanol para la posterior formación de *n*-butanol, Y la segunda, el agua presente en el sistema reacciona con los productos (*n*-butanol) por lo tanto, se desplaza el equilibrio de la reacción ligeramente hacia el reactivo.

Tabla 4-4. Resultados de actividad catalítica de Al₂O₃, MgO, Mg/Al 1/1,3/1,5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N₂, t = 6 h.

Catalizador		Al ₂ O ₃	Mg/Al 1/1	Mg/Al 3/1	Mg/Al 5/1	MgO	Cu-Mg/Al
Temperatura (°C)		250					
Conversión (%)		88.5	63.0	51.9	53.7	46.3	80.9
Productos gaseosos (%)		62.1	41.9	30.1	25.4	10.4	26.3
Selec. (%)	Dietiléter	22.9	17.7	2.1	4.3	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8
	<i>n</i> -butanol	0.0	1.2	3.5	3.4	1.8	16.5
Rend. (%)	Dietiléter	20.3	11.1	1.1	2.3	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7
	<i>n</i> -butanol	0.0	0.8	1.8	1.8	0.9	13.4
Temperatura (°C)		300					
Conversión (%)		98.9	71.9	79.9	76.1	71.3	93.4
Productos gaseosos (%)		70.5	41.9	50.5	38.1	46.5	30.1
Selec. (%)	Dietiléter	0.0	19.4	4.1	2.6	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
	<i>n</i> -butanol	0.0	3.6	8.8	7.4	6.5	8.9
Rend. (%)	Dietiléter	0.0	14.0	3.3	2.0	0.0	0.0
	Acetaldehído	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
	Acetato de etilo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
	<i>n</i> -butanol	0.0	2.6	7.0	5.6	4.7	8.3

➤ **Efecto del tiempo de reacción: 6 h y 18 h**

Los resultados de actividad catalítica de las reacciones con Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 realizadas durante 6 y 18 horas a 250 y a 300°C se observan en la Figura 4-4 y en la Tabla 4-5. A 250°C la conversión con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 6 horas fue 52.0 y 80.3% respectivamente, mientras que a 18 horas fue de 66.1 y 81.1% respectivamente (Figura 4-4a), entre tanto la conversión a 300°C con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 6 horas fue 79.9 y 93.4% respectivamente, mientras que

a 18 horas la conversión fue 76.7 y 85.7% respectivamente (Figura 4-4b). A un mayor tiempo de reacción se esperaba que hubiera una mayor conversión debido a que el etanol iba a estar un mayor tiempo en contacto con el catalizador, sin embargo, la conversión disminuyó, lo que probablemente se deba a un desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos.

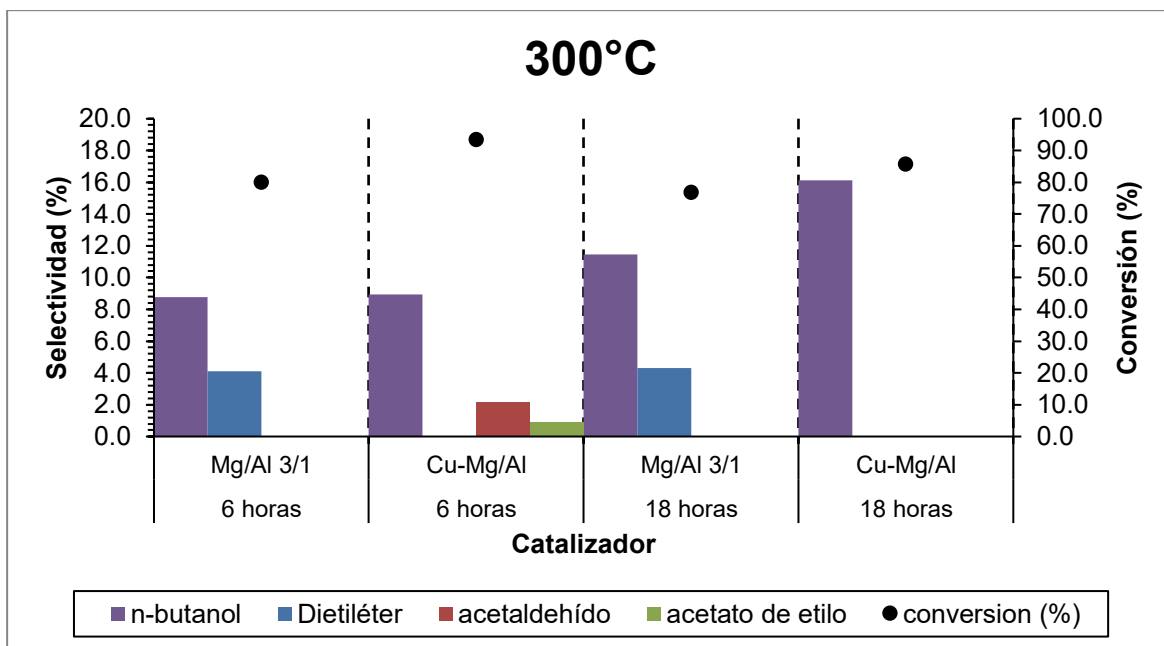
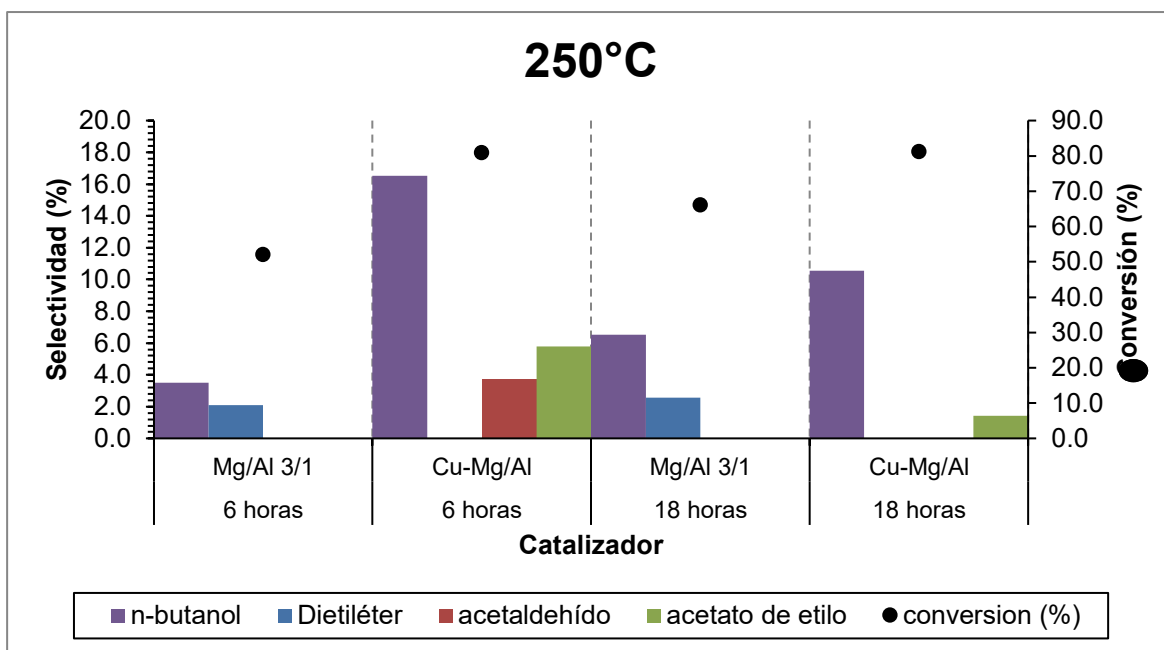


Figura 4-4. Efecto del tiempo de reacción en la conversión de etanol y la selectividad a productos con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N₂, t= 6h y 18 h.

Tabla 4-5. Resultados de actividad catalítica de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250 y 300°C, N₂, t = 6, 18 h.

Catalizador		Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al
Temperatura (°C)		250			
Tiempo (h)		6		18	
Conversión (%)		51.9	80.9	66.1	81.1
Productos gaseosos (%)		30.1	26.3	47.2	37.9
Selec. (%)	Dietiléter	2.1	0.0	2.6	0.0
	Acetaldehído	0.0	3.7	0.0	0.0
	Acetato de etilo	0.0	5.8	0.0	1.4
	<i>n</i> -butanol	3.5	16.5	6.5	10.6
Rend. (%)	Dietiléter	1.1	0.0	1.7	0.0
	Acetaldehído	0.0	3.0	0.0	0.0
	Acetato de etilo	0.0	4.7	0.0	1.2
	<i>n</i> -butanol	1.8	13.4	4.3	8.6
Temperatura (°C)		300			
Conversión (%)		79.9	93.4	76.7	85.7
Productos gaseosos (%)		50.5	30.1	57.7	21.7
Selec. (%)	Dietiléter	4.1	0.0	4.3	0.0
	Acetaldehído	0.0	2.2	0.0	0.0
	Acetato de etilo	0.0	0.9	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	8.8	8.9	11.5	16.1
Rend. (%)	Dietiléter	3.3	0.0	3.3	0.0
	Acetaldehído	0.0	2.0	0.0	0.0
	Acetato de etilo	0.0	0.8	0.0	0.0
	<i>n</i> -butanol	7.0	8.3	8.8	13.8

El catalizador Mg/Al 3/1 a 250°C durante 6 horas obtuvo una selectividad hacia *n*-butanol del 3.5%, y 32 productos líquidos (identificados por GC-MS, no cuantificados todos), dentro de los cuales se encuentra productos de cadena ramificada y alcoholes lineales, siendo el alcohol lineal de cadena más larga el 1-octanol, mientras que a 18 horas presentó una

selectividad hacia *n*-butanol del 10.6 %, y 16 productos líquidos principalmente alcoholes lineales siendo el 1-hexanol el alcohol lineal de cadena más larga.

No obstante, el catalizador Mg/Al 3/1 a 300°C y 6 horas de reacción, mostró una selectividad hacia *n*-butanol de 8.6 %, con 63 productos líquidos dentro de los cuales se encuentra productos de cadena ramificada y alcoholes lineales siendo el alcohol lineal de cadena más larga el 1-nonanol, mientras que a 18 horas exhibió una selectividad hacia *n*-butanol del 11.5%, con 33 productos líquidos principalmente alcoholes lineales siendo el 1-octanol el alcohol lineal de cadena más larga. Este efecto se debe a que inicialmente en la reacción se favorece la formación de productos (0 a 6 horas) y por tanto, aumenta la presión en el reactor hasta llegar al equilibrio y posteriormente, al generarse una gran cantidad de productos y debido al aumento de presión en el sistema, el equilibrio de la reacción comienza a desplazarse hacia la izquierda comenzando a consumir los productos (10 horas) lo que generó la disminución en la presión y la disminución del número de productos como se corroboró por cromatografía de gases acoplado a masas al finalizar la reacción.

Por otra parte, para el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 a 250°C durante 6 horas de reacción se observó una selectividad hacia *n*-butanol de 16.5 %, con más de 33 productos líquidos, mientras que a 18 horas exhibió una selectividad de 10.6 %, con 32 productos líquidos principalmente alcoholes lineales, siendo el 1-undecanol el alcohol lineal de cadena más larga encontrado en ambos casos. Sin embargo, el mismo catalizador a 300°C durante 6 horas exhibió una selectividad de 8.9 %, con más de 63 productos líquidos, mientras que a 18 horas exhibió una selectividad hacia *n*-butanol del 16.1 % y se obtuvo 42 productos líquidos principalmente alcoholes lineales siendo el 1-decanol el alcohol lineal de cadena más larga. Con este catalizador el aumento de la temperatura y del tiempo no mejora la selectividad hacia *n*-butanol, probablemente porque el cobre genera que se alcance más rápidamente el equilibrio, por lo tanto, aun mayor tiempo la reacción se desplazará en sentido contrario, es decir, hacia el reactivo (etanol) pasando por *n*-butanol.

Los autores Perrone *et al.* 2018 [3] y Larina *et al.* 2019 [46] reportan en literatura los resultados obtenidos de la obtención de *n*-butanol a partir de etanol haciendo uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita ejemplo los catalizadores de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-

3/1 a 300°C con etanol absoluto (ver Tabla 4-6), sin embargo, en literatura la selectividad reportada para estos dos sólidos es mayor comparadas con las obtenidas en el presente trabajo y esto se debe probablemente a que en la literatura no se determina la selectividad de cada uno de los productos teniendo en cuenta tanto los productos líquidos como gaseosos (Global), es decir, calculan la selectividad sólo teniendo en cuenta los productos líquidos, por lo tanto, están sobreestimando la selectividad hacia *n*-butanol. No obstante, existen otras publicaciones como las de los autores Carvalho *et al.* 2012, 2013 [11,26]. y Tanchoux *et al.* [48], sin embargo, no es adecuado comparar los resultados obtenidos con los reportados por estos autores debido a que emplean reactores de flujo continuo, otras condiciones de reacción, entre otros.

Tabla 4-6. Mejores resultados obtenidos experimentalmente con los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 versus reportes en la literatura científica.

Etanol	Absoluto		Pretratamiento				Autores	
							Larina, <i>et al.</i> [46]	Perrone <i>et al.</i> [3]
Tiempo (h)	6		6		18		6	6
Temperatura (°C)	300		300	250	300	300	300	300
Catalizador	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1	Mg/Al 3/1	Cu-Mg/Al 10%-3/1	MgAl 3:1	Cu ₁₀ Mg ₁ Al ₃ O
Conversión (%)	73.1	86.5	79.9	80.9	76.7	85.7	22.8	46.5
Selectividad (%)	8.5	12.0	8.8	16.5	11.5	16.1	34.2	62.2
Rendimiento (%)	6.2	10.4	7.0	13.4	8.8	13.8	11.4	15.2

4.2.2 Análisis por espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)

➤ Espectro infrarrojo de los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

Teniendo en cuenta que los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 exhibieron la mejor selectividad hacia *n*-butanol, se estudiaron los espectros IR de estos, así como la adsorción de etanol con el fin de observar claramente las especies formadas a diferente temperatura luego de la adsorción.

Los espectros IR de los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 se muestran en la Figura 4-5. La banda ancha en 3585 cm^{-1} y la banda estrecha y débil en 2958 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace oxígeno e hidrógeno (O-H) de las especies Mg_2AlOH y MgAl_2OH en las láminas tipo brucita. Las bandas fuertes a 1582 cm^{-1} y 1437 cm^{-1} y la banda débil en 1054 cm^{-1} corresponde a estiramientos de enlace simétricos y asimétricos del enlace carbono oxígeno (C-O) en carbonatos polidentados residuales. El catalizador de Mg/Al 3/1 exhibió una banda débil (hacia abajo) a 2338 cm^{-1} debido a que al tomar el blanco de la muestra había más CO_2 en el ambiente (background) que al tomar el de la muestra. La muestra Cu-Mg/Al 10%-3/1 exhibió una banda débil (hacia arriba) a 2338 cm^{-1} correspondiente a CO_2 ocluido proveniente de los carbonatos interlaminares [57, 58].

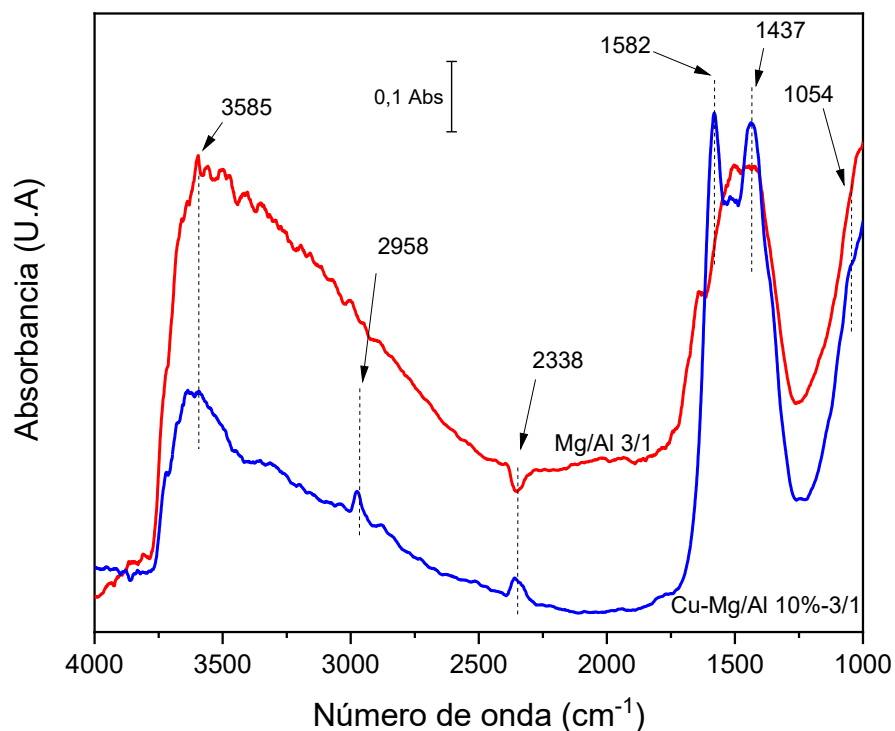
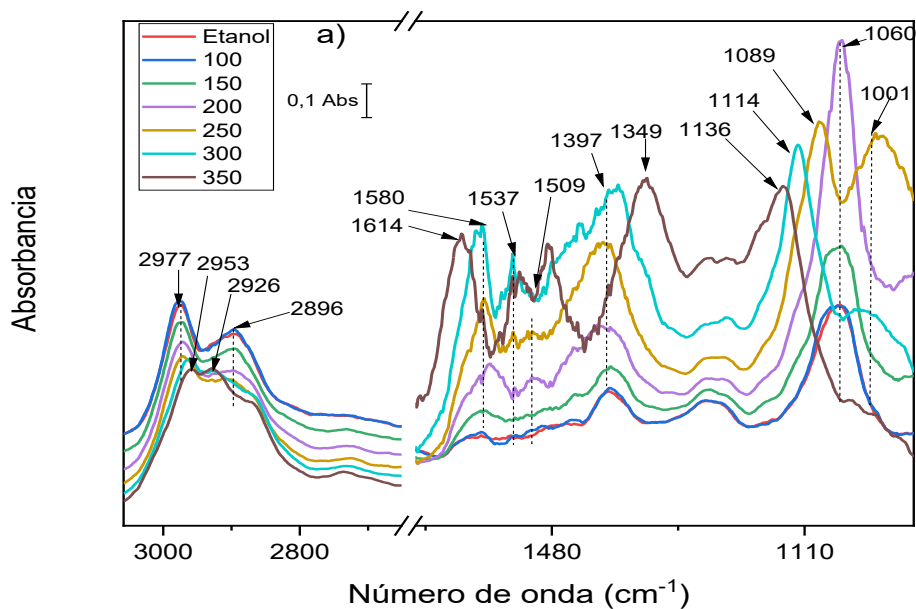


Figura 4-5. Espectros DRIFTs de las muestras de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1.

➤ Análisis infrarrojo de la adsorción de etanol

Las señales formadas por la adsorción de etanol a 100°C sobre los óxidos mixtos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 así como su respectiva evolución con la temperatura se presentan en la Figura 4-6. Las especies formadas por la adsorción del etanol, así como los espectros diferencia fueron tomados teniendo como referencia el espectro de la respectiva muestra a la temperatura de adsorción (100°C) luego del pretratamiento *in situ*.



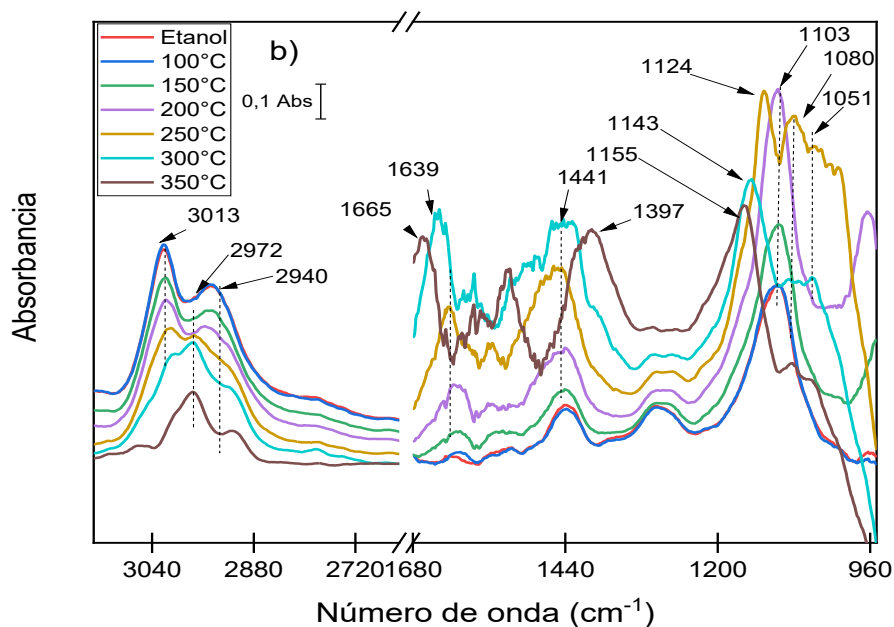


Figura 4-6. Espectros diferencia de la adsorción de etanol a 100°C sobre los óxidos a) Mg/Al 3/1 y b) Cu-Mg/Al 10%-3/1 y su respectiva desorción a diferentes temperaturas.

El óxido mixto de Mg/Al 3/1 presenta tres regiones a diferente temperatura. En la primera región se observan generalmente varias señales entre 2980- 2800 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones de enlace carbono hidrógeno ($C - H$) en fragmento alifático CH₂ ó CH₃ (Figura 4-6a); en la segunda región, se observan señales entre 1614-1537 cm⁻¹ correspondiente a estiramientos de enlaces carbono-carbono ($C = C$) que pueden estar asociado a la formación de alquenos, las señales entre 1580-1349 cm⁻¹ corresponden a la formación de carbonatos y estiramientos de enlace (OCO) asociados a grupos acetatos que se superponen con dos señales entre 1397-1349 cm⁻¹ correspondiente flexiones del enlace ($H - C - H$) en grupos CH₂ ó CH₃ y la tercera región en la que se observan varias señales a 1136-1060 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de enlace carbono oxígeno ($C - O$) del etoxi o del etanol adsorbido molecularmente [59, 60].

La interacción de etanol con el catalizador Mg/Al 3/1 genera tres tipos de especies adsorbidas responsables de la vibración ($C - O$) a 1114, 1089, 1060 y 1001, 1104 cm⁻¹ y la vibración ($C - C$) a 1136 cm⁻¹ como se evidencia en los espectros DRIFT del óxido

Mg/Al 3/1 y en la tabla 4-7 [61]. Teniendo en cuenta varios reportes de literatura de la adsorción de etanol sobre Mg y óxidos mixtos, la banda a 1060 cm^{-1} se asigna a etanol adsorbido molecularmente denominada especie H (Figura 4-7). Las bandas a 1136 y 1089 cm^{-1} se asigna a grupos etoxi generados por la disociación de etanol a grupos bidentados (tipo II) y la banda a 1114 cm^{-1} asociado a grupos monodentados (Tipo I) respectivamente, como se observa en la Figura 4-7 [61].

Todas las bandas que exhibe el catalizador con cobre muestran el mismo perfil de señales que Mg/Al 3/1 pero con corrimientos a mayores valores de número de onda que las de este sólido, debido a que al reemplazar en la estructura un 10% de magnesio por cobre, siendo el cobre más electronegativo que el magnesio (1.90 y 1.31 respectivamente), la frecuencia de vibración del enlace C-O será mayor, además este efecto se propaga a lo largo de los enlaces C-C-O [60].

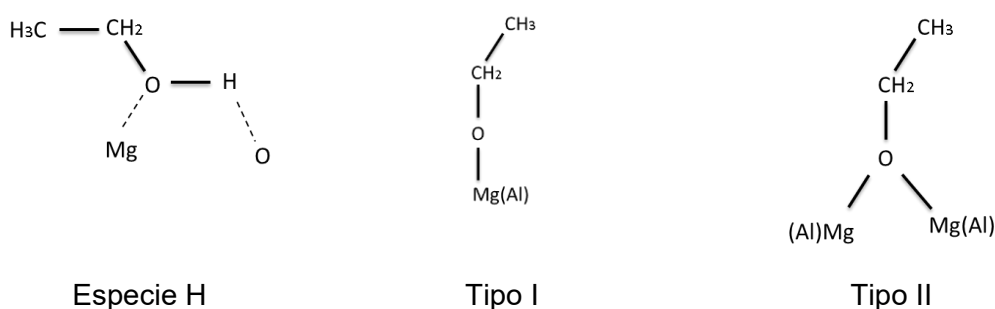


Figura 4-7. Especies de etanol adsorbidas molecular y disociativamente sobre los óxidos mixtos de Mg/Al

A 200°C los catalizadores de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentan únicamente la especie tipo H asociada a etanol adsorbido molecularmente, esto se debe a que a esta temperatura no se ve favorecido la disociación del etanol como se evidencia en la Tabla 4-1. A 250°C , se presentan señales de especies bidentadas tipo II asociadas a un grupo etoxi generado por la disociación de etanol y especies tipo H asociados a grupos etanol adsorbido molecularmente. A 300°C , los sólidos Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentan especies monodentados tipo I del grupo etoxi debido a la disociación del etanol. A 350°C , los catalizadores presentan especies tipo II asociadas al grupo etoxi por la disociación de etanol. Sin embargo, el catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1 presenta adicionalmente tanto a 300 como a 350°C especies tipo H asociados a etanol adsorbido molecularmente y

especies tipo II asociadas a grupo etoxi por la disociación de etanol, mientras que el catalizador Mg/Al 3/1 presenta especies únicamente etoxi bidentados tipo II.

En la determinación de la actividad catalítica empleando los catalizadores de Mg/Al y Cu-Mg/Al 10%-3/1 hasta los 200°C debido a que el etanol se encuentra adsorbido únicamente como especie molecular (etanol) y la ausencia del intermediario (etoxi) impide la deshidrogenación y por tanto, la formación de acetaldehído para la obtención de *n*-butanol. A 250 y 350°C, los catalizadores de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentan la disociación de etanol y formación del etoxi a grupos bidentados (tipo II) los cuales están asociados a la formación de acetaldehído y a la baja selectividad hacia *n*-butanol (capítulo 4 sección 4.2.1 Efecto de la temperatura de reacción). A 300°C, los catalizadores de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentaron la formación de las especies etoxi monodentados (tipo I) que se asocian a la alta selectividad hacia *n*-butanol del 8.5 y 12.0% respectivamente. A 300 y 350°C, el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 presentó adicionalmente especies tipo H asociados a etanol adsorbido molecularmente con respecto al catalizador Mg/Al 3/1, lo cual confirma que el catalizador de con cobre se estaba reduciendo a partir de 300°C y por lo tanto, impedía la disociación eficiente del etanol en superficie.

Tabla 4-7. Número de onda y asignaciones de las bandas de adsorción de etanol sobre los óxidos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1

Asignación	$\nu(C-O) \text{ cm}^{-1}$									
	200°C	250°C			300°C			350°C		
Temperatura	H	I	II	H	I	II	H	I	II	H
Muestra	H	I	II	H	I	II	H	I	II	H
Mg/Al 3/1	1060	n.d	1089	1001	1114	n.d	n.d	n.d	1136	n.d
Cu-Mg/Al 10%-3/1	1103	n.d	1124	1080	1143	n.d	1051	n.d	1156	1080

4.3 Conclusiones parciales del capítulo

- De los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas Mg/Al, el catalizador de Mg/Al 3/1 fue el que exhibió la mejor selectividad hacia *n*-butanol a 300°C con un 8.8 %, esto se debe a que este catalizador posee un número apropiado de sitios básicos de fortaleza media (pares ácido-base (Mg^{2+} - O^{2-} (Lewis)) que facilitan la deshidrogenación del OH y del carbono alfa, y la pares-ácido base adyacentes que

promueven la condensación aldólica para así obtener *n*-butanol y productos alcoholes de mayor peso molecular.

- Al evaluar el efecto de la variación de la relación molar Mg/Al en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita se determinó que no necesariamente un aumento en la proporción de los sitios básicos de fuerza media genera una mayor conversión del etanol, sin embargo, los pares ácido-base del tipo $Mg^{2+}-O^{2-}$ indiscutiblemente están involucrados en la hidrogenación/ deshidrogenación del etanol y en la selectividad hacia *n*-butanol y productos de alto peso molecular.
- El catalizador de Cu-Mg/Al 10%-3/1 exhibió la mejor selectividad hacia *n*-butanol de 16.5% a 250°C, es decir se obtuvo mejor selectividad a una menor temperatura que el catalizador de Mg/Al 3/1, debido a que el cobre aporta densidad electrónica por retrodonación π , que favorece la disociación de la especie etanol (a etoxi) y la abstracción del hidrógeno del carbono alfa y, por lo tanto, promueve la hidrogenación/deshidrogenación, la selectividad hacia *n*-butanol y hacia productos de alto peso molecular.
- El aumento del tiempo de reacción (de 6 a 18 horas) con el catalizador de Mg/Al 3/1 mejora la selectividad hacia *n*-butanol tanto a 250°C como a 300°C, debido a mayor tiempo de reacción el equilibrio de la reacción se desplaza de productos de cadena larga hacia productos de cadena corta específicamente hacia *n*-butanol. Sin embargo, con el catalizador Cu-Mg/Al 10%-3/1 tanto a 250°C como a 300°C hay una disminución en la selectividad hacia *n*-butanol debido a que el cobre desplaza el equilibrio de reacción de productos hacia el reactivo (etanol).
- La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) permitió el análisis de la adsorción de etanol a diferentes temperaturas sobre los óxidos de Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1, encontrándose que la especie monodentado tipo I está asociada a la alta selectividad hacia *n*-butanol.

5 Capítulo 5: Conclusiones generales y recomendaciones

5.1 Conclusiones generales

Las principales contribuciones a esta investigación teniendo en cuenta los objetivos específicos planteados se muestran a continuación:

- Se logró la síntesis de hidrotalcitas de Mg/Al con relación 1/1, 3/1, 5/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1 por el método de coprecipitación, las cuales fueron los precursores de los óxidos mixtos empleados como catalizadores en la selectividad hacia *n*-butanol. Se evidenció con los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores Mg/Al y Cu-Mg/Al, que el aumento en el contenido de magnesio y la presencia de cobre estructural produce cambios en el área superficial, cambios estructurales y en el número de sitios básicos.
- En los catalizadores de Mg/Al, a mayor contenido de magnesio en la estructura se encontró un mayor número de sitios básicos de fuerza media, los cuales mejoran la deshidrogenación de la molécula de etanol, por lo que la presencia de estos sitios es indispensable para iniciar la reacción para la formación de acetaldehído, que es considerado el paso limitante de la reacción. Además, el aumento de pares ácido-base adyacentes promueve el proceso de condensación y por lo tanto, mejora la selectividad hacia *n*-butanol y productos de mayor peso molecular.
- Se evaluó mediante la técnica DRIFT la influencia de la sustitución de magnesio por un 10% de cobre en la estructura en el proceso de adsorción de etanol y sobre la formación de grupos etoxi tipo I y tipo II. Se evidenció que la disociación del

etanol en los catalizadores Mg/Al 3/1 y Cu-Mg/Al 10%-3/1, ocurre a partir de los 250°C y que el cobre dona densidad electrónica por retrodonación π , por lo tanto, facilita la disociación del etanol al grupo etoxi y mejora la selectividad hacia *n*-butanol.

- Con el presente trabajo se ganó conocimiento sobre el efecto de la variación de la relación molar Mg/Al y de la presencia de cobre estructural en los óxidos mixtos en la reacción, específicamente en la selectividad hacia el *n*-butanol.

5.2 Recomendaciones

- Actualmente, no existen suficientes estudios sobre la variación del contenido de cobre y del uso de otros cationes en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas que permitan obtener una mayor selectividad hacia *n*-butanol a partir de etanol, por lo tanto, es importante continuar con su estudio durante próximas investigaciones.
- Determinar por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) el estado de oxidación y la energía de enlazamiento de los cationes en la superficie del catalizador para evaluar el efecto y posibles implicaciones en la selectividad hacia *n*-butanol.
- Es importante continuar con el análisis de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) de la adsorción de etanol para determinar las especies adsorbidas en todos los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas y su relación con la actividad catalítica.

6 Capítulo 6: Anexos

Anexo A. Participación en el XII Simposio Colombiano de Catálisis

Anexo B. Ecuaciones empleadas para la determinación de los parámetros de celda en XRD.

Anexo C. Resultados obtenidos por SEM-EDX.

Anexo D. Curva de calibración utilizada en el análisis de reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Anexo E. Se presentan algunos detalles del análisis cromatográfico como son las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los factores de respuesta y para el cálculo de la concentración de los reactivos y productos en la conversión de etanol.

6.1 Anexo A. Participación en XII Simposio Colombiano de Catálisis

XII Simposio Colombiano de Catálisis (SiCCat-XII)

“Oportunidades y Retos de la Catálisis en el Desarrollo de la Bioeconomía”
Bucaramanga, noviembre 29-30, 2021

Resultados preliminares de la obtención de *n*-butanol a partir de etanol haciendo uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas como catalizadores

Preliminary results of obtaining *n*-butanol from ethanol using mixed oxides derived from hydrotalcites as catalysts.

Julieta A. Rubio ^a, Gina Hincapié-Triviño ^{a*}

^a Grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

* Correspondence author: ghincapie@unal.edu.co

Keywords: Ethanol, Hydrotalcites, Guerbet reaction, *n*-Butanol, Mg-Al mixed oxides.

1. Introduction

Ethanol is a primary alcohol obtained by both the petrochemical route and from biomass. Among the most important derivatives obtained from ethanol is *n*-butanol which is mainly used as a solvent and as a platform molecule. Currently, the production of *n*-butanol has been carried out by mainly two methods, the ABE process (Aceto-Butyl-Ethyl fermentation) and the OXO process (hydroformylation), however, both processes have drawbacks, therefore, the Guerbet reaction has emerged as an alternative. In the Guerbet process, homogeneous and heterogeneous catalysts have been used. Among the potential heterogeneous catalysts for this reaction are the mixed Mg/Al oxides derived from hydrotalcites which have shown to be promising due to their acid/base properties, ease of synthesis, high activity, and low cost. The aim of the present investigation is to evaluate the effect of the acid-base properties of mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcites in the transformation of ethanol into *n*-butanol through the Guerbet reaction. Variables such as the composition of hydrotalcites and presence of hydrogenating and dehydrogenating sites, and their effect on the selectivity towards *n*-butanol will be considered.

2. Experimental

The catalysts object of this study are mixed oxides derived from Mg:Al hydrotalcites with molar ratios 1, 3 and 5, synthesized by coprecipitation method and subsequent calcination at 500°C. The materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and BET surface area. The catalytic activity was evaluated using a Parr® batch type reactor using 3% catalyst vs. the amount of ethanol. The reaction was carried out under autogenous pressure under N₂ atmosphere, at a temperature of 623 K and stirring at 300 rpm for 6 hours. The reactants and reaction products were quantified using a Shimadzu GC-17a gas chromatograph equipped with a FID detector, a DB-WAX column (30 mx 0.25 mm x 0.25 μm) and standards of ethanol, acetaldehyde, ethyl acetate, diethyl ether and *n*-butanol.

3. Results and discussion

Figure 1-left, shows the XRD profiles that exhibit seven peaks at 12, 24, 36, 39, 47, 61 and 63 2θ° approximately, which are characteristic of MgAl hydrotalcites. A shift to lower 2θ degrees is observed as the magnesium content increases, indicating a change in parameters *a* and *c* of the

hydrotalcite structure. In Figure 1-right diffractograms of mixed oxides are observed. All of them present two peaks at approximately 42 and 61 2θ degrees, characteristic of a periclase-associated profile. In the BET results, the mixed oxides derived from hydrotalcites appeared in an area between 170 and 220 [m²/g] with a type IV isotherm, which is characterized by the fact that at low pressures it behaves like the type II isotherm and presents a hysteresis loop.

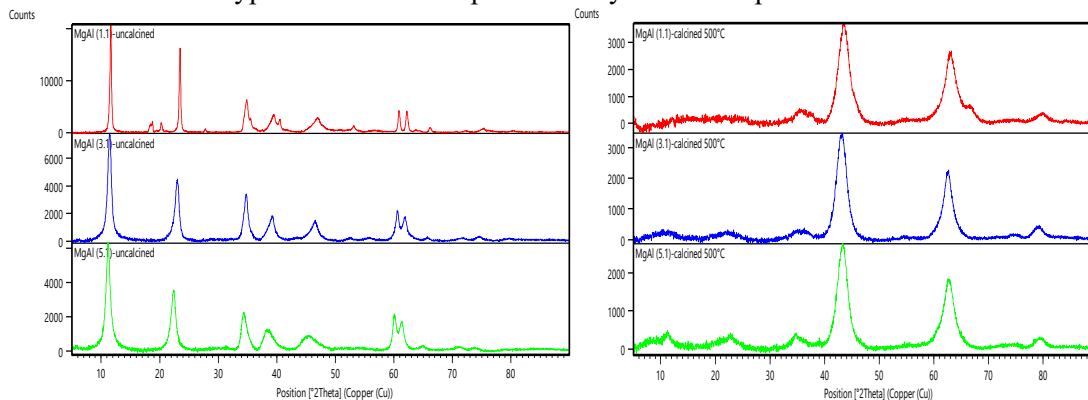


Figure 1. XRD profiles of hydrotalcites (left). XRD profiles of mixed oxides (right).

Catalytic activity results are presented in Table 1. It is observed that the catalyst with a Mg:Al molar ratio of 3:1 presents the highest conversion and selectivity towards *n*-butanol this is probably due to the quantity and nature of acid and basic sites and an adequate proportion of acid-base pairs, appropriate to achieve a high conversion and a good selectivity under our reactions conditions. The catalysts exhibited a conversion higher than 60%, however, more than 30% of the products are gaseous and more than 20% correspond to other liquid products different from *n*-butanol, this suggests that the reaction is preferring a route other than Guerbet's reaction. MgAl 1:1 prefers the dehydration route to obtain diethyl ether and MgAl 5:1 prefers dehydration.

Table 1. Catalytic activity results of mixed oxides derived from hydrotalcites

Catalyst	Ethanol conversion	Selectivity		% of other liquid products	% of gaseous products
		Diethyl ether	<i>n</i> -butanol		
MgAl (1:1)	69.2	10.9	3.5	25.7	35.7
MgAl (3:1)	73.4	0	9.8	22.5	46.7
MgAl (5:1)	64.2	0	6.6	22.9	38.6

Other reaction conditions must be explored to improve selectivity towards *n*-butanol. Also, it is important to characterize the number, type, and strength of acid and base sites through desorption experiments to explore a suitable acid-base pair ratio to enhance the presence of hydrogenating/dehydrogenating sites and obtain a high selectivity.

4. Conclusions

The presence of acid-base pairs is essential to obtain a good selectivity to *n*-butanol. The greater the presence of acid sites, the reaction mechanism prefers the dehydration route and the greater the number of basic sites the pathway of the reaction mechanism is dehydrogenation. Finally, the catalyst with the highest selectivity towards *n*-butanol is obtained with a Mg²⁺/Al³⁺ ratio of 3:1.

References

[1] Carvalho DL, De Avillez RR, Rodrigues MT, Borges LEP, Appel LG. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of *n*-butanol from ethanol. *Appl Catal A Gen*. 2012;415–416:96–100.

[2] Carvalho DL, Borges LEP, Appel LG, Ramírez De La Piscina P, Homs N. In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts. *Catal Today* [Internet]. 2013;213:115–21.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá through the project with code Hermes 48249. J.R. acknowledge the National University of Colombia for the economic support through the Teaching Assistant scholarship.



Universidad
Industrial de
Santander



XII SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS

Noviembre 29 y 30 de 2021

OTORGA EL PRESENTE CERTIFICADO A LA

PONENCIA ORAL

RESULTADOS PRELIMINARES DE LA OBTENCIÓN DE N-BUTANOL A PARTIR DE ETANOL HACIENDO USO DE ÓXIDOS MIXTOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS COMO CATALIZADORES

De los autores: Julieta Rubio y Gina Hincapié-Triviño.

VÍCTOR BALDOVINO MEDRANO

Presidente Sociedad Colombiana de
Catálisis

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Presidente comité académico del XII
Simposio Colombiano de Catálisis

6.2 Anexo B. Difracción de rayos X (XRD)

Ecuaciones empleadas para la determinación de los parámetros de celda, así como los de tamaño de cristalito:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\text{sen}\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \text{ cuando } l = 0$$

donde

$a, c = \text{parámetros de red}$

$h, k, l = \text{índices de miller}$

$\theta = \text{ángulo de difracción}$

$$c = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} l \text{ cuando } h, k = 0$$

$$a = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

6.3 Anexo C. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Tabla C-1. Resultados obtenidos por SEM-EDX para cada una de las hidrotalcita de Mg/Al y Cu-Mg/Al

Catalizador	Datos	%			Número de moles			
		Mg	Al	Cu	Mg	Al	Cu	
Mg/Al 1/1	1	21.53	18.20	N.A	1.31	1.00	N.A	
Mg/Al 3/1	1	39.55	14.45	N.A	3.04	1.00	N.A	
	2	42.39	14.79	N.A	3.18	1.00	N.A	
	3	44.04	14.93	N.A	3.27	1.00	N.A	
	4	40.22	14.67	N.A	3.04	1.00	N.A	
	5	39.38	14.53	N.A	3.01	1.00	N.A	
	6	40.08	14.61	N.A	3.05	1.00	N.A	
	Promedio	40.94	14.66	N.A	3.10	1.00	N.A	
	Desviación	2.03	1.86	0.18	0.11	0.00	N.A	
Cu-Mg/Al 10%-3/1	2000x	35.31	14.38	10.56	1.45	0.53	0.17	
	6000x	33.66	13.59	11.40	1.38	0.50	0.18	
	10000x	33.72	14.09	11.34	1.39	0.52	0.18	
	Promedio	34.23	14.02	11.10	2.71	1.00	0.34	
	Desviación	0.94	0.40	0.47	0.04	0.00	0.01	
Cu-Mg/Al 10%-3/1*	5 HV	32.30	13.13	11.24	2.73	1.00	0.36	
		34.54	13.62	10.41	2.82	1.00	0.32	
		32.48	13.27	11.22	2.72	1.00	0.36	
		34.68	13.67	10.53	2.82	1.00	0.33	
		33.97	13.64	10.50	2.76	1.00	0.33	
		32.26	13.35	10.89	2.68	1.00	0.35	
	Promedio	33.37	13.45	10.80	2.76	1.00	0.34	
	Desviación	1.15	0.23	0.37	0.05	0.00	0.02	
	10 HV	31.96	13.10	11.26	2.71	1.00	0.36	
		34.50	13.72	10.54	2.79	1.00	0.33	
		31.45	13.01	11.54	2.68	1.00	0.38	
		35.17	13.93	10.34	2.80	1.00	0.32	
		33.44	13.67	10.72	2.72	1.00	0.33	
		32.02	13.15	11.39	2.70	1.00	0.37	
	Promedio	33.09	13.43	10.97	2.74	1.00	0.35	
	Desviación	1.52	0.39	0.50	0.05	0.00	0.03	
	20 HV	31.76	13.15	10.82	2.68	1.00	0.35	
		33.57	13.95	10.41	2.67	1.00	0.32	
		31.21	13.16	11.12	2.63	1.00	0.36	
		34.43	14.18	10.02	2.70	1.00	0.30	
		33.22	13.69	10.23	2.69	1.00	0.32	
		32.21	13.46	10.79	2.66	1.00	0.34	
		Promedio	33.09	13.60	10.57	2.70	1.00	0.33
		Desviación	1.21	0.42	0.41	0.02	0.00	0.02
Promedio (5, 10, 20HV)	33.18	13.49	10.78	2.73	1.00	0.34		
Desviación	0.16	0.09	0.20	0.03	0.00	0.01		
Mg/Al 5/1	1	45.05	12.31	N.A	4.06	1.00	N.A	

6.4 Anexo D. Curva de calibración para el análisis de Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Se realizaron experimentos de reducción térmica de CuO utilizando masas de 8, 10, 12, 15 y 16 mg. Los experimentos fueron realizados bajo atmósfera inerte en el equipo Chembet 3000 Quantachrome mediante un calentamiento de la muestra a 10°C/min hasta 500°C.

La Figura D-1. presenta, a modo de ejemplo, el perfil de reducción térmica de la muestra de 10 mg de CuO. Usando estos experimentos se realizó la determinación cuantitativa del CuO reducido en la caracterización de la reducción de los sólidos estudiados.

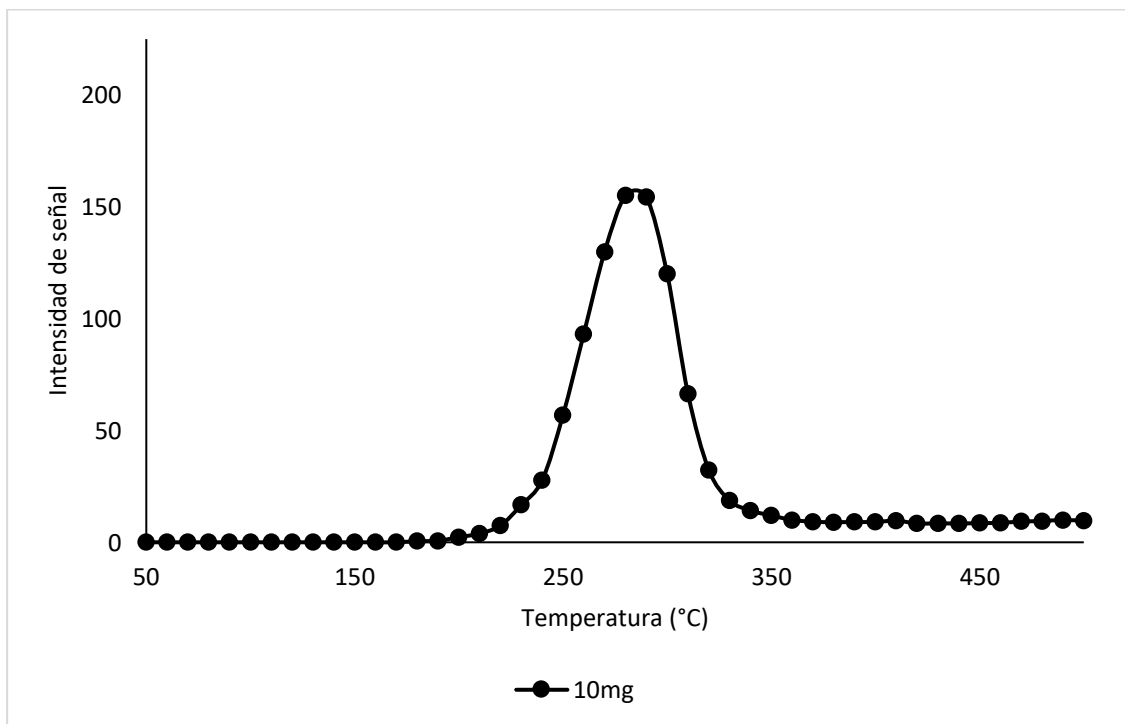


Figura D-1. Reducción térmica del CuO

La Figura D-2 presenta la curva de calibración obtenida al graficar la masa de CuO reducida a partir de las diferentes masas de CuO, versus el área de cada señal. Las áreas

obtenidas en los perfiles de reducción de CuO de los catalizadores, fueron interpoladas en la curva de calibración.

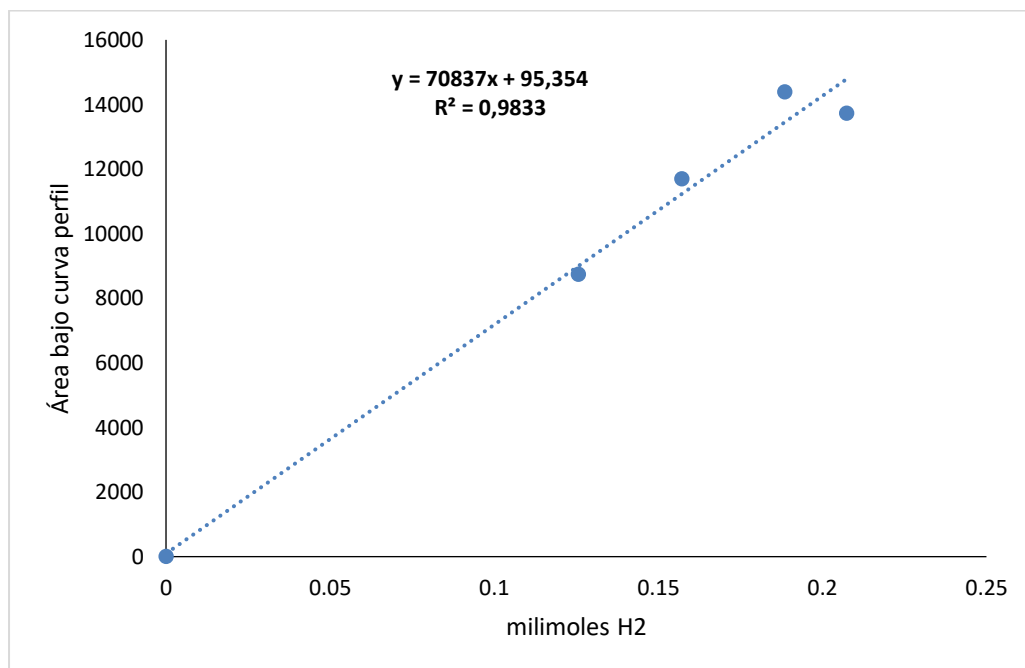


Figura D-2. Curva de calibración del CuO

6.5 Anexo E. Cálculo de los factores de respuesta y de la concentración de los reactivos y productos en la conversión de etanol.

Los reactivos y productos analizados mediante cromatografía de gases fueron etanol, *n*-butanol, acetato de etilo, dietiléter, acetaldehído. Para determinar el factor de respuesta de cada uno de los compuestos mencionados, se utilizaron estándares de referencia, estos fueron inyectados bajo el método descrito en el Capítulo III. Los cálculos de los factores de respuesta se realizaron mediante la siguiente ecuación:

$$F_x = \left(\frac{m_{is}}{m_s} \right) x \left(\frac{A_s}{A_{is}} \right)$$

F_x : Factor de respuesta del compuesto de referencia x

m_{is} : Masa (mg) del estándar interno (ciclohexanol)

m_x : Masa (mg) del compuesto de referencia x

A_x : Área del pico del compuesto de referencia x

A_{is} : Área del pico del estándar interno (tetradecano)

Los factores de respuesta encontrados se reportan en la Tabla C-1.

Tabla E-1. Tiempos de retención y factores de respuesta de los compuestos analizados

Compuesto	Tiempo de retención (t_r)	Factor de respuesta (F_x)
Dietiléter	6.734	0.7480
Acetaldehído	7.243	0.2289
Acetato de etilo	5.171	0.5630
Etanol	5.877	0.5564
<i>n</i> -butanol	9.408	0.8640

Con estos factores de respuesta se calculó la concentración en masa de cada uno de los reactivos y productos, mediante la ecuación:

$$\% \left(\frac{w}{w} \right) = \frac{1}{F_x} x \frac{m_{is}}{m_s} x \frac{A_s}{A_x} x 100$$

Y con estas concentraciones en peso se encontraron las moles de cada uno de los reactivos y productos. De esta manera fue posible calcular la conversión mediante la ecuación:

$$\%Conversion = \frac{moles_{iniciales\ de\ etanol} - moles_{finales\ de\ etanol}}{moles_{iniciales\ de\ etanol}} \times 100$$

De esta manera fue posible calcular la selectividad mediante la ecuación:

$$\%Selectividad = \frac{moles_{del\ compuesto}}{moles\ de\ etanol\ convertidas} \times 100$$

$$\%Rendimiento = \frac{moles_{del\ compuesto}}{moles_{iniciales\ de\ etanol}} \times 100$$

Cromatograma

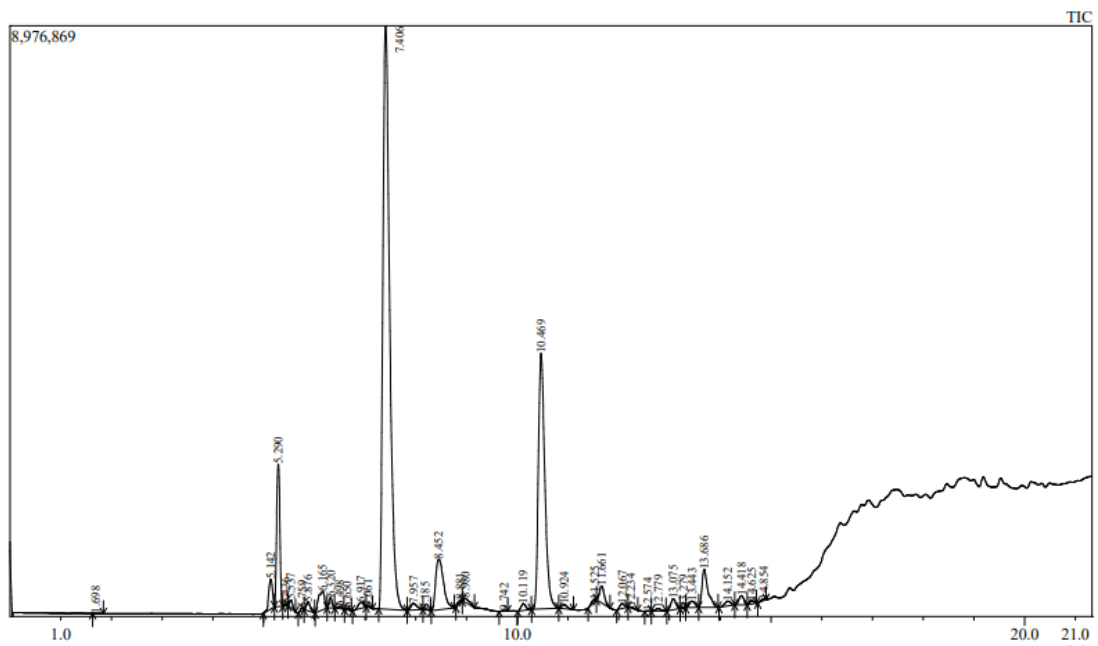


Figura E-1. Cromatograma de GC-MS de una de las muestras líquidas obtenidas en la reacción de etanol con el catalizador Mg/Al 5/1 a 300°C, N₂, t=6 h. Programa de temperatura: isoterma a 40°C durante 2 minutos, una rampa de 10°C/min hasta 150° C,

una rampa de 20°C/min hasta 200°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 2 minutos [53].

7 Referencias

- [1] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 9, pp. 1595–1614, 2013.
- [2] M. Rechi Siqueira, O. Micali Perrone, G. Metzker, D. C. de Oliveira Lisboa, J. C. Thoméo, and M. Boscolo, "Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior," *Mol. Catal.*, vol. 476, no. May, p. 110516, 2019.
- [3] O. M. Perrone, F. Lobefaro, M. Aresta, F. Nocito, M. Boscolo, and A. Dibenedetto, "Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III)," *Fuel Process. Technol.*, vol. 177, no. May, pp. 353–357, 2018.
- [4] M. T. Palacios-Lozano, A. Camacho, C. Cammaert, S. Rincón, L. Guzmán, S. L. Mejía, S. Valbuena, C. Romero, C. Franco, "Evaluación ambiental estratégica de políticas, planes y programas de biocombustibles en Colombia, con énfasis en biodiversidad," 2008.
- [5] C. D. Reese, "Flammable and Combustible Liquids," *Handb. Saf. Heal. Serv. Ind. - 4 Vol. Set*, pp. 692–703, 2020.
- [6] J. A. Barrett, Z. R. Jones, C. Stickelmaier, N. Schopp, and P. C. Ford, "A Pinch of Salt Improves n-Butanol Selectivity in the Guerbet Condensation of Ethanol over Cu-Doped Mg/Al Oxides," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 11, pp. 15119–15126, 2018.
- [7] European Automobile Manufacturers Association, Alliance of Automobile Manufacturers, Truck and Engine Manufacturers Association, and Japan Automobile Manufacturers Association, "World-wide fuel charter. Fifth Edition," *Fuel*, vol. 81, no. September, 2013.
- [8] Gobierno de Colombia, "Acta de protocolización mesa nacional para el aprovechamiento de biomasa residual," pp. 1–8, Jun. 24. 2021.
- [9] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible y Ministerio de Minas y Energía, "Resolución 0789: Por la cual se modifica la Resolución 898 de 1995 en lo relacionado con los parámetros y requisitos de calidad del Etanol Anhidro

- Combustible y Etanol Anhidro Combustible Desnaturalizado utilizado como componente oxigenante de gasolinas y se dictan otras disposiciones,” vol. 2016, no. 49, 2016.
- [10] FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES EN COLOMBIA, “Preguntas Frecuentes de los Biocombustibles,” *Fedebiocombustibles*, 2014. [Online]. Available: <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-923.htm#sthash.rz2DmFV2.dpuf>. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [11] D. L. Carvalho, L. E. P. Borges, L. G. Appel, P. Ramírez De La Piscina, and N. Homs, “In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts,” *Catal. Today*, vol. 213, pp. 115–121, 2013.
- [12] Rodolfo Cavaliere da Rocha, Dario Alberto Alviso, Nasser Darabiha, and Rogério Gonçalves dos Santos, “Comparison between n-butanol and ethanol combustion kinetic models through one-dimensional premixed flame simulations,” *Proc. 23rd ABCM Int. Congr. Mech. Eng.*, 2015.
- [13] M. León, E. Díaz, and S. Ordóñez, “Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites,” *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 436–442, 2011.
- [14] Chemical Company. DOW™, “Product Safety Assessment - DOW™ n-Butanol,” DOW, pp. 1–6, 2013. [Online]. Available from: <https://www.dow.com/webapps/include/GetDoc.aspx?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00247.pdf>
- [15] Abengoa S.A, “Producción Industrial,” *Informe Anual 2013*, 2013. [Online]. Available: http://www.abengoa.com/export/sites/abengoa_corp/resources/pdf/gobierno_corporativo/informes_anuales/2013/Tomo1/2013_Tomo1_IA_8.pdf. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [16] B. Ndaba, I. Chiyanzu, and S. Marx, “N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review,” *Biotechnol. Reports*, vol. 8, pp. 1–9, 2015.
- [17] DATA BRIDGE MARKET. RESEARCH, “Mercado de N-butanol de América del Norte por aplicaciones (acrilato de butilo, acetato de butilo, éteres de glicol y otros) y geografía: tendencias y pronósticos para 2019,” *MICROMARKETMONITOR*, 2015. [Online]. Available: <http://www.micromarketmonitor.com/market/north-america-n-butanol-1314983271.html>. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [18] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, and S. Ordóñez, “Tuning the selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 559, no. March, pp. 167–174, 2018.
- [19] Z. Sun, AC. Vasconcelos, G. Bottari, MCA. Stuart, G. Bonura, C. Cannilla, “Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1738–1746, 2017.
- [20] N. Qureshi, “Solvent Production,” *Encycl. Microbiol.*, pp. 512–528, 2009.
- [21] X. Wu, G. Fang, Y. Tong, D. Jiang, Z. Liang, W. Leng, L. Liu, P. Tu, H. Wang, J. Ni,

- X. Li, "Catalytic Upgrading of Ethanol to n-Butanol: Progress in Catalyst Development," *ChemSusChem*, vol. 11, no. 1, pp. 71–85, 2018.
- [22] C. Xue and C. Cheng, *Butanol production by Clostridium*, 1st ed., vol. 4. Elsevier Inc., 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.12.001>
- [23] M. F. P. Muñoz., *Motores De Combustión Interna Alternativos*, Valencia, Reverté. pp. 447-457, 2015. [Online]. Available: https://gdocu.upv.es/alfresco/service/api/node/content/workspace/SpacesStore/130ad267-fe67-4ec7-8363-51b16ffe11a6/TOC_0809_04_01.pdf?guest=true
- [24] B. L. Bursten, *Química. La ciencia central.*, Pearson., vol. 465, pp. 492, México, 2007.
- [25] A. J. Scheid, E. Barbosa-Coutinho, M. Schwaab, and N. P. G. Salau, "Mechanism and Kinetic Modeling of Ethanol Conversion to 1-Butanol over Mg and Al Oxide Derived from Hydrotalcites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 29, pp. 12981–12995, 2019.
- [26] D. L. Carvalho, R. R. De Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges, and L. G. Appel, "Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 415–416, pp. 96–100, 2012.
- [27] Y. Li, J. Gong, W. Yuan, J. Fu, B. Zhang, and Y. Li, "Experimental investigation on combustion, performance, and emissions characteristics of butanol as an oxygenate in a spark ignition engine," *Adv. Mech. Eng.*, vol. 9, no. 2, pp. 1–13, 2017.
- [28] Marketsandmarkets, "Mercado de n-butanol," *MARKETSANDMARKETS*, 2021. [Online]. Available: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/n-butanol-market-1089.html>. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [29] D. B. M. RESEARCH, "Mercado global de N-butanol : tendencias de la industria y pronóstico para 2029," *DATABRIDGE*, 2021. [Online]. Available: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-n-butanol-market>. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [30] F. Hill, "Etanol," *MERCK*, 2021. [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Ethanol,MDA_CHEM-100983. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [31] D. Product and S. Card, "1-Butanol," *MERCK*. [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/1-Butanol,MDA_CHEM-101990. [Accessed: 07-Jan-2022].
- [32] R. C. Patil, P. G. Suryawanshi, R. Kataki, and V. V. Goud, *Current challenges and advances in butanol production*. Sustainable Bioenergy: Advances and Impa. Elsevier Inc., pp. 225-256, 2019. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817654-2.00008-3>
- [33] A. V. Chistyakov, S. A. Nikolaev, P. A. Zharova, M. V. Tsodikov, and F. Manenti, "Linear A-alcohols production from supercritical ethanol over Cu/Al₂O₃ catalyst," *Energy*, vol. 166, pp. 569–576, 2019.

- [34] C. Xue, F. Liu, M. Xu, I.C Tang, J. Zhao, F. Bai, "Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption," *Bioresour. Technol.*, vol. 219, pp. 158–168, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.111>
- [35] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, and E. Iglesia, "Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on MgAlOx catalysts," *J. Catal.*, vol. 190, no. 2, pp. 261–275, 2000.
- [36] R. Molina, M. H. Castaño, and S. Moreno, "Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol," *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.*, vol. 39, no. 150, p. 26, 2015.
- [37] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, "Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides," *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 1021–1095, 2006.
- [38] A. Antolin, A. Antolín, and S. Es, "CATALYST FOR OBTAINING HIGHER ALCOHOLS", U.S. 9.266,096 B2, Feb. 23, 2016.
- [39] J. Stone, L. Enterprises, and C. Muchos, Transición a la nueva era de biorrefinación y visión de futuro para plantas de etanol, pp. 1–5, 2020. [Online]. Available: <https://www.catalyxxinc.com/single-post/transitioning-to-the-new-biorefining-era-future-vision-for-ethanol-plants>
- [40] K. K. Ramasamy, M. Gray, H. Job, C. Smith, and Y. Wang, "Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds," *Catal. Today*, vol. 269, pp. 82–87, 2016.
- [41] D. G. Evans and R. C. T. Slade, "Structural aspects of layered double hydroxides," *Struct. Bond.*, vol. 119, no. December 2005, pp. 1–87, 2005.
- [42] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, *Layered double hydroxides (LDH)*, Developments in Clay Science vol. 5., pp. 745-782, 2013.
- [43] G. M. Hincapié, "Efecto de las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas en la activación de metanol para reacciones de transesterificación" Universidad de Antioquia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Medellín. 2014.
- [44] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, and D. Tichit, "Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 47, pp. 11117–11126, 2000.
- [45] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, and E. Iglesia, "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides," *J. Catal.*, vol. 510, p. 375, 1999.
- [46] O. V. Larina *et al.*, "Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 588, 2019.
- [47] I. C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, and N. Tanchoux, "Catalytic valorization of bioethanol

- over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts,” *Catal. Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 231–238, 2009.
- [48] I. C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, and D. Tichit, “Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors,” *Catal. Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 23–30, 2013.
- [49] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica* 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [50] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, and K. Wilson, “Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 287, no. 2, pp. 183–190, 2005.
- [51] R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, 1963.
- [52] Karlsruhe, “ICSD - the world’s largest database for completely identified inorganic crystal structures,” pp. 27–28, 2021.
- [53] P. A. Weeb, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument, no. 2, pp. 2–5, 2012. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0679&from=PT%0Ahttp://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52012PC0011:pt:NOT>
- [54] E. Sarbu, I. Caunescu, and A. Trifan, “Regeneration of weak and medium absorbing molecular sieves (3Å vs 4Å) under microwave exposure,” *Rev. Chim.*, vol. 65, no. 7, pp. 762–767, 2014.
- [55] T. L. Jordison, C. T. Lira, and D. J. Miller, “Condensed-Phase Ethanol Conversion to Higher Alcohols,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 44, pp. 10991–11000, 2015.
- [56] D. Astruc, *Organometallic chemistry and catalysis*. 2007.
- [57] J. T. Klopogge, L. Hickey, and R. L. Frost, “Synthesis and spectroscopic characterization of deuterated hydrotalcite,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, no. 8, pp. 603–605, 2002.
- [58] R. Karcz *et al.*, “Comparative Physicochemical and Catalytic Study of Nanocrystalline Mg-Al Hydrotalcites Precipitated with Inorganic and Organic Bases,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 16, 2022.
- [59] O. F. Catalysis, “On the Shift in the CH Stretching Bands of Methoxy Chemisorbed,” vol. 176, pp. 173–176, 1985.
- [60] N. Takezawa and H. Kobayashi, “The shift of CH stretching band of surface alcoholate on metal oxides,” *J. Catal.*, vol. 25, no. 1, pp. 179–181, 1972.
- [61] V. A. Sadykov *et al.*, “Mechanism of Ethanol Steam Reforming Over Pt/(Ni+Ru)-Promoted Oxides by FTIRS In Situ,” *Top. Catal.*, vol. 59, no. 15–16, pp. 1332–1342, 2016.

