

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



Conversión catalítica de alcoholes de cadena corta por medio de catalizadores soportados en hidroxapatita e hidrotalcita

Por:

DANIEL ALEJANDRO VALDIVIESO VERA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables**

México, 2024



**Universidad de Málaga
Escuela de Ingenierías
Departamento de Ingeniería Química**

**Conversión catalítica de alcoholes de cadena
corta por medio de catalizadores soportados
en hidroxapatita e hidrotalcita**

TESIS DOCTORAL

DANIEL ALEJANDRO VALDIVIESO VERA

**Directores:
María Olga Guerrero Pérez
Iván Alonso Santos López**

Málaga, 2024

Conversión catalítica de alcoholes de cadena corta por medio de catalizadores soportados en hidroxapatita e hidrotalcita

Revisión de la Tesis:

DR. IVÁN ALONSO SANTOS LÓPEZ
Director de tesis (Universidad Autónoma de Nuevo León)

GUERRERO PEREZ MARIA
OLGA - 50456626P

Firmado digitalmente por
GUERRERO PEREZ MARIA OLGA -
50456626P
Fecha: 2024.07.01 18:48:53 +02'00'

DR. MARÍA OLGA GUERRERO PÉREZ
Directora de tesis (Universidad de Málaga)

DR. GERARDO ANTONIO FLORES ESCAMILLA
Co-director de la tesis

DR. JOSÉ JULIÁN CANO GÓMEZ
Revisor

DR. CARLOS JAVIER LUCIO ORTIZ
Revisor

DR. BRENT EDWARD HANDY
Revisor

RESUMEN

Daniel Alejandro Valdivieso Vera Universidad Autónoma de Nuevo Facultad de Ciencias Químicas	Fecha de graduación: julio 2024
Título: Conversión catalítica de alcoholes de cadena corta por medio de catalizadores soportados en hidroxiapatita e hidrotalcita	
Número de páginas: 168	Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Ingeniería química, procesos sustentables, catálisis heterogénea.

Propósito y método de estudio: Las emisiones de gases de efecto invernadero por la quema de combustibles fósiles es una problemática mundial. La conversión catalítica de alcoholes de cadena corta ha sido reportada para la producción de biocombustibles de alto valor agregado como el isobutanol y el *n*-butanol. En esta tesis se realizó la síntesis de soportes/catalizadores de tipo hidroxiapatita e hidrotalcita por el método de co-precipitación, además de la adición de Cu y Nb por impregnación húmeda incipiente para estudiar su efecto en la síntesis de biocombustibles. Los catalizadores se caracterizaron por XRD, FTIR, Espectroscopía Raman, Fisisorción de N₂, DRIFTS de piridina y CO₂, XPS, TPD de NH₃ y CO₂. La conversión catalítica de alcoholes de cadena corta se realizó en un reactor por lotes donde se estudió el efecto de variar las relaciones molares de Ca/P y Mg/Al en los catalizadores de HAP e HT, la masa de catalizador, la comparación de efectuar la reacción en fase gaseosa y líquida, la carga de Cu incorporada en los soportes y se realizaron ciclos de reuso del catalizador. Además, se realizaron estudios de la variación de la temperatura de reacción y de estabilidad; posteriormente, los catalizadores gastados se caracterizaron y se realizaron pruebas de reuso.

Contribuciones y conclusiones: Se demostró que los catalizadores de HAP e HT modificados con Cu son más activos, presentan una mayor selectividad y rendiendo hacia *i*BuOH que los soportes sin este metal. Las reacciones realizadas en un sistema por lotes en fase líquida mostraron mejor actividad catalítica hacia *i*BuOH que en fase gas, además, el rendiendo hacia *i*BuOH incrementó con el tiempo de reacción (6 h). A 400 °C se obtuvieron mayores selectividades (~60%) y rendimientos (~35%) hacia *i*BuOH en un sistema en continuo, además de una menor (~10%) selectividad hacia *n*-BuOH con los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65. La reacción paralela (auto condensación de EtOH hacia *n*-BuOH), se inhibió con la adición de Cu en los soportes, principalmente en un sistema en continuo. Además, se estudió la auto condensación de EtOH a *n*-BuOH demostrándose que la interacción de Cu-Nb en la HT mejora la selectividad y rendimiento al *n*-BuOH en un sistema por lotes y en un sistema en continuo.



Asesor: Dr. Iván Alonso Santos López

*"Este es mi compromiso, mi manifiesto moderno.
Lo hago por todos los que nunca tuvimos la oportunidad de hacerlo."
"Get Free" – Lana del Rey*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer profundamente a mis directores de tesis: al **Dr. Iván Santos**, por confiar en mí para desarrollar este proyecto. Por su paciencia, por sus consejos y enseñanzas, por su tiempo, por transmitirme sus conocimientos, su apoyo incondicional, su gran ejemplo de trabajo y por tratarme como a un colega, más que como a un estudiante; a la **Dra. Olga Guerrero**, que sin conocerme, al otro lado del mundo, no dudó en brindarme la oportunidad de trabajar con ella y de recibirme en la UMA. Gracias por su confianza, por su gran ejemplo de trabajo incansable y por procurar que pasara una gran experiencia en mi estancia en España. Gracias a ambos por motivarme a seguir por este camino de la ciencia.

Agradezco a mi co-asesor, el **Dr. Gerardo Flores** por su ayuda durante el desarrollo de la tesis, por siempre resolver mis dudas y por sus consejos. Al **Dr. Enrique Castellón**, por recibirme en su laboratorio en la UMA, por siempre motivarme a prepararme más y ser mejor investigador. A la **Dra. Isabel Barroso** por su enorme paciencia y valiosa ayuda para la realización de los experimentos en la UMA. A mi comité tutorial, por sus comentarios y tomarse el tiempo de leer y escuchar los avances de tesis cada semestre: **Dr. Julián Cano, Dr. Carlos Lucio y Dr. Brent Handy**.

Al CONACyT y a la Escuela de Doctorado de la Universidad de Málaga por las becas otorgadas durante este periodo y a la Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrado por el apoyo económico para realizar la estancia de co-tutela. Y al recurso otorgado por el PAICyT-UANL 2022 y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España.

A los amigos que me acompañaron durante este doctorado y que con su gran cariño hicieron que este proceso fuera una mejor experiencia: **Cristina, David, Gloria, César, Sandra, Jorge, José Luis, Naty, Jose, Raisa, Juan Felipe, Brayan S., Cristopher, Denisse, Richard, Jair, Enrique, Diego y Johanna**. Gracias por todo. Sin ustedes este proceso no hubiera sido tan divertido y ameno.

Gracias a quienes me recibieron en España e hicieron que me sintiera como en casa: **Elena, Salima, Dani, Isa, Rocío, Carmen, Juan, Gaby, Benjamín, Fernando, Antonio, Álvaro, Abraham y Nadia.** Los llevo en mi corazón. Nos veremos pronto.

A mi familia, mi gran ejemplo de trabajo, esfuerzo e inteligencia: **mi padre Daniel, mi madre Alicia, mis abuelos Don Daniel y Doña Minerva y a mi hermana Viridiana.** Sus consejos, su amor y su ejemplo diario me han traído a donde estoy hoy. Los amo.

A los grandes amigos, que a la distancia y cercanía están conmigo siempre y que cuando más necesitaba escuchar o leer a alguien querido, sabía que podía contar con ustedes: **Milca, Abigail, Carlos Alberto, Mario, Daniela, Karen, Karla, Melissa, Adrián, Olivia y Carlos Ford.** Los quiero mucho

A los y las estudiantes de servicio social y estancia de investigación que durante el desarrollo del doctorado estuvieron apoyándonos en el laboratorio: **Andrés, Marissa, Leslie, Jazmín, Óscar, Mónica, Angélica, Karla, Santiago, Fernanda, Lily, Zahir, Vallejo, Miguel, Aidé, Erick, Aldo, Andrea, Mario, Keila, Paulina, Gaby, Sofía, Paco y Ana Sofía.** Muchísimas gracias por todo. Espero que su estancia con nosotros haya sido muy fructífera y que hayan aprendido muchas cosas que les sean útiles en su vida profesional.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABLAS.....	xxii
1 RESUMEN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 Combustibles fósiles	3
2.2 Biocombustibles	4
2.2.1 Bioetanol.....	5
2.2.2 Biometanol.....	6
2.2.3 Biobutanol y bioisobutanol.....	6
2.2.4 1-propanol.....	7
2.3 Síntesis catalítica de alcoholes de cadena larga	7
2.3.1 Gas de síntesis.....	7
2.3.2 Condensación de tipo Guerbet.....	8
3 JUSTIFICACIÓN.....	17
4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	19
4.1 Hipótesis.....	19
4.2 Objetivo general	19
4.3 Objetivos específicos	19
5 Metodología experimental	21

5.1	Síntesis de soportes y catalizadores.....	21
5.1.1	Síntesis de hidroxiapatita.....	21
5.1.2	Síntesis de mezcla de óxidos de $Mg_xAl_yO_z$ a partir de hidrotalcita.....	21
5.1.3	Síntesis de catalizadores de Cu soportado en hidroxiapatita.....	22
5.1.4	Síntesis de catalizadores de Cu soportado en hidrotalcita.....	23
5.1.5	Síntesis de catalizadores de CuMgAl.....	23
5.1.6	Síntesis de catalizadores de Cu-Nb soportado en hidrotalcita	24
5.2	Caracterización de los soportes y catalizadores	24
5.2.1	Difracción de rayos-X (XRD)	25
5.2.2	Fisisorción de N_2	25
5.2.3	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	25
5.2.4	Espectroscopía Raman	26
5.2.5	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS)	26
5.2.6	Microcalorimetría de Adsorción	27
5.2.7	Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	27
5.2.8	Reducción a Temperatura Programa (H_2 -TPR).....	28
5.2.9	Espectroscopía Fotelectrónica de rayos-X (XPS)	28
5.3	Condensación de alcoholes de cadena corta a biocombustibles	28
5.3.1	Condensación de MeOH + EtOH, EtOH y MeOH + 1-PrOH en un reactor por lotes a presión autógena.....	28

5.3.2	Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase líquida	30
5.3.3	Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase gas	30
5.3.4	Condensación de etanol en un reactor por lotes en fase líquida ...	31
5.3.5	Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo	32
5.3.6	Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo.....	32
6	Hidroxiapatita e hidrotalcita en la condensación de alcoholes de cadena corta: efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al	34
6.1	Resultados de caracterización	34
6.1.1	Difracción de rayos-X de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita	34
6.1.2	Área superficial específica (SSA) y distribución de tamaño de poro de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita	36
6.1.3	Modos vibracionales de M–O en catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita por Espectroscopía Infrarroja y Raman	37
6.1.4	Adsorción de CO ₂ por microcalorimetría en los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita.....	41
6.1.5	Naturaleza de sitios básicos por adsorción de CO ₂ -DRIFTS	44
6.1.6	Naturaleza de sitios ácidos por adsorción de piridina-DRIFTS	46
6.2	Resultados de reacción.....	48
6.2.1	Codensación de MeOH y EtOH: prueba en blanco	48

6.2.2	Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al	49
6.2.3	Auto-condensación de EtOH a n-BuOH con catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita.....	53
6.2.4	Conversión catalítica de metanol y 1-propanol en un reactor por lotes en presencia de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3	55
6.2.5	Conversión catalítica metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto de la masa del catalizador HAP 1.65 y HT 3	56
6.2.6	Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes: reúso de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3	59
6.3	Esquema propuesto de la síntesis de isobutanol sobre catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita.....	61
6.4	Conclusiones.....	64
7	Catalizadores de Cu/hidroxiapatita para la condensación de MeOH y EtOH hacia isobutanol.....	65
7.1	Caracterización de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	65
7.1.1	Reducción a temperatura programada de Cu _x /HAP 1.65.....	65
7.1.2	Difracción de rayos-X de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	66
7.1.3	Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	67
7.1.4	Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.6 por Desorción a Temperatura Programada de CO ₂ y NH ₃	69

7.1.5	Estudio superficial por XPS de catalizadores de Cu _x /HAP 1.65.....	72
7.2	Condensación catalítica de MeOH con EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo.....	77
7.2.1	Cu/HAP 1.65 para la condensación de alcoholes de cadena corta en un reactor por lotes en fase gas: efecto de la carga de Cu.....	77
7.2.2	Cu/HAP 1.65 para la condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes en fase líquida: efecto de la carga de Cu y del tiempo de reacción	78
7.2.3	Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo en presencia de catalizadores de Cu _x /HAP 1.65.....	80
7.2.4	Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo con Cu ₁₀ /HAP 1.65: estudio de estabilidad y prueba de reúso	83
7.3	Conclusiones.....	86
8	Catalizadores de Cu/Hidrotalcita y Cu-Mg-Al para la condensación de MeOH y EtOH hacia isobutanol.....	88
8.1	Caracterización de los catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	88
8.1.1	Reducción a temperatura programada de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl.....	88
8.1.2	Difracción de rayos-X (XRD) de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	89
8.1.3	Fisisorción de N ₂ de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	91
8.1.4	Estudio superficial por XPS de catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	92
8.1.5	Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl a partir de la medición de CO ₂ y NH ₃ por TPD	96

8.2	Condensación catalítica de MeOH con EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo.....	100
8.2.1	Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto del wt. % de Cu y el método de incorporación en catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	100
8.2.2	Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase gas	103
8.2.3	Condensación catalítica de MeOH y EtOH en un reactor de lecho fijo: efecto del método de incorporación del Cu y de la temperatura de reacción.....	105
8.2.4	Condensación catalítica de MeOH y EtOH en un reactor de lecho fijo: estudio de estabilidad con respecto al tiempo.....	108
8.3	Conclusiones.....	110
9	Catalizadores de Cu-Nb/Hidrotalcita para la condensación de etanol hacia n-butanol: efecto de la incorporación del Nb	112
9.1	Caracterización de los catalizadores de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3	112
9.1.1	Difracción de rayos-X de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3.....	112
9.1.2	Reducción a temperatura programada de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3	113
9.1.3	Fisisorción de N ₂ de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3	114
9.1.4	Desorción a temperatura programada de NH ₃ y CO ₂ de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3	115
9.1.5	Estudio superficial de catalizadores de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 por XPS ..	117

9.2	Condensación catalítica de EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo.....	122
9.2.1	Condensación de etanol en un reactor por lotes con catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3 y Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3: efecto del contenido de Nb.....	122
9.2.2	Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo: Influencia de la temperatura de reacción.....	125
9.2.3	Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo: estudio de la estabilidad y reúso del catalizador	128
9.3	Conclusiones.....	133
10	Conclusiones y perspectivas de estudio.....	134
11	APÉNDICE A.....	139
12	APÉNDICE B.....	143
13	REFERENCIAS	148
14	Contribución científica	160
15	Resumen autobiográfico.....	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reacción de Guerbet propuesto por S. Viebel y J.I. Neilsen [44].	9
Figura 2. Esquema de reacción de la condensación de metanol y etanol hacia isobutanol propuesto por R. Wingad <i>et al.</i> [58]	11
Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de hidroxiapatita 1.65, 1.67 y 1.70 calcinados a 600 °C por 2 h.....	35
Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de hidrotalcita 3, 4 y 5 calcinados a 500 °C por 4	36
Figura 5. Espectros de FTIR de los catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70 calcinados a 600 °C por 2 h	38
Figura 6. Espectros Raman de los catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70 calcinados a 600 °C por 2 h a temperatura ambiente	39
Figura 7. Espectros de FTIR de los catalizadores de HT 3, HT 4 y HT 5 calcinados a 500 °C por 4 h a temperatura ambiente	40
Figura 8. Espectros Raman de la mezcla de óxidos de Mg-Al obtenidos a partir de la calcinación a 500 °C por 4 h a temperatura ambiente de HT 3, HT 4 y HT 5	41
Figura 9. Calor diferencial vs. cobertura de CO ₂ adsorbido en HAP 1.65, 1.67 y 1.70 a 200 °C por microcalorimetría de adsorción	42
Figura 10. Calor diferencial vs. cobertura de CO ₂ adsorbido en HT 3, 4 y 5 a 200 °C por microcalorimetría de adsorción	43
Figura 11. Adsorción de CO ₂ en HAP 1.65 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C.....	45

Figura 12. Adsorción de CO ₂ en HAP 1.67 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C.....	46
Figura 13. Adsorción de CO ₂ en HAP 1.70 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C.....	46
Figura 14. Adsorción de piridina en HAP 1.65 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C	47
Figura 15. Adsorción de piridina en HAP 1.67 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C	48
Figura 16. Adsorción de piridina en HAP 1.70 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C	48
Figura 17. Conversión de etanol y selectividades de <i>i</i> BuOH, 1-PrOH y <i>n</i> -BuOH sobre 16 mg de HAP 1.65, 1.67 y 1.70 en un reactor Batch a 180 °C por 2 h.....	51
Figura 18. Conversión de etanol y selectividades de <i>i</i> BuOH, 1-PrOH y <i>n</i> -BuOH sobre 16 mg de HT 3, 4 y 5 en un reactor Batch a 180 °C por 2 h	53
Figura 19. Comparación de μ moles producidos de <i>n</i> -BuOH a partir de MeOH + EtOH o EtOH sobre catalizadores de HAP 1.65 y HT 3.....	55
Figura 20. Conversión de MeOH y EtOH en un reactor Batch sobre HAP 1.65: efecto de la masa de catalizador; 16, 50, 100 y 200 mg.....	57
Figura 21. Conversión de MeOH y EtOH en un reactor Batch sobre HT 3: efecto de la masa de catalizador; 16, 50, 100 y 200 mg.....	58
Figura 22. Ensayos de reciclado de 200 mg de HAP 1.65 en reacción de EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h	60

Figura 23. Ensayos de reciclado de 200 mg HT 3 en reacción EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h	60
Figura 24. Esquema de reacción propuesto de la conversión de Ruta 1: EtOH + MeOH a iBuOH y Ruta 2: EtOH a n-BuOH sobre catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita en un reactor Batch a 180 °C por 2 h	63
Figura 25. Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	66
Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	67
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65.....	68
Figura 28. Perfiles NH ₃ -TPD y su deconvolución indicando la presencia de sitios ácidos débiles (línea azul) y de fuerza media (línea roja) para los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65.....	70
Figura 29. Perfil de desorción a temperatura programada de CO ₂ de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65	71
Figura 30. Espectros de XPS (región Cu 2 <i>p</i> _{3/2} y Cu 2 <i>p</i> _{1/2}) de catalizadores de Cu _x /HAP 1.65.....	73
Figura 31. Espectro de XPS región Auger Cu _{LMM} de Cu _x /HAP 1.65	74
Figura 32. Espectros de XPS de los picos de O 1s, Ca 2 <i>p</i> , P 2 <i>p</i> y sus respectivas deconvoluciones de los catalizadores a) Cu ₁₀ /HAP 1.65 y b) Cu ₁₅ /HAP 1.65	76
Figura 33. Conversión de etanol y selectividad hacia acetaldehído, 1-propanol, propanal, isobutanol y n-butanol en la condensación de MeOH y EtOH sobre a) HAP 1.65, b) Cu ₁₀ /HAP 1.65 y c) Cu ₁₅ /HAP 1.65 en un reactor por lotes a 180°C presurizado a 30 atm con N ₂	80

Figura 34. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y n-BuOH en la condensación de EtOH y MeOH sobre catalizadores de Cu ₁₀ /HAP 1.65 y Cu ₁₅ /HAP 1.65 en un reactor en continuo	82
Figura 35. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y n-BuOH sobre catalizador Cu ₁₀ /HAP 1.65 fresco (izquierda) y gastado (derecha) en un reactor de lecho fijo.	84
Figura 36. Espectro de XPS región Auger Cu _{LMM} de catalizadores fresco y gastado de Cu ₁₀ /HAP 1.65.....	85
Figura 37. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores fresco y reusado de Cu ₁₀ /HAP 1.65.....	85
Figura 38. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores fresco y de reúso de Cu ₁₀ /HAP 1.65.....	86
Figura 39. Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	89
Figura 40. Patrones de Difracción de rayos-X de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	90
Figura 41. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	92
Figura 42. Espectro de XPS (región Cu 2p _{3/2} y Cu 2p _{1/2}) de catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl.....	93
Figura 43. Espectros de XPS de la región Auger Cu _{LMM} de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl.....	94
Figura 44. Espectros de XPS de las regiones Mg 2p, Al 2s y O 1s de alta resolución de a) Cu ₁₀ /HT 3, b) Cu ₁₅ /HT 3, c) Cu ₁₀ MgAl y d) Cu ₁₅ MgAl,	95
Figura 45. Perfil de desorción a temperatura programada de CO ₂ de los catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl	98

Figura 46. Perfil de desorción a temperatura programada de NH_3 de los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl	99
Figura 47. Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes presurizado con 30 atm de N_2 a 180 °C sobre catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl	103
Figura 48. Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes a presión autógena a 180 °C sobre catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl	105
Figura 49. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1- PrOH , PrCHO , $i\text{BuOH}$ y $n\text{-BuOH}$ en la condensación de EtOH y MeOH sobre catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl en un reactor en continuo	107
Figura 50. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1- PrOH , PrCHO , $i\text{BuOH}$ y $n\text{-BuOH}$ sobre catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl en un reactor continuo por 3 h .	110
Figura 51. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$.	113
Figura 52. Perfiles de H_2 -TPR de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	114
Figura 53. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	115
Figura 54. Perfiles de TPD de NH_3 (izquierda) y CO_2 (derecha) para los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	117
Figura 55. Espectros de XPS de la región $\text{Cu } 2p_{1/2}$ and $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	119
Figura 56. Espectros de la región Auger Cu_{LMM} de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	119
Figura 57. Espectros de XPS de la región $\text{Nb } 3d_{5/2}$ y $\text{Nb } 3d_{3/2}$ de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$	120

Figura 58. Conversión de EtOH y selectividad hacia ACe, 1-HexOH y n-BuOH en la condensación de EtOH sobre catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3 y Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 en un reactor por lotes a 180 °C	125
Figura 59. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-HexOH, AcOEt y n-BuOH para la condensación de etanol sobre catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3 y de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 en un reactor en continuo.....	127
Figura 60. Rendimiento hacia n-BuOH para la condensación de EtOH sobre a) Cu ₁₀ -Nb ₅ /HT 3 a 150, 200, 250, 300 y 350 °C y b) catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3 y Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 y 300 °C en un reactor en continuo	128
Figura 61. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-HexOH, AcOEt y n-BuOH para la condensación de etanol sobre catalizadores de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 en un reactor en continuo: a) prueba de estabilidad y b) prueba de reúso	130
Figura 62. Espectros de la región Auger Cu _{LMM} de los catalizadores fresco (izquierda) y gastado (derecha) de Cu ₁₀ -Nb ₅ /HT 3	131
Figura 63. Espectros de XPS de la región Nb 3d _{5/2} y Nb 3d _{3/2} de los catalizadores fresco (abajo) y gastado (arriba) de Cu ₁₀ -Nb ₅ /HT 3.....	132
 Figura A. 1. Áreas de H ₂ detectadas por GC-TCD en la reacción de EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h sobre 50 y 200 mg de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3.....	142
 Figura B. 1. Perfil de desorción a temperatura programada de NH ₃ de HAP 1.65 ..	143
Figura B. 2 Perfil de desorción a temperatura programada de CO ₂ de HAP 1.65 ...	143
Figura B. 3. Perfil de desorción a temperatura programada de NH ₃ de HT 3.....	144

Figura B. 4. Perfil de desorción a temperatura programada de CO ₂ de HT 3.....	144
Figura B. 5. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₀ /HAP 1.65	145
Figura B. 6. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₅ /HAP 1.65	145
Figura B. 7. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₀ /HT 3.....	146
Figura B. 8. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₅ /HT 3.....	146
Figura B. 9. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₀ MgAl	147
Figura B. 10. Espectro de XPS de encuesta de Cu ₁₅ MgAl	147

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de referencias para la síntesis catalítica de alcoholes de cadena larga.....	15
Tabla 2. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70, HT 3, 4 y 5 por fisisorción de N ₂	37
Tabla 3. Distribución de basicidad de los catalizadores HAP y HT a partir de mediciones de adsorción de CO ₂ por microcalorimetría	44
Tabla 4. Conversión catalítica de etanol y selectividad hacia <i>i</i> BuOH, <i>n</i> -BuOH y 1-PrOH sobre 16, 50, 100 y 200 mg de HAP 1.65 y HT 3 en un reactor por lotes 180 °C por 2 h	58
Tabla 5. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de Cu ₁₀ /HAP 1.65 y Cu ₁₅ /HAP 1.65 por fisisorción de N ₂	68
Tabla 6. Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de a partir de las mediciones de NH ₃ y CO ₂ por TPD de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65 del soporte de HAP 1.65	71
Tabla 7. Energías de enlace de los picos de Cu 2 <i>p</i> _{3/2} , Cu 2 <i>p</i> _{1/2} , Ca 2 <i>p</i> , P 2 <i>p</i> y O 1 <i>s</i> de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65 y del soporte de HAP 1.65.....	72
Tabla 8. Composición superficial de los catalizadores de Cu _x /HAP 1.65 y del soporte de HAP 1.65 por las mediciones de XPS	74
Tabla 9. Principales productos de la condensación de metanol y etanol (selectividad y rendimiento) y conversión de etanol sobre Cu _x /HAP 1.65 y catalizadores en un reactor por lotes a 180 °C durante 2 h, a presión autógena.....	77
Tabla 10. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3, Cu ₁₅ /HT 3, Cu ₁₀ MgAl y Cu ₁₅ MgAl por fisisorción de N ₂	92

Tabla 11. Relación molar Mg/Al y Cu wt.% de los catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl del análisis mediante XPS.....	96
Tabla 12. Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de a partir de las mediciones de NH ₃ y CO ₂ por TPD de los catalizadores de Cu _x /HT 3 y Cu _x MgAl.....	96
Tabla 13. Área superficial específica y diámetro de poro de Cu ₁₀ /HT 3 and Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3.....	115
Tabla 14. Acidez y basicidad de Cu ₁₀ /HT 3 y Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 a partir de las mediciones de TPD de NH ₃ y CO ₂	116
Tabla 15. Composición superficial de los catalizadores de Cu ₁₀ /HT 3 y Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 a partir de los resultados de XPS	121
Tabla 16. Picos de energías de enlaces de Cu 2p _{3/2} , Cu 2p _{1/2} , Nb 3d _{5/2} , Nb 3d _{3/2} , Mg 2p, Al 2s and O 1s de los catalizadores de Cu ₁₀ -Nb _x /HT 3 a patir de los análisis de XPS	122
 Tabla A. 1. Conversión de etanol, selectividad hacia <i>i</i> BuOH, 1-PrOH y <i>n</i> -BuOH y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C a diferentes masas de catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67, HAP 1.70, HT 3, HT 4 y HT 5	139
Tabla A. 2. Conversión de etanol, µmoles de <i>n</i> -BuOH producidos en la ^a condensación de metanol y etanol y en el ^b auto-condensación de etanol y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C con catalizadores de HAP 1.65 y HT 3	139
Tabla A. 3. Conversión 1-propanol de la condensación de 1-propanol y metanol y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C con catalizadores de HAP 1.65 y HT 3	140

Tabla A. 4. Rendimiento hacia los productos de reacción: 1-propanol, isobutanol y <i>n</i> -butanol.....	140
---	-----

1 RESUMEN

La presente tesis explora la producción de biocombustibles líquidos en dos sistemas catalíticos: en un reactor por lotes y en un reactor en continuo. Para alcanzar este objetivo, se sintetizaron catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita con diferentes relaciones molares de Ca/P y Mg/Al, respectivamente y se estudió el efecto de la incorporación de metales (Cu y Nb) en dichos soportes para determinar su efecto en la síntesis de isobutanol y *n*-butanol.

Los resultados obtenidos demostraron una modificación en las propiedades ácidas-básicas de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita al variar las relaciones molares, lo cual tuvo un efecto en la distribución de productos de la condensación de metanol y etanol en fase gas en un reactor por lotes: a una menor relación molar de Ca/P y Mg/Al se favoreció la selectividad hacia isobutanol. Esto constituyó la base para seleccionar los soportes que serían modificados con Cu, con el fin de investigar el efecto de este metal en la producción de isobutanol. La incorporación de Cu en hidroxiapatita e hidrotalcita resultó en un aumento significativo de la selectividad y el rendimiento hacia isobutanol. Estos resultados se relacionaron a las propiedades ácidas-básicas y a la relación Cu^+/Cu^0 de los catalizadores, las cuales fueron mayores con la menor carga de Cu en los soportes. Además, la realización de la condensación de metanol y etanol en fase líquida en un reactor por lotes mejoró la actividad catalítica de la reacción. Por otro lado, trasladar el proceso a un reactor en continuo, obteniendo resultados comparables a los del sistema por lotes, representa un excelente punto de partida para la producción de biocombustibles con los catalizadores propuestos. Esta alternativa evita el uso de bases como el hidróxido de

sodio y facilita la recuperación y reutilización del catalizador hasta por 12 horas, según lo demostrado por estudios de reúso. A su vez, la adición de Nb en los catalizadores de Cu/Hidrotalcita tuvo un efecto positivo en el rendimiento hacia la producción de *n*-butanol. Esto principalmente se asoció a la interacción de Nb-Cu, ya que a mayor carga de Nb, mayor relación Cu^0/Cu^+ y mejor rendimiento hacia *n*-butanol.

La producción de biocombustibles de alto valor agregado (isobutanol y *n*-butanol) se logró en un reactor por lotes y en un reactor en continuo en presencia de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita modificados con Cu o con Cu-Nb. Los resultados obtenidos son comparables con los reportados en la literatura, además, esto se consiguió evitando el uso de metóxido de sodio, una base tóxica y corrosiva, de catalizadores compuestos por Cr, un metal que puede ser tóxico y cancerígeno. Esto demostró que los catalizadores y procesos propuestos son competitivos a condiciones de reacción menos severas.

2 ANTECEDENTES

El sistema energético mundial depende del uso de combustibles fósiles derivados del petróleo como fuente de energía, sin embargo, su aplicación tiene un impacto ambiental negativo, por ejemplo, el cambio climático por las emisiones de gases de efecto invernadero [1,2]. Debido a esta gran problemática, se ha favorecido el desarrollo de fuentes de energía alternativas que presenten ventajas como la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, la disminución de la contaminación ambiental y la reducción de los costos del combustible. Entre estas alternativas se encuentran los biocombustibles, los cuales son referidos como productos químicos enriquecidos con energía y que son sintetizados a partir de procesos biológicos o derivados de la biomasa de organismos vivos como plantas, microalgas y bacterias [3].

2.1 Combustibles fósiles

Los combustibles fósiles son recursos no renovables que representan más del 80% de la demanda mundial de energía primaria y se estima que este valor seguirá incrementando en los próximos años debido al aumento de la población mundial (un aproximado de 200,000 personas por día) [4,5]. La quema de combustibles fósiles genera emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero que tienen un impacto negativo en nuestro planeta como el cambio climático. Se estima

que cerca del 65% de la emisión de gases de efecto invernadero globalmente es generada por la quema de combustibles fósiles [6,7]. El sector del transporte contribuye en mayor parte al consumo de estos combustibles como la gasolina, que es utilizada como fuente de energía debido a su alto poder calorífico [8]. La gasolina es uno de los productos con mayor demanda que se obtienen de la refinación del petróleo con fracciones relativamente ligeras (C_4 – C_{12}) y cuyo punto de ebullición se encuentra entre 40 y 150 °C, es el resultado de mezclar los productos de varias operaciones de refinación como la isomerización, reformado, craqueo y reacciones de alquilación. Esta mezcla de hidrocarburos es utilizada principalmente como combustible para motores de combustión interna de vehículos, tanto en un sistema de encendido por chispa o por compresión [9–11]. En México se consumen aproximadamente 124 millones de litros de gasolina diariamente, según datos reportados por Petróleos Mexicanos (PEMEX) en 2018, quien es el principal proveedor de combustible del país [12].

2.2 Biocombustibles

Debido a que uno de los grandes retos para la sociedad es poder satisfacer la demanda energética mundial a partir de materia prima renovable y de forma sostenible, en las últimas décadas han surgido diferentes alternativas que promueven el aprovechamiento de residuos y que su aplicación reduce emisiones. Una de estas alternativas son los biocombustibles.

Los biocombustibles provienen de recursos renovables y representan una fuente potencial de energía renovable que ayudan a disminuir la dependencia global que existe de la producción de petróleo, y así, la reducción de las emisiones de

CO₂ por la quema de estos combustibles [13]. Según las materias primas y el método de producción, los biocombustibles se clasifican en diferentes grupos denominados biocombustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación [13,14]. La biomasa lignocelulósica, cultivos leñosos, residuos agrícolas o material vegetal desecho de cultivos destinados al sector alimentario, es la materia prima de la segunda generación de biocombustibles [15]. A partir del material lignocelulósico se pueden obtener diferentes biocombustibles como etanol [16], metanol [17], *n*-butanol [18] e isobutanol [19], entre otros.

2.2.1 Bioetanol

El bioetanol es el biocombustible más producido actualmente y tiene como principales productores a nivel global a Estados Unidos y Brasil. En general, se emplea una mezcla de este alcohol con gasolina para su uso en motores encendidos por chispa [10,20]. A pesar de la facilidad con la que se produce el bioetanol a partir de distintas fuentes como la biomasa lignocelulósica, residuos agrícolas, etc., y de los buenos resultados que se pueden lograr utilizando etanol como combustible, éste alcohol presenta algunas desventajas en comparación con la gasolina, como un menor contenido energético, es un compuesto higroscópico, lo que genera problemas de corrosión en el motor y presenta problemas de separación con el agua debido a que es miscible en este líquido [3,9,21–24].

2.2.2 Biometanol

El biometanol también puede ser producido a partir de recursos renovables como la biomasa y material lignocelulósico y que se ha utilizado como biocombustible o aditivo de la gasolina, sin embargo, el metanol es corrosivo, altamente tóxico a altas concentraciones y es miscible en agua [3].

2.2.3 Biobutanol y bioisobutanol

El butanol es un alcohol de fórmula química C_4H_9OH que presenta cuatro isómeros según su estructura: *n*-butanol, sec-butanol, tert-butanol e isobutanol. Este alcohol puede producirse a partir de distintas fuentes renovables y se ha mezclado con gasolina a mayores proporciones que el etanol [25,26]. Las propiedades físicas y químicas del *n*-butanol son mejores que las del etanol o metanol [27]; tiene un mayor contenido energético y no absorbe el agua del aire tan fácilmente como estos dos alcoholes, lo que evita problemas de corrosión en el motor. Por otra parte, el isobutanol puede producirse mediante un proceso de fermentación muy similar al utilizado para la producción de bioetanol [28]. Este isómero del butanol presenta ventajas sobre el etanol, metanol y el *n*-butanol; es menos inflamable y posee una relación estequiométrica de aire/combustible muy parecida a la de la gasolina, lo cual permitirá el uso de mezclas altas sin necesidad de llevar a cabo modificaciones en el motor del automóvil. Además, el *n*-butanol es menos soluble en agua, evitando así problemas de separación entre el alcohol y el agua y es menos corrosivo y dañino al motor [28,29]. Además, el uso de estos alcoholes puede lograrse sin necesidad de cambiar los

motores utilizados actualmente y pueden mezclarse con los combustibles tradicionales en varias proporciones [10,13,18,30–33].

2.2.4 1-propanol

El 1-propanol es un alcohol que es utilizado principalmente como solvente y que puede ser sintetizado a partir de recursos renovable por medio de un proceso de fermentación. Este alcohol presenta un mayor número de octano y es menos corrosivo que el etanol y puede ser utilizado como aditivo a otros alcoholes como el *n*-butanol y etanol para su uso como combustible en motores [34].

2.3 Síntesis catalítica de alcoholes de cadena larga

2.3.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis es un producto de gasificación de la biomasa residual que puede ser usado como intermediario en la síntesis de biocombustibles como metanol e isobutanol [35,36]. Diversos autores han reportado la conversión catalítica de gas de síntesis a isobutanol:

Shu-Yan Cheng *et al.* demostraron una selectividad hacia alcoholes de cadena larga siguiente: 1-PrOH 2.09%, iBuOH 10.81% y *n*-BuOH 1.80% y una conversión del 24.52% de CO en presencia de Cu/ZnO/Al₂O₃ como catalizador. La reacción se realizó a 320 °C y 40 atm de presión en un micro-reactor de lecho fijo de tubos de acero inoxidable [37].

Mingting Xu, *et al.* sintetizaron como principales productos de reacción: metanol, isobutanol y 1-propanol con selectividades del 67.6, 6.9 y 6.9%, respectivamente, esto en presencia de catalizadores de Cs-Cu/ZnO/Al₂O₃ con condiciones de reacción de 307 °C y 45 atm en un micro-reactor de lecho fijo. La conversión de CO reportada fue del 15.4% [38]. Los autores sugirieron que el Cu tiene un rol importante en las reacciones de condensación aldólica para incrementar la selectividad hacia productos de esta reacción: 1-PrOH e iBuOH.

Li Tan, *et al.* demostraron que incorporando diferentes metales alcalinos en el catalizador de Cr/ZnO (Cr/ZnO-Li, Cr/ZnO-Li-OH, Cr/ZnO-Na, Cr/ZnO-K y Cr/ZnO-Cs) y utilizarlos en la conversión de gas de síntesis a 400 °C y 100 atm, se puede obtener una diferente distribución de alcoholes: metanol, etanol, 1-propanol e isobutanol [39]. El catalizador de Cr/ZnO-K mostró una mayor selectividad hacia isobutanol (15.58%). Demostraron que el incorporar un metal alcalino en el catalizador de Cr/ZnO se promueve la reducibilidad del catalizador, mejorando la activación de H₂ y CO, mejorando así la conversión del gas de síntesis y la selectividad hacia isobutanol.

Es importante mencionar que los estudios reportados de conversión de gas de síntesis a isobutanol son a condiciones extremas de más de 30 atm de presión durante la reacción, lo que implica riesgos operacionales [36–38,40,41].

2.3.2 Condensación de tipo Guerbet

La condensación de tipo Guerbet es una reacción orgánica que involucra la condensación de dos moléculas de alcohol. Dependiendo de los alcoholes que se utilicen para la reacción (primario vs. secundario, cadena larga vs. cadena corta), se formarán productos ramificados o no ramificados. Además, si en la reacción hay

diferentes alcoholes, pueden ocurrir reacciones de auto-condensación y/o de acoplamiento cruzado [42,43]. La reacción de Guerbet lleva el nombre de Marcel Guerbet (1861–1938), quien reportó que la condensación de dos alcoholes primarios o secundarios de cadena corta produce un alcohol saturado de cadena más larga con la pérdida de una molécula de agua, este producto se denominó alcohol de tipo Guerbet [43–45]. S. Viebel y J.I. Neilsen propusieron el esquema de reacción para la química de Guerbet que se desarrolla en una serie de pasos consecutivos: (i) deshidrogenación de los compuestos de alcohol/hidroxilo a compuestos de carbonilo, (ii) condensación aldólica entre los compuestos de carbonilo, seguida de una deshidratación ($-\text{H}_2\text{O}$), (iii) hidrogenación de la cetona α,β -insaturada formada, los compuestos de hidroxilo originales reaccionan como donantes de hidrógeno, (iv) hidrogenación de los productos de condensación para dar como resultado un alcohol de tipo Guerbet (**Figura 1**) [44].

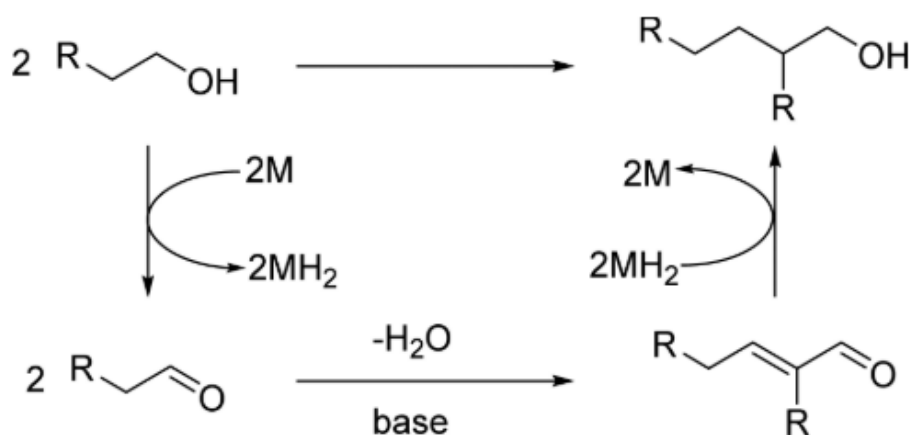


Figura 1. Esquema de reacción de Guerbet propuesto por S. Viebel y J.I. Neilsen [44].

La síntesis de isobutanol y *n*-butanol a partir de dos alcoholes de cadena corta (C1 y C2) siguiendo una ruta de reacción de tipo ha sido estudiada en presencia de

distintos catalizadores: hidroxiapatita [45–49], hidrotalcita [50–53], MgO [47,54,55] Ni [56], Cu [56,57], etc.

R. Wingad, *et al.* reportaron la conversión de etanol y metanol hacia 1-propanol, *n*-butanol e isobutanol en presencia de un catalizador organometálico homogéneo de $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$, base; donde “L” son ligandos de difosfina P–N y “base” es metóxido de sodio. La reacción fue llevada a cabo por 2 h a 180 °C en un sistema presurizado a 30 atm con N_2 . La selectividad reportada hacia el isobutanol fue de 98.1 % [58]. Además, los autores propusieron un mecanismo de reacción de la conversión de etanol y metanol a isobutanol a partir de los resultados que obtuvieron al analizar los productos de reacción mediante las técnicas de cromatografía de gases acoplado a masas (CG-MS) y de resonancia magnética nuclear (RMN). El esquema de reacción propuesto (**Figura 2**) involucra una serie de reacciones que ocurren de manera simultánea para poder producir isobutanol: deshidrogenación, condensación aldólica, deshidratación e hidrogenación (reacción de tipo Guerbet), donde la primera parte del esquema es la condensación de acetaldehído y formaldehído a 1-PrOH, que daría paso a la posterior síntesis de iBuOH. Además, los autores sugirieron que utilizar metanol en exceso en la reacción sería benéfico para la condensación del aldehído obtenido a partir de la deshidrogenación de este alcohol (formaldehído) y el aldehído obtenido a partir de la deshidrogenación de 1-PrOH, que es el principal intermediario de reacción (propanal), para así incrementar la selectividad hacia iBuOH.

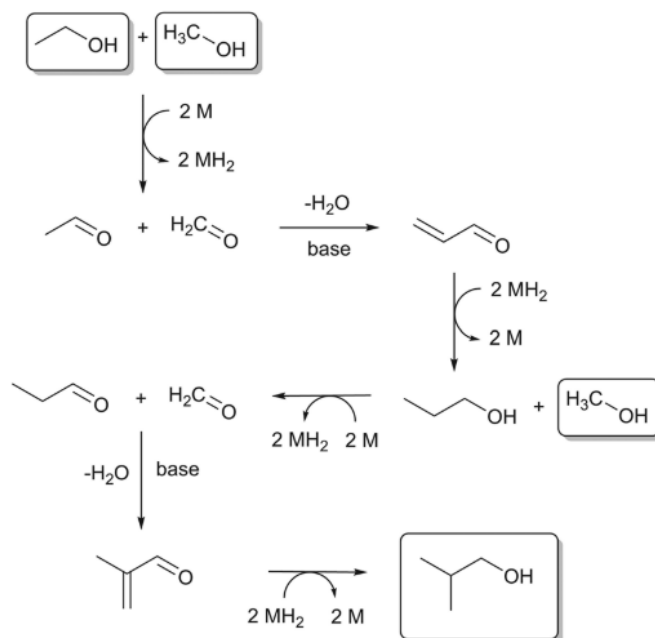


Figura 2. Esquema de reacción de la condensación de metanol y etanol hacia isobutanol propuesto por R. Wingad *et al.* [58]

C. Carlini *et al.* reportaron la conversión catalítica heterogénea de MeOH + EtOH hacia iBuOH y 1-PrOH en un reactor Parr en presencia de catalizadores de Cu-Raney y Cu 1955-P, composición en wt. %: Cu (36), Cr (33) y Mn (3) y de metóxido de sodio (MeONa) como componente básico. Las condiciones de reacción fueron 180 y 200 °C, por 6 h a 30 atm de N₂ [59]. Demostraron que la selectividad hacia iBuOH aumentó (98%) al incrementar la temperatura de reacción a 200 °C, sin embargo, el metóxido de sodio utilizado en este estudio es un compuesto altamente corrosivo y tóxico, el Cr es tóxico y cancerígeno y este elemento es componente del catalizador de Cu 1995-P. Es importante mencionar que estos resultados de reacción comprueban la síntesis de 1-PrOH como un paso determinante en la conversión de MeOH + EtOH hacia iBuOH en un sistema heterogéneo, lo que coincidiría con lo reportado posteriormente en un sistema homogéneo por Wingad *et al.* [58].

En 2005, C. Carlini *et al.* estudiaron la sustitución de MeONa como elemento básico por diferentes metales (Pd, Rh, Ni y Cu) en la conversión de MeOH y 1-PrOH hacia iBuOH. Esto lo realizaron con el objetivo de evitar las desventajas que el uso de MeONa tiene como corrosión y la progresiva hidrólisis hacia MeOH y NaOH. La reacción fue llevada a cabo en un reactor por lotes Parr, a 200 °C y presurizado a 30 atm de N₂. El catalizador empleado fue una mezcla de óxidos obtenidos a partir de la calcinación de hidrotalcita (Mg/Al) y los metales antes mencionados. El catalizador que demostró una mayor selectividad hacia iBuOH (35.5% – 12 h de reacción) fue el compuesto por CuMgAl [57]. Por otra parte, evaluaron la actividad catalítica del catalizador de CuMgAl en un reactor en continuo a 250 °C con una relación MeOH:1-PrOH 6.25 mol/mol y un tiempo de contacto de 20 g h/mol. La selectividad hacia iBuOH fue de 86.4%. Es importante destacar que al trasladar la reacción de un sistema por lotes a un sistema en continuo se evitó el uso de una base como MeONa obteniendo también resultados favorables hacia isobutanol.

F. Cheng *et al.* realizaron la conversión catalítica de MeOH y EtOH (relación molar MeOH:EtOH de 4 mol/mol) en presencia de catalizadores de CuMgAl a 260 °C en un reactor continuo con un GHSV = 750 mL g⁻¹ h⁻¹ [60]. Los principales productos de reacción reportados fueron 1-PrOH y propanal. Demostraron que, al ocurrir una condensación aldólica de acetaldehído y formaldehído, seguido de una deshidratación da como producto propanal, el cual posteriormente se hidrogena para producir 1-PrOH. Además, iBuOH y *n*-BuOH también fueron determinados como productos de reacción. Es importante destacar que el catalizador que presentó una menor cantidad de sitios

básicos totales y una mayor cantidad de sitios ácidos totales fue el que demostró una mayor selectividad a 1-PrOH e iBuOH.

B.-C. Shou, et al. realizaron la conversión catalítica de MeOH + EtOH (MeOH:EtOH = 2:1 V%/V%) en un reactor en continuo utilizando una hidroxiapatita HAP 1.50. Los resultados mostraron que la conversión de EtOH incrementó de 14.9 a 54.3% con el aumento de la temperatura de 300 a 375%, esto tuvo un impacto positivo en la selectividad hacia isobutanol que incrementó de 5.3 a 13.1%, caso contrario con la selectividad hacia n-butanol, que disminuyó de 32.5 a 11.3% [61].

D. Stošić, et al. llevaron a cabo la conversión de MeOH y EtOH en un reactor continuo a 400 °C por 2 h con catalizadores de hidrotalcita calcinados a 400 °C. Al utilizar una hidrotalcita Mg/Al = 3, se obtuvo una mayor selectividad a *n*-BuOH (10.32%), además de productos como acetaldehído, 1-PrOH, propanal y etileno, entre otros. A pesar de haber reportado la reacción de MeOH + EtOH en presencia de mezcla de óxidos de Mg y Al, no identificaron isobutanol como producto de reacción, sin embargo, sí reportaron *n*-BuOH como uno de los principales productos en presencia de estos catalizadores. Cabe destacar que en este estudio variaron la relación molar de Mg/Al (2 a 7) y esta variación tuvo un efecto en la distribución de productos: la selectividad hacia el etileno incrementa al disminuir la relación molar Mg/Al, la cual presentó una mayor cantidad de sitios ácidos, y la selectividad hacia *n*-BuOH incrementa al aumentar la relación molar Mg/Al (mayor cantidad de sitios básicos), dejando en evidencia que la distribución de productos de reacción está altamente ligada a la relación molar Mg/Al.

Zhuohua Sun, *et al.* reportaron la auto-condensación de EtOH en un reactor continuo a 310 °C por 6 h en presencia de catalizadores de óxidos de MgAl y el principal producto de reacción fue *n*-BuOH (83% de selectividad) [56]. Como se ha mencionado anteriormente, la auto-condensación de dos moléculas del mismo alcohol puede lograrse por la ruta de reacción de tipo Guerbet, convirtiendo así un alcohol de cadena corta, a un alcohol con mayor número de carbonos [47,56,62–64].

T. Tsuchida, *et al.* demostraron la auto-condensación de etanol a *n*-butanol en un reactor en continuo a temperaturas de reacción entre 270 y 430 °C con catalizadores de hidroxiapatita con diferentes relaciones molares de Ca/P (1.59, 1.62, 1.65 y 1.67) [46]. El principal producto de reacción fue *n*-BuOH, comprobando la actividad de los catalizadores tipo hidroxiapatita para esta reacción.

Se ha reportado que la adición de Cu mejora la actividad deshidrogenante del EtOH y modifica la distribución de productos [51,65–67]. Benito *et al.* demostraron la actividad catalítica de catalizadores de CuMgAl para la condensación de EtOH en fase líquida a 200 °C y obtuvieron principalmente dos alcoholes superiores: *n*-BuOH y 1-hexanol (1-HexOH). Además, produjeron acetato de etilo [65]. La conversión de EtOH máxima fue de 32.4% después de 12 h de reacción. Además, registraron selectividades hacia *n*-BuOH de hasta el 57.5%. Los autores concluyeron que las diferencias en la actividad y selectividad se relacionaron con los sitios metálicos/ácidos/básicos en los catalizadores, dejando claro que la incorporación de Cu en el catalizador tiene un rol importante en la distribución de productos. La selectividad hacia AcOEt está relacionada principalmente con la acidez del catalizador [51].

Ioan-Cezar Marcu, *et al.* reportaron la síntesis de *n*-BuOH a partir de la conversión catalítica de EtOH en presencia de la mezcla de óxidos de CuMgAl obtenidos a partir de la descomposición de hidróxidos dobles laminares. Los resultados mostrados en este estudio señalaron que materiales de MgAl₃O reportaron una conversión de EtOH del 0.3% y no se determinó *n*-BuOH como producto de reacción. Sin embargo, al utilizar la mezcla de óxidos de Cu₅MgAl₃O como catalizador, la conversión incrementó al 4.1% y la selectividad hacia *n*-BuOH a 40.3% en un reactor autoclave a 200–250 °C, indicando que la incorporación de Cu tuvo un efecto positivo en la conversión de EtOH y en la selectividad hacia *n*-BuOH [68].

En la **Tabla 1** se resumen los catalizadores, reactivos, condiciones de reacción y principales productos de reacción en la síntesis de alcoholes de cadena larga.

Tabla 1. Resumen de referencias de la síntesis catalítica de alcoholes de cadena larga

Reacción	Catalizador	Reactivos	Condiciones	Resultados a alcoholes de cadena larga	Referencia
Gas de síntesis	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Gas de síntesis	320 °C 40 atm	Selectividad: 1-PrOH (2.09%), iBuOH (10.81%) y <i>n</i> -BuOH (1.8%)	Shu-Yan Cheng, et al. [37]
	Cs-Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Gas de síntesis	307 °C 45 atm	Selectividad: iBuOH (6.9%) y <i>n</i> -BuOH (6.9%)	Mingting Xu, et al. [38]
	Cr/ZnO-K	Gas de síntesis	400 °C 100 atm	Selectividad: iBuOH (15.58%)	Li Tan et al. [39]
Condensación de tipo Guerbet	[RuCl ₂ (L) ₂], base; donde "L" son ligandos de difosfina P-N y "base" es MeONa	MeOH + EtOH	180 °C 30 atm Fase líquida (sistema homogéneo)	Selectividad: 1-PrOH (1-9 %) e iBuOH (98.1 %)	Wingad et al. [69]
	Cu 1955-P (composición en wt.% Cu (36), Cr (33) y Mn (3)) y MeONa	MeOH + EtOH	200 °C 6 h 30 atm	Selectividad: 1-PrOH (2%) e iBuOH (98%)	C. Carlini et al. 2003 [70]

			Fase líquida (sistema heterogéneo)		
	CuMgAl (hidrotalcita)	MeOH + 1- PrOH	200 °C 12 h 30 atm Fase líquida (sistema heterogéneo)	Selectividad: iBuOH (35.5%)	C. Carlini et al. 2005 [71]
	CuMgAl (hidrotalcita)	MeOH + 1- PrOH	250 °C MeOH:1-PrOH = 6.25 mol/mol Tiempo de contacto: 20 g h /mol	Selectividad: iBuOH (86.4%)	C. Carlini et al. 2005 [71]
	CuMgAl (hidrotalcita)	MeOH + EtOH	260 °C MeOH:EtOH = 4:1 mol/mol	Selectividad: PrCHO (30.45%), 1- PrOH (23.15%), iBuOH (3.81%) y n- BuOH (6.75%)	F. Cheng et al [60]
	HAP 1.50	MeOH + EtOH	375 °C MeOH:EtOH = 2:1 V%/V%	Selectividad: 1-PrOH (18.6%), iBuOH (13.1%) y n- BuOH (11.3%)	B.-C. Zhou, et al. [72]
	Hidrotalcita (Mg/Al)	MeOH + EtOH	400 °C 2 h MeOH:EtOH = 1:1 V%/V%	Selectividad: 1-PrOH (5.96%), PrCHO (3.55%) y n- BuOH (10 .32%)	D. Stošić, et al. [50]
	Hidrotalcita (Mg/Al)	Etanol	310 °C 6 h	Selectividad: n-BuOH (83%)	Z. Sun, et al. [66]
	Hidroxiapatita (Ca/P) 1.65	Etanol	272 °C	Selectividad: n-BuOH (70.7%)	T. Tsuchida, et al. [46]
	Hidrotalcita (CuMgAl)	Etanol	200 °C Fase líquida	Selectividad: n-BuOH (40.3%)	I.-C. Marcu, et al. [51]

3 JUSTIFICACIÓN

La emisión de gases de efecto invernadero es un problema grave a nivel mundial. En México, las emisiones de CO₂ en 2021 fueron 418,348 megatoneladas y se estima que esta cantidad aumentará cada año debido al incremento de la población y al consumo de combustibles fósiles. Diversas alternativas han sido implementadas para disminuir el consumo de combustibles fósiles, una de ellas es la producción y uso de biocombustibles. Los biocombustibles pueden ser obtenidos a partir de diferentes materias primas renovables como el material lignocelulósico proveniente de desechos agrícolas. El bioetanol y biometanol son de los principales alcoholes producidos a partir de material lignocelulósico y que tienen gran potencial para aplicarlos como biocombustibles, sin embargo, poseen una densidad energética inferior a la gasolina y son solubles en agua, provocando problemas de separación y corrosión. Alcoholes de cadena superior como isobutanol y *n*-butanol poseen una densidad energética más cercana a la de la gasolina, una menor solubilidad en agua, esto sugiere que son mejores candidatos para ser utilizados como biocombustibles.

Este trabajo de tesis tiene como objetivo principal estudiar la conversión catalítica de etanol y metanol en un reactor por lotes y un reactor continuo utilizando como catalizadores hidroxiapatita y una mezcla óxidos de Mg y Al obtenidos a partir de hidrotalcita, además de catalizadores metálicos de Cu incorporados en HAP y en la mezcla de óxidos de Mg y Al, y de Nb incorporados a los soportes de hidrotalcita. Con la finalidad de elucidar las propiedades catalíticas de los catalizadores y su rol en la distribución de productos de reacción obtenidos, se utilizaron diversas técnicas de

caracterización como difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, fisisorción de N₂, desorción a temperatura programada (TPD) de dióxido de carbono (CO₂) y amoníaco (NH₃), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Finalmente, se evaluó el reúso de los catalizadores gastados.

4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL PROYECTO

4.1 Hipótesis

La incorporación de Cu en soportes de hidroxiapatita e hidrotalcita promoverán un incremento en la actividad catalítica y rendimiento hacia isobutanol en la condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes y en un reactor en continuo mediante una catálisis heterogénea. La incorporación de Nb promoverá una variación en las propiedades ácidas-básicas de los catalizadores de Cu/hidrotalcita que mejorará la actividad catalítica de la condensación de etanol a *n*-butanol.

4.2 Objetivo general

Producir alcoholes de cadena larga (isobutanol y *n*-butanol) mediante una catálisis heterogénea a partir de etanol y metanol en presencia de catalizadores de Cu soportados en hidroxiapatita e hidrotalcita. Además, estudiar el efecto de la incorporación de Nb en los catalizadores de Cu/hidrotalcita para la conversión de etanol hacia *n*-butanol.

4.3 Objetivos específicos

a) Elucidar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores metálicos soportados en HAP y HT por diferentes técnicas instrumentales como Difracción de Rayos-X, Espectroscopía Infrarroja, Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa, Microcalorimetría de

Adsorción, Fisisorción de N₂, Desorción a Temperatura Programada y Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X.

b) Determinar el rol de la relación molar de Ca/P y Mg/Al en los catalizadores e hidroxiapatita e hidrotalcita, respectivamente, en la condensación de etanol y metanol en un reactor por lotes.

c) Establecer el efecto de la incorporación de Cu en hidroxiapatita e hidrotalcita, en la condensación de etanol y metanol en un reactor por lotes y en un reactor continuo.

d) Determinar el efecto de la incorporación de Nb en los catalizadores de Cu/HT 3 para la auto condensación de etanol a *n*-butanol.

5 Metodología experimental

5.1 Síntesis de soportes y catalizadores

5.1.1 Síntesis de hidroxiapatita

La síntesis de los soportes/catalizadores de hidroxiapatita se realizó por el método de co-precipitación propuesto por T. Tsuchida *et al.* [46]. Se plantearon las siguientes relaciones molares de Ca/P: 1.65, 1.67 y 1.70. En la síntesis se mezclaron gota a gota una solución 0.6 M de nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) y una solución de fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Sigma Aldrich). La concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se ajustó para obtener una mezcla de Ca/P con las relaciones molares propuestas. Se ajustó el valor del pH de la solución a 10–11 con (amoníaco acuoso, Sigma Aldrich) y se mantuvo bajo agitación magnética a 80 °C toda la noche. Posteriormente, el precipitado resultante se lavó y filtró a vacío con agua destilada abundante. El precipitado recuperado se secó a 140 °C en una estufa por 12 h y el polvo obtenido se calcinó a 600 °C en una mufla por 2 h para obtener los catalizadores de hidroxiapatita.

Los catalizadores de hidroxiapatita fueron nombrados como HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70, de acuerdo con la relación molar Ca/P con la que se sintetizaron.

5.1.2 Síntesis de mezcla de óxidos de $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ a partir de hidrotalcita

Los soportes/catalizadores de mezcla de óxidos de $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ a partir de la descomposición térmica de materiales de hidrotalcita que se sintetizaron por el método

de co-precipitación [50] utilizando relaciones molares de Mg/Al de 3, 4 y 5. Se mezclaron gota a gota una solución 0.15 M de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) y una solución de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich). La concentración de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se ajustó para obtener una mezcla Mg/Al con las relaciones molares propuestas. Después se agregó gota a gota 25 mL de una solución 1 M de carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Sigma Aldrich). La solución resultante fue sonicada por 20 min y se añejó bajo agitación a temperatura ambiente por 1 h. Posteriormente se ajustó el valor de pH a 9–10 con una solución 2 M de hidróxido de sodio (NaOH , Sigma Aldrich) y la mezcla se añejó por 1 h más. El precipitado final fue filtrado y lavado con agua desionizada caliente y una vez recuperado, el precipitado se secó a 60 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 4 h para obtener la mezcla de óxidos de $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$.

Los catalizadores de mezclas de óxidos obtenidos a partir de las hidrotalcitas fueron nombrados como HT 3, HT 4 y HT 5, de acuerdo con la relación molar Mg/Al con la que se sintetizaron.

5.1.3 Síntesis de catalizadores de Cu soportado en hidroxiapatita

Los soportes de hidroxiapatita se sinterizaron por el método de coprecipitación utilizando una relación molar Ca/P de 1.65, como indica la **Sección 5.1.1**.

Los catalizadores de 10 y 15 wt.% de Cu soportados en hidroxiapatita con relación molar Ca/P de 1.65 se sintetizaron por el método de impregnación húmeda incipiente con las cantidades de Cu mencionadas. Una vez se impregnaron los soportes, se secaron a 60 °C toda la noche, se calcinaron a 400 °C por 2 h y se

redujeron en un flujo de H_2 a 400 °C por 2 h. Las muestras fueron nombradas como Cu_{10}/HAP 1.65 y Cu_{15}/HAP 1.65 de acuerdo con el wt.% de Cu que se impregnó en el soporte de HAP 1.65, y de manera general serán nombrados Cu_x/HAP 1.65.

5.1.4 Síntesis de catalizadores de Cu soportado en hidrotalcita

Los soportes de mezcla de óxidos de $Mg_xAl_yO_z$ a partir de la descomposición térmica de materiales de hidrotalcita que se sintetizaron por el método de coprecipitación [50] utilizando relaciones molares de Mg/Al de 3 como se indicó en la **Sección 5.1.2**.

Los catalizadores de 10 y 15 wt.% de Cu soportados en hidrotalcita con relación molar de Mg/Al de 3 se sintetizaron por el método de impregnación húmeda incipiente. Una vez se impregnaron los soportes, se secaron a 60 °C toda la noche, se calcinaron a 500 °C 4 h y se redujeron en un flujo de H_2 a 400 °C por 2 h. Las muestras fueron nombradas como Cu_{10}/HT 3 y Cu_{15}/HT 3 de acuerdo con el wt. % de Cu que se impregnó y de manera general los catalizadores se nombraron como Cu_x/HT 3.

5.1.5 Síntesis de catalizadores de CuMgAl

Los catalizadores Cu_xMgAl se prepararon mediante el método de coprecipitación de una mezcla de 0.66 M ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich), 0.22 M de ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma Aldrich) y de ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Sigma Aldrich). La concentración de Cu se ajustó para obtener 10 y 15 wt.% de este metal. La mezcla de los precursores de Mg, Al y Cu se agitó a 50 °C mientras se ajustaba el pH a 10

mediante la adición gota a gota de una mezcla de 1 M de (Na_2CO_3 , Sigma Aldrich) y 2 M de (NaOH , Sigma Aldrich). La mezcla se envejeció con agitación durante 3 h a 50 °C. El precipitado obtenido se lavó y filtró con agua destilada caliente y luego se secó en estufa a 60 °C durante la noche y se calcinó a 500 °C durante 4 h en aire estático. Posteriormente, el catalizador se redujo en un reactor tubular con un flujo de 30 mL/min de H_2 a 400 °C durante 2 h.

5.1.6 Síntesis de catalizadores de Cu-Nb soportado en hidrotalcita

Los soportes de hidrotalcita se preparó mediante un método de coprecipitación [50], utilizando una relación molar de Mg/Al de 3 (**Sección 5.1.2**).

El niobio se soportó mediante impregnación de humedad incipiente, utilizando soluciones de hidrato de oxalato de Nb (V) y ácido oxálico con valores de Nb de 0.5, 2.5 y 5 wt%. Los sólidos se secaron a 60 °C durante la noche y luego se calcinaron a 500 °C durante 4 h. Posteriormente, se incorporó 10 wt.% de Cu ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) a todos los catalizadores mediante impregnación húmeda incipiente. Los catalizadores se secaron a 60 °C durante la noche, se calcinaron en aire estático a 500 °C durante 2 h y finalmente se redujeron a 400 °C durante 2 h en un flujo 30 mL/min de H_2 .

5.2 Caracterización de los soportes y catalizadores

Con el objetivo de estudiar las propiedades fisicoquímicas, texturales y morfológicas de los soportes y catalizadores sintetizados, se realizó la siguiente

caracterización:

5.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D2 Phaser con una fuente de radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con un ajuste de potencia de 40 kV y 20 mA. Las estructuras cristalinas se obtuvieron dentro un ángulo de Bragg 2θ de 5 a 90° , con una velocidad de exploración de $1^{\circ}/\text{min}$. El equipo fue proporcionado por el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

5.2.2 Fisisorción de N_2

El área superficial específica (m^2/g) y el tamaño de poro se determinaron mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C en un Micromeritics TriStar II Plus proporcionado por el Laboratorio de Materiales III de la FCQ de la UANL.

5.2.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las estructuras moleculares de los catalizadores sintetizados se investigaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Los espectros FTIR se recolectaron en un espectrómetro ALPHA II FT-IR (Bruker), promediando 32 escaneos entre 4000 y 400 cm^{-1} . El equipo fue proporcionado por el Laboratorio de Materiales III de la FCQ de la UANL.

5.2.4 Espectroscopía Raman

Para complementar el estudio molecular superficial de los catalizadores sintetizados, se utilizó espectroscopía Raman. Los espectros Raman fueron recolectados utilizando un espectrómetro Raman XploRA ONE (HORIBA Jobin Yvon). El espectrómetro Raman fue proporcionado por el Laboratorio de Materiales II de la FCQ de la UANL.

5.2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS)

La espectroscopía DRIFTS se realizó en un espectrómetro Bruker Vector 22 FTIR equipado con una cámara de reacción de alta temperatura Thermo Scientific Praying Mantis (modelo DRA-2). Se llevó a cabo la adsorción de CO₂ y piridina para estudiar la naturaleza de los sitios básicos y ácidos en los catalizadores. Antes de los experimentos CO₂-DRIFTS *in-situ* y piridina-DRIFTS *in-situ*, las muestras se calentaron a 400 °C durante 2 h antes de enfriarlas gradualmente. Los fondos espectrales se recolectaron durante el proceso de enfriamiento a diferentes temperaturas desde 400 a 25 °C para el estudio de desorción a temperatura programada. La adsorción de CO₂ y piridina se realizó durante 0.5 h a temperatura ambiente, seguidas de 0.5 h de purga en flujo de N₂ antes de recolectar los espectros. Una vez finalizada la purga, se llevó a cabo un proceso de desorción a diferentes temperaturas desde 25 a 400 °C, en las cuales se recolectaron espectros. El equipo de DRIFTS fue facilitado por Laboratorio

de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).

5.2.6 Microcalorimetría de Adsorción

Los calores diferenciales de adsorción de CO_2 y la cobertura total de CO_2 se midieron a 200 °C utilizando un microcalorímetro de flujo de calor diferencial tipo Tian-Calvet que fue facilitado por el Laboratorio de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP [73].

5.2.7 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Los análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) de CO_2 y NH_3 se llevaron a cabo en un Autochem III (Micrometrics). La muestra se colocó en un reactor tubular de cuarzo y pretratado a 500 °C con una rampa de 10 °C/min por 20 min bajo un flujo de He de 50 mL/min. Después, se llevó a cabo un proceso de reducción a 400 °C con una rampa de 10 °C/min por 2 h, después se enfrió a 60 °C y se expuso la muestra a un flujo de CO_2 y 10% NH_3/He (V/V) por 15 min. El CO_2 o NH_3 fisisorbido fue removido con un flujo de He de 50 mL/min. Después, la muestra se calentó a 30 °C/min hasta 600 °C y el CO_2 y NH_3 desorbido fue monitoreado por un CG-TCD. Los análisis fueron realizados en los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.

5.2.8 Reducción a Temperatura Programa (H_2 -TPR)

La Reducción a Temperatura Programada se realizó en un equipo AutoChem III (Micrometrics). El catalizador se pretrató a 500 °C por 2 horas en un flujo de He de 50 mL/min. Después de enfriarse a 60 °C, se utilizó un flujo de H_2 a 50 mL/min. Se incrementó la temperatura y el H_2 consumido fue medido por un CG-TCD. Los análisis fueron realizados el SCAI de la Universidad de Málaga.

5.2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los datos de Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X se recopilaron utilizando un espectrómetro de Physical Electronics PHI 5700 con radiación no monocromática de Mg- K_α (300 W, 15 kV, 1253.6 eV), para el análisis de las señales de nivel central de los elementos estudiados y con un detector multicanal. Los análisis fueron realizados el SCAI de la Universidad de Málaga.

5.3 Condensación de alcoholes de cadena corta a biocombustibles

La condensación de alcoholes de cadena corta (etanol, metanol y 1-propanol) se realizó en los siguientes sistemas de reacción con las condiciones que se indicarán:

5.3.1 Condensación de MeOH + EtOH, EtOH y MeOH + 1-PrOH en un reactor por lotes a presión autógena

Para la **Sección 6.1** donde se discutirán los resultados del efecto de la variación de la relación molar de Ca/P y Mg/Al utilizada en los catalizadores de

hidroxiapatita e hidrotalcita, respectivamente, las reacciones se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Las reacciones por lotes se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con un vaso de teflón de 150 mL bajo agitación magnética (350 rpm). Se disolvió 34 mmol de NaOH en una mezcla de MeOH:EtOH con una relación molar de 14.4:1 (10 mL de MeOH y 1 mL de EtOH) o una mezcla de MeOH:1-PrOH (10 mL de MeOH y 1 mL de 1-PrOH) o en 11 mL de EtOH, de acuerdo con la reacción realizada y como se indicará en la discusión de los resultados. Los catalizadores se tamizaron para tener partículas entre 30 y 40 μm y a la reacción se agregó 16, 50, 100 o 200 mg de catalizador previamente activado con un proceso de calcinación a 600 °C los catalizadores de HAP y a 500 °C los catalizadores de HT. El reactor se purgó con nitrógeno y la reacción se llevó a cabo a 180 °C por 2 h a presión autógena. **NOTA:** la presión dentro del reactor incrementó al aumentar la temperatura alcanzando valores entre 13 a 19 atm a 180 °C. Los valores de presión alcanzados durante las reacciones están resumidos en la **Tabla A. 1** en el **Apéndice A**. Los productos de reacción fueron centrifugados, separados y analizados en un cromatógrafo de gases (CG-FID) utilizando un GC Shimadzu-2014 gas chromatograph (Shimadzu Corporation) con una columna capilar SH-Rxi-5ms (15 m, 0.25 mm, espesor de película 0.25 μm), el cromatógrafo de gases estaba equipado con un detector de ionización de flama (FID).

Además, se realizaron experimentos de reúso de catalizador con HAP 1.65 y HT 3. Los catalizadores gastados se secaron a 60 °C por 12 h y se utilizaron en reacción a las mismas condiciones del primer uso que será llamado Ciclo 1.

5.3.2 Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase líquida

Para las reacciones que se discutirán en las **Secciones 6.2 y 6.3**, la condensación de MeOH y EtOH se realizó reactor por lotes de acero inoxidable con un sistema de auto-muestreo (Iberfluid). Para la reacción se utilizaron 200 mg de catalizador en forma de polvo (0.106–0.125 mm) previamente activado (**Secciones 5.1.3, 5.1.4 y 5.1.5**), 100 mL de MeOH, 10 mL de EtOH y 34 mmol de NaOH. Antes de la reacción, el reactor se purgó con nitrógeno. La reacción se realizó a 180 °C bajo agitación magnética (800 rpm) a presión autógena o presurizada con N₂ (30 atm). El perfil de reacción se siguió recolectando muestras cada hora por 6 h y enfriándolas rápidamente a 0 °C. Las muestras tomadas se diluyeron con 1-pentanol y se utilizó 1-3-diclorobenceno como estándar interno, y se almacenaron en viales sellados para ser posteriormente se analizaron por cromatografía de gases utilizando un Cromatógrafo de Gases Shimadzu modelo GC 14 A (Shimadzu Corporation) equipado con una columna capilar de sílice fundida TRB-14 (30 m, 0.25 mm, espesor de película: 1.2 µm) y detector FID.

5.3.3 Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase gas

Para las reacciones que se discutirán en las **Secciones 6.3**, las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de reactor por lotes de acero inoxidable con agitador mecánico (Iberfluid) con un controlador PLC (PID). Se introdujo al reactor una mezcla con una relación molar de 14,4:1, (100 mL:10mL), y posteriormente 200 mg del catalizador previamente activado (**Sección 5.1.5**). Antes de la reacción, el

reactor se purgó con nitrógeno y se dejó una presión atmosférica dentro del reactor, posteriormente, se calentó a 180 °C bajo agitación (800 rpm). Las muestras de reacción se tomaron cada hora con un sistema de toma de muestra semiautomático, las cuales se condensaron a 0 °C, se mezclaron con 1,3-diclorobenceno como estándar interno y pentanol como disolvente. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando un Cromatógrafo de Gases Shimadzu modelo GC 14 A (Shimadzu Corporation) equipado con una columna capilar de sílice fundida TRB-14 (30 m, 0.25 mm, espesor de película: 1.2 µm) y detector FID. La presión autógena de la reacción alcanzó valores cercanos a las 20 atm.

5.3.4 Condensación de etanol en un reactor por lotes en fase líquida

La condensación de etanol en un sistema por lotes se realizó en un reactor de acero inoxidable con 100 mL de etanol y 200 mg (0.106-0.125 mm) de catalizador en polvo previamente activado (**Sección 5.1.6**). La reacción se llevó a cabo a 180 °C con agitación a 800 rpm y presurizado con 30 atm de N₂. Se tomaron muestras cada hora por 6 horas, se disolvieron con 1-pentanol y se utilizó 1-3-diclorobenceno como estándar interno. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases utilizando Cromatógrafo de Gases Shimadzu modelo GC 14 A (Shimadzu Corporation) equipado con una columna capilar de sílice fundida TRB-14 (30 m, 0.25 mm, espesor de película: 1.2 µm) y detector FID.

5.3.5 Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo

La condensación de MeOH y EtOH (10:1, V/V) se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor metálico de lecho empacado con un diámetro interno de 9.1 mm. Se utilizaron 200 mg de catalizador tamizado (0.71–0.85 mm) diluido con carburo de silicio (SiC, VWR Chemicals) hasta 3 mL. Los catalizadores se redujeron *in situ* a 400 °C durante 2 h, utilizando un flujo de H₂ de 50 mL/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Después de enfriar a 300 °C, las reacciones se realizaron a 300, 350, 400, 450 y 500 °C, a presión atmosférica con un flujo de alimentación líquida de 0.1 mL/min y un flujo de N₂ de 30 mL/min. Las muestras líquidas se tomaron cada 1 h y se analizaron con un Cromatógrafo de Gases Shimadzu modelo GC 14 A (Shimadzu Corporation) equipado con una columna capilar de sílice fundida TRB-14 (30 m, 0.25 mm, espesor de película: 1.2 µm) y detector FID.

5.3.6 Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo

La condensación de etanol se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado de diámetro interno de 9.1 mm. Se utilizaron 200 mg de catalizador granulado (0.71–0.85 mm) dentro del reactor y se diluyeron con carburo de silicio (SiC, VWR Chemicals) hasta 3 mL para estos estudios de reacción. Los catalizadores se redujeron *in situ* durante 2 h a 400 °C utilizando un flujo de H₂ de 50 mL/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Las reacciones se llevaron a cabo a 150, 200, 250, 300 y 350 °C a presión atmosférica con un flujo de alimentación de líquido de 0.1 mL/min y un flujo de N₂ de 30 mL/min después de enfriar a 150 °C. Las muestras líquidas se

recogieron cada 60 minutos y se analizaron mediante un CG Shimadzu modelo GC 14 A (Shimadzu Corporation) equipado con una columna capilar de sílice fundida TRB-14 (30 m, 0.25 mm, espesor de película: 1.2 μm) y detector FID.

Después de recuperar el catalizador, secarlo a 60 °C durante la noche y caracterizarlo mediante fisisorción de N_2 y XPS, los estudios de reuso se llevaron a cabo a la temperatura óptima de reacción.

6 Hidroxiapatita e hidrotalcita en la condensación de alcoholes de cadena corta: efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al

Los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita fueron sintetizados y activados como lo indican las **Secciones 5.1.1 y 5.1.2**.

6.1 Resultados de caracterización

6.1.1 Difracción de rayos-X de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita

La **Figura 3** muestra los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70 sintetizados por el método de co-precipitación. Se determinó la presencia de patrones de difracción asignados a la fase cristalina de hidroxiapatita de acuerdo con la tarjeta JCPDS 09-0432 [45,63,74,75]. Estos resultados indican que al someter los catalizadores sintetizados de diferentes relaciones molares de Ca/P a un proceso térmico a 600 °C por 2 h, se obtiene la formación de una única fase cristalina de $\text{Ca}_x\text{P}_y\text{O}_z$ asociada a la hidroxiapatita [46].

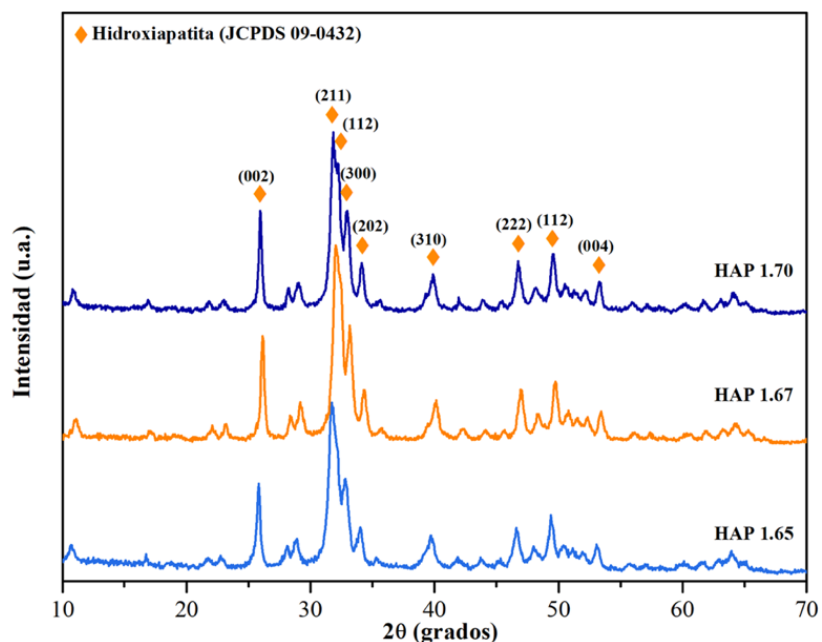


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de hidroxiapatita 1.65, 1.67 y 1.70 calcinados a 600 °C por 2 h

La **Figura 4** muestra los patrones de difracción de los catalizadores de HT 3, HT 4 y HT 5 sintetizados por el método de co-precipitación. Se identificó una mezcla de fases de MgO (JCPDS 65-0476) y MgAl_2O_4 (JCPDS 04-008-1061) características de materiales hidrotalcitas calcinados a altas temperaturas (500 °C) [50,76–78]. Además, no se encontró la señal característica de la intercapa de la hidrotalcita alrededor de 10° a 2θ , indicando que la intercapa colapsó por completo a las condiciones de síntesis utilizadas dando paso a la formación de la mezcla de óxidos de $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ [50]. Los difractogramas mostraron que a menor relación molar de Mg/Al, se tuvo una preferencia a la formación del plano cristalino (440) de la espinela MgAl_2O_4 , el cual desaparece al aumentar la relación molar, dando paso a la formación del plano cristalino (220) de la espinela.

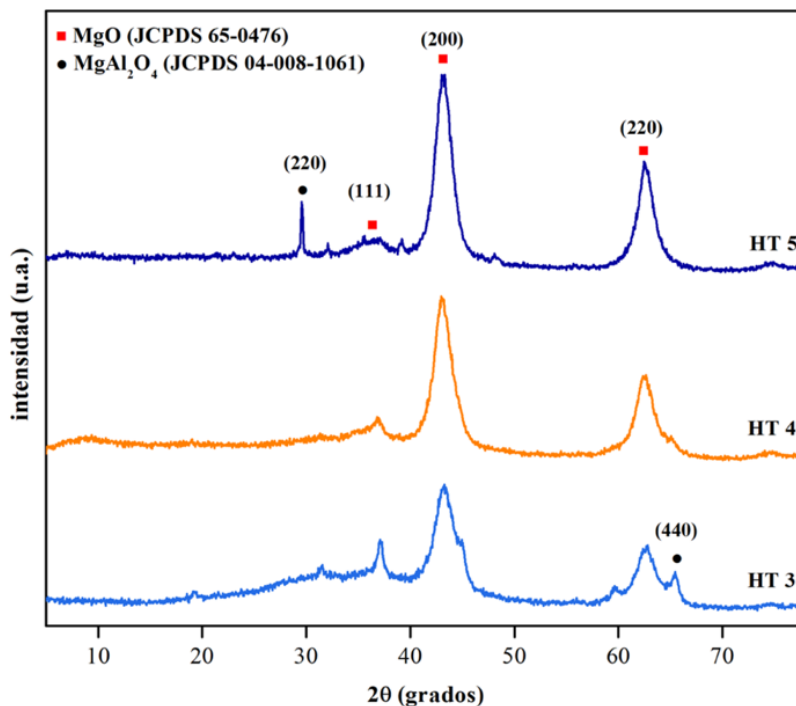


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de hidrotalcita 3, 4 y 5 calcinados a 500 °C por 4

6.1.2 Área superficial específica (SSA) y distribución de tamaño de poro de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita

La **Tabla 2** resume los resultados de área superficial específica calculada por el método BET y tamaño de poro calculado por el método BJH de los catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70, HT 3, 4 y 5. Los catalizadores de HAP mostraron valores de SSA de 31–36 m²/g, lo cual coincide con lo reportado por la literatura para materiales de hidroxiapatita sintetizados por el método de co-precipitación [46,79]. El tamaño de poro promedio presentado por la HAP 1.65, 1.67 y 1.70 está en un rango de 20–22 nm, característicos de materiales mesoporosos según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), que clasifica a los materiales mesoporosos a aquellos que tienen poros con diámetros entre 2 y 50 nm [80]. No se determinó ninguna relación

entre el área superficial específica y el tamaño de poro de los catalizadores de HAP con la relación molar Ca/P seleccionada para la síntesis.

Por otra parte, los catalizadores de HT 3, HT 4 y HT 5 mostraron SSA de 123.9, 91.4 y 78.4 m²/g, respectivamente (**Tabla 2**). La disminución en el SSA al incrementar la relación molar de Mg/Al se asocia a la mayor sustitución de iones de Mg²⁺ por iones de Al³⁺ al aumentar la cantidad de Mg en la síntesis, teniendo un efecto en el área superficial específica obtenida por el método BET. Esta reducción en la SSA al incrementar la relación molar de Mg/Al coincide con lo reportado anteriormente por otros autores [50]. Los catalizadores de HT no mostraron una variación significativa en la distribución de tamaño de poro al cambiar la relación Mg/Al en la síntesis (6–8 nm). Además, el tamaño de poro de los tres catalizadores de HT está en un rango característico de materiales mesoporosos según la IUPAC [80].

Tabla 2. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70, HT 3, 4 y 5 por fisisorción de N₂

Catalizador	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño de poro promedio (nm)
HAP 1.65	33.9	22.0
HAP 1.67	36.0	21.4
HAP 1.70	31.4	20.0
HT 3	123.9	6.4
HT 4	91.4	8.1
HT 5	78.2	7.7

6.1.3 Modos vibracionales de M–O en catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita por Espectroscopía Infrarroja y Raman

Los espectros de IR de los catalizadores de hidroxiapatita se muestran en la **Figura 5**. Las bandas IR correspondientes a los modos vibracionales a las especies

trivalentes aniónicas de fosfatos de la HAP a 1092 y 1026 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$), 963 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$), 633 , 602 y 561 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$) [81–83]. La presencia de estos modos de vibración correspondientes a los grupos fosfato sugiere que los sitios ácidos se encuentran en la estructura de los catalizadores de hidroxiapatita. La intensidad relativa de las bandas asociadas con los grupos fosfato aumentó con la disminución de la relación molar Ca/P, lo que sugiere que estas especies son más abundantes a una menor relación Ca/P.

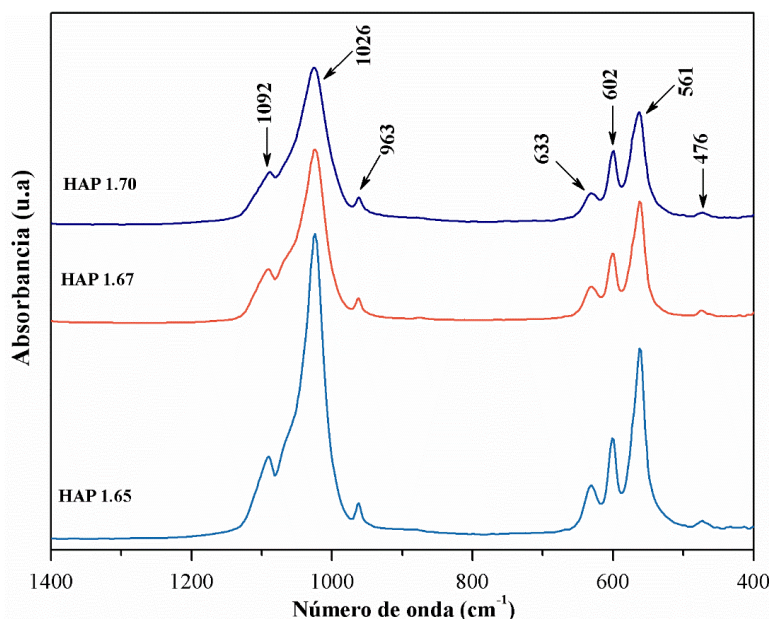


Figura 5. Espectros de FTIR de los catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70 calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h

Asimismo, la **Figura 6** muestra los espectros Raman de los catalizadores de hidroxiapatita, en donde se observa un pico fuerte a 961 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$), esto está asociado con el modo de estiramiento simétrico del fosfato tetraédrico. Además, se identificaron picos asignados a los modos vibracionales al modo de estiramiento asimétrico del grupo fosfato a 1075 , 1047 y 1027 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$). Los picos a 608 , 589

y 576 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$) corresponden al modo vibracional de flexión triple degenerada del grupo fosfato (O–P–O) [82,84]. En combinación con los resultados de IR, estos modos de vibración presentados en todos los catalizadores de hidroxiapatita están relacionados con la presencia de sitios ácidos (Lewis) y básicos (Brønsted-Lowry y Lewis). La naturaleza de los sitios ácidos y básicos será discutida en la sección de estudios de adsorción de piridina y CO_2 por medio de análisis DRIFTS.

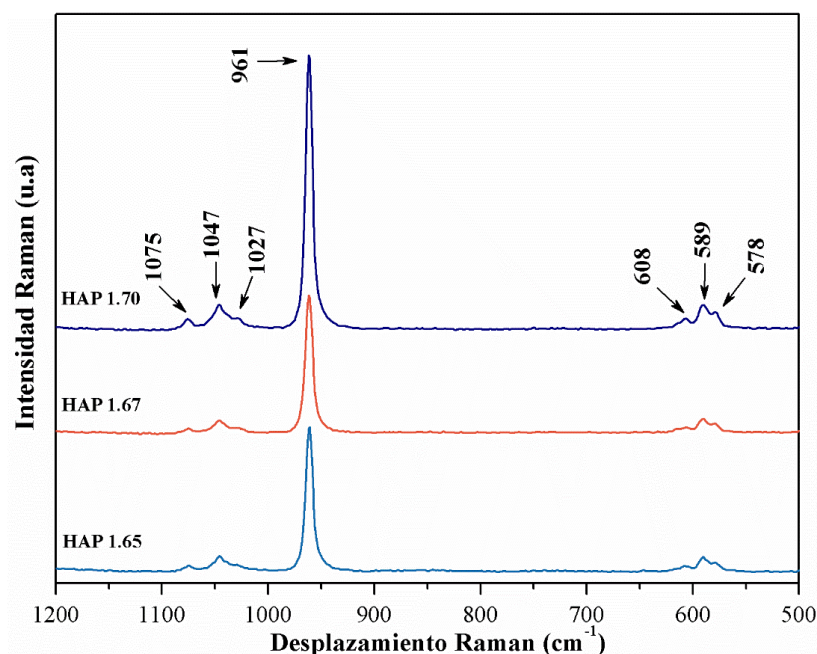


Figura 6. Espectros Raman de los catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70 calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h a temperatura ambiente

En la **Figura 7** se muestran los espectros de IR de los catalizadores de hidrotalcita y se observa una banda ancha a 3443 cm^{-1} atribuida a los modos vibracionales de los grupos OH^- enlazados a Mg y Al. También, se observaron señales asociadas a modos vibracionales a especies carbonatos ($\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$) a 1347 cm^{-1} . Finalmente, los espectros de FTIR mostraron una banda a 766 cm^{-1} asociado a la

flexión de los enlaces O – M – O [85–88]. La presencia de bandas asignadas a enlaces metal–oxígeno indica la existencia de sitios básicos (MgO) o sitios ácidos (Al₂O₃). Estas especies de óxidos (MgO) se identificaron por difracción de rayos-X como se mencionó anteriormente.

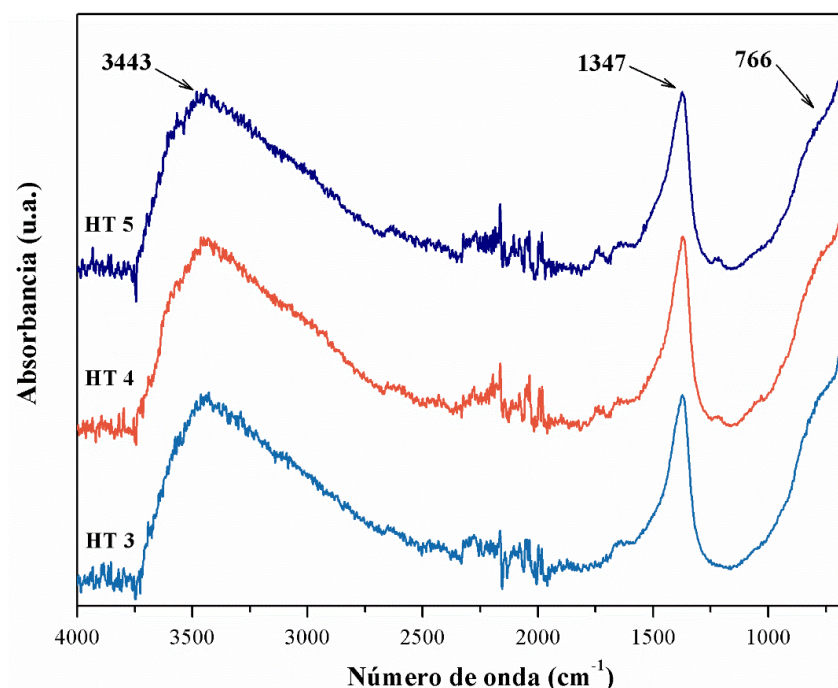


Figura 7. Espectros de FTIR de los catalizadores de HT 3, HT 4 y HT 5 calcinados a 500 °C por 4 h a temperatura ambiente

La **Figura 8** muestra los espectros de espectroscopía Raman de los catalizadores de hidrotalcita donde se observó una señal asignada a los modos vibracionales de estiramiento simétrico de los grupos carbonatos ($\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$) a 1055 cm⁻¹. Además, las bandas a 466 y 547 cm⁻¹ se asignan a las especies Al–O–Al, Mg–O y Al–O–Mg [89]. Los resultados de espectroscopía Raman confirman la presencia de los modos vibracionales de M–O demostrados por espectroscopía infrarroja, confirmando así la presencia de sitios básicos (MgO) y sitios ácidos (Al₂O₃) en los catalizadores de

mezclas de óxidos obtenidos a partir de la hidrotalcita. Un aumento significativo en la intensidad al aumentar la relación molar Mg/Al podría indicar que la presencia de óxidos de Mg o Al es más abundante a mayor Mg/Al.

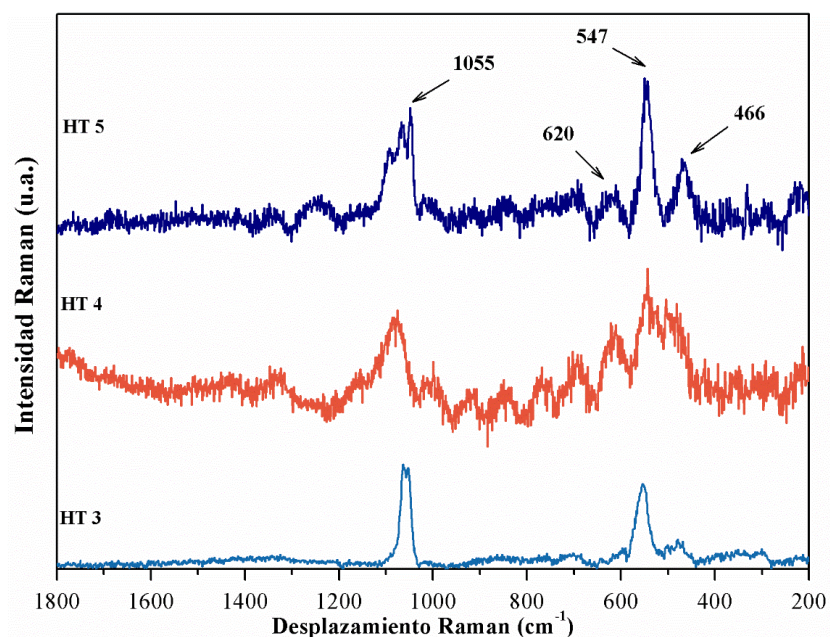


Figura 8. Espectros Raman de la mezcla de óxidos de Mg-Al obtenidos a partir de la calcinación a 500 °C por 4 h a temperatura ambiente de HT 3, HT 4 y HT 5

6.1.4 Adsorción de CO₂ por microcalorimetría en los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita

En la **Tabla 3** se resumen los datos de adsorción de CO₂ de microcalorimetría de los catalizadores de HAP 1.65, 1.67, 1.70 y de HT 3, 4 y 5. La **Figura 9** muestra los calores diferenciales vs. la cobertura de CO₂ adsorbido a 200 °C en los catalizadores HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70. La cobertura de sitios básicos total demostrada sugiere que a mayor relación molar de Ca/P, mayor cantidad de sitios básicos: Ca/P 1.65: 12.6 μmol/g < Ca/P 1.67: 13.8 μmol/g < Ca/P 1.70: 22.6 μmol/g. Esto se debe a

que al incrementar la relación Ca/P se incrementan las especies de Ca que dan las propiedades básicas a los catalizadores. T. Tsuchida, et al. (2008) reportaron un comportamiento similar: a menor relación molar de Ca/P, menor cantidad de sitios básicos y a mayor relación molar, mayor cantidad de sitios básicos [46]. Los catalizadores de HAP 1.65 y HAP 1.67 mostraron sitios básicos de fuerza fuerte ($Q_{ads} > 150$ kJ/mol), mientras que todos los catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70 mostraron sitios básicos de fuerza intermedia (Q_{ads} 100–150 kJ/mol). Además, los tres catalizadores presentaron una notable presencia de sitios básicos de fuerza débil ($Q_{ads} < 100$ kJ/mol). La variación de la relación molar de Ca/P tuvo un efecto en las propiedades básicas de los catalizadores de hidroxiapatita, lo que sugiere que tendrá un impacto en la distribución de productos cuando se empleen en la reacción planteada.

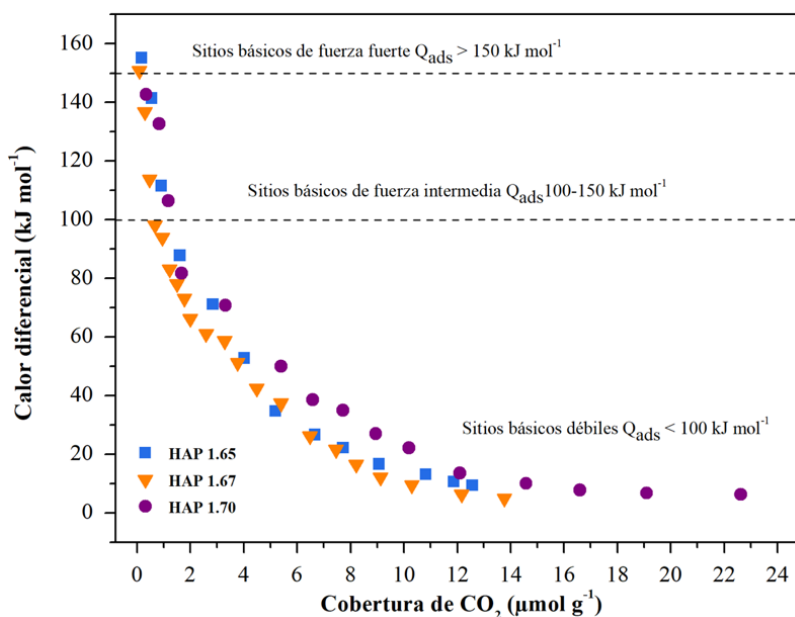


Figura 9. Calor diferencial vs. cobertura de CO₂ adsorbido en HAP 1.65, 1.67 y 1.70 a 200 °C por microcalorimetría de adsorción

La **Figura 10** muestra los calores diferenciales vs la cobertura de CO₂ adsorbido a 200 °C en los catalizadores HT 3, HT 4 y HT 5. La cobertura de sitios básicos totales de los catalizadores de HT incrementó al variar la relación molar de Mg/Al: HT 3: 275.3 μmol/g > HT 5: 409.3 μmol/g > HT 4: 411.3 μmol/g. El incremento de la cobertura total de adsorción de CO₂ se debe a la mayor incorporación de Mg²⁺ al aumentar la relación Mg/Al durante la síntesis, lo que le da mayores propiedades básicas al catalizador [50]. Los catalizadores de HT 3, 4 y 5 solo mostraron sitios de fuerza intermedia (Q_{ads} 100–150 kJ/mol) y débil (Q_{ads} < 100 kJ/mol)., especialmente atribuidas a las especies de Mg²⁺. La cantidad de sitios básicos de fuerza intermedia incrementó al aumentar la relación Mg/Al: Mg/Al 3: 60.64 μmol/g < Mg/Al 4: 212.2 μmol/g < Mg/Al 5: 262.7 μmol/g. Todos los datos de la microcalorimetría de adsorción de CO₂ a 200 °C están resumidos en la **Tabla 3**.

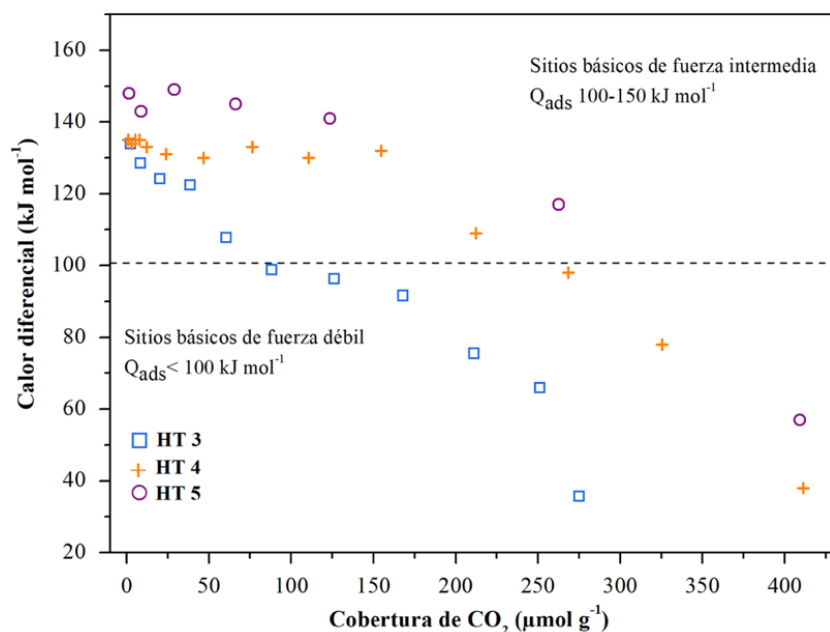


Figura 10. Calor diferencial vs. cobertura de CO₂ adsorbido en HT 3, 4 y 5 a 200 °C por microcalorimetría de adsorción

Tabla 3. Distribución de basicidad de los catalizadores HAP y HT a partir de mediciones de adsorción de CO₂ por microcalorimetría

Catalizador	Cobertura total de adsorción de CO ₂ (μmol/g)	Cobertura de sitios básicos fuertes (μmol/g)	Cobertura de sitios básicos de fuerza intermedia (μmol/g)	Cobertura de sitios básicos de fuerza débil (μmol/g)
HAP 1.65	12.6	0.18	0.73	11.65
HAP 1.67	13.8	0.10	0.38	13.29
HAP 1.70	22.6	–	1.17	21.45
HT 3	275.3	–	60.64	214.66
HT 4	411.3	–	212.2	199.1
HT 5	409.3	–	262.7	146.6

6.1.5 Naturaleza de sitios básicos por adsorción de CO₂-DRIFTS

Los espectros DRIFTS de la adsorción de CO₂ en los catalizadores de hidroxiapatita con relaciones molares de Ca/P 1.65, 1.67 y 1.70 se muestran en las **Figuras 11, 12 y 13**, respectivamente. En los espectros de los tres catalizadores se identificaron modos vibracionales a $\approx 1707\text{ cm}^{-1}$ que son asignadas a la formación de especies de carbonatos mono dentados superficiales (Ca–O). Esto sugiere la presencia de sitios básicos de naturaleza Brønsted-Lowry en la superficie de los catalizadores de hidroxiapatita [90]. Además, las bandas a $\approx 1604\text{ cm}^{-1}$ asignadas a los sitios carbonatados bidentados indica la presencia de los pares ácidos-básicos (PO–OH o Ca²⁺–OH[–]) en los tres catalizadores de hidroxiapatita. Adicionalmente, los modos vibracionales a $\approx 1467\text{ cm}^{-1}$ y $\approx 1522\text{ cm}^{-1}$ demuestran la presencia de sitios básicos de naturaleza Lewis [49]. Además, el estudio de desorción a temperatura programada demostró que la mayoría del CO₂ adsorbido en los sitios de los catalizadores se desorben en un rango de 200–300 °C, correspondiente a los sitios de fuerza débil, los cuales fueron identificados por microcalorimetría de adsorción de CO₂. Por otra parte, la intensidad de los modos vibracionales asignados a la presencia de

sitio básicos de naturaleza Brønsted-Lowry ($\approx 1707 \text{ cm}^{-1}$), sugiere que este tipo de sitios se encuentran en mayor abundancia en los tres catalizadores de hidroxiapatita.

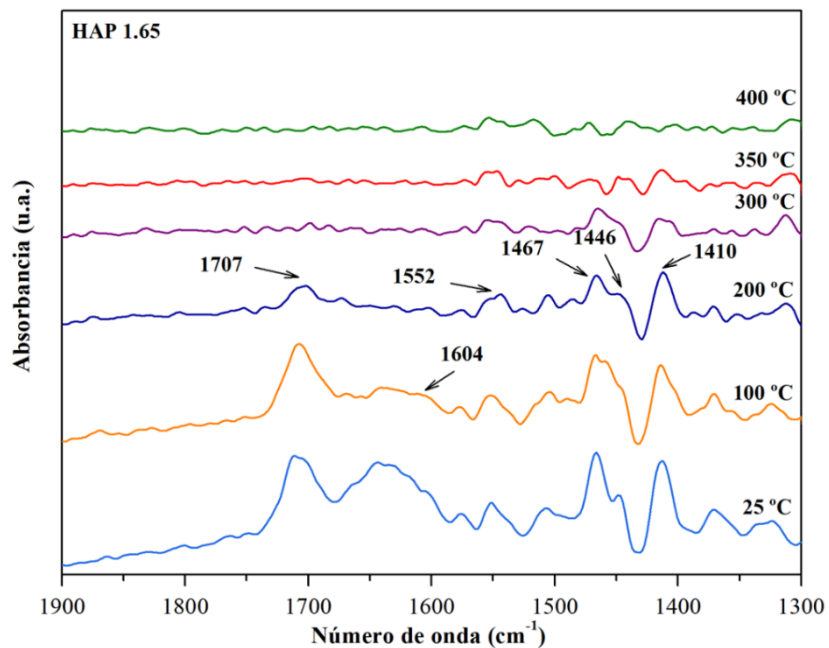


Figura 11. Adsorción de CO_2 en HAP 1.65 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

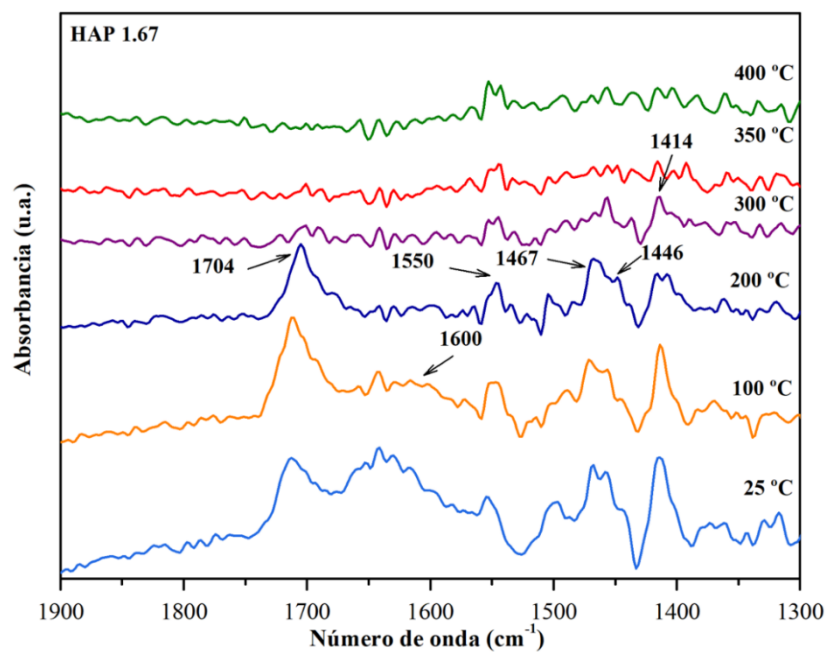


Figura 12. Adsorción de CO₂ en HAP 1.67 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

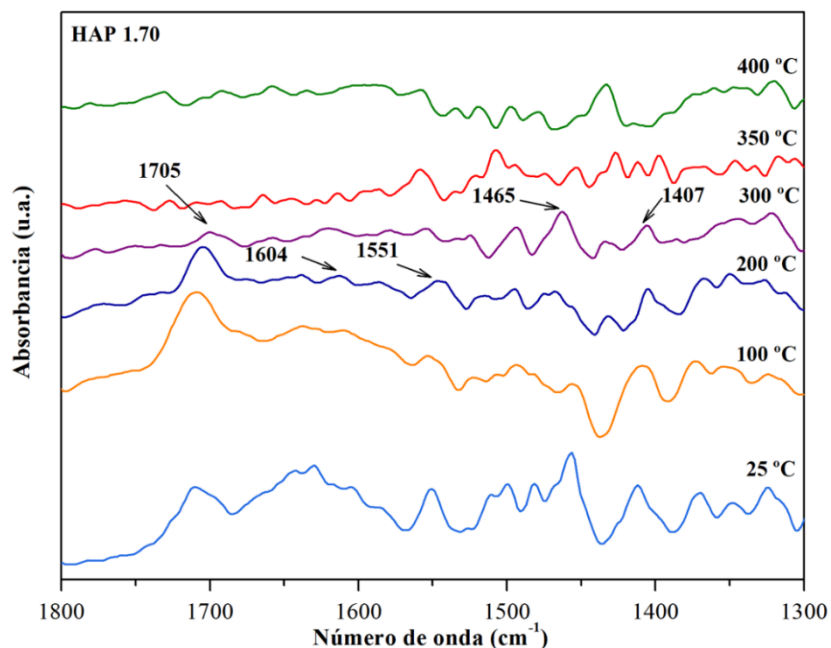


Figura 13. Adsorción de CO₂ en HAP 1.70 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

6.1.6 Naturaleza de sitios ácidos por adsorción de piridina-DRIFTS

Los espectros DRIFTS de los catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70 expuestos a piridina a temperatura ambiente y desorbidas a temperaturas crecientes de 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C, se muestran en las **Figuras 14, 15 y 16**. La piridina adsorbida en los catalizadores de hidroxapatita dio como resultado bandas en ≈ 1597 , 1576 y 1444 cm⁻¹, características de la coordinación de tipo Lewis con la superficie de estos catalizadores [90]. Estas bandas son asignadas a sitios ácidos de Lewis intermedios y débiles de la hidroxapatita (HPO_4^{2-}). Esto es corroborado en el proceso de desorción de piridina a temperatura programada, la banda en 1597 cm⁻¹ se desorbe

completamente en 300 °C indicando sitios ácidos de fuerza intermedia. Este comportamiento también se demostró en los catalizadores de HAP 1.67 y HAP 1.70.

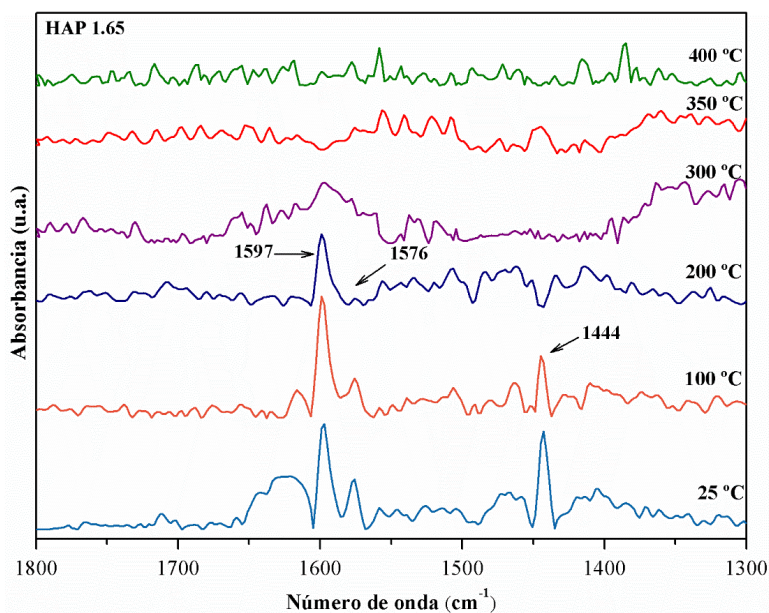


Figura 14. Adsorción de piridina en HAP 1.65 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

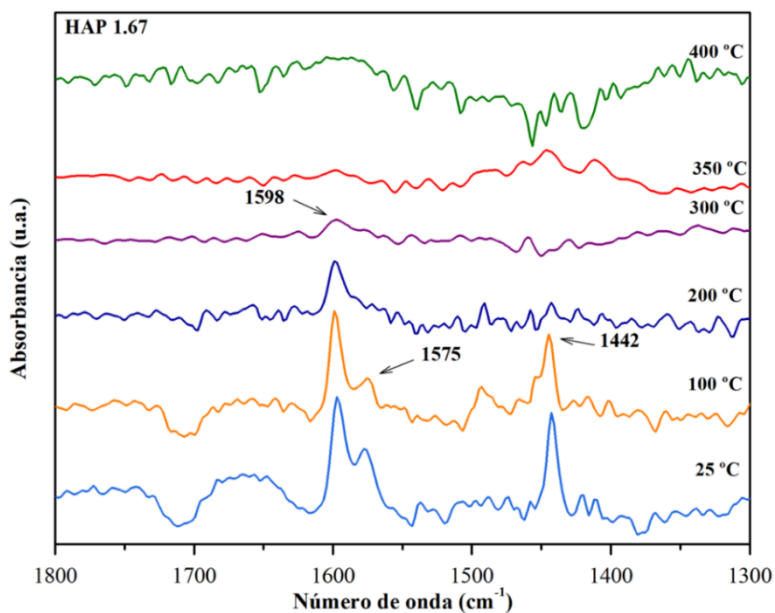


Figura 15. Adsorción de piridina en HAP 1.67 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

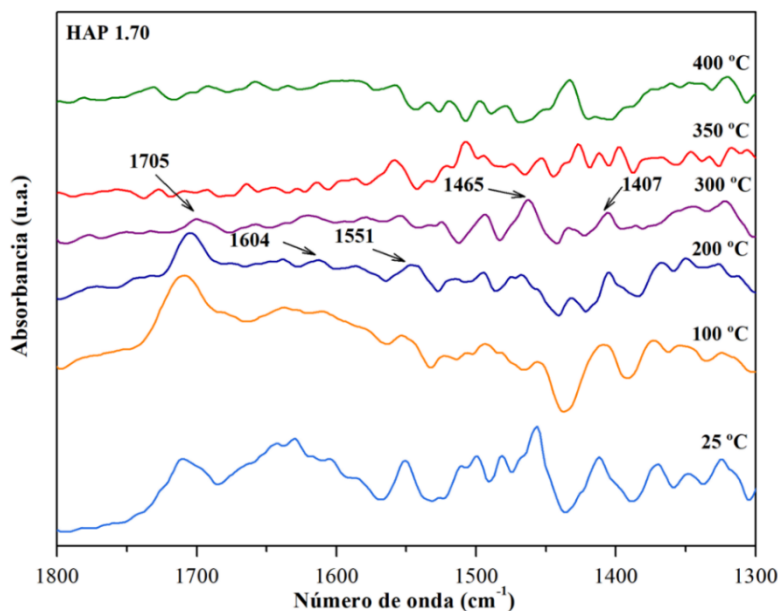


Figura 16. Adsorción de piridina en HAP 1.70 y desorción a temperatura programada; los espectros de DRIFTS se recolectaron a 25, 100, 200, 300, 350 y 400 °C

6.2 Resultados de reacción

6.2.1 Codensación de MeOH y EtOH: prueba en blanco

Para evaluar el rol del NaOH en la reacción se llevó a cabo una reacción en blanco donde se evaluó la conversión de metanol y etanol con una relación molar MeOH:EtOH 14.4:1, 34 mmol de NaOH a 180 °C por 2 h, sin ningún catalizador. Los resultados de reacción demostraron una nula conversión de etanol y, además, por cromatografía de gases en fase líquida no se determinó ningún alcohol de cadena larga como isobutanol, *n*-butanol o 1-propanol como producto de reacción. Aunque en la prueba en “blanco” no se demostró una conversión de etanol a ningún producto,

diversos autores han reportado que el NaOH es activo en la transferencia de H de alcoholes por una deshidrogenación, lo que implicaría que su uso en reacción con los catalizadores propuestos tendría una sinergia para mejorar la actividad catalítica [91,92].

6.2.2 Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto de la relación molar de Ca/P y Mg/Al

Los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita fueron evaluados en la conversión catalítica de metanol y etanol con una relación molar MeOH:EtOH 14.4:1, 34 mmol de NaOH, 16 mg de catalizador a 180 °C por 2 h a presión autógena. En la **Figura 17** se muestra la conversión de etanol y la selectividad hacia isobutanol, *n*-butanol y 1-propanol con catalizadores de HAP 1.65, 1.67 y 1.70. Los resultados de reacción mostraron que la conversión de EtOH disminuyó al incrementar la relación molar de Ca/P: HAP 1.70: 25% < HAP 1.67: 31% < HAP 1.65: 62%. Este efecto se debe a que la conversión de EtOH es atribuida principalmente a la deshidrogenación de EtOH en presencia de sitios de básicos de fuerza fuerte [63,93–95]. Por microcalorimetría de adsorción de CO₂ (**Tabla 3**) se determinó que la presencia de este tipo de sitios disminuyó al incrementar la relación Ca/P, por lo que explicaría por qué la conversión de EtOH decreció al aumentar la relación Ca/P.

La deshidrogenación de EtOH y MeOH hacia acetaldehído y formaldehído, respectivamente, es el primer paso en la reacción de tipo Guerbet [58]. El producto de la condensación aldólica de acetaldehído y formaldehído es 1-propanol; el segundo paso en la reacción de tipo Guerbet. Esta reacción ocurre en presencia de los sitios

pares ácidos-básicos como $\text{POH}-\text{OH}^-$ o $\text{Ca}^{2+}-\text{OH}^-$. Estos sitios fueron identificados por DRIFTS con adsorción de CO_2 [45,46,90,96]. Los resultados mostraron que la selectividad hacia 1-PrOH fue del 35 y 28% con los catalizadores de HAP 1.65 y HAP 1.67, respectivamente. F. Cheng et al. reportaron que la selectividad hacia 1-propanol e isobutanol incrementa en presencia de catalizadores con mayor cantidad de sitios básicos y menor cantidad de sitios ácidos [60], corroborando así el comportamiento obtenido en estos resultados. La identificación de 1-PrOH como intermediario de reacción por cromatografía de gases confirma la ruta de reacción de la condensación Guerbet previamente reportada en la literatura [58].

La selectividad hacia isobutanol fue del 16 y 11% con HAP 1.65 y HAP 1.67. Este producto de reacción es resultado de la condensación aldólica entre propanal y formaldehído, los cuales son obtenidos a partir de la deshidrogenación de 1-PrOH y metanol [58]. Los resultados muestran que al disminuir la selectividad hacia 1-PrOH, también decrece la selectividad a iBuOH, indicando que la formación de los aldehídos a partir de la deshidrogenación de EtOH y MeOH y que posteriormente se convierten en 1-PrOH, es uno de los pasos limitantes para incrementar la selectividad hacia iBuOH [97]. Además, los tres catalizadores, HAP 1.65, HAP 1.67 y HAP 1.70, demostraron selectividades hacia *n*-BuOH del 49, 62 y 100 %, respectivamente, siendo este isómero del butanol, el principal producto de reacción con los tres catalizadores de hidroxiapatita propuestos. Los resultados mostraron que la selectividad hacia *n*-BuOH incrementó al aumentar la relación molar de Ca/P. Esta tendencia puede deberse al aumento de sitios básicos de fuerza intermedia y débil (resultados mostrados por microcalorimetría de adsorción de CO_2), dichos sitios tienen una mayor actividad hacia reacciones de

dimerización de dos moléculas de EtOH y a reacciones de auto-condensación de EtOH. Esta tendencia, donde a mayor cantidad de sitios básicos, mayor selectividad hacia *n*-butanol, fue reportada también por otros autores que usaron catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita [50,63]. Estos resultados mostraron que bajo las condiciones de reacción utilizadas y en presencia de los catalizadores empleados, es posible que reacciones de dimerización de EtOH y la auto-condensación de EtOH ocurran además de la reacción deseada de condensación de Guerbet de MeOH y EtOH. Esto se comprobó en una serie de reacciones que serán discutidas más adelante en este documento.

Todos los datos de la condensación de etanol y metanol en un reactor por lotes están resumidos en la **Tabla 4**.

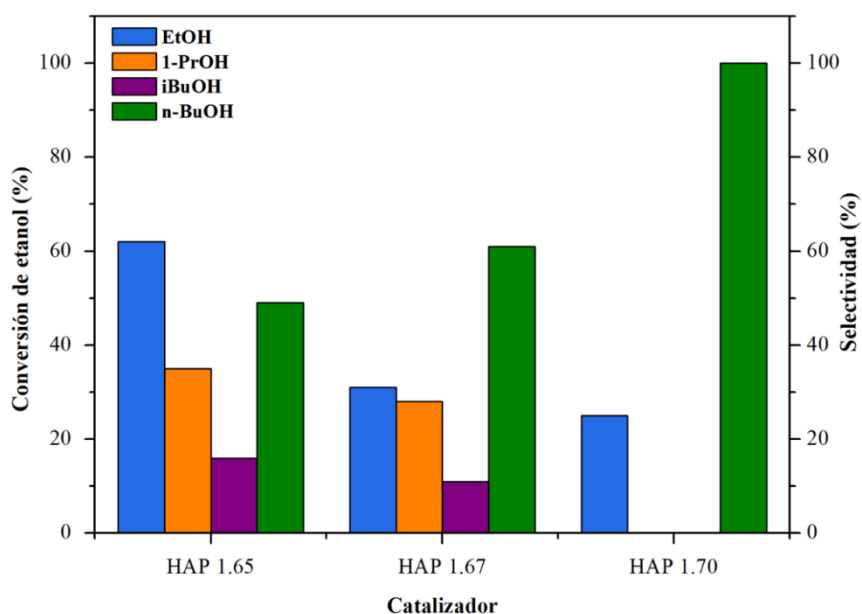


Figura 17. Conversión de etanol y selectividades de iBuOH, 1-PrOH y *n*-BuOH sobre 16 mg de HAP 1.65, 1.67 y 1.70 en un reactor Batch a 180 °C por 2 h

En la **Figura 18** se muestra la conversión de etanol y la selectividad hacia *i*BuOH, *n*-BuOH y 1-PrOH con catalizadores de HT 3, 4 y 5. Los resultados de reacción mostraron que la conversión de EtOH incrementa al aumentar la relación molar de Mg/Al: HT 3: 25% > HT 4: 65% > HT 5: 75%. Este comportamiento puede estar relacionado principalmente al incremento de los sitios básicos observado por microcalorimetría de adsorción de CO₂ (**Tabla 3**). El incremento del número total de sitios básicos de 275.3 $\mu\text{mol/g}$ (HT 3) a $\approx 410 \mu\text{mol/g}$ (HT 4 y HT 5), tuvo un efecto positivo en la conversión de EtOH incrementando este valor de 25 a 65 y 75%, esto debido a que la deshidrogenación de EtOH y MeOH ocurre en presencia sitios básicos (MgO), los cuales incrementaron en gran cantidad al variar la relación molar Mg/Al [50]. Los resultados demostraron la síntesis de 1-PrOH como intermediario de reacción con los catalizadores HT 3 y HT 4 con selectividades del 57 y 51%, respectivamente. La condensación aldólica de acetaldehído y formaldehído ocurre en la presencia de los pares ácido-básico $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ o $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$. Modos vibracionales asignados a enlaces M-O (M: Mg o Al), fueron demostrados por FTIR y Espectroscopía Raman como se discutió en la **Sección 6.1.3**. Sin embargo, cuando el catalizador HT 5 fue utilizado en la reacción no se identificó 1-PrOH como producto de reacción, pero *i*BuOH sí fue identificado. Este resultado sugiere que todo el 1-PrOH producido se convirtió en *i*BuOH. Las selectividades hacia *i*BuOH fueron 10, 7 y 6% con HT 3, HT 4 y HT 5, respectivamente. Además, se identificó *n*-BuOH como producto con HT 3, HT 4 y HT 5 con selectividades de 32, 42 y 94%. Los resultados sugieren que la conversión de EtOH está principalmente relacionada con la síntesis de *n*-BuOH, dicho esto, se puede asumir que los catalizadores de hidrotalcita promueven en mayor medida reacciones

de dimerización de EtOH o de auto-condensación de EtOH. Para verificar esta suposición se llevó a cabo una serie de reacciones que serán descritas en la siguiente Sección.

Todos los datos de la condensación de etanol y metanol en un reactor por lotes están resumidos en la **Tabla 4**.

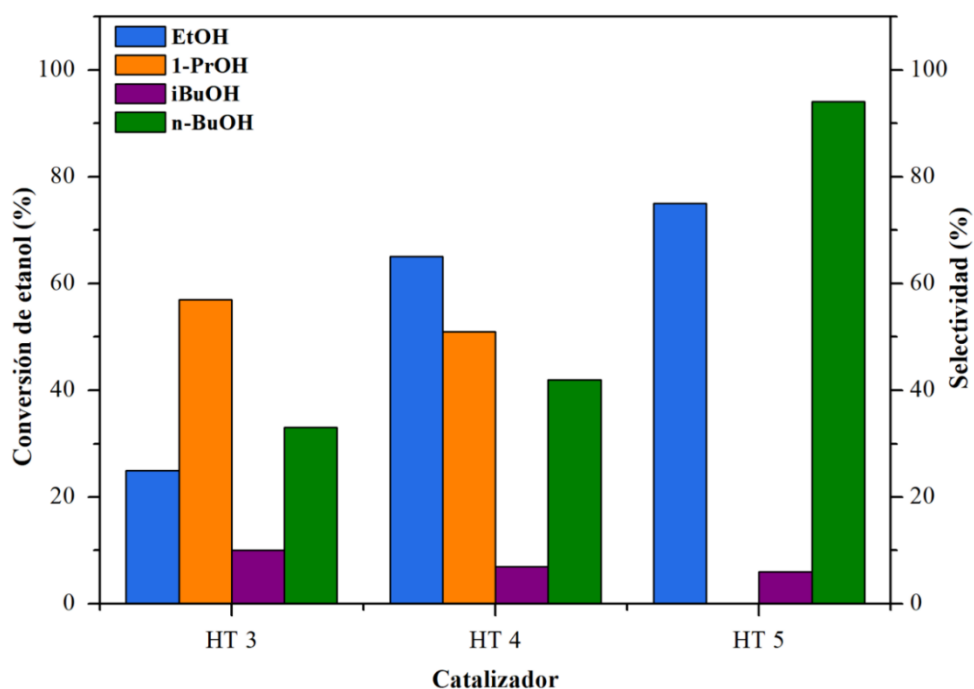


Figura 18. Conversión de etanol y selectividades de iBuOH, 1-PrOH y n-BuOH sobre 16 mg de HT 3, 4 y 5 en un reactor Batch a 180 °C por 2 h

6.2.3 Auto-condensación de EtOH a n-BuOH con catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita

Los catalizadores HAP 1.65 y HT 3 fueron evaluados en la conversión catalítica de etanol de la siguiente manera: se disolvió 3.7 g de NaOH en 11 mL de EtOH, se utilizaron 100 mg de catalizador y la reacción se llevó a cabo a 180 °C por 2 h en un reactor por lotes. Los resultados mostraron una conversión de EtOH del 30 y

el 42% con HAP 1.65 y HT 3, respectivamente. El único producto de reacción identificado por GC-FID en la muestra líquida recuperada fue *n*-BuOH. Los resultados mencionados confirman la suposición realizada anteriormente que los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita son activos en la dimerización de EtOH + EtOH o en la auto-condensación de EtOH hacia *n*-BuOH [46,50,98]. Además, para tener una mejor perspectiva de la conversión de EtOH en presencia de los catalizadores de HAP 1.65 y HT 3, se realizó una comparación de la cantidad de moles producidos de *n*-BuOH en la condensación de MeOH y EtOH y en la condensación de EtOH: HAP 1.65; 0.0034 μmol vs. 0.0067 μmol y HT 3; 0.0033 μmol vs. 0.0071 μmol (**Figura 19**). Como se muestra en los resultados mencionados, la cantidad de *n*-BuOH producida en la reacción de condensación de EtOH es más del doble que la producida en la condensación de MeOH y EtOH.

Todos los datos de la condensación de etanol en un reactor por lotes están resumidos en la **Tabla A.2** en el **Apéndice A**.

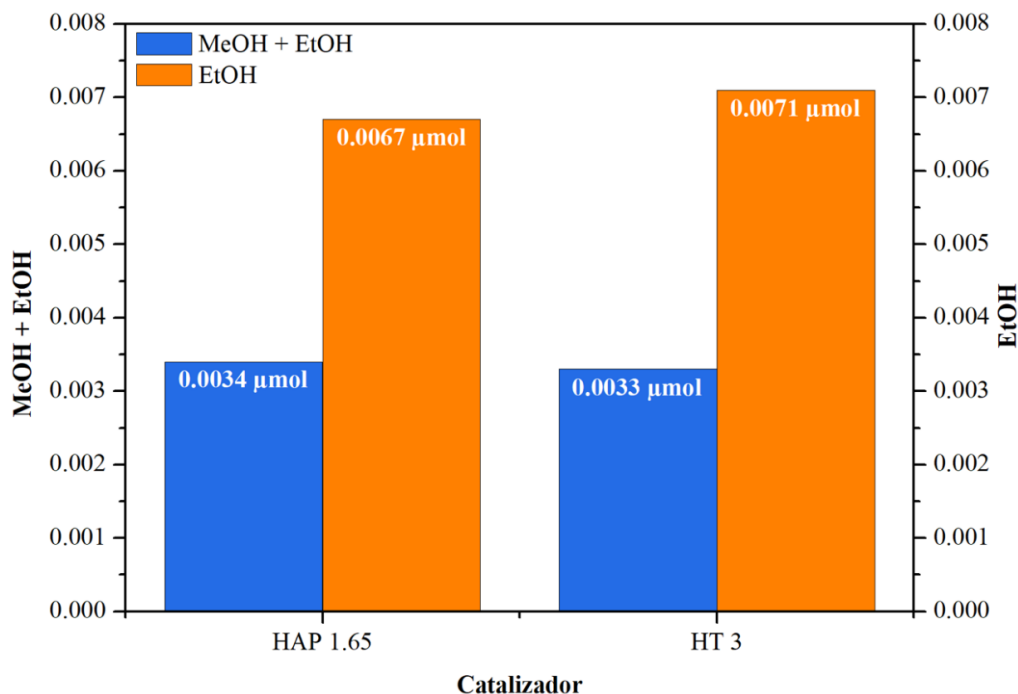


Figura 19. Comparación de μ moles producidos de *n*-BuOH a partir de MeOH + EtOH o EtOH sobre catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

6.2.4 Conversión catalítica de metanol y 1-propanol en un reactor por lotes en presencia de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

Para evaluar la condensación de MeOH + 1-PrOH y poder elucidar el comportamiento de esta mezcla reactiva en presencia de los catalizadores de HAP 1.65 y HT 3, se realizó la condensación de MeOH y 1-PrOH con una relación molar MeOH:EtOH 18.2:1, 34 mmol de NaOH, 16 mg de catalizador a 180 °C por 2 h en un reactor por lotes.

La conversión de 1-PrOH fue del 19 y 12% con HAP 1.65 y HT 3, respectivamente. Los resultados demuestran que la conversión de 1-PrOH en presencia de los catalizadores utilizados es baja a comparación de la conversión de EtOH. Por otra parte, mediante GC-FID en fase líquida se identificó como producto de

reacción isobutanol. Los resultados demostraron que la condensación de 1-PrOH y MeOH dan como producto iBuOH, lo cual ha sido reportado por otros autores [97,99]. Se determinó que la conversión de 1-PrOH es el paso limitante para incrementar la selectividad hacia iBuOH.

6.2.5 Conversión catalítica metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto de la masa del catalizador HAP 1.65 y HT 3

Para estudiar el efecto de la masa del catalizador en la reacción, se llevó a cabo la condensación de metanol y etanol con una relación molar MeOH:EtOH 14.4:1, 34 mmol de NaOH, 16, 50, 100 y 200 mg de catalizador (HAP 1.65 o HT 3) a 180 °C por 2 h en un reactor por lotes. Los datos de reacción están resumidos en la **Tabla 4**.

Los resultados demostraron que al utilizar 16 mg de HAP 1.65, se logró una mayor conversión de EtOH (62%), sin embargo, la selectividad hacia 1-PrOH encontrada fue la menor (35%), mientras que hacia iBuOH fue la mayor (16%) indicando que una mayor conversión de 1-PrOH hacia iBuOH fue lograda con esta carga de catalizador (**Figura 20**). Al incrementar la carga de catalizador a 50 mg, la selectividad a 1-PrOH incrementó (53%), sin embargo, la selectividad hacia iBuOH disminuyó (12%). El efecto del incremento de selectividad hacia 1-PrOH y el decremento hacia iBuOH también fue observado con una carga de 100 mg de HAP 1.65: 1-PrOH (62%) e iBuOH (9%). Los resultados sugieren que la selectividad hacia isobutanol en presencia del catalizador de HAP 1.65 depende de la conversión de 1-PrOH durante la reacción. Por otra parte, al utilizar 200 mg de HAP 1.65, la conversión de EtOH disminuyó a 50%, indicando que incrementar la masa de catalizador no mejoró

la conversión de este alcohol. Se puede asumir que utilizar mayor masa de HAP 1.65 en la condensación de MeOH y EtOH no tuvo un efecto positivo en la conversión de EtOH o en el incremento de la selectividad hacia *i*BuOH.

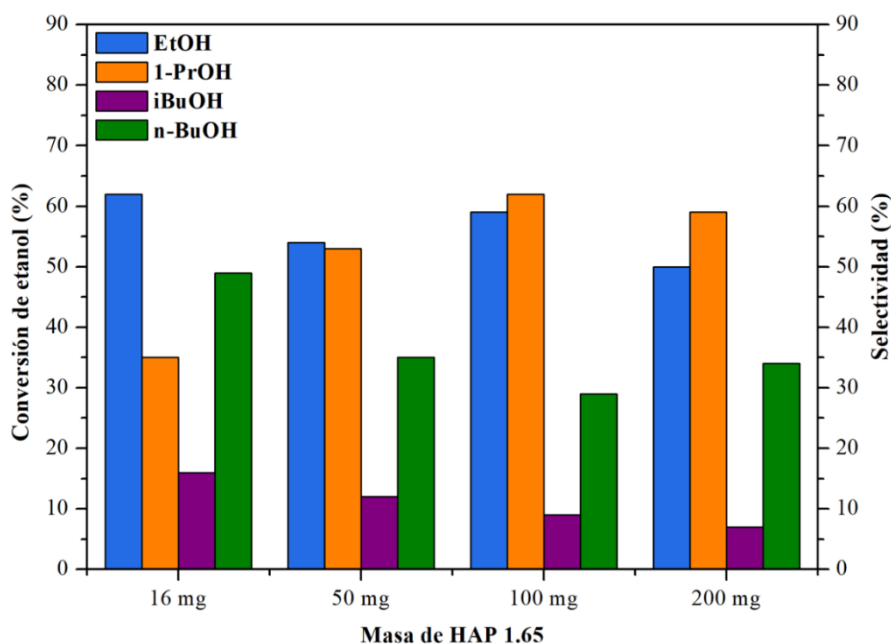


Figura 20. Conversión de MeOH y EtOH en un reactor Batch sobre HAP 1.65: efecto de la masa de catalizador; 16, 50, 100 y 200 mg

En la **Tabla 4** se observa la conversión de EtOH y las selectividades hacia *i*BuOH, *n*-BuOH y 1-PrOH al variar la masa de HT 3 durante la reacción. Los resultados muestran un incremento del 25 al 75% de la conversión de EtOH al aumentar la masa de HT 3. Sin embargo, la conversión disminuye al 43% al utilizar 200 mg de HT 3. Además, al utilizar 100 mg de HT 3, la selectividad hacia 1-PrOH incrementó (71%) y hacia *n*-BuOH disminuyó (23%). La selectividad hacia isobutanol no parece estar directamente relacionada al incremento de la masa de HT 3 durante la reacción propuesta (**Figura 21**).

A partir de los resultados se concluye que al utilizar una menor masa de catalizador se obtiene una distribución de productos donde se beneficia principalmente la selectividad hacia isobutanol y se evitan posibles problemas de transferencia de masa en el sistema, ya que, al incrementar la masa a cantidades mayores, en el reactor se formó una pasta entre el catalizador y los reactivos/productos. Tomando en cuenta el potencial de escalar el proceso, utilizar una menor cantidad de catalizador es benéfico para los costos del proceso.

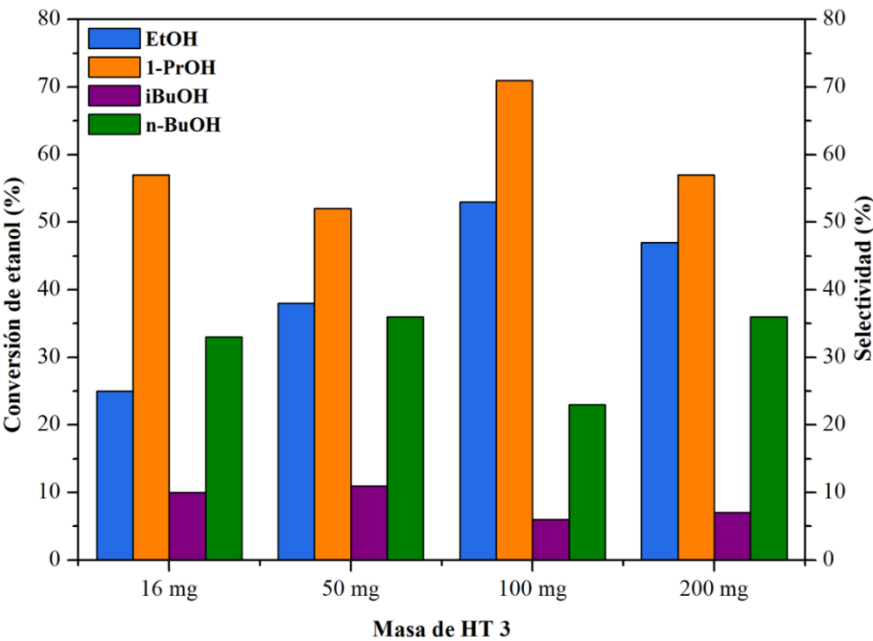


Figura 21. Conversión de MeOH y EtOH en un reactor Batch sobre HT 3: efecto de la masa de catalizador; 16, 50, 100 y 200 mg

Tabla 4. Conversión catalítica de etanol y selectividad hacia iBuOH, *n*-BuOH y 1-PrOH sobre 16, 50, 100 y 200 mg de HAP 1.65 y HT 3 en un reactor por lotes 180 °C por 2 h

Catalizador	Cantidad de catalizador (mg)	Conversión de etanol (%)	Selectividad (%)		
			1-PrOH	iBuOH	<i>n</i> -BuOH
HAP 1.65	16	62	35	16	49

	50	54	53	12	35
	100	59	62	9	29
	200	50	59	7	34
	16	25	57	10	33
HT 3	50	38	52	11	36
	100	53	71	6	23
	200	47	57	7	36

6.2.6 Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes: reúso de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

Las pruebas de reúso de los catalizadores de HAP 1.65 y HT 3 fue llevada a cabo a las mismas condiciones de reacción del primer uso. Los catalizadores recuperados se secaron a 60 °C por 3 h. Los datos de reacción con el catalizador reusado se utilizaron en tres usos (llamados ciclos): Ciclo 1 (el original), Ciclo 2 (recuperado y reutilizado) y Ciclo 3 (catalizador recuperado y reutilizado del ciclo 2). Los resultados de esta comparación se comparan en la **Figura 22** y **Figura 23**. Los resultados demostraron una disminución notable en la conversión de EtOH con ambos catalizadores después del primer ciclo: HAP 1.65: 50% (Ciclo 1) < 4% (Ciclo 2) < 39% (Ciclo 3) y HT 3: 43% (Ciclo 1) < 35% (Ciclo 2) < 29% (Ciclo 3). Este comportamiento se puede atribuir a la desactivación de ciertos sitios activos de los catalizadores por un proceso de sinterización gradual sobre la superficie del catalizador. Además, se observó una disminución en la selectividad hacia 1-PrOH en los ciclos 2 y 3, lo que también tiene un efecto negativo en la selectividad de iBuOH. Sin embargo, se demostró que tanto los catalizadores HAP 1.65 como los HT 3 pueden ser estables después de al menos tres ciclos de reúso.

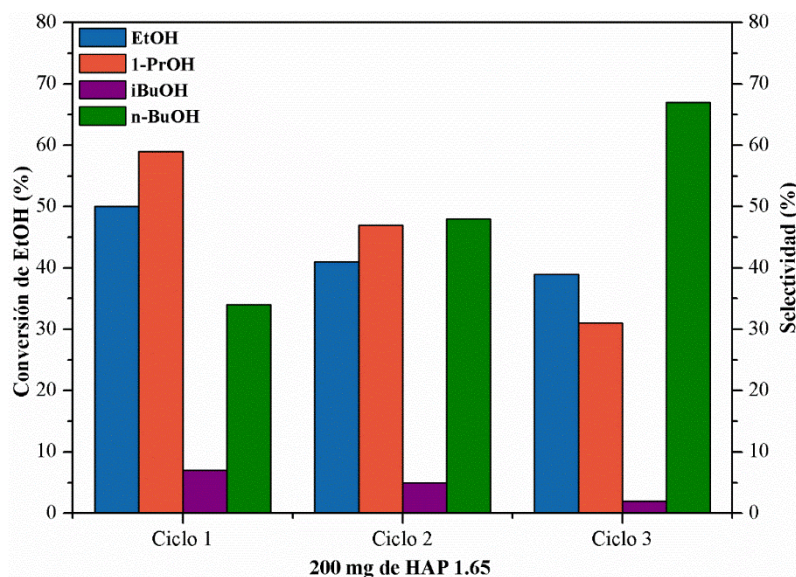


Figura 22. Ensayos de reciclado de 200 mg de HAP 1.65 en reacción de EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h

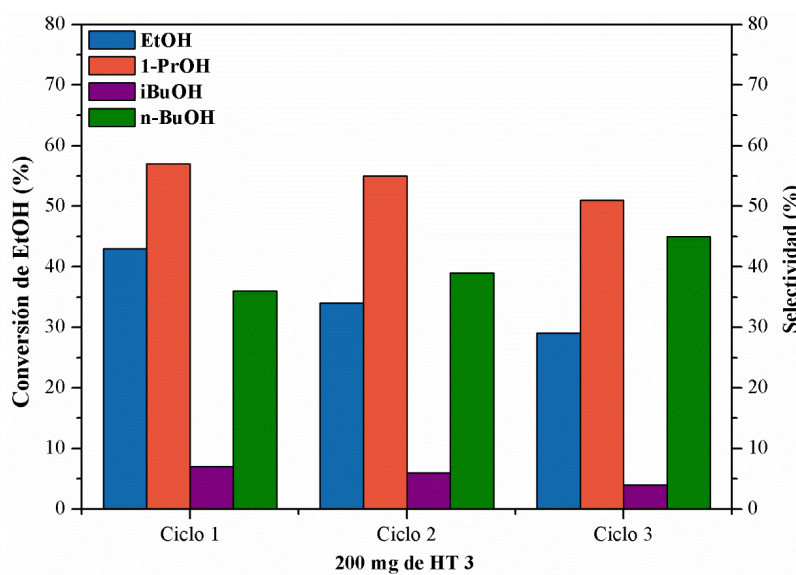


Figura 23. Ensayos de reciclado de 200 mg HT 3 en reacción EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h

6.3 Esquema propuesto de la síntesis de isobutanol sobre catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita

Los resultados de reacción y de caracterización de los materiales fueron utilizados para proponer un esquema de la síntesis de isobutanol a partir de metanol y etanol sobre los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita, en las cuales se proponen dos principales rutas (ver **Figura 24**).

Al iniciar la condensación de metanol y etanol, ocurre primero la adsorción de metanol y etanol en los sitios básicos de fuerza fuerte (M–O) (**Paso 1 de la Ruta 1**), seguido de la abstracción de un átomo hidrógeno alfa ($H\alpha$) para deshidrogenar a ambos alcoholes (**Paso 2 de la Ruta 1**) [42,44]. Por microcalorimetría de adsorción de CO_2 se determinó la presencia de sitios básicos de fuerza fuerte en los catalizadores de hidroxiapatita, además por DRIFTS- CO_2 se identificó la presencia de sitios básicos de naturaleza Brønsted-Lowry. Por otra parte, en estudios previos realizados a los catalizadores de hidrotalcita se identificaron modos vibracionales asignados a los enlaces M–O por las técnicas de FTIR y espectroscopía Raman [100], además, por difracción de rayos-X se identificó la fase cristalina de periclase (MgO).

Después de la formación del formaldehído y del acetaldehído a partir de la deshidrogenación de metanol y etanol, respectivamente, estas moléculas pueden migrar al sitio par ácido-básico más cercano para llevar a cabo la condensación aldólica y producir 1-propanol (**Paso 3 de la Ruta 1**) [60,101]. Los sitios pares ácido-básico ($POH-OH^-$ o $Ca^{2+}-OH$) de los catalizadores de hidroxiapatita se identificaron por

CO₂-DRIFTS y el par ácido-básico (Al³⁺-O²⁻) de los catalizadores de hidrotalcita se determinaron por FTIR y espectroscopía Raman.

Por GC-FDI en estado líquido se determinó la síntesis de 1-propanol después de la condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes a 180 °C por 2 h en presencia de los catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita. Estos resultados confirmarían que los **Pasos 1 y 2 de la Ruta 1** fueron logrados.

Una vez se ha producido el 1-PrOH como intermediario de reacción, este alcohol y metanol que había en exceso en el sistema de reacción (MeOH:EtOH 14.4:1 mol:mol), se deshidrogenan en presencia de sitios básicos para formar propanal y formaldehído, respectivamente (**Paso 4 de la Ruta 1**).

El **Paso 5 de la Ruta 1** es la condensación aldólica del propanal y el formaldehído para producir isobutanol [97,99]. Se determinó la síntesis de isobutanol por GC-FDI en estado líquido con las siguientes selectividades: HAP 1.65 (16%), HAP 1.67 (11%), HT 3 (10%), HT 4 (7%) y HT 5 (6%).

La **Ruta 2** explica la formación de *n*-butanol por dos formas posibles: (i) la condensación de dos moléculas de EtOH que dan como producto final *n*-BuOH. La condensación de EtOH a *n*-BuOH ha sido reportada en presencia de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita, entre otros [46,49,50,63,64,102]. (ii) La dimerización de etanol y acetaldehído hacia *n*-butanol ha sido reportada [98], indicando que estas reacciones secundarias hacia *n*-BuOH pueden ocurrir en presencia de nuestros catalizadores a las condiciones de reacción propuestas.

Las selectividades más altas encontradas hacia *n*-BuOH fueron las siguientes: HAP 1.70 (100%), HT 5 (94%), HAP 1.67 (61%) y HAP 1.65 (49%).

The diagram illustrates the catalytic cycle for the synthesis of n-butanol and isobutanol from methanol and ethylene over a Cu-M-Zn catalyst. The cycle consists of five steps (Paso I to Paso V) involving the addition and removal of various species from the catalyst surface.

Initial State: The catalyst surface is represented by a chain of four metal atoms (M) connected by oxygen atoms (O). The terminal oxygen atoms are bonded to a CH_2 group (left) and a C_2H_5 group (right).

Reaction Pathways:

- Ruta 1 (n-Butanol synthesis):**
 - Paso I:** Addition of CH_3OH to the CH_2 group, releasing H_2O .
 - Paso II:** Addition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ to the C_2H_5 group, releasing H_2O .
 - Paso III:** Release of CH_3OH from the catalyst.
 - Paso IV:** Release of $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ from the catalyst.
 - Paso V:** Release of $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ from the catalyst, regenerating the initial state.
- Ruta 2 (n-Butanol synthesis):**
 - Paso I:** Addition of CH_3OH to the CH_2 group, releasing H_2O .
 - Paso II:** Addition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ to the C_2H_5 group, releasing H_2O .
 - Paso III:** Release of CH_3OH from the catalyst.
 - Paso IV:** Release of $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ from the catalyst.
 - Paso V:** Release of $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ from the catalyst, regenerating the initial state.

Intermediate States:

- Intermediate 1:** The catalyst surface has a CH_2 group and a C_2H_5 group. The C_2H_5 group is bonded to a C_2H_4 group.
- Intermediate 2:** The catalyst surface has a CH_2 group and a C_2H_5 group. The C_2H_5 group is bonded to a C_2H_4 group.
- Intermediate 3:** The catalyst surface has a CH_2 group and a C_2H_5 group. The C_2H_5 group is bonded to a C_2H_4 group.
- Intermediate 4:** The catalyst surface has a CH_2 group and a C_2H_5 group. The C_2H_5 group is bonded to a C_2H_4 group.

63

6.4 Conclusiones

Se demostró que las propiedades básicas y ácidas de los catalizadores de hidroxiapatita y la hidrotalcita se modificaron al variar las relaciones molares Ca/P y Mg/Al durante la síntesis. Estos cambios tuvieron un efecto en la distribución de los productos de reacción: a menor Ca/P o Mg/Al (y menor número de sitios básicos), mayor selectividad al isobutanol. Sin embargo, se determinó que la conversión de 1-PrOH a iBuOH es el paso limitante de la reacción (para incrementar la selectividad a iBuOH). La síntesis de *n*-BuOH a partir de una reacción paralela (auto-condensación de dos moléculas de EtOH) se produjo en presencia de todos los catalizadores y la selectividad a este alcohol aumentó al incrementar la relación molar. Sin embargo, la oportunidad de coproducir tres productos de valor agregado como 1-PrOH, iBuOH y *n*-BuOH es más ventajosa que producir solo *n*-BuOH o iBuOH. No se comprobó ninguna mejora significativa en el rendimiento catalítico al aumentar la masa de catalizador durante la reacción. Además, los catalizadores HAP y HT mostraron una buena reciclabilidad, en términos de distribución de productos. Además, los hallazgos indicaron que los catalizadores HAP y HT se pueden usar para la síntesis selectiva de compuestos valiosos, como 1-PrOH, iBuOH, *n*-BuOH, además de H₂.

7 Catalizadores de Cu/hidroxiapatita para la condensación de MeOH y EtOH hacia isobutanol

Los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 fueron sintetizados y activados como lo indica la Sección 5.1.3.

7.1 Caracterización de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

7.1.1 Reducción a temperatura programada de Cu_x/HAP 1.65

La **Figura 25** muestra los perfiles de H₂-TPR de los catalizadores de Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65. Los picos a 218 y 232 °C se asignaron a la reducción de las especies de Cu²⁺ → Cu⁰ depositadas en la superficie del soporte [103,104]. Estas temperaturas de reducción de las especies de Cu indicarían que al someter los catalizadores a un proceso de reducción a temperaturas mayores de 300 °C, se obtendrán principalmente especies de Cu⁰. Debido a estos resultados, se optó por reducir los catalizadores a 400 °C, para tener la mayor cantidad de Cu superficial reducido a su estado metálico.

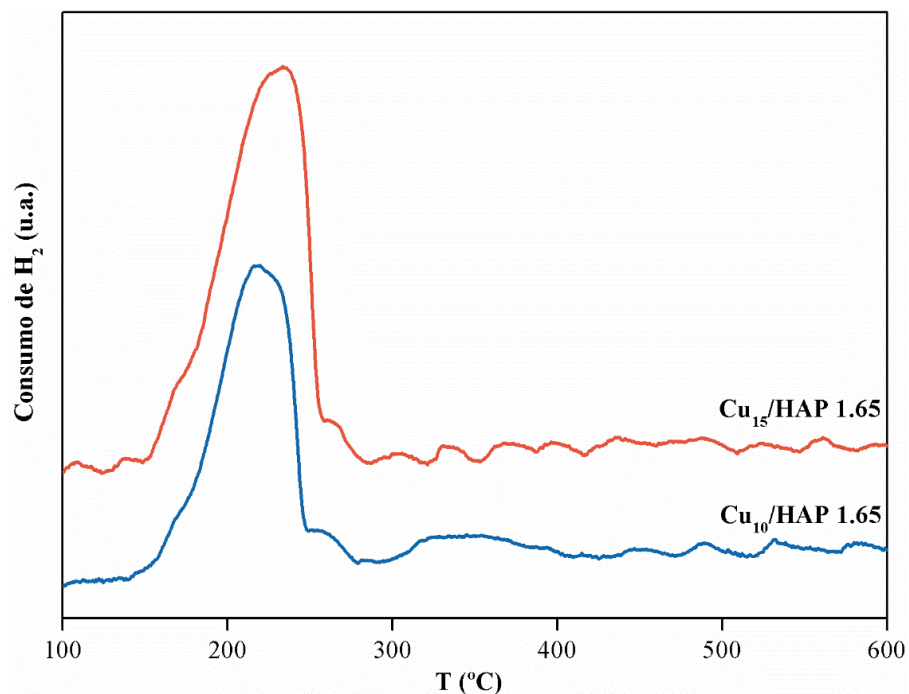


Figura 25. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

7.1.2 Difracción de rayos-X de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

Los catalizadores Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65 mostraron el patrón de difracción típico de la hidroxiapatita (**Figura 26**) a $2\theta = 31.6^\circ$ (211), 32.2° (112), 32.9° (300) y 34.1° (202) según el JCPDS 09-0432 [45,46,74,105,106]. Además, se identificó la fase cristalina de Cu⁰ en ambos catalizadores a $2\theta = 43.5^\circ$ (111) y 50.9° (200) [107]. Al incrementar la carga de 10 y 15 wt.%, se observó un aumento del tamaño del cristalito de Cu⁰ de 35.23 a 53.30 nm (calculado con la ecuación de Scherrer). El incremento en el tamaño de cristalito de Cu⁰ indicaría una posible aglomeración de partículas de este metal sobre la superficie del soporte de HAP 1.65. Por otra parte, la identificación de la fase cristalina de Cu⁰ y la no identificación de especies cristalinas asociadas al CuO, demostraría que la temperatura seleccionada para la reducción de

los catalizadores fue la indicada para tener principalmente especies metálicas. Esto coincidió con los resultados demostrados por el estudio de H₂-TPR.

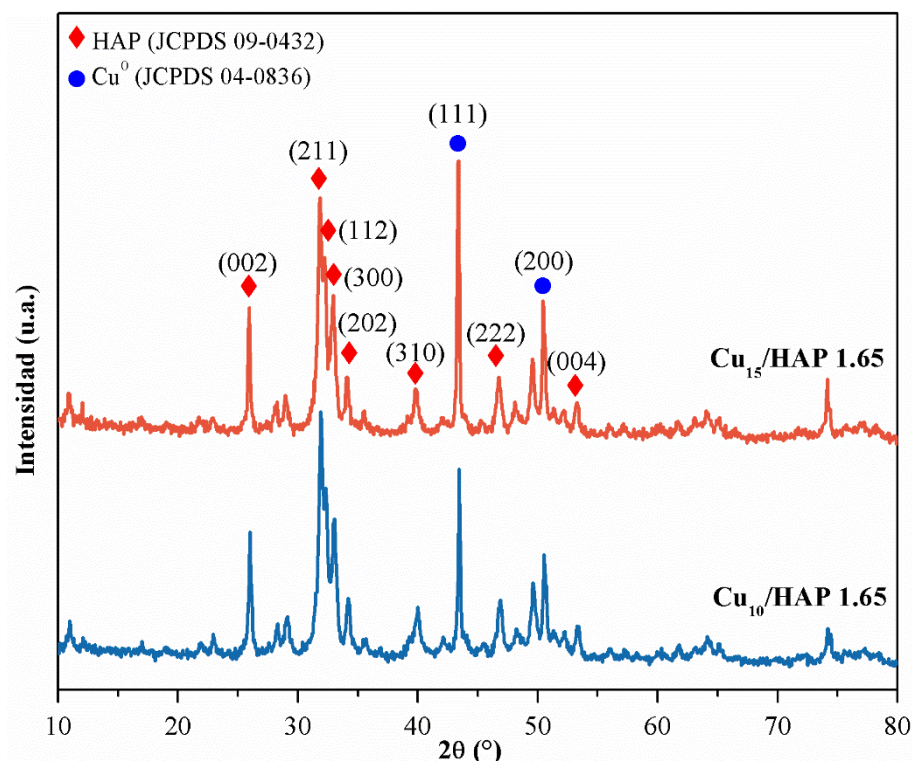


Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

7.1.3 Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

La **Tabla 5** resume los datos del área de superficie específica calculados por el método BET de los catalizadores de Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65. La adición de Cu no tuvo ningún efecto sobre la superficie específica (SSA) y el tamaño de los poros con valores de alrededor de 28–34 m²/g y 25 nm, respectivamente, como muestra. La **Figura 27** muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de catalizadores de Cu_x/HAP 1.65.

Tabla 5. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$ y $\text{Cu}_{15}/\text{HAP 1.65}$ por fisisorción de N_2

Catalizador	Área superficial específica ^a (m^2/g)	Tamaño de poro promedio ^b (nm)
$\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$	27.6	25.5
$\text{Cu}_{15}/\text{HAP 1.65}$	33.1	25.6
HAP 1.65	33.9	25.0

^aCalculado por el método BET

^bCalculado por el método BJH

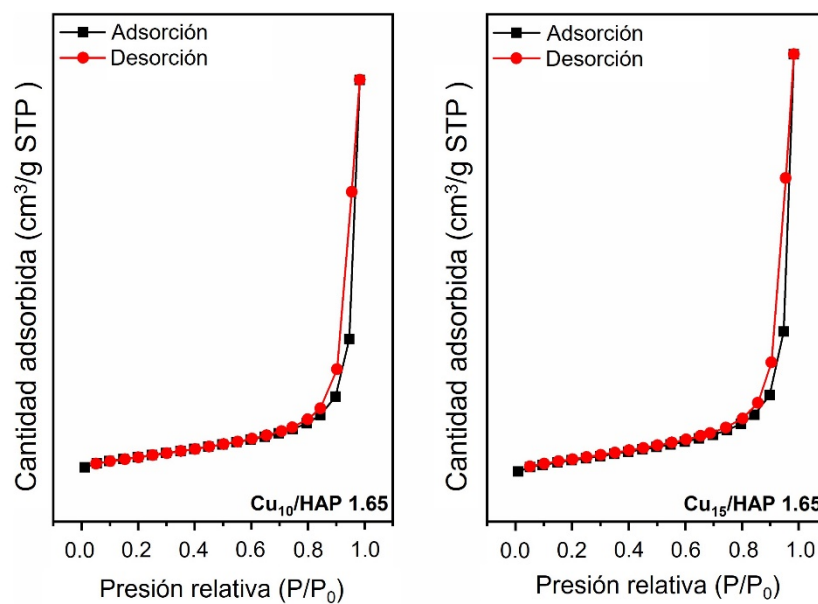


Figura 27. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HAP 1.65}$

7.1.4 Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.6 por Desorción a Temperatura Programada de CO_2 y NH_3

La distribución de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 se estudió por la técnica de desorción por temperatura programada (TPD) con amoníaco y dióxido de carbono como moléculas sondas.

Los perfiles de desorción de NH_3 en los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 (**Figura 28**) mostraron un pico de forma asimétrica que se deconvulcionó en dos picos relacionados a los sitios ácidos de fuerza débil (50 – 150 °C) y de fuerza intermedia (150 – 300 °C) y ningún catalizador de Cu_x/HAP 1.65 mostró un pico asociado a los sitios ácidos de fuerza fuerte (300 – 600 °C) [108]. Los resultados obtenidos por NH_3 -TPD de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 confirman lo determinado en los soportes de hidroxiapatita por la técnica de DRIFTS con adsorción de piridina (**Sección 6.1.5**): la presencia de sitios ácidos de fuerza débil e intermedia. En ambos catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 existe una mayor presencia de sitios ácidos de fuerza débil (**Tabla 6**). Los $\mu\text{mol/g}$ totales de NH_3 incrementó de 134 a 150 al incrementar la carga de Cu en el soporte de HAP 1.65, al comparar estos valores con la cantidad de sitios ácidos que posee el soporte de HAP 1.65 (139 $\mu\text{mol/g}$), se puede asumir que incrementar la cantidad de Cu en el la HAP 1.65 incrementa la cantidad de sitios ácidos en el catalizador. Para ambos catalizadores de Cu_x/HAP 1.65, el porcentaje de sitios ácidos de fuerza débil superan el 62%.

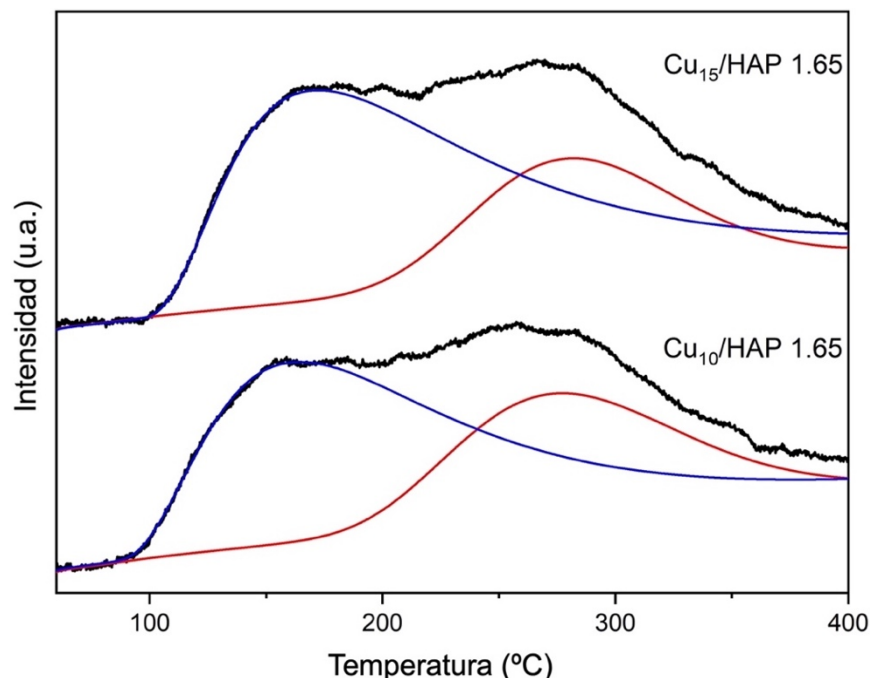


Figura 28. Perfiles NH_3 -TPD y su deconvolución indicando la presencia de sitios ácidos débiles (línea azul) y de fuerza media (línea roja) para los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HAP 1.65}$

Por otra parte, el perfil de desorción de CO_2 del catalizador $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$ (**Figura 29**) mostró dos picos asimétricos que al deconvolucionarlos, se obtienen tres picos relacionados a los sitios básicos de fuerza débil, intermedia y fuerte, además, el catalizador de $\text{Cu}_{15}/\text{HAP 1.65}$ mostró tres picos asociados a los tres tipos de fuerza de sitios básicos [108]. La incorporación de Cu en la HAP 1.65 generó un incremento en la basicidad de 11 $\mu\text{mol/g}$ a 224 y 288 $\mu\text{mol/g}$ en los catalizadores de $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$ y $\text{Cu}_{15}/\text{HAP 1.65}$, respectivamente. Como se muestra en la **Tabla 6**, los sitios básicos de fuerza fuerte prevalecen el catalizador con una carga de 10 wt.% de Cu representando un 60.71% (136 $\mu\text{mol/g}$) de los sitios de naturaleza básica, mientras que en el

catalizador Cu₁₅/HAP 1.65 los sitios de esta fuerza equivalen a un 23.25% (67 $\mu\text{mol/g}$). El catalizador con 15% en peso de Cu mostró una mayor cantidad de sitios básicos de fuerza intermedia (144 $\mu\text{mol/g}$), que equivale al 50.0% del total de sitios básicos.

El perfil de desorción de NH₃ y de CO₂ a temperatura programada del soporte de HAP 1.65 se encuentra en el **Apéndice B**.

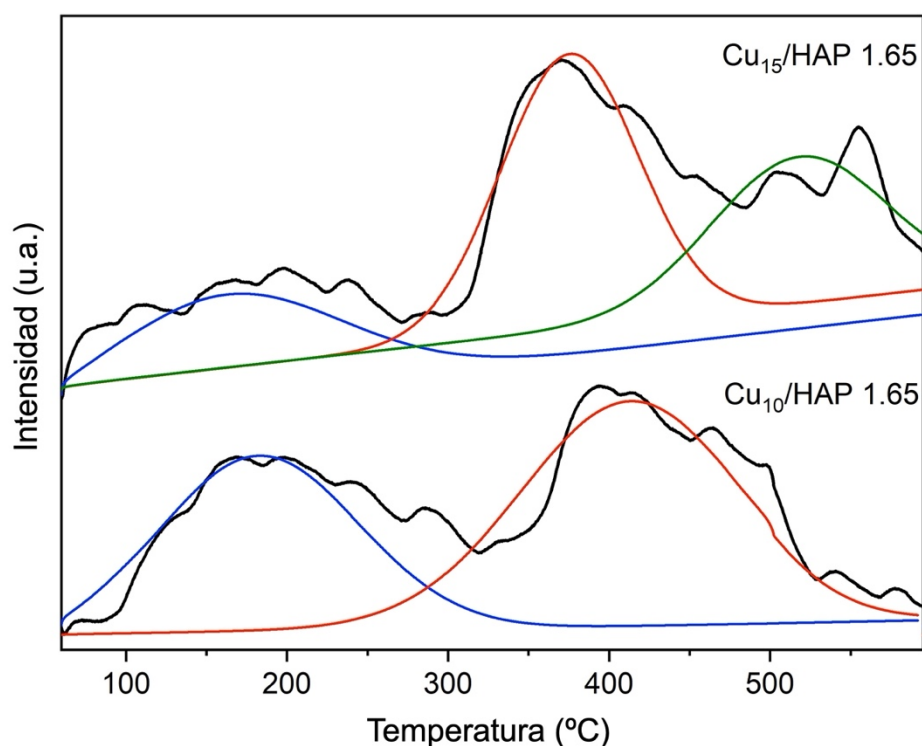


Figura 29. Perfil de desorción a temperatura programada de CO₂ de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

Tabla 6. Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de a partir de las mediciones de NH₃ y CO₂ por TPD de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 del soporte de HAP 1.65

Catalizador	CO ₂ $\mu\text{mol/g}$ totales	D	I	F	NH ₃ $\mu\text{mol/g}$ totales	D	I	Relación basicidad/acidez
Cu ₁₀ /HAP 1.65	151	35%	65%	–	135	62%	38%	1.12

Cu ₁₅ /HAP 1.65	157	13%	62%	25%	149	69%	31%	1.05
HAP 1.65	11	100%	–	–	139	59%	41%	0.08

7.1.5 Estudio superficial por XPS de catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

Se utilizó la técnica XPS para identificar el estado de oxidación de las especies de Cu y determinar las composiciones superficiales de los catalizadores mediante el procesamiento de los espectros utilizando el paquete Multipak 9.6.0.15. Los valores de energía de enlace se referenciaron a la señal de C 1s a 248.5 eV. Las energías de enlace se calcularon utilizando curvas Gauss-Lorentz y un fondo de tipo Shirley. Para cada una de las diferentes regiones espectrales medidas, se utilizó el factor de sensibilidad de área correspondiente para calcular los porcentajes de concentración atómica de los elementos característicos. Los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 fueron calcinados a 500 °C por 2 h y reducidos a 400 °C por 2 h antes del análisis. Todas las medidas de XPS se resumen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Energías de enlace de los picos de Cu 2p_{3/2}, Cu 2p_{1/2}, Ca 2p, P 2p y O 1s de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 y del soporte de HAP 1.65

Catalizador	Pico	Posición (eV)	Pico	Posición (eV)
Cu ₁₀ /HAP 1.65		932.7	Ca 2p	347.1 y 350.6
			P 2p	133.2
			O 1s	531.0
Cu ₁₅ /HAP 1.65	Cu 2p _{3/2}	932.6	Ca 2p	346.8 y 350.4
			P 2p	132.9
			O 1s	530.8
HAP 1.65		–	Ca 2p	347.2 y 350.7
			P 2p	133.1
			O 1s	531.1

El espectro de alta resolución de XPS de la región de Cu 2p de los catalizadores Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65 (**Figura 30**) mostró dos picos principales alrededor de 952.6 eV y 932.6 eV, correspondientes a Cu 2p_{1/2} y Cu 2p_{3/2}, respectivamente. Además, el pico satelital observado entre 943 y 946 eV indicó que especies de Cu⁺ y Cu⁰ coexistieron en ambos catalizadores [104,109,110]. La relación Cu⁺/Cu⁰ disminuyó de 1.87 a 1.55 con la carga de Cu (**Tabla 7 y Figura 31**).

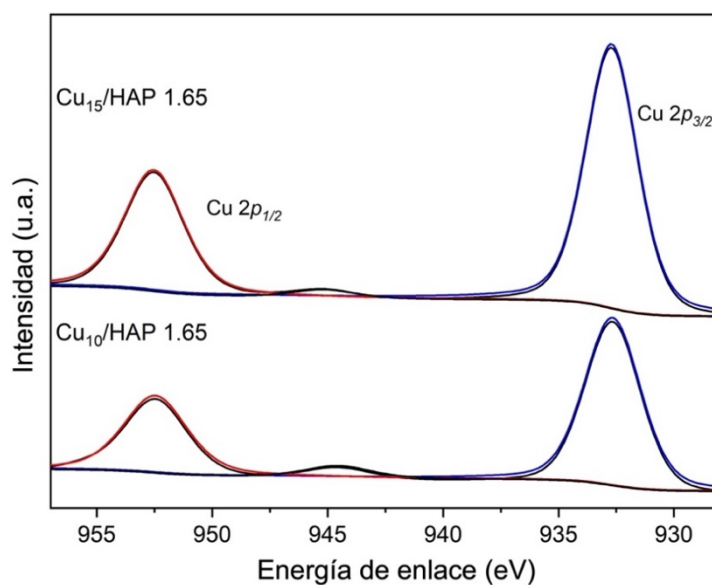


Figura 30. Espectros de XPS (región Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}) de catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

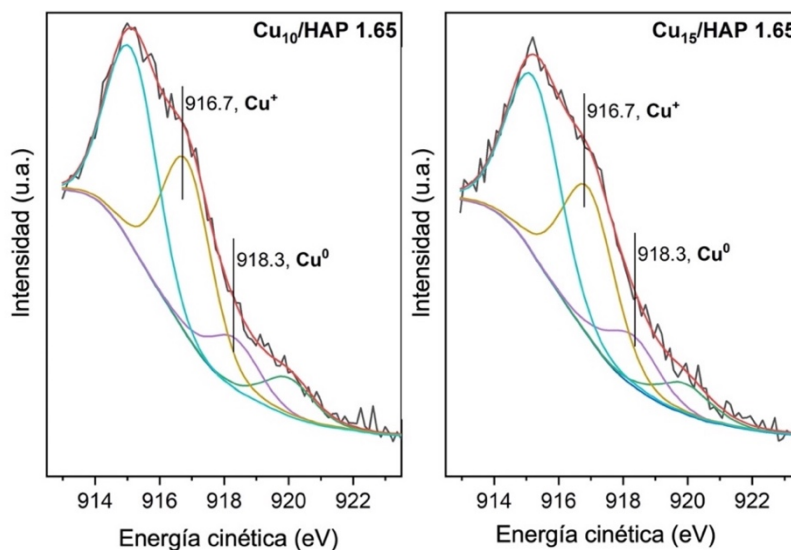


Figura 31. Espectro de XPS región Auger Cu_{LMM} de Cu_x/HAP 1.65

La **Tabla 8** muestra los resultados de la composición superficial de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 y del soporte HAP 1.65 por la técnica de XPS. El porcentaje en peso de Cu incrementó al aumentar del 10 al 15% wt.% de Cu soportado en el catalizador, además, la relación molar Ca/P disminuyó de 1.46 (soporte HAP 1.65) a 1.26 y 1.28 en función del wt.% de Cu. Esto podría atribuirse a una sustitución de especies de Cu por iones Ca durante la incorporación de Cu, ya que se ha reportado de la sustitución parcial de iones Ca por iones de Cu, Co, Zn, etc. es posible y se ha establecido que la estructura cristalina hexagonal de tipo apatita de los materiales de hidroxiapatita permanece estable durante esta modificación química [111,112].

Tabla 8. Composición superficial de los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 y del soporte de HAP 1.65 por las mediciones de XPS

Catalizador	wt.% y (at.%)
-------------	---------------

	Cu	Ca	P	O	Relación molar superficial de Ca/P	Relación superficial de Cu ⁺ /Cu ⁰
Cu₁₀/HAP 1.65	5.4 (2)	31.8 (17.3)	18.6 (13.7)	36.6 (51.9)	1.26	1.87
Cu₁₅/HAP 1.65	7.7 (2.8)	30.2 (17.3)	18.0 (13.6)	36.8 (51.9)	1.28	1.55
HAP 1.65	–	38.3 (19.1)	20.3 (14.2)	36.1 (51.3)	1.46	–

La **Figura 32** muestra los espectros de alta resolución de XPS de las regiones O 1s, Ca 2p y P 2p de **a)** Cu₁₀/HAP 1.65 y **b)** Cu₁₅/HAP 1.65 respectivamente. El pico de O 1s se deconvolucionó en tres picos a ≈533 eV atribuidos a los oxígenos del H₂O adsorbido en la superficie del HAP, otro pico a ≈531 eV asignado al oxígeno de los grupos fosfato y grupos OH[–] de la estructura de hidroxiapatita y los carbonatos adsorbidos en la superficie de HAP, finalmente, el pico a ≈529 eV se asignó a los enlaces de oxígeno de CaO en la estructura de HAP 1.65 [113]. Ca 2p_{3/2} mostró dos picos a ≈347 eV atribuibles a los enlaces de Ca característicos del HAP y a la afinidad del calcio por el carbonato debido a las especies de carbono que se absorben del aire y a ≈351 eV atribuidos a la existencia de CaO en la estructura de la superficie. El pico a ≈133 eV (P 2p_{3/2}) se atribuyó a los enlaces P–O del HAP [113].

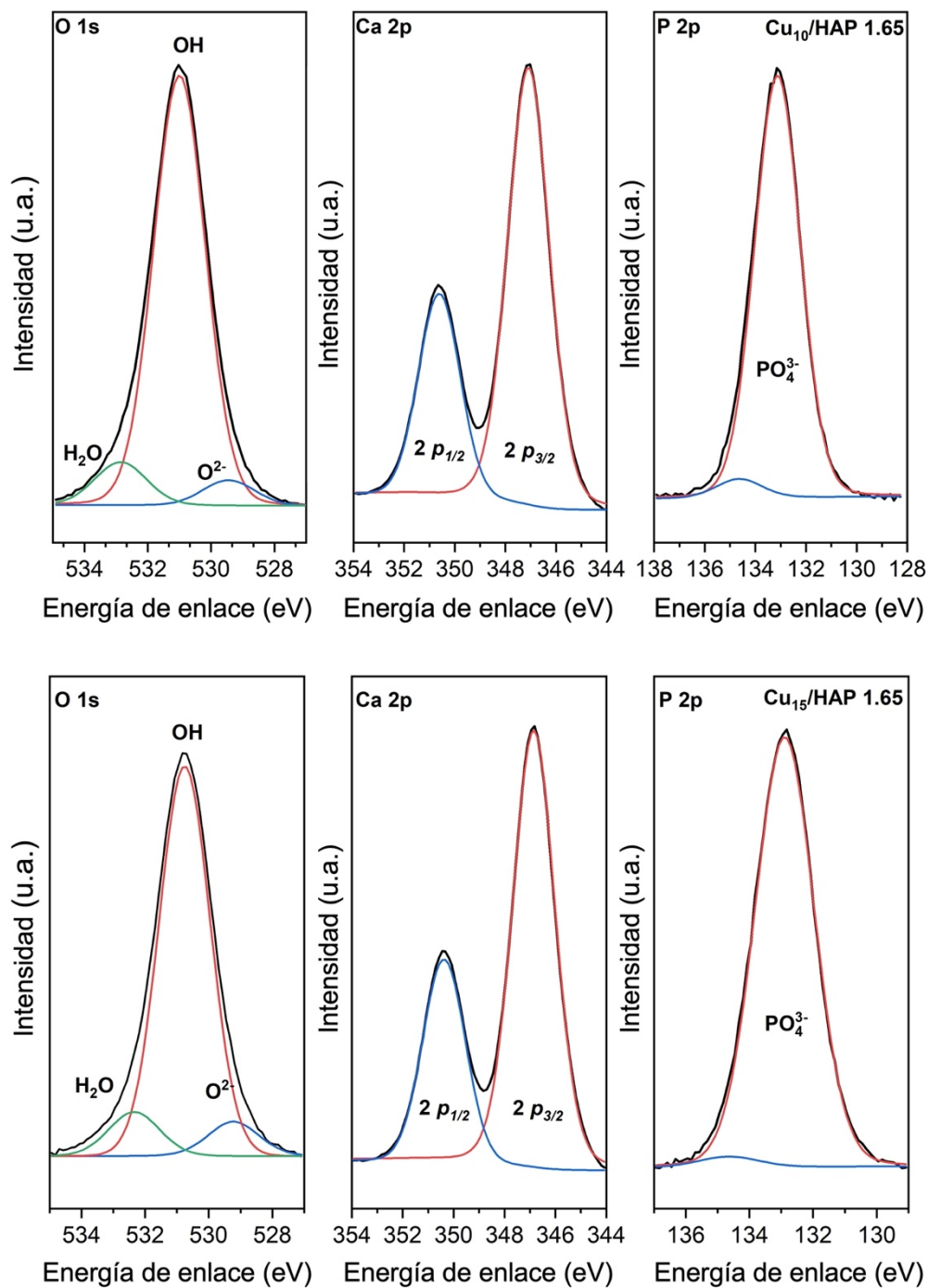


Figura 32. Espectros de XPS de los picos de O 1s, Ca 2p, P 2p y sus respectivas deconvoluciones de los catalizadores a) $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$ y b) $\text{Cu}_{15}/\text{HAP 1.65}$

7.2 Condensación catalítica de MeOH con EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo

7.2.1 Cu/HAP 1.65 para la condensación de alcoholes de cadena corta en un reactor por lotes en fase gas: efecto de la carga de Cu

En experimentos preliminares (**Tabla 9**), se obtuvieron resultados prometedores para la reacción realizada en fase vapor bajo presión autógena en un reactor por lotes. Se identificó como principal producto de reacción al 1-PrOH, y una máxima selectividad hacia iBuOH del 24% con el catalizador de Cu₁₀/HAP 1.65. Además, llevo a cabo la condensación de MeOH y 1-PrO y se determinó que la conversión de 1-propanol es menor (20–30%) en comparación a la conversión de EtOH obtenida con estos mismos catalizadores y condiciones de reacción (50–60%). Estos resultados nos confirmaron que la conversión de 1-PrOH es el paso limitante para incrementar la selectividad y rendimiento hacia isobobutamol en el sistema utilizado para esta reacción, ya que los rendimientos hacia 1-PrOH no superaron el 5%.

Aunque los resultados obtenidos en estas reacciones previas fueron alentadores, este análisis careció de la identificación de aldehídos (al menos bajo las condiciones de reacción adoptadas). Por lo tanto, se propuso realizar la reacción en fase líquida para identificar aldehídos y mejorar las interacciones entre el catalizador y los reactivos/intermediarios.

Tabla 9. Principales productos de la condensación de metanol y etanol (selectividad y rendimiento) y conversión de etanol sobre Cu_x/HAP 1.65 y catalizadores en un reactor por lotes a 180 °C durante 2 h, a presión autógena

Catalizador	Selectividad (%) y (rendimiento ^a , (%))
-------------	---

	Conversión de EtOH (%)	1-PrOH	iBuOH	<i>n</i> -BuOH
Cu ₁₀ /HAP 1.65	59	76 (4.6)	24 (4.8)	–
Cu ₁₅ /HAP 1.65	53	82 (2.7)	2 (0.1)	16 (0.3)
Cu ₁₀ /HAP 1.65	*21	–	(2.8)	–
Cu ₁₅ /HAP 1.65	*29	–	(3.1)	–

Condiciones de reacción: relación molar de MeOH:EtOH 14.4:1; T = 180 °C; t = 2 h

Condiciones de reacción: relación molar de MeOH:1-PrOH 18.2:1; T = 180 °C; t = 2 h

*Conversión de 1-PrOH

^aRendimientos entre paréntesis

7.2.2 Cu/HAP 1.65 para la condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes en fase líquida: efecto de la carga de Cu y del tiempo de reacción

La reacción de condensación de MeOH y EtOH se llevó a cabo en fase líquida a 180 °C y presurizada con 30 atmósferas de N₂, y los resultados se muestran en la **Figura 33**. La conversión de EtOH aumenta de manera constante a medida que se incrementa el tiempo de reacción para todos los catalizadores. Se observó que la adición de Cu al soporte de hidroxapatita mejoró la actividad catalítica. Además, la selectividad hacia iBuOH aumenta significativamente con la adición de Cu y el tiempo de reacción: HAP 1.65 (5 a 31%), Cu₁₅/HAP 1.65 (32 a 53%), y Cu₁₀/HAP 1.65 (27 a 64.8%). Curiosamente, esto no está directamente correlacionado con la cantidad de Cu, sino que se relaciona con la relación de Cu⁺/Cu⁰ determinada por análisis de XPS. Además, el rendimiento hacia isobutanol logrado en una reacción en fase gaseosa fue del 4.8% con Cu₁₀/HAP 1.65 (**Tabla 9**), el cual aumentó a un valor máximo del 36.6% en una reacción en fase líquida con el mismo catalizador.

En la síntesis de isobutanol, el tiempo de reacción y la fase líquida son cruciales bajo nuestras condiciones de reacción adoptadas. Además, durante la

reacción presurizada con N_2 , en fase líquida, se identificaron subproductos adicionales de la reacción: acetaldehído resultante de la deshidrogenación de etanol y propanal formado por la deshidrogenación de 1-PrOH. La identificación de estos aldehídos como productos intermedios coincide con los hallazgos en la literatura [69,97], contribuyendo a una mejor comprensión del mecanismo de reacción de condensación que implica etanol y metanol. Wingad et al. [69], reportaron selectividades muy altas hacia *i*BuOH mediante una condensación de Guerbet de MeOH y EtOH con un catalizador organometálico y en un sistema homogéneo y metóxido de sodio. Sin embargo, cabe mencionar que el uso de hidróxido de sodio como base en reacciones en reactor por lotes ofrece algunas ventajas sobre el uso de metóxido de sodio, una base altamente corrosiva. En nuestro caso, los resultados obtenidos con los catalizadores Cu_x/HAP 1.65 son comparables a los reportados previamente con un catalizador homogéneo [69,97]. Por otro lado, la adición de Cu al catalizador parece inhibir la autocondensación del etanol a *n*-BuOH, ya que la selectividad a este alcohol disminuyó de 47% (HAP 1.65) a valores inferiores al 10% con los catalizadores con Cu.

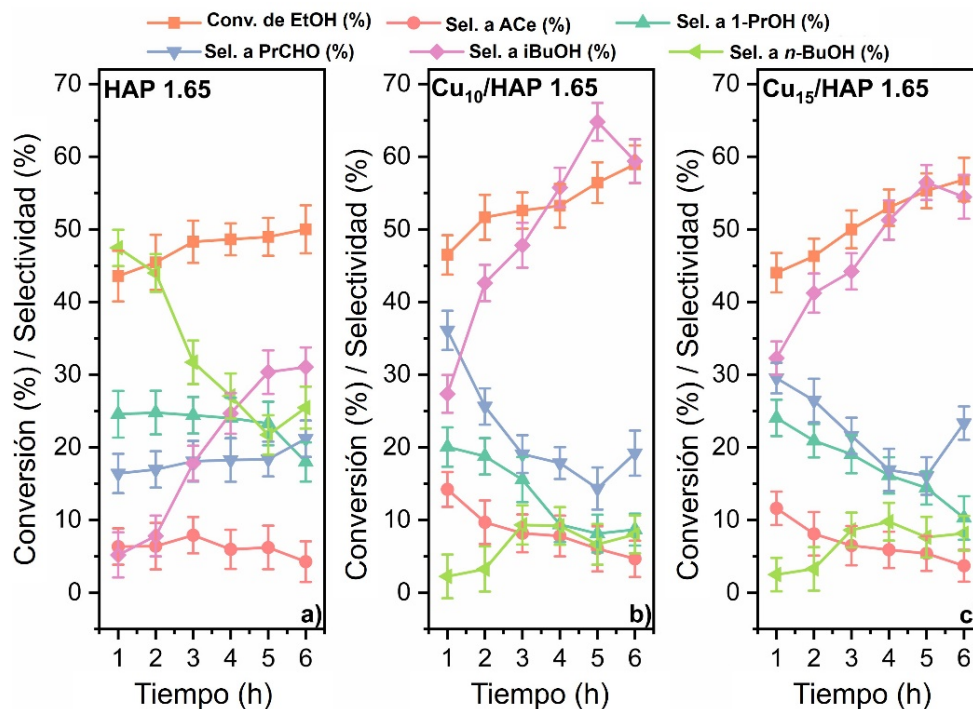


Figura 33. Conversión de etanol y selectividad hacia acetaldehído, 1-propanol, propanal, isobutanol y n-butanol en la condensación de MeOH y EtOH sobre a) HAP 1.65, b) Cu₁₀/HAP 1.65 y c) Cu₁₅/HAP 1.65 en un reactor por lotes a 180°C presurizado a 30 atm con N₂

7.2.3 Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo en presencia de catalizadores de Cu_x/HAP 1.65

La **Figura 34** muestra los resultados catalíticos de la reacción de condensación de MeOH y EtOH en el reactor de lecho fijo. Como era de esperar, a medida que la temperatura de reacción aumentó de 300 a 500 °C, la conversión de etanol incrementó para ambos catalizadores.

A 400 °C, los catalizadores Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65 exhibieron las mayores selectividades hacia el isobutanol (62.2 y 46.1%, respectivamente). W. Ueda et al. [114], reportaron que a 390 °C, la selectividad para iBuOH sobre catalizadores de MgO era mayor (46%) que a temperaturas más bajas. Además, las selectividades de 1-propanol y PrCHO disminuyen con la temperatura, lo que sugiere que 1-PrOH y PrCHO se están convirtiendo en isobutanol, como se esperaba. Sin embargo, como muestra la **Figura 34**, Cu₁₅/HAP 1.65 mostró una selectividad significativamente mayor hacia 1-PrOH que Cu₁₀/HAP 1.65. Esto se atribuye a la menor proporción de Cu⁺/Cu⁰ y base/ácido exhibida por el catalizador con un 15 wt.% de Cu. Esto sugiere que la conversión de 1-PrOH a PrCHO e iBuOH es menos eficiente con este catalizador en comparación con Cu₁₀/HAP 1.65. Interesantemente, la selectividad hacia *n*-BuOH disminuyó (por debajo del 5%) en un reactor continuo, en comparación con el reactor por lotes en fase vapor (≈16%) y el reactor por lotes en fase líquida (≈10%). Esto demuestra una gran ventaja de llevar a cabo la reacción de metanol con etanol en un reactor de flujo continuo, permitiendo aumentar la selectividad de isobutanol mientras se mantiene la selectividad de *n*-butanol en un valor mínimo al inhibir la auto-condensación paralela.

Se ha reportado [115] una alta selectividad y rendimiento (77.5%) hacia isobutanol, pero utilizando una mezcla de CH₃OH/C₃H₇OH como reactivos y un alto tiempo de contacto de 20 g h/mol, mientras que nosotros utilizamos 1.4 g h/mol. Aunque nuestro rendimiento de isobutanol más alto es del 33.9%, tanto nuestro tiempo de

contacto como nuestra carga de cobre son más bajos en comparación con los reportados. La carga de cobre utilizada por nosotros es menor al 18.5 wt.%.

Por otro lado, en acuerdo con Cheng et al. [116], encontramos una alta selectividad para productos C₃ y C₄ como 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y *n*-BuOH. Ambos catalizadores mostraron una mayor producción de productos C₃ (1-PrOH y PrCHO) a bajas temperaturas de reacción. Esto se atribuye al hecho de que 1-PrOH se forma a bajas temperaturas y al aumentar la temperatura de reacción, este intermediario se transformarse en iBuOH. La formación de productos C₄ fue mayor a 400 °C, debido a un mayor valor de rendimiento hacia el isobutanol a esta temperatura de reacción.

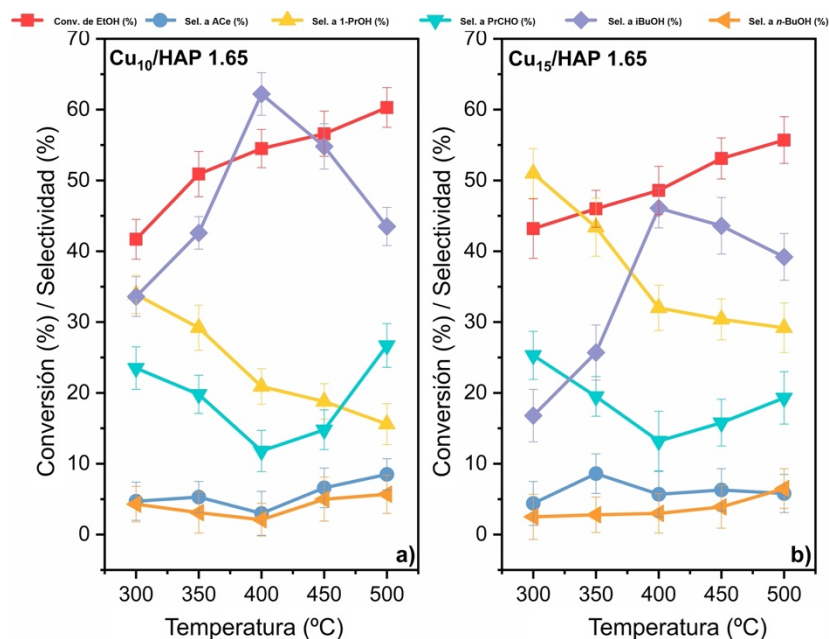


Figura 34. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y *n*-BuOH en la condensación de EtOH y MeOH sobre catalizadores de Cu₁₀/HAP 1.65 y Cu₁₅/HAP 1.65 en un reactor en continuo

7.2.4 Condensación de metanol y etanol en un reactor de lecho fijo con Cu₁₀/HAP

1.65: estudio de estabilidad y prueba de reúso

Considerando que el catalizador Cu₁₀/HAP 1.65 mostró una mayor selectividad y rendimiento hacia el isobutanol a 400 °C, se estudió su estabilidad a esta temperatura durante 6 horas.

La **Figura 35 (izquierda)** muestra que la conversión de EtOH disminuyó ligeramente con el tiempo, de 56.9 a 52.7%. El catalizador demostró una excelente estabilidad para producir isobutanol, ya que la selectividad hacia este producto solo disminuyó de 62 a 56% en 6 h. Por otro lado, la selectividad hacia 1-PrOH disminuyó con el tiempo, mientras que la selectividad hacia propanal aumentó. Además, los resultados de reciclaje mostraron buenos valores de balance de carbono en la reacción de estabilidad del catalizador (82.7–85.2%). Estos resultados indicaron que el catalizador Cu₁₀/HAP 1.65 es estable durante al menos 6 h de reacción a 400 °C.

Los datos de reciclaje (**Figura 35, izquierda**) se compararon con los rendimientos obtenidos durante el primer ciclo (**Figura 35, derecha**). Los resultados mostraron una ligera disminución en la conversión de EtOH y la selectividad hacia iBuOH. Los rendimientos hacia iBuOH disminuyeron de 34.9% (la primera hora de reacción del catalizador fresco) a 24.1% (la sexta hora de reacción del catalizador gastado). Esto era esperado debido a que la proporción de Cu⁺/Cu⁰ disminuyó de 1.87 (fresco) a 1.66 (gastado) en los catalizadores (**Figura 36**). Sin embargo, la cantidad superficial de Cu aumentó de 5.4 a 8.7 wt.%. Esto podría atribuirse al aumento de partículas de Cu

después de la reacción. Esto fue confirmado por el análisis de XRD (**Figura 37**), donde se encontró que el tamaño de cristalito de Cu^0 aumentó de 35.2 nm (fresco) a 38.8 nm (catalizador gastado). Además, la composición de carbono superficial aumentó de 15.1 a 15.9% en peso debido a un posible depósito de material orgánico en la superficie del catalizador. A pesar de esto, el área superficial específica (SSA) se mantuvo en un valor de 31 m^2/g (fresco 28 m^2/g), pero el tamaño promedio de poro redujo de 25.5 a 13.4 nm en los catalizadores frescos y gastados, respectivamente (**Figura 38**). Esto se atribuye a la obstrucción de los mesoporos resultante del aumento del tamaño de Cu y la deposición de coque.

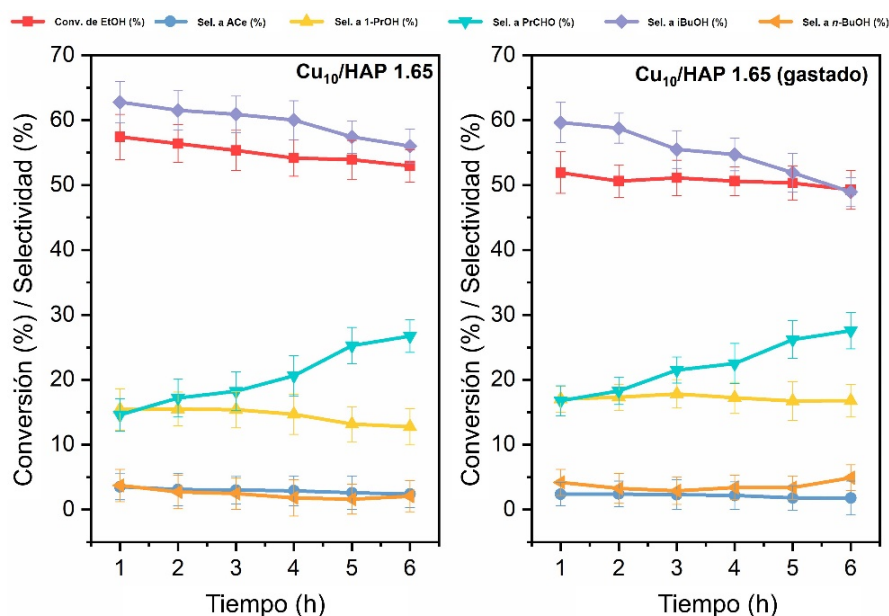


Figura 35. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y n-BuOH sobre catalizador $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$ fresco (izquierda) y gastado (derecha) en un reactor de lecho fijo.

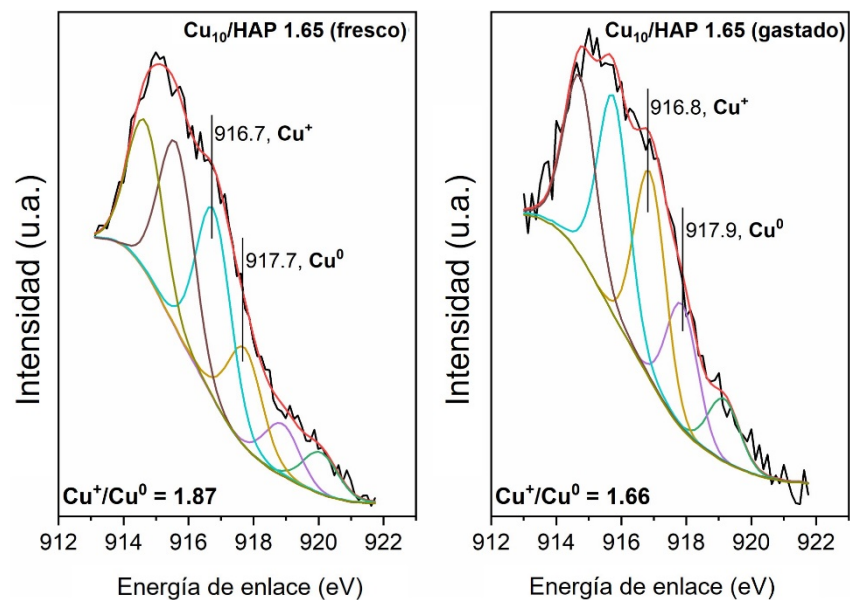


Figura 36. Espectro de XPS región Auger Cu_{LMM} de catalizadores fresco y gastado de $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$

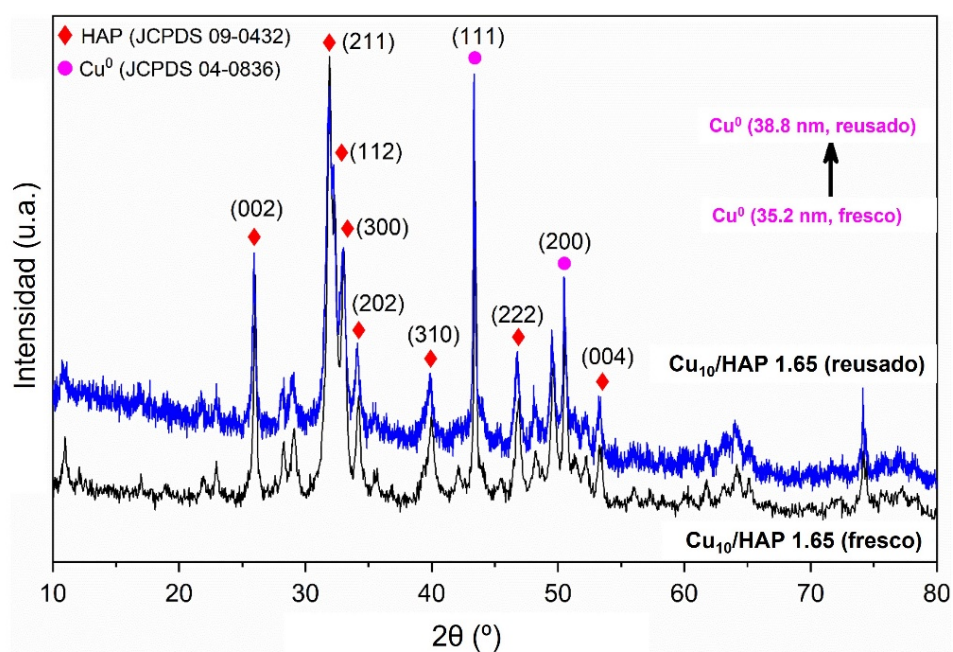


Figura 37. Patrones de difracción de rayos-X de catalizadores fresco y reusado de $\text{Cu}_{10}/\text{HAP 1.65}$

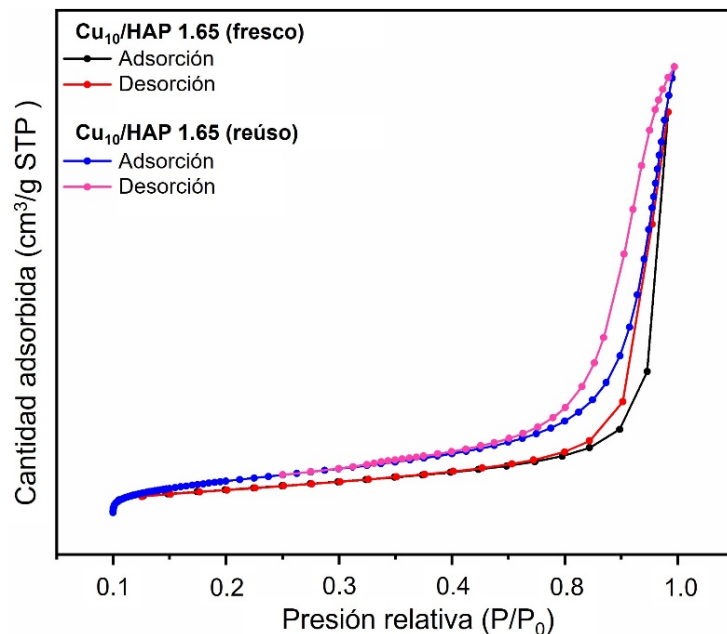


Figura 38. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores fresco y de reúso de Cu₁₀/HAP 1.65

7.3 Conclusiones

Los catalizadores de Cu_x/HAP 1.65 se sinterizaron mediante impregnación húmeda incipiente y se probaron en la condensación de metanol y etanol en un sistema por lotes y en un sistema en continuo. Particularmente, cuando se utilizó el catalizador Cu₁₀/HAP 1.65 en un reactor por lotes, la selectividad hacia *i*BuOH aumentó del 18% en fase vapor al 65% en fase líquida. Se observó un efecto positivo con el tiempo de reacción en el reactor por lotes en fase líquida ya que aumentó la selectividad hacia isobutanol y disminuyó la selectividad para el *n*-butanol. Más importante aún, al pasar de un reactor por lotes a un reactor de flujo continuo, el catalizador Cu₁₀/HAP 1.65 demostró un rendimiento catalítico sobresaliente, con una conversión de etanol del 54.5%, una selectividad del 62.2% y un rendimiento hacia isobutanol del 33.9% a 400

°C. En consecuencia, la selectividad hacia el *n*-BuOH fue casi inhibida además de evitar el uso de NaOH en el sistema catalítico, características prometedoras para aplicaciones industriales. En general, se demostró que el proceso actual para producir el alcohol superior isobutanol a partir de metanol y etanol parece involucrar las principales reacciones del mecanismo de Guerbet, incluyendo reacciones consecutivas de deshidrogenación/condensación aldólica, deshidratación en los sitios activos de los catalizadores Cu_x/HAP 1.65. Interesantemente, el Cu modifica el equilibrio de sitios básicos/ácidos, logrando una mayor relación en el catalizador de Cu₁₀/HAP 165, además de una mayor relación Cu⁺/Cu⁰, dicho catalizador fue el que demostró una mayor actividad catalítica y selectividad y rendimiento hacia iBuOH. La estabilidad del catalizador Cu₁₀/HAP 1.65 se estudió en un reactor de lecho empacado. La caracterización del catalizador después de la reacción reveló un aumento en el tamaño de los cristales de Cu, lo que se reflejó en la cantidad superficial de Cu, indicando un crecimiento de partículas durante la reacción.

8 Catalizadores de Cu/Hidrotalcita y Cu-Mg-Al para la condensación de MeOH y EtOH hacia isobutanol

Los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl fueron sintetizados y activados como lo indican las **Secciones 5.1.4 y 5.1.5**, respectivamente.

8.1 Caracterización de los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

8.1.1 Reducción a temperatura programada de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

La **Figura 39** muestra el consumo de hidrógeno y muestra los perfiles H_2 -TPR de los catalizadores $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl . Se observó un pico amplio a $\sim 280^\circ\text{C}$, que se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$. Además, el catalizador $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$ mostró dos eventos de reducción: el primer evento a $\sim 310^\circ\text{C}$ se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ y el segundo evento a $\sim 360^\circ\text{C}$ se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ [109,117]. Los picos de reducción se desplazaron a una mayor temperatura debido a la mayor cantidad de Cu en los catalizadores, como lo revela el análisis XPS.

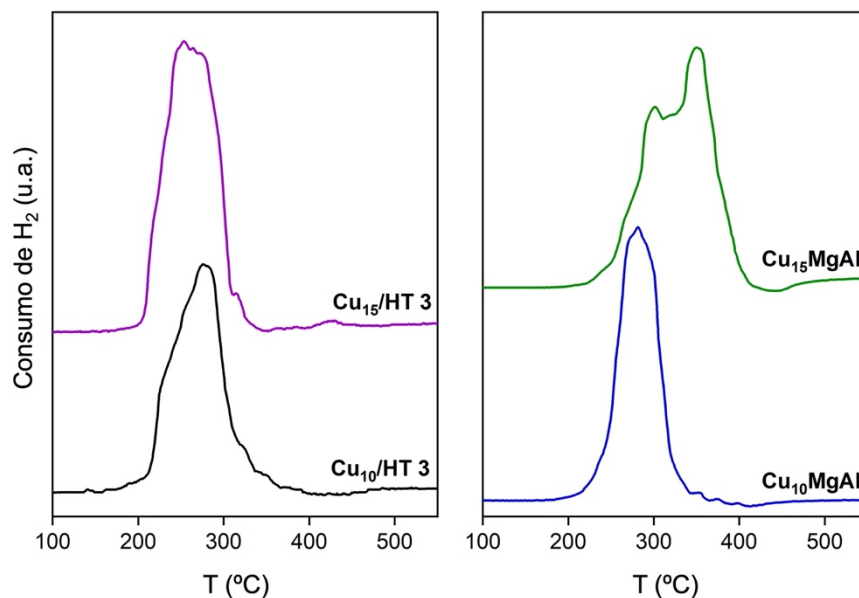


Figura 39. Perfiles de Reducción a Temperatura Programada de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

8.1.2 Difracción de rayos-X (XRD) de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

Los patrones de difracción de los catalizadores $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl se muestran en la **Figura 40**. Según la JCPDS No. 45-0946, la formación de óxido mixto de $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ fue confirmada por los picos en 43° y 63° atribuidos a los planos (200) y (220) típicos del MgO (estructura de periclase) [50,118,119]. Estos picos se ampliaron y la cristalinidad disminuyó en los catalizadores sintetizados por el método de coprecipitación (catalizadores Cu_xMgAl), esto podría deberse a que Mg y Al tienen un mejor ordenamiento de los cristales cuando se co-precipitan y se obtiene la mezcla de óxidos de estos metales y posteriormente se incluye el Cu por impregnación húmeda incipiente (catalizadores $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$). No se identificó ningún pico relacionado con el doble hidróxido laminar (LDH). Se ha reportado que la calcinación de materiales tipo hidrotalcita conduce al colapso de la estructura doble laminar dando paso a la

formación de MgO [120,121]. Además, se identificó un pico en $2\theta = 50.4$ (200), asociado a la fase cristalina de Cu^0 [122]. Se observó una variación significativa en el tamaño de los cristallitos de cobre en los catalizadores preparados por ambos métodos de síntesis: los catalizadores Cu_x/HT 3 mostraron un aumento en el tamaño de los cristallitos de Cu^0 de 10.4 nm a 12.2 nm cuando el porcentaje en peso de Cu aumentó de 10 a 15 %. y los catalizadores Cu_xMgAl mostraron un aumento en el tamaño del cristallito de Cu^0 de 3.2 nm a 3.5 nm en función del peso de Cu.%, revelando una diferencia en la cristalinidad de los catalizadores cuando se cambia el método de síntesis.

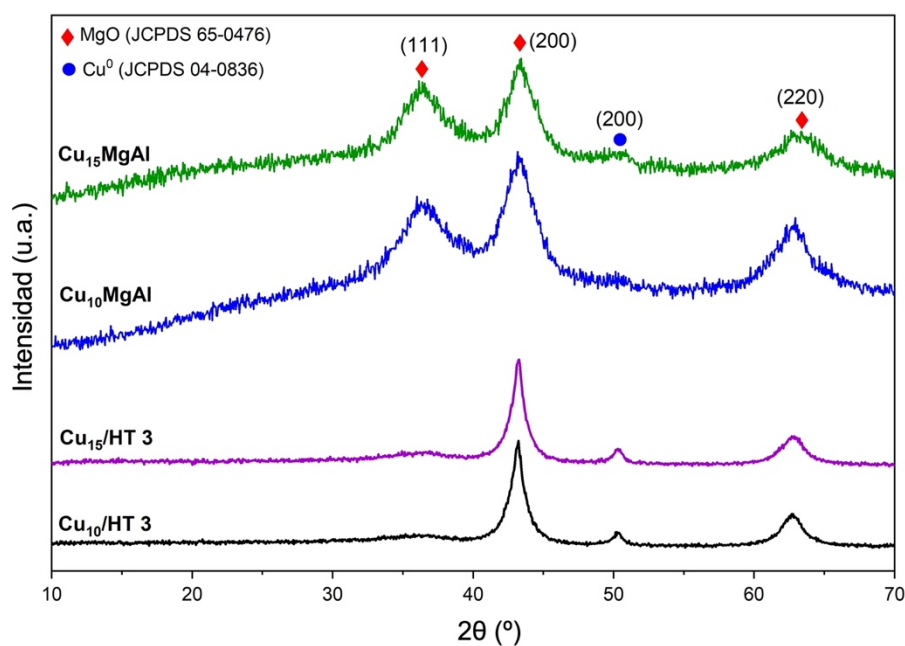


Figura 40. Patrones de Difracción de rayos-X de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

8.1.3 Fisisorción de N_2 de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

Las isothermas de adsorción-desorción de los óxidos metálicos mixtos, derivadas del Cu_x/HT y Cu_xMgAl (**Figura 41**), son del Tipo IV característica de los materiales mesoporosos, según la clasificación IUPAC [123]. En la **Tabla 10** se muestran los valores obtenidos para las áreas superficiales específicas y el tamaño de poro promedio. El SSA disminuyó con la cantidad de Cu incorporado para ambos métodos de síntesis; de 132 a 107.5 m^2/g por el método de impregnación húmeda incipiente y de 132 a 94 m^2/g por el método de co-precipitación [109,117]. Estas diferencias probablemente se deban a un cambio en la cristalinidad y estructural observado en los resultados de difracción de rayos-X. Sin embargo, el catalizador de $Cu_{15}MgAl$ presentó un SSA inferior a su análogo de Cu_{15}/HT 3. Esto podría ser debido a una mayor incorporación y sustitución de iones Cu en las vacantes de Mg^{2+} en el catalizador mediante el método de co-precipitación.

A su vez, el tamaño de poro promedio de los catalizadores de Cu_{10}/HT 3 y Cu_{15}/HT 3 se mantuvo entre 6.5 y 6.7 nm, respectivamente. Por otra parte, los tamaños de poros promedios de $Cu_{10}MgAl$ y $Cu_{15}MgAl$ fueron 10.5 y 5.0 nm, respectivamente, indicando que el tamaño de poro promedio disminuyó a la mitad al incrementar el wt.% de Cu de un 10 al 15% por este método de síntesis. Las isothermas se presentan en la

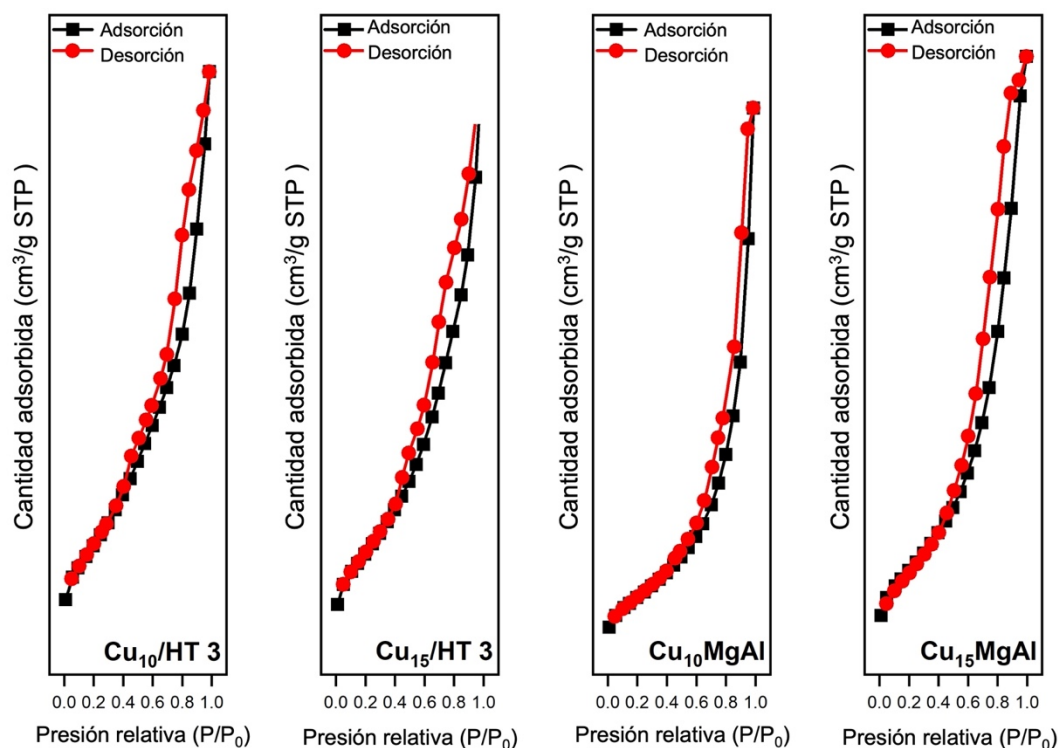


Figura 41. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

Tabla 10. Área superficial específica y tamaño de poro de los catalizadores de Cu₁₀/HT 3, Cu₁₅/HT 3, Cu₁₀MgAl y Cu₁₅MgAl por fisisorción de N₂

Catalizador	Área superficial específica ^a (m ² /g)	Tamaño de poro promedio ^b (nm)
Cu ₁₀ /HT 3	115.9	6.5
Cu ₁₅ /HT 3	107.5	6.7
Cu ₁₀ MgAl	132.0	10.5
Cu ₁₅ MgAl	94.3	5.0

^aCalculado por el método BET

^bCalculado por el método BJH

8.1.4 Estudio superficial por XPS de catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

Los espectros de alta resolución de Cu 2p de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl (**Figura 42**) revelaron dos picos principales alrededor de 952.5 y 932.5 eV, correspondientes al

doblete $\text{Cu } 2p_{1/2} - \text{Cu } 2p_{3/2}$, respectivamente. El Cu^{2+} se redujo a Cu^0 , consistente con los resultados de $\text{H}_2\text{-TPR}$ y XRD. La señal Auger Cu_{LMM} se muestra en la **Figura 43** demostrando que las especies Cu^+ y Cu^0 coexisten en todos los catalizadores ($\text{Cu}^+ \sim 916.2 \text{ eV}$; $\text{Cu}^0 \sim 918.2 \text{ eV}$) [104,110]. La **Tabla 11** muestra que la relación Cu^+/Cu^0 disminuyó con el aumento de Cu en el catalizador. Además, el método de síntesis afectó la razón Cu^+/Cu^0 : los catalizadores Cu_xMgAl mostraron una mayor razón Cu^+/Cu^0 (1.43 y 0.80) que su catalizador análogo sintetizado por impregnación por humedad incipiente $\text{Cu}_x/\text{HT } 3$ (1.13 y 0.78).

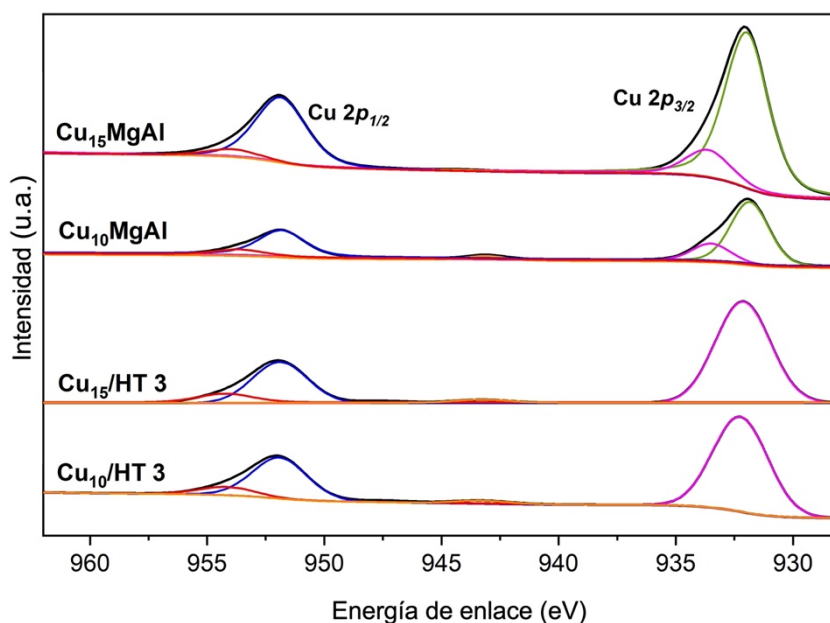


Figura 42. Espectro de XPS (región $\text{Cu } 2p_{3/2}$ y $\text{Cu } 2p_{1/2}$) de catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT } 3$ y Cu_xMgAl

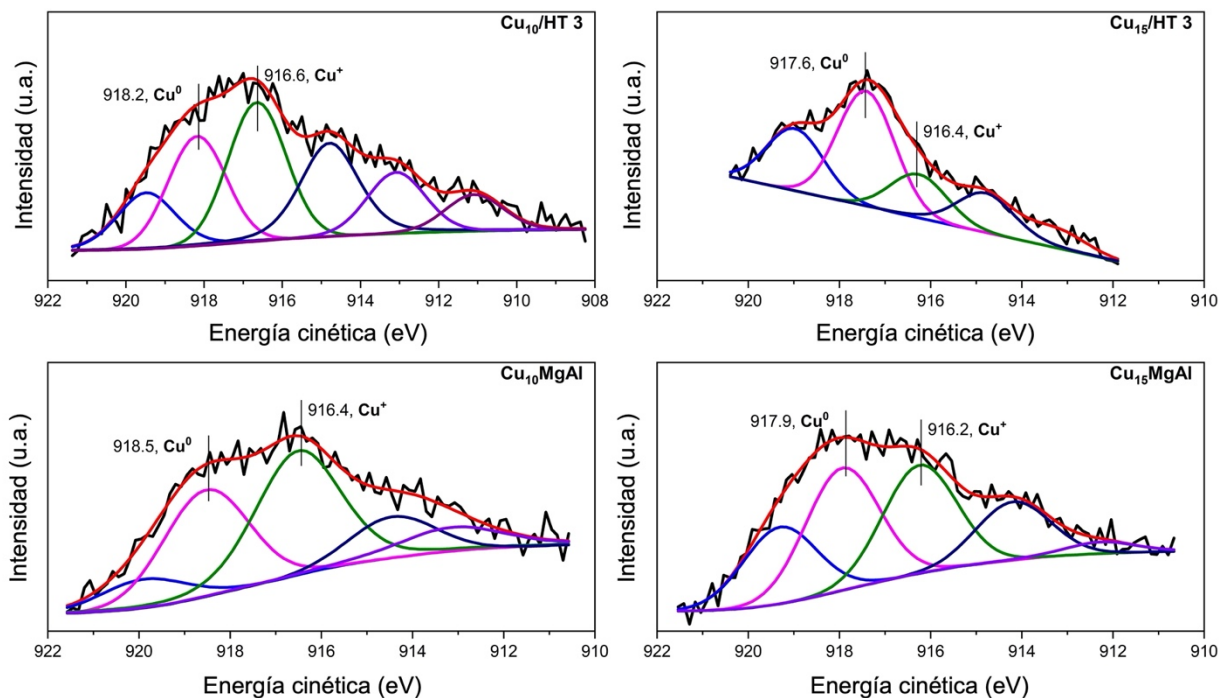


Figura 43. Espectros de XPS de la región Auger Cu_{LMM} de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

La **Figura 44** muestra los espectros de alta resolución de Mg 2p, Al 2s y O 1s de alta resolución de a) $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$, b) $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$, c) $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ y d) $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$, respectivamente. La región Mg 2p mostró un pico a ~49 eV atribuible a las especies de MgO. La energía de enlace del Mg 2p cambió de 49.5 a 49.3 eV con el cambio del método de incorporación de Cu. El pico en ~118.4 se asigna a Al 2s. El pico de O 1s se desconvolucionó en tres picos a ~532 eV asignados al oxígeno de los grupos carbonatos de la estructura de hidrotalcita y a los carbonatos adsorbidos en la superficie del catalizador, el pico a ~530 eV se asignó a los enlaces de oxígeno del OH^- en la estructura de hidrotalcita y la contribución a ~529 eV se atribuyó al O^{2-} [124].

La **Tabla 11** resume las composiciones químicas de superficie de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl determinadas por XPS. El cobre superficial aumentó para ambas series de catalizadores con carga de cobre: Cu₁₀/HT 3 (5.6 wt.%), Cu₁₅/HT 3 (6.1 wt.%), Cu₁₀MgAl (4.2 wt.%) y Cu₁₅MgAl (8.5 wt.%). Por otro lado, la relación molar Mg/Al disminuyó con la carga de Cu: Cu₁₀/HT 3 (2.4), Cu₁₅/HT 3 (2.2), Cu₁₀MgAl (3.4) y Cu₁₅MgAl (2.5), esto podría atribuirse a la sustitución de iones de Mg²⁺ por iones de Cu durante la incorporación de este metal en la síntesis. El catalizador que mostró menor cantidad de Cu superficial fue el que mostró una mayor relación molar Mg/Al (Cu₁₀MgAl).

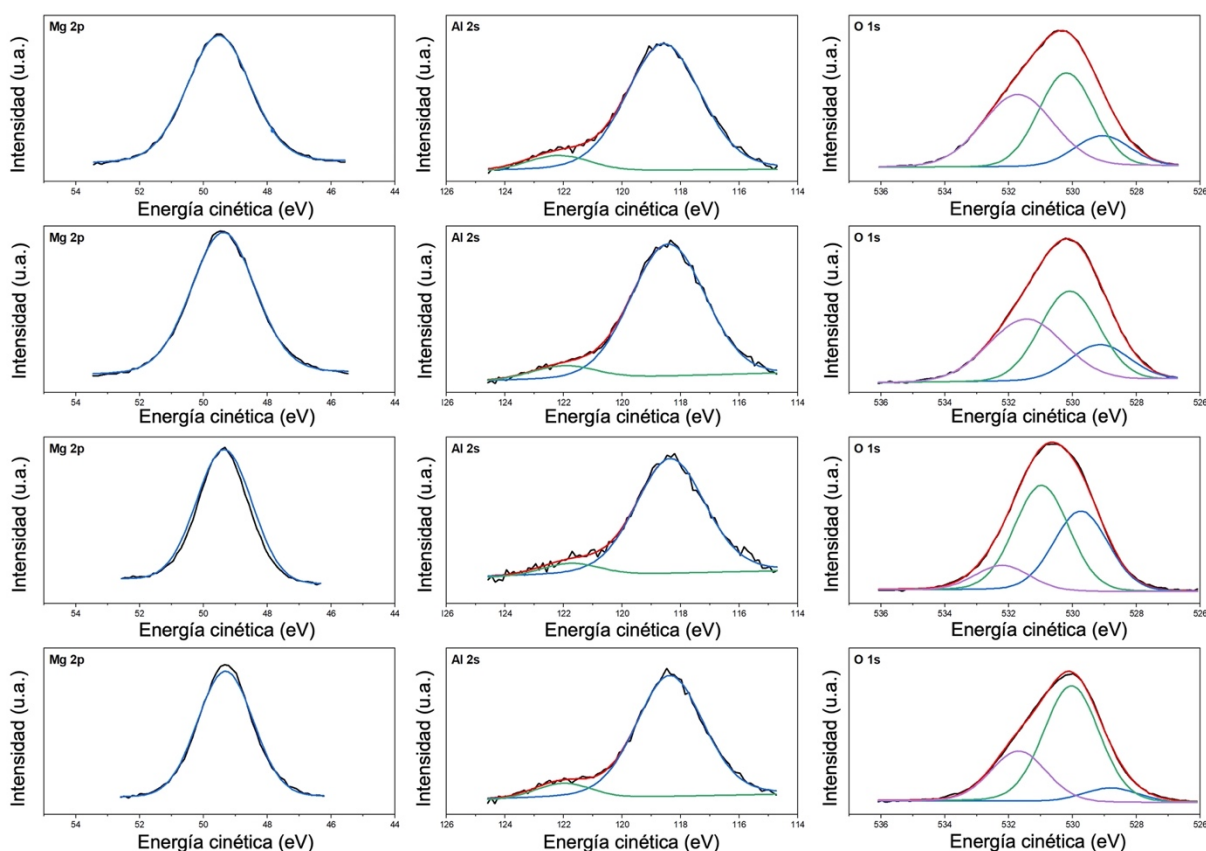


Figura 44. Espectros de XPS de las regiones Mg 2p, Al 2s y O 1s de alta resolución de a) Cu₁₀/HT 3, b) Cu₁₅/HT 3, c) Cu₁₀MgAl y d) Cu₁₅MgAl

Tabla 11. Relación molar Mg/Al y Cu wt.% de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl del análisis mediante XPS

Catalizador	wt. % y (at. %)				Relación molar de Mg/Al superficial	Relación superficial de Cu ⁺ /Cu ⁰
	Cu	Mg	Al	O		
Cu ₁₀ /HT 3	5.6 (1.4)	(21.6)	(10.2)	(47.5)	2.4	1.13
Cu ₁₅ /HT 3	6.1 (1.1)	(21.5)	(12.1)	(48.5)	2.2	0.78
Cu ₁₀ MgAl	4.2 (1.3)	(19.2)	(11.2)	(48.6)	3.4	1.43
Cu ₁₅ MgAl	8.8 (1.1)	(17.9)	(9.4)	(49.4)	2.5	0.80

8.1.5 Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl a partir de la medición de CO₂ y NH₃ por TPD

Para estudiar las propiedades básicas y ácidas de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl se utilizó un análisis de TPD de CO₂ y NH₃. La **Tabla 12** muestra los resultados de las mediciones, los cuales están reportados en μmol de CO₂ o NH₃ por g de catalizador.

Tabla 12. Distribución de acidez y basicidad de los catalizadores de a partir de las mediciones de NH₃ y CO₂ por TPD de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

Catalizador	CO ₂ μmol/ g totales	Débiles	Intermedios	Fuertes	NH ₃ μmol/g totales	Débiles	Relación basicidad /acidez
Cu ₁₀ /HT 3	262	70%	30%	–	132	100%	1.98
Cu ₁₅ /HT 3	236	58%	30%	25%	157	100%	1.50
Cu ₁₀ MgAl	350	72%	28%	–	66	100%	5.30
Cu ₁₅ MgAl	242	71%	29%	–	78	100%	3.10

Los datos de TPD de CO₂ de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl (**Tabla 12**) mostraron que la densidad de los sitios básicos está entre 236–350 μmol CO₂/g_{cat}. Indica que, al aumentar la carga de Cu incorporado a la mezcla de óxidos obtenidas a partir del material tipo hidrotalcita, disminuyó la cantidad de sitios básicos; Cu_x/HT 3 (de 262 a 236 μmol CO₂/g_{cat}) y Cu_xMgAl (de 350 a 242 μmol CO₂/g_{cat}). También, ambos tipos de catalizadores mostraron la presencia de sitios básicos débiles e intermedios como lo demuestran los picos de desorción de CO₂ en un rango de temperatura de 50 a 600 °C (**Figura 45**). Por otra parte, el catalizador Cu₁₀/HT 3 presentó sitios básicos débiles (70%) y medios (30%), mientras que Cu₁₅/HT 3 indica sitios débiles (58%), medios (30%) y un pico adicional de sitios fuertes, que representa el 12 % de los sitios básicos totales. Además, el catalizador Cu₁₀MgAl muestra sitios básicos débiles (72%) y medios (28%), mientras que Cu₁₅MgAl presentó sitios básicos débiles (71%) y medios (29%). Aunque el porcentaje de sitios básicos débiles en ambos tipos de catalizadores es similar, hubo una diferencia significativa en el número de estos sitios entre el catalizador donde se incorporó cobre mediante impregnación húmeda incipiente (Cu₁₀/HT 3) y el catalizador donde se incorporó Cu por el método de coprecipitación (Cu₁₀MgAl), donde el primero mostró 183.4 μmol CO₂/g_{cat} de sitios básicos débiles, mientras que el segundo mostró 252 μmol CO₂/g_{cat}. Esto podría indicar un efecto en la distribución de productos en la condensación de metanol y etanol. En particular, la distribución de sitios básicos mejora al cambiar el método de síntesis de impregnación de humedad incipiente al método de coprecipitación, aumentando el número de sitios básicos. Este efecto podría deberse a un diferente acomodo estructural de los iones de Mg, Al y Cu al utilizar diferentes métodos de síntesis, recordando que por difracción de

rayos-X se observó un considerable cambio en la cristalinidad de los materiales sintetizados por el método de co-precipitación ternaria, lo cual se reflejó en que las especies de MgO sea más prominentes. Esto también se observó por XPS, donde las especies de Mg se encontraron en mayor wt. % en estos catalizadores a diferencia de los de Cu_x/HT 3. Además, en comparación con el soporte HT 3 que presentó una cantidad total de sitios básicos de 273 μmol CO₂/g_{cat}, ambos catalizadores Cu_x/HT 3 mostraron una ligera disminución en estos sitios debido a la sustitución de iones magnesio por el cobre incorporado durante la síntesis.

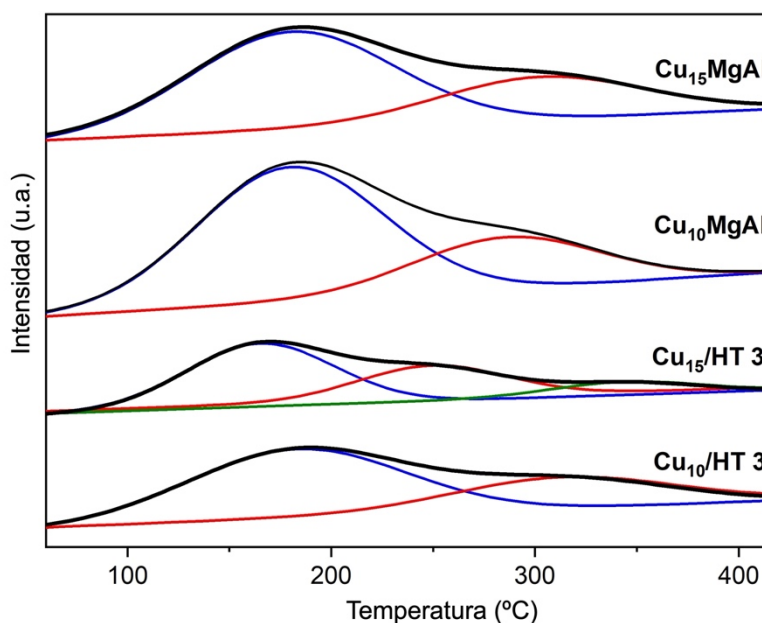


Figura 45. Perfil de desorción a temperatura programada de CO₂ de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

Los valores obtenidos de los análisis de TPD de NH₃ de los catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl se muestran en la **Tabla 12 (Figura 46)**. En general, los catalizadores sintetizados por el método de impregnación húmeda incipiente, Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₅/HT 3 mostraron cantidades de sitios ácidos de 132 y 157 μmol NH₃/g_{cat},

respectivamente. Se observó que la acidez aumentó con la carga de Cu. Este efecto se pudo observar también en los catalizadores de Cu_xMgAl ; de 48 a 63 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$. Por XPS se determinó que el catalizador de $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ presentó una relación molar de Mg/Al de 3.4, lo cual indica una menor cantidad de Al, si lo comparamos con la $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$, el cual presentó una relación Mg/Al de 2.5. Recordando que el Al es la especie que proporciona de acidez a los catalizadores de Cu_xMgAl . En general, se observó una drástica disminución de acidez en los catalizadores sintetizados por el método de co-precipitación ternaria. Este efecto puede estar relacionado al cambio en la morfología de los catalizadores de Cu_xMgAl observada por difracción de rayos-X.

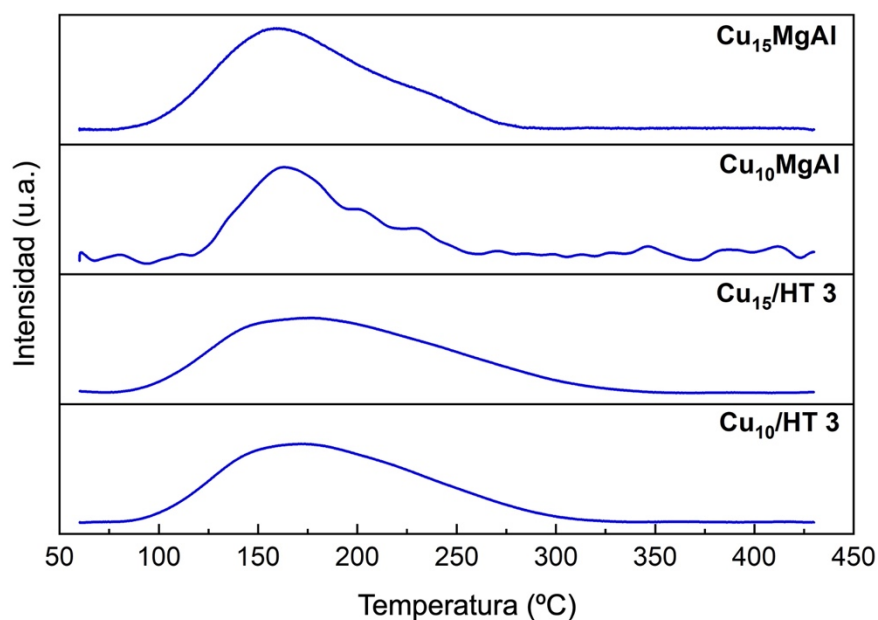


Figura 46. Perfil de desorción a temperatura programada de NH_3 de los catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

Es de destacar que la distribución de sitios básicos y ácidos se ve mejorada por la incorporación de Cu, con una mayor carga de Cu ($\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$ y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$) que promueve la presencia de sitios ácidos, pero favorece una disminución en los sitios

básicos. Además, representará una variación en la distribución del producto de reacción. La relación basicidad/acidez disminuyó con la carga de Cu: 1.98 y 1.50 (catalizadores $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$) y 5.30 y 3.10 (catalizadores Cu_xMgAl). La relación basicidad/acidez con catalizadores Cu_xMgAl (método de coprecipitación) aumentó drásticamente, debido a la menor cantidad de sitios ácidos detectados por las mediciones de NH_3 -TPD.

8.2 Condensación catalítica de MeOH con EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo

8.2.1 Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes: efecto del wt. % de Cu y el método de incorporación en catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl

La condensación de metanol y etanol en fase líquida se evaluó en un reactor por lotes a 180 °C durante 6 h, presurizado con 30 atm de N_2 , utilizando 200 mg de $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$, $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$, $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$. La **Figura 47** muestra los resultados catalíticos. La conversión de etanol aumenta cuando aumentan las propiedades de básicas-ácidas: [catalizador; relación básica/ácidas: conversión de EtOH]; [$\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$; 1.50: 37.8% < $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$; 1.98: 41.4% < $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$; 3.10: 44.1% < $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$; 5.30: 45.6%]. Como se ha informado con los catalizadores de tipo hidrotalcita, la conversión de etanol está determinada principalmente por las propiedades básicas del catalizador [65], por lo que cuanto mayor sea el número de sitios básicos, mayor será la conversión de alcohol. Esto también fue demostrado por los resultados en la **Sección 5.2.6**.

Los resultados mostraron que se logró una selectividad máxima hacia el *n*-butanol del 43% con Cu₁₅MgAl. Como se ha discutido anteriormente, la síntesis de *n*-BuOH se logra mediante la auto-condensación de etanol [64,102,125]. La selectividad por *n*-BuOH disminuyó con el incremento del tiempo de reacción. En este contexto, es fundamental resaltar que la deshidrogenación del etanol dio como resultado la producción de acetaldehído. La selectividad para este aldehído tendió a disminuir con el tiempo de reacción debido a su conversión a moléculas más grandes, incluido 1-PrOH por ACe y condensación de formaldehído y *n*-Butanol mediante acetaldehído y dimerización de etanol [69,98].

Se determinó 1-propanol como producto de reacción con catalizadores Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₅/HT 3. Como se muestra en la **Figura 47**, la selectividad del 1-PrOH disminuyó con el tiempo de reacción (con Cu₁₀/HT 3), lo que indica la conversión de este alcohol en su aldehído, propanal. Sin embargo, no se observó 1-PrOH usando los catalizadores Cu_xMgAl. Esto podría estar relacionado con la elevada relación basicidad/acidez de estos catalizadores, que promueve una mayor conversión de este intermedio en propanal.

Como era de esperar, se identificó PrCHO como un intermediario de reacción. La mayor selectividad hacia este aldehído se logró con Cu₁₅/HT 3 y Cu₁₅MgAl. Esto se puede atribuir a una menor conversión de este intermediario debido a una menor relación Cu⁺/Cu⁰ encontrada por XPS en estos catalizadores. Con Cu₁₀MgAl, la selectividad de *i*BuOH aumentó al disminuir la selectividad de PrCHO, mostrando una correlación entre la conversión de PrCHO y la actividad a *i*BuOH. La selectividad hacia *i*BuOH aumentó con el tiempo de reacción, alcanzando un máximo de 67% con el catalizador Cu₁₀MgAl.

La selectividad hacia iBuOH mostró estar asociada con la relación Cu^+/Cu^0 : [catalizador; Relación Cu^+/Cu^0 : selectividad a iBuOH]; [$\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$: 0.,77: 37.9% < $\text{Cu}_{15}/\text{HT } 3$: 0.78: 40.4% < $\text{Cu}_{10}/\text{HT } 3$: 1.13: 58.9% < $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$: 1.43: 67.4%]. La coexistencia de especies Cu^+ y Cu^0 tiene un efecto importante sobre la selectividad y el rendimiento hacia isobutanol. Los resultados de la reacción para ambos catalizadores mostraron diferencias en la actividad y distribución de los productos de reacción atribuidas a la síntesis del catalizador.

A las 6 h, los catalizadores sintetizados mediante el método de coprecipitación lograron conversiones de EtOH de 44–46% con rendimientos a isobutanol de 29.7 y 19.7% con $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$, respectivamente, mientras tanto, $\text{Cu}_{10}/\text{HT } 3$ y $\text{Cu}_{15}/\text{HT } 3$ (sintetizados mediante impregnación de humedad incipiente), mostraron conversiones de EtOH de 37–41% con rendimientos a iBuOH de 24.4 y 15.3%, respectivamente.

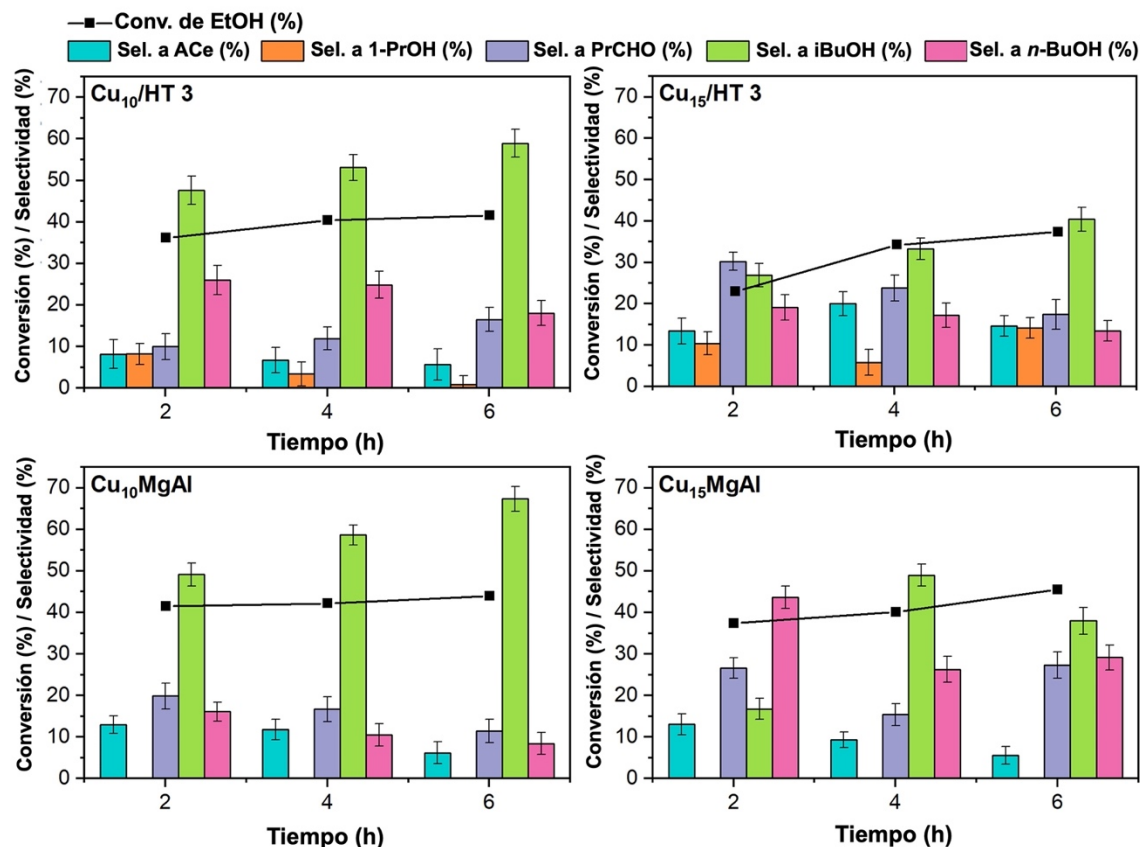


Figura 47. Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes presurizado con 30 atm de N₂ a 180 °C sobre catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

8.2.2 Condensación de metanol y etanol en un reactor por lotes en fase gas

Para investigar la influencia de la presión en el proceso, se estudiaron los catalizadores más eficientes (Cu_xMgAl) en términos de selectividad y rendimiento de iBuOH a presión autógena. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones: 180 °C durante 6 horas con 200 mg de catalizador.

La **Figura 48** muestra que realizar la reacción en condiciones de presión autógena se obtuvieron altas conversiones de etanol, con mejoras observadas con el tiempo: 36.9% y 40.3% a las 6 horas para Cu₁₀MgAl y Cu₁₅MgAl, respectivamente. Los

resultados mostraron que realizar la reacción presurizada con 30 atm de N₂ mejora la conversión de etanol, alcanzando valores superiores al 44% (**Sección 8.2.1**). Por otro lado, la distribución del producto cambió respecto a los resultados obtenidos en un sistema presurizado: la selectividad de *i*BuOH disminuyó de 67.4% a 50.1% y de 37.9% a 32% con Cu₁₀MgAl y Cu₁₅MgAl. En términos de rendimiento a isobutanol, Cu₁₀MgAl mostró una disminución de 29.7 a 18.5% en el sistema autógeno. De lo contrario, la selectividad para *n*-BuOH aumentó en un sistema autógeno, por ejemplo: de 16.1% (6.7% de rendimiento) a 32.5% (10.4% de rendimiento) con Cu₁₀MgAl a las 2 h de reacción. Esto sugiere que realizar la reacción en un sistema presurizado inhibe hasta cierto punto la reacción paralela para producir *n*-butanol.

Además, se identificó 1-PrOH como subproducto de reacción en un proceso autógeno. Esto podría deberse a que la presión autógena no favorece la conversión de este intermediario. Además, la selectividad (de 10.1 a 6.1%) y el rendimiento (de 3.2 a 2.3%) a 1-PrOH disminuyeron con el tiempo con Cu₁₀MgAl, debido a la conversión de este intermedio a su aldehído (PrCHO).

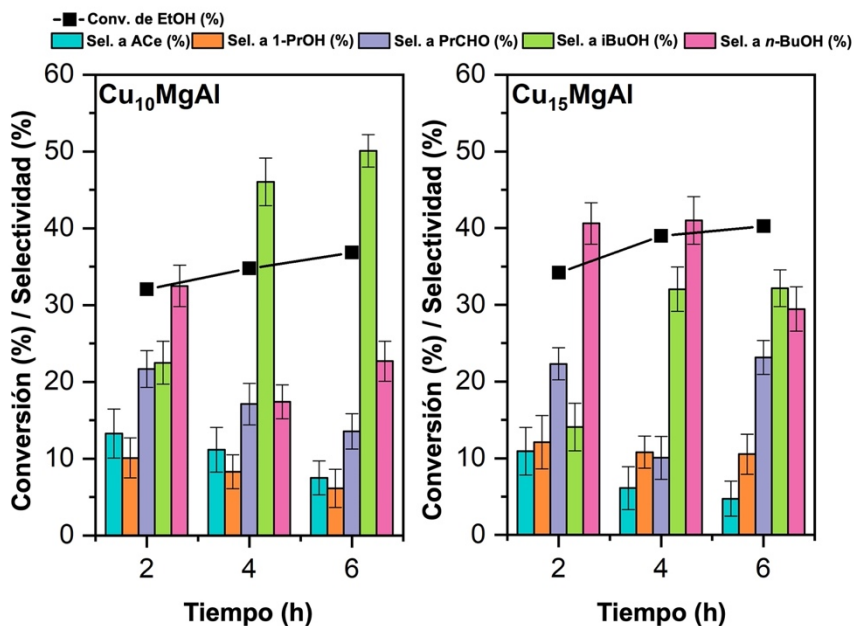


Figura 48. Condensación de MeOH y EtOH en un reactor por lotes a presión autógena a 180 °C sobre catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl

8.2.3 Condensación catalítica de MeOH y EtOH en un reactor de lecho fijo: efecto del método de incorporación del Cu y de la temperatura de reacción

Para evitar problemas de separación del catalizador y de los productos de reacción, las reacciones sólido-gas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. Se realizó un barrido de temperatura de 300 a 500 °C con las condiciones de reacción mencionadas anteriormente en la metodología de las reacciones de este tipo. En la reacción se probaron los catalizadores más prometedores de cada método de síntesis (Cu_{10}/HT 3 y $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$).

Los resultados obtenidos, como se muestra en la **Figura 49**, sugieren que la conversión de EtOH está influenciada por la temperatura de reacción. Con el

catalizador Cu₁₀/HT 3, la conversión de etanol aumentó de 45.9% a 300 °C a un máximo de 53.7% a 400 °C, luego disminuyó a 44.9% a 500 °C. Esto también influyó en la selectividad hacia el isobutanol, que aumentó con la temperatura, alcanzando una selectividad máxima del 53.6% a 400 °C (rendimiento del 28.8%). La correlación entre la selectividad del 1-propanol y la selectividad del isobutanol es evidente: a bajas temperaturas, la selectividad del 1-PrOH es mayor y la selectividad del isobutanol es menor; aumentando la temperatura de reacción a 400 °C, la selectividad del 1-PrOH es del 41.7% y la selectividad del isobutanol es del 53.6%. Las selectividades para acetaldehído, propanal y *n*-butanol se mantuvieron por debajo del 10% con Cu₁₀/HT 3. La inhibición de la reacción paralela que produce *n*-BuOH se reduce en comparación con los resultados obtenidos en un sistema por lotes.

El catalizador Cu₁₀MgAl, por otro lado, demostró un aumento en la conversión de EtOH de 47.9% a un valor máximo de 57.4% a 400 °C. Además, la selectividad a *i*BuOH aumentó del 17.8% (rendimiento del 8.5%) a 300 °C a 58.1% (rendimiento del 33.3%) a 400 °C. Al aumentar progresivamente la temperatura de reacción, la selectividad a 1-PrOH disminuyó considerablemente desde 58.1% a 300 °C a 28.1% a 400 °C, demostrando que a medida que aumentaba la temperatura, el 1-PrOH se convierte en su aldehído y posteriormente en *i*BuOH. Además, las selectividades para acetaldehído y *n*-butanol se mantuvieron por debajo del 10%, similar al catalizador Cu₁₀/HT3.

El aumento de la selectividad hacia el isobutanol con Cu₁₀MgAl es comparable al demostrado en el sistema por lotes. De hecho, tanto Cu₁₀/HT 3 como Cu₁₀MgAl, que

tienen teóricamente la misma carga de Cu durante la síntesis, mostraron diferentes relaciones Cu^+/Cu^0 que influyeron en la actividad catalítica. En este contexto, el catalizador con la relación Cu^+/Cu^0 más alta de 1.43 ($\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$) demostró la mayor actividad catalítica hacia el isobutanol. Se puede concluir que el aumento de la temperatura de reacción promovió la formación de isobutanol sin reducir la selectividad y el rendimiento del proceso, al menos hasta 400 °C.

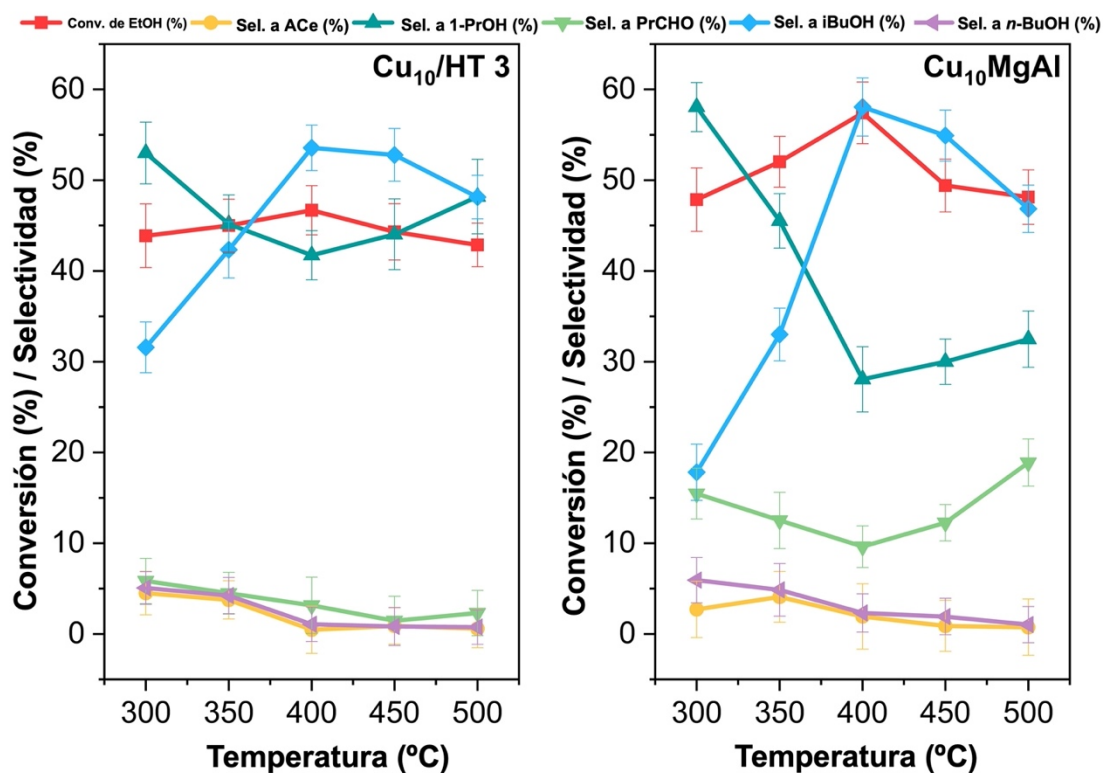


Figura 49. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y *n*-BuOH en la condensación de EtOH y MeOH sobre catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT } 3$ y Cu_xMgAl en un reactor en continuo

8.2.4 Condensación catalítica de MeOH y EtOH en un reactor de lecho fijo: estudio de estabilidad con respecto al tiempo

Los resultados catalíticos para las muestras de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl en las muestras de estabilidad (**Figura 50**) indicaron que el rendimiento fue bastante constante durante al menos 3 horas. La conversión de etanol permaneció constante con los catalizadores sintetizados mediante impregnación de humedad incipiente (50–53% y 43–46% con 10 y 15 wt.% de Cu) y los catalizadores sintetizados mediante el método de coprecipitación (56–58% y 49–51% con $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$, respectivamente).

Según el análisis XRD, el tamaño de los cristalitos de Cu de los catalizadores sintetizados mediante impregnación húmeda incipiente fue cuatro veces mayor que los sintetizados mediante coprecipitación. Como resultado, en estos catalizadores el crecimiento de las partículas de Cu durante la reacción.

$\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ mostró una selectividad hacia el isobutanol que se mantuvo en ~54% durante las tres horas de reacción, mientras que $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$ la mantuvo en ~51%. Este efecto fue análogo al demostrado en el sistema por lotes. Las selectividades hacia acetaldehído, propanal y *n*-butanol se mantuvieron en valores inferiores al 10%. Además, los valores de selectividad de 1-PrOH oscilaron entre 34–35 % con $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ y ~30% con $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$.

Por otro lado, $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$ mostraron conversiones de etanol que oscilaron entre 56 y 58%. Además, el catalizador de $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ mostró una mayor selectividad a *i*BuOH del 55.1% frente al 53% con $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$.

Las selectividades para 1-PrOH se mantuvieron entre 29 y 31% para ambos catalizadores, lo que fue ligeramente menor que para los catalizadores $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$. Esto podría deberse a que estos catalizadores convierten este intermedio de reacción de manera más eficiente en PrCHO. En este contexto, la selectividad de PrCHO encontrada fue de alrededor del 3 y 5%, que fue significativamente menor que los valores observados con $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ (6-10%), lo que sugiere que los catalizadores de Cu_xMgAl lograron una mayor conversión de PrCHO a iBuOH. Como resultado, se lograron mayores selectividades y rendimientos (33.7% con $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$) para este alcohol.

La disminución de la selectividad hacia el *n*-butanol con ambas series de catalizadores sugiere que la reacción paralela de auto condensación del etanol hacia este isómero de butanol se inhibe significativamente mediante un tiempo de contacto más corto. Cabe destacar que los valores de rendimiento de iBuOH disminuyeron del 28.5 al 23.% con $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ y de $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$ frente a $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$ (33.7%) y $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$ (26.7%). Además, los catalizadores con una relación Cu^+/Cu^0 más alta (ambos con una carga de Cu del 10 wt.%) exhibieron una mayor actividad para iBuOH y una menor selectividad para *n*-BuOH. Este hallazgo muestra que la proporción de especies activas para la hidrogenación/deshidrogenación puede desempeñar un papel importante en la síntesis de isobutanol.

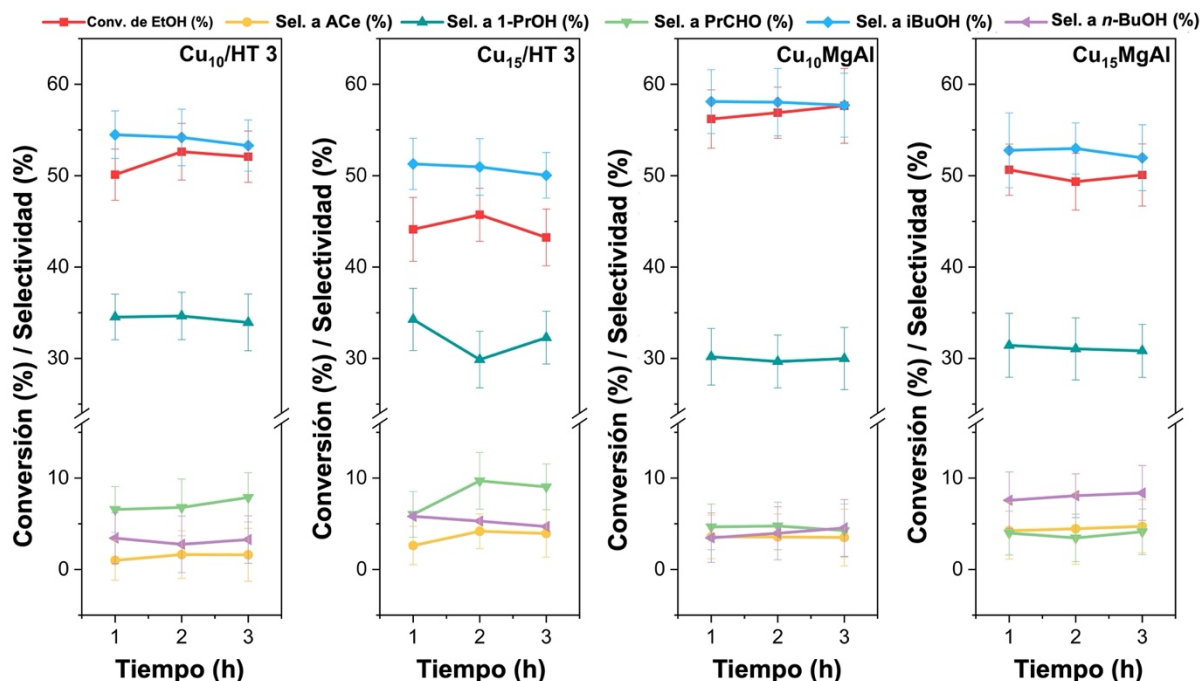


Figura 50. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-PrOH, PrCHO, iBuOH y *n*-BuOH sobre catalizadores de Cu_x/HT 3 y Cu_xMgAl en un reactor continuo por 3 h

8.3 Conclusiones

Se demostró una variación en las propiedades fisicoquímicas de la mezcla de óxidos de Cu-Mg_xAl_yO_z sintetizadas por impregnación húmeda incipiente (Cu_x/HT 3) y por coprecipitación (Cu_xMgAl): los catalizadores de Cu_x/HT 3 mostraron mayores valores de área superficial específica, mayor cristalinidad, menor tamaño de cristalito de Cu⁰, sin embargo, presentaron menores relaciones de basicidad/acidez y menor cantidad de Cu⁰ superficial que los catalizadores de Cu_xMgAl.

La variación en las propiedades de los catalizadores tuvo un efecto en la distribución de productos demostradas y estuvieron principalmente asociadas a la

cantidad de Cu incorporado en cada catalizador; a menor cantidad de Cu, se obtuvieron relaciones mayores de basicidad/acidez, mayores relaciones de especies de Cu^+/Cu^0 en ambos catalizadores con 10 wt. % de Cu, que fueron los que mostraron una mayor selectividad hacia *i*BuOH en ambos sistemas de reacción: en un reactor por lotes: $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$: 57% vs. $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$: 46%, y $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$: 67% vs. $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$: 62%. Y en un reactor de lecho fijo $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$: 55% vs. $\text{Cu}_{15}/\text{HT 3}$: 50%, y $\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$: 58% vs. $\text{Cu}_{15}\text{MgAl}$: 53%.

Poder realizar una transición de la reacción de un sistema por lotes a un sistema en continuo significó una mejora en los tiempos de reacción, ya que a 1 h se pueden lograr selectividades similares que a 6 h en un reactor por lotes. También, se evitan problemas de separación del catalizador y los productos de reacción, esto significaría un gran ahorro en la cantidad de catalizador empleado y la adición de pasos al proceso para separarlos.

En general, los resultados de reacción indicaron que los catalizadores sintetizados por coprecipitación demostraron mayor selectividad hacia *i*BuOH y lograron inhibir en mayor medida la reacción secundaria hacia *n*-BuOH. Este comportamiento se asocia principalmente a la relación basicidad/acidez encontrada por TPD de CO_2 y de NH_3 .

9 Catalizadores de Cu-Nb/Hidrotalcita para la condensación de etanol hacia n-butanol: efecto de la incorporación del Nb

Los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ se sintetizaron y activaron como lo indica la Sección 5.1.6.

9.1 Caracterización de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$

9.1.1 Difracción de rayos-X de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$

Los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ mostraron el patrón de difracción típico de la estructura de periclase de MgO en $2\theta = 17, 27$ y 34° según JCPDS 01-085-5620 (**Figura 51**) [50,126]. La señal asignada al óxido de niobio a 16° (JCPDS 00-047-1694) aumentó cuando las cargas de Nb incrementaron de 0.5 a 5% en peso [127,128]. El tamaño de cristalito de Nb_2O_5 calculado con la ecuación de Scherrer fue de 4 a 4.8 nm, en función del peso de Nb%. Además, se detectó fase cristalina de Cu^0 en $2\theta = 23, 32, 36$ y 39° (JCPDS 00-002-1225) [104]. Los tamaños de cristalitos de Cu^0 mostraron valores entre 16.2 y 17.4 nm. Esto demostró un aumento en el tamaño de los cristalitos de Cu ya que el catalizador $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ presentó un tamaño de cristalitos de 10.4 nm. Esto indicaría que la incorporación de Nb al catalizador promovió el crecimiento de cristalitos de Cu.

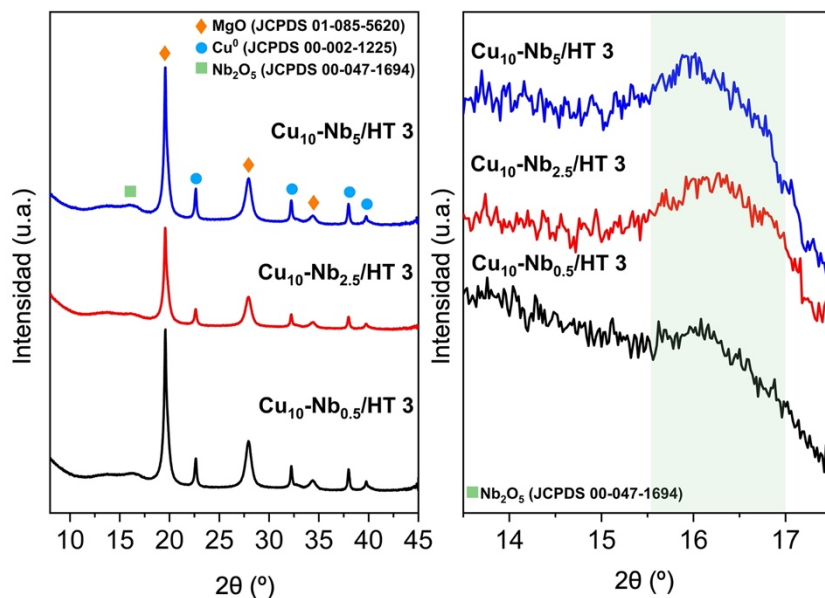


Figura 51. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$

9.1.2 Reducción a temperatura programada de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$

Los perfiles de TPR de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ se muestran en la **Figura 52**. Un pico de reducción amplio se atribuyó principalmente a la reducción de especies de Cu^{2+} altamente dispersas a Cu^+ y finalmente a Cu^0 a $\approx 400^\circ\text{C}$ [103,104]. Esto se confirmó con los datos de XRD, que revelaron que las especies de Cu^0 se formaron en los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ después de que se redujeron durante 2 h a 400°C en una atmósfera de H_2 . Se ha reportado que la reducción de Nb_2O_5 a NbO_2 ocurre a temperaturas más altas, como resultado, no se encontró ningún evento de reducción a las temperaturas representadas en los perfiles de reducción [127]. Los resultados de XRD mostraron que la única fase presente es Nb_2O_5 , y que las especies de NbO_2 pueden no estar presentes en el catalizador o estar en proporciones bajas con respecto a las especies de Nb_2O_5 . Esta suposición fue confirmada por XPS y se discutirá más

adelante. Además, se observó un ligero aumento en la temperatura del pico de reducción más alto al aumentar la carga de Nb en el catalizador, mostrando una interacción Nb-Cu.

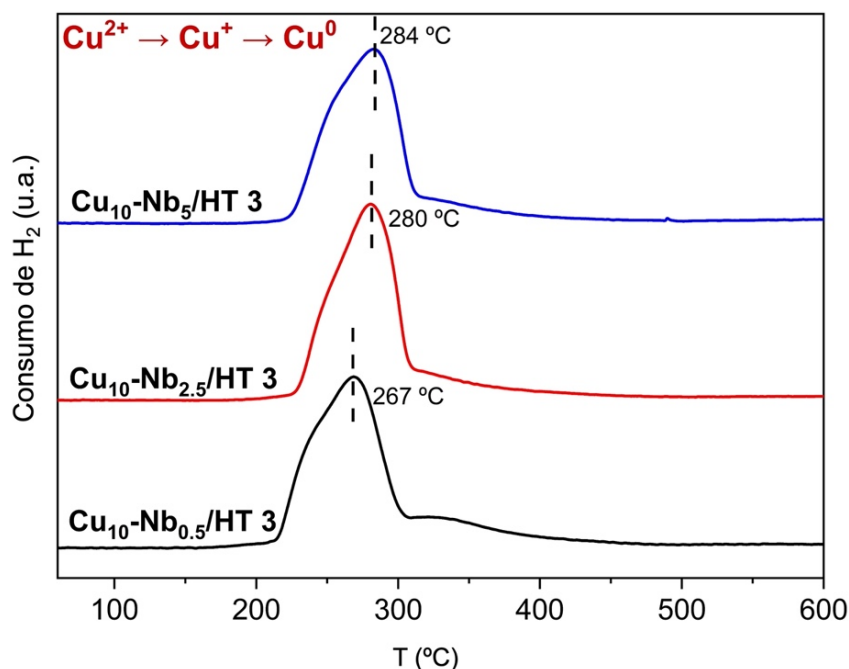


Figura 52. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores de Cu₁₀-Nb_x/HT 3

9.1.3 Fisisorción de N₂ de Cu₁₀-Nb_x/HT 3

Las isothermas de N₂ de Tipo IV (**Figura 53**), de acuerdo con la clasificación IUPAC [129], confirman la naturaleza mesoporosa de los catalizadores Cu₁₀-Nb_x/HT 3. El área superficial específica y el diámetro de poro promedio de Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₀-Nb_x/HT 3 se resumen en la **Tabla 13**. El área superficial específica del catalizador Cu₁₀/HT 3 fue 126 m²/g. La adición de Nb al catalizador provocó una disminución en el SSA (desde 126 a 90 m²/g) y en el diámetro promedio de poro (6.5 a 5.1 nm). Al aumentar la carga de Nb, este efecto se vuelve más pronunciado.

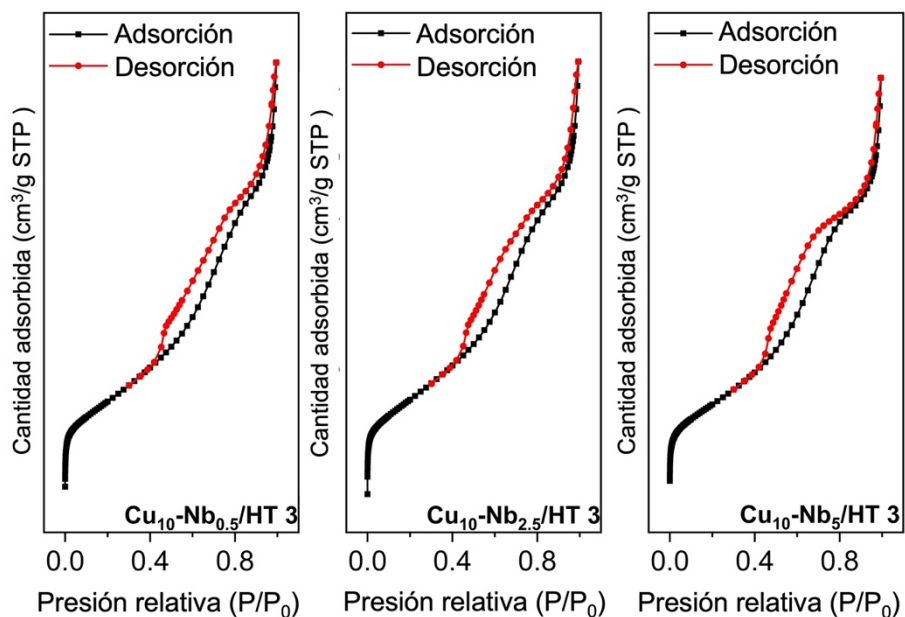


Figura 53. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de $Cu_{10}-Nb_x/HT\ 3$

Tabla 13. Área superficial específica y diámetro de poro de $Cu_{10}/HT\ 3$ and $Cu_{10}-Nb_x/HT\ 3$

Catalizador	Área superficial específica (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
$Cu_{10}/HT\ 3$	126	6.5
$Cu_{10}-Nb_{0.5}/HT\ 3$	123	5.5
$Cu_{10}-Nb_{2.5}/HT\ 3$	121	5.3
$Cu_{10}-Nb_5/HT\ 3$	90	5.1
$Cu_{10}-Nb_5/HT\ 3$ (gastado)	73	5.7

9.1.4 Desorción a temperatura programada de NH_3 y CO_2 de $Cu_{10}-Nb_x/HT\ 3$

En la **Tabla 14**, los resultados del análisis TPD se expresan como moles de NH_3 o CO_2 por unidad de peso (g de catalizador). Esta técnica se utilizó para cuantificar la densidad de los sitios ácidos y básicos en los catalizadores.

Tabla 14. Acidez y basicidad de Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₀-Nb_x/HT 3 a partir de las mediciones de TPD de NH₃ y CO₂

Catalizador	μmol NH ₃ /g _{cat}	μmol CO ₂ /g _{cat}	Relación acidez/basicidad
Cu₁₀/HT 3	132.0	262.0	0.50
Cu₁₀-Nb_{0.5}/HT 3	141.6	238.0	0.59
Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3	175.9	222.2	0.79
Cu₁₀-Nb₅/HT 3	195.0	204.3	0.95

Los perfiles de desorción de NH₃-TPD (**Figura 54, izquierda**) mostraron un pico amplio a ≈180 °C asignado a los sitios ácidos débiles de los catalizadores. La densidad de sitios ácidos (cantidad total de μmol NH₃/g_{cat}) aumentó con la carga de niobio, de 141 a 195 μmol NH₃/g_{cat}, confirmando la naturaleza ácida que este metal proporcionó al catalizador. Además, el catalizador Cu₁₀/HT 3 mostró una acidez total de 132 μmol NH₃/g_{cat}, demostrando que la incorporación de niobio al catalizador es responsable del aumento de sus propiedades ácidas. Se ha reportado que los sitios ácidos promovidos por la incorporación de Nb son de naturaleza Brønsted y Lewis, principalmente asociados con el enlace Nb=O del niobio tetraédrico [129]. Por otra parte, los perfiles de desorción de CO₂-TPD de los catalizadores Cu₁₀-Nb_x/HT 3 (**Figura 54, derecha**) indicaron la presencia de alrededor de 204–238 μmol CO₂/g_{cat} como densidad de sitios básicos. El pico máximo se observó a ≈140 °C. Como se muestra detalladamente en la **Tabla 14**, la densidad de sitios básicos del catalizador Cu₁₀/HT 3 disminuye de 262 a 204 μmol CO₂/g_{cat} con el aumento gradual de Nb en el catalizador, demostrando la sustitución parcial de sitios básicos por sitios ácidos de hidrotalcita. Estos datos demostraron cómo la distribución de sitios ácidos y básicos es modulada por la incorporación de Nb, con una carga de Nb más alta (catalizador Cu₁₀-Nb₅/HT 3) promoviendo la presencia de sitios ácidos con una disminución subsiguiente

en el número de sitios básicos. La relación ácida/base incrementó con la carga de Nb: 0.50, 0.59, 0.79 y 0.95, respectivamente.

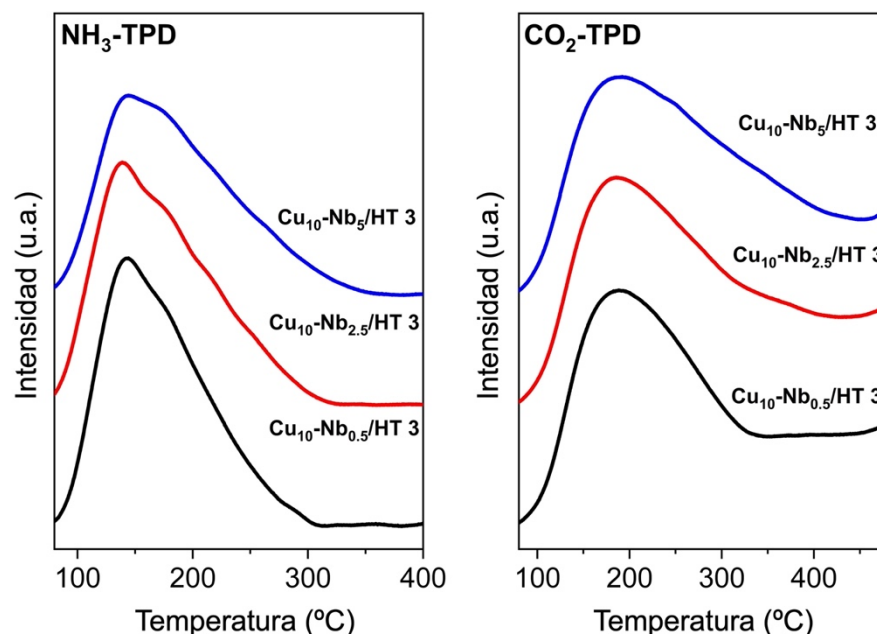


Figura 54. Perfiles de TPD de NH_3 (izquierda) y CO_2 (derecha) para los catalizadores $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$

9.1.5 Estudio superficial de catalizadores de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ por XPS

La técnica de XPS se utilizó para identificar el estado de oxidación de las especies de Cu y determinar las composiciones superficiales de los catalizadores y el posible efecto de la incorporación de Nb en el catalizador mediante el procesamiento de los espectros con el paquete Multipak 9.6.0.15. Las estimaciones de energía de unión se referenciaron a la señal de C 1s a 248.5 eV. Las energías de unión se estimaron con curvas de Gauss-Lorentz y un fondo tipo Shirley. Los porcentajes de concentración atómica de los elementos distintivos se calcularon utilizando el factor de

sensibilidad de área correspondiente para cada región espectral detectada. La **Tabla 16** resume todas las mediciones de XPS. El espectro de nivel de núcleo de Cu 2p de alta resolución de Cu₁₀-Nb_x/HT 3 (**Figura 55**) mostró dos picos principales alrededor de 952.6 eV y 932.6 eV, correspondientes al doblete Cu 2 $p_{1/2}$ - Cu 2 $p_{3/2}$, respectivamente [104,109,110]. La señal de Cu 2 $p_{3/2}$ de los catalizadores Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3 se puede deconvolucionar en dos contribuciones. Como se esperaba, Cu²⁺ se redujo a Cu⁰ de acuerdo con los resultados de XRD y H₂-TPR. La señal de Auger Cu_{LMM} (**Figura 56**) se utiliza para identificar estos estados de oxidación y determinar el valor de Cu (Cu⁺ ≈ 916.2 eV; Cu⁰ ≈ 918.2 eV) [104,110]. La **Tabla 14** muestra que la relación Cu⁰/Cu⁺ aumentó gradualmente con la adición de Nb en el catalizador: 1.04, 1.06, 1.17 y 1.28, con Cu₁₀/HT 3, Cu₁₀-Nb_{0.5}/HT 3, Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3 y Cu₁₀-Nb₅/HT 3, respectivamente. Las especies Cu⁰ y Cu⁺ coexisten en el catalizador como se esperaba [130]. Los resultados mostraron que aumentar la cantidad de Nb inhibió la oxidación parcial de las especies de Cu⁰, como lo demostró la relación Cu⁰/Cu⁺.

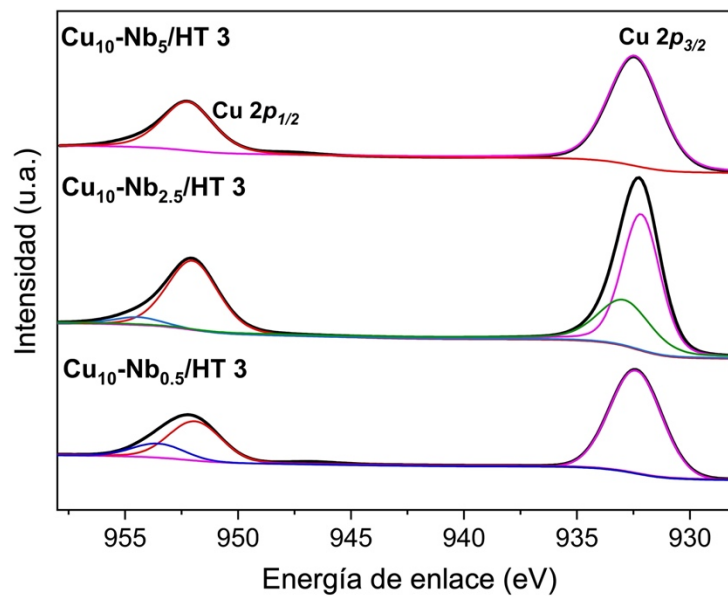


Figura 55. Espectros de XPS de la región Cu $2p_{1/2}$ and Cu $2p_{3/2}$ de los catalizadores de Cu₁₀-Nb_x/HT 3

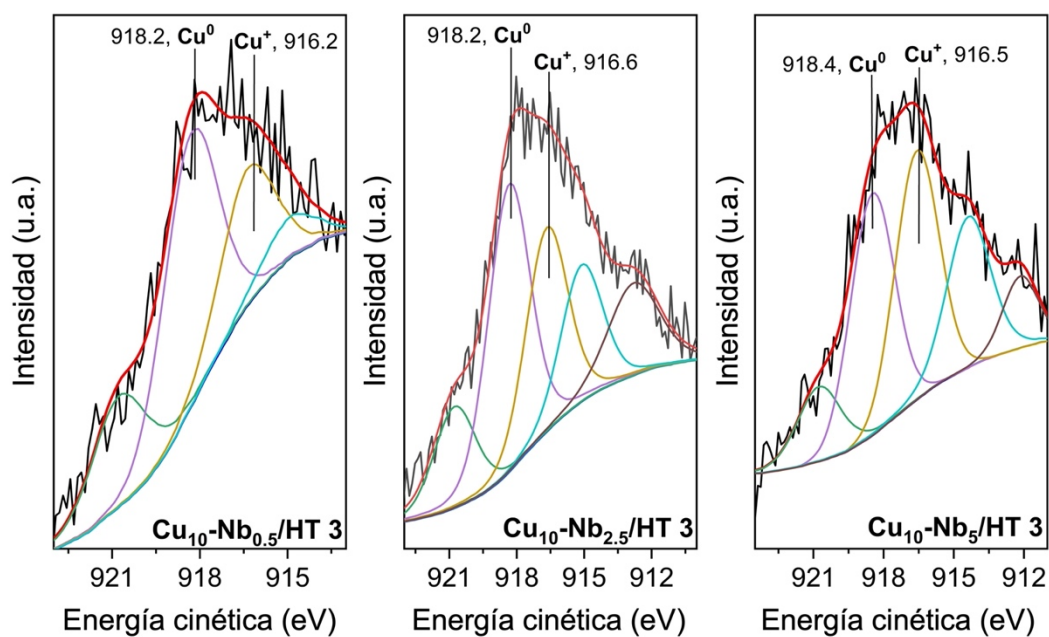


Figura 56. Espectros de la región Auger Cu_{LM} de los catalizadores de Cu₁₀-Nb_x/HT 3

La **Figura 57** muestra los espectros de la región de Nb 3d de alta resolución y los valores de energía de enlace del doblete Nb 3d_{5/2} y Nb 3d_{3/2} de todos los catalizadores Cu₁₀-Nb_x/HT 3 se indican en la **Tabla 16**. Los picos Nb 3d_{5/2} (≈206.9 eV) y 3d_{3/2} (≈209.7 eV) se asignan a la especie Nb₂O₅ que se produce durante la calcinación del catalizador. No se observaron cambios significativos en el desplazamiento de las energías de enlace de las señales de Nb, sin embargo, la intensidad aumentó con la carga de Nb como se esperaba.

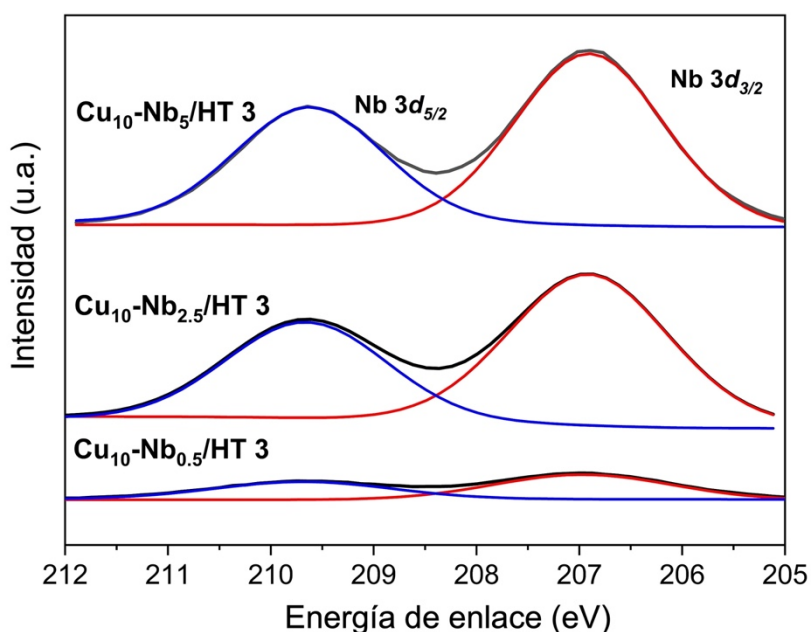


Figura 57. Espectros de XPS de la región Nb 3d_{5/2} y Nb 3d_{3/2} de los catalizadores de Cu₁₀-Nb_x/HT 3

La composición superficial de los catalizadores Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₀-Nb_x/HT 3 obtenidos a partir del análisis XPS se resume en la **Tabla 15**. La cantidad de Cu disminuyó de 4.6 a 3.2 wt.% con el aumento de la carga de Nb. Esto se atribuye a la incorporación de Nb en el soporte y posible sustitución de Cu. Como se esperaba, la

cantidad de Nb aumentó con el incremento de Nb en la impregnación (de 4.1 a 21.5 wt.%). Cabe señalar que la cantidad de Mg y Al disminuyó gradualmente a medida que aumentó la carga de Nb. Esto afectó la relación molar Mg/Al, que descendió con las dos cargas iniciales (1.78 y 1.71), teniendo un efecto más claro con la carga del 5%, ya que la disminución de Al fue mayor, lo que hizo que la relación Mg/Al subiera a 1.90.

La variación en la cantidad de Mg, Al y Nb en el catalizador al incorporar diferentes cargas de Nb promovió cambios en las propiedades ácidas/básicas, como se discutió anteriormente con los resultados obtenidos de la TPD de NH_3 y CO_2 . Por ejemplo, la disminución de Mg en el catalizador representó una disminución de las propiedades básicas.

Tabla 15. Composición superficial de los catalizadores de $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ y $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ a partir de los resultados de XPS

Catalizador	wt.% y (at.%)						Relación molar superficial de Mg/Al	Relación superficial de Cu^0/Cu^+
	Cu	Nb	Mg	Al	O	C		
$\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$	4.6 (1.4)	–	(21.6)	(10.2)	(47.5)	–	2.11	1.04
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{0.5}/\text{HT 3}$	3.6 (1.1)	4.1 (0.9)	(21.5)	(12.1)	(48.5)	–	1.78	1.06
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{2.5}/\text{HT 3}$	3.8 (1.3)	15.7 (3.7)	(19.2)	(11.2)	(48.6)	–	1.71	1.17
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$	3.2 (1.1)	21.5 (5.2)	(17.9)	(9.4)	(49.4)	(16.9)	1.90	1.28
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ (gastado)	2.8 (0.9)	10.6 (2.3)	(18.2)	(9.8)	(46.5)	(22.3)	1.86	0.79

Tabla 16. Picos de energías de enlaces de Cu 2p_{3/2}, Cu 2p_{1/2}, Nb 3d_{5/2}, Nb 3d_{3/2}, Mg 2p, Al 2s and O 1s de los catalizadores de Cu₁₀-Nb_x/HT 3 a partir de los análisis de XPS

Catalizador	Pico	Posición (eV)	Pico	Posición (eV)	Pico	Posición (eV)
Cu₁₀/HT 3	Cu 2p _{3/2} Cu 2p _{1/2}	932.3 y	Nb 3d _{3/2} Nb 3d _{5/2}	–	Mg 1s Al 2s O 1s	49.5
		934.8				118.6
		951.6 y				529.1, 530.2 y
		954.3				531.7
Cu₁₀-Nb_{0.5}/HT 3	Cu 2p _{3/2} Cu 2p _{1/2}	932.4	Nb 3d _{3/2} Nb 3d _{5/2}	206.9 209.8	Mg 1s Al 2s O 1s	49.7
		951.9 y				118.7
		953.7				529.1, 530.3,
						531.6 y 533.0
Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3	Cu 2p _{3/2} Cu 2p _{1/2}	932.2 y	Nb 3d _{3/2} Nb 3d _{5/2}	206.9 209.7	Mg 1s Al 2s O 1s	49.8
		933.1				118.8
		952.1 y				529.9, 530.2,
		954.7				531.9 y 532.9
Cu₁₀-Nb₅/HT 3	Cu 2p _{3/2} Cu 2p _{1/2}	932.5	Nb 3d _{3/2} Nb 3d _{5/2}	206.7 209.6	Mg 1s Al 2s O 1s	49.8
						118.8
						528.8, 530.1,
		952.3				531.6 y 532.9

9.2 Condensación catalítica de EtOH: análisis del tipo de reactores; reactor por lotes y de flujo continuo

9.2.1 Condensación de etanol en un reactor por lotes con catalizadores de Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₀-Nb_x/HT 3: efecto del contenido de Nb

La condensación Guerbet de etanol se evaluó utilizando 200 mg de catalizador a 180 °C y presurizado con 30 atm de nitrógeno en un reactor por lotes. Los resultados (**Figura 58**) mostraron que nuestra serie propuesta de catalizadores con Nb fueron activos para la conversión de EtOH. La conversión de etanol se relacionó con la carga de Nb, incrementando de 18 a 41%, en función de la carga de Nb: de Cu₁₀/HT 3 a Cu₁₀-

Nb₅/HT 3. Este comportamiento se relaciona con las propiedades de deshidrogenación/hidrogenación del contenido de especies de Cu en el catalizador (Cu⁰/Cu⁺), al aumentar el Nb en el catalizador (**Tabla 15**). De hecho, el catalizador con la mayor carga de Nb exhibió una conversión de etanol del 41% a las 6 h y una selectividad del 94.4% hacia *n*-BuOH. Los principales productos de reacción determinados fueron *n*-butanol, 1-HexOH (4.2%) y Ace (1.4%). El catalizador sin Nb presentó la menor conversión de EtOH (18.3%), lo que promovió una disminución de la selectividad hacia *n*-BuOH (80.2%) y un aumento de la selectividad hacia 1-HexOH (10.5%) y ACe (9.3%). Esto se atribuye a una menor relación acidez/basicidad y una relación Cu⁰/Cu⁺ más baja [131]. Es particularmente destacable el efecto del contenido de Cu en la distribución del producto. Cuando se utilizan catalizadores ricos en cobre en este proceso, la conversión de etanol y la selectividad hacia *n*-BuOH disminuyen. De hecho, Cu₁₀/HT 3 mostró la mayor cantidad de Cu superficial (4.6% en peso contra a 3.2–3.6% en peso), y mostró los resultados discutidos anteriormente. El aumento de las propiedades ácidas debido a la carga de Nb dificultó la auto-condensación del acetaldehído en los sitios básicos, lo que se consideraría el paso limitante para mejorar la selectividad hacia *n*-BuOH [51,131], como se demostró en los resultados.

Además, la síntesis de 1-HexOH se logró mediante la condensación aldólica entre acetaldehído y butanal (a partir de la deshidrogenación de *n*-BuOH) [132]. Aunque no se estimaba que la selectividad hacia este alcohol fuera elevada, su producción es importante en la industria de los biocombustibles [133]. Se ha determinado que la selectividad de 1-HexOH se puede mejorar mediante el uso de catalizadores con una relación ácido/base más baja, donde predominan los sitios

básicos [65]. Como resultado, las selectividades hacia este alcohol son menores que las reportadas anteriormente.

A las 6 h, los catalizadores con más cantidad de niobio obtuvieron una conversión de EtOH del 42% con una selectividad hacia *n*-BuOH del 94.4% (rendimiento a *n*-BuOH del 39.6%); en contraste, los catalizadores sin Nb logran una conversión del 33.5% con una selectividad del 87.2% (rendimiento a *n*-BuOH del 29%).

Aunque la selectividad obtenida es notablemente comparable independientemente de los catalizadores utilizados, el balance final de carbono reveló que no se recuperó una cantidad considerable de compuestos volátiles en la muestra de reacción. Estos pueden incluir ácido acético, acetato de etilo, crotonaldehído, butanal, CO y CO₂, entre otros. Los balances de carbono estuvieron entre 42 y 62%, al aumentar la cantidad de Nb. Realizar la reacción en un sistema continuo permitiría superar estos inconvenientes asociados con el sistema por lotes, además de evitar problemas de separación entre los productos y el catalizador. Por este motivo, se propuso llevar a cabo la reacción en un reactor de lecho empacado, como se discutirá en la siguiente Sección.

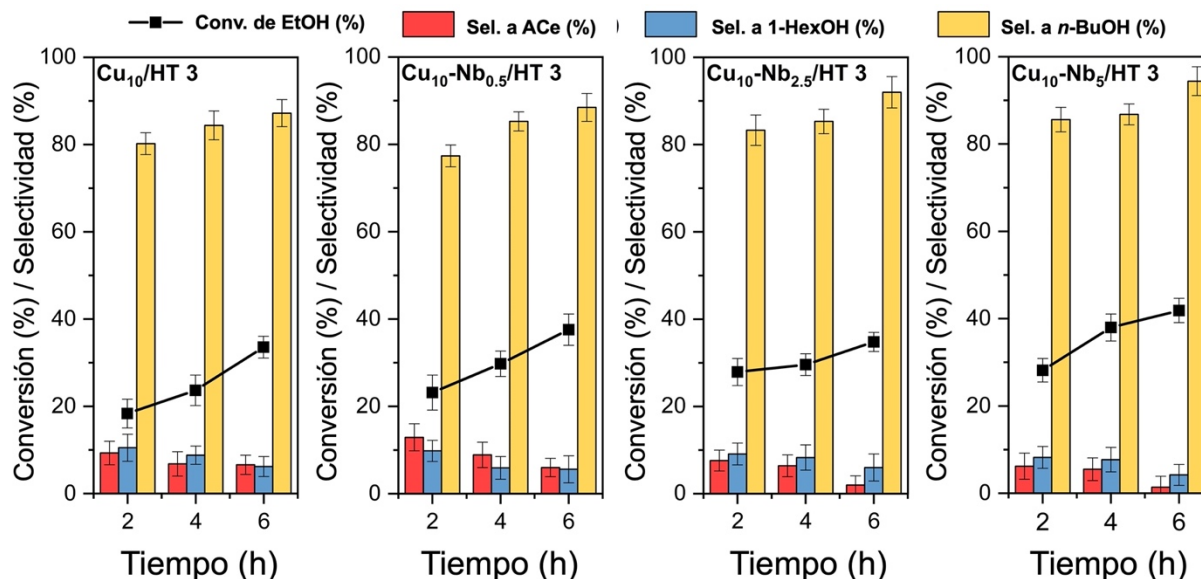


Figura 58. Conversión de EtOH y selectividad hacia ACe, 1-HexOH y n-BuOH en la condensación de EtOH sobre catalizadores de Cu₁₀/HT 3 y Cu₁₀-Nb_x/HT 3 en un reactor por lotes a 180 °C

9.2.2 Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo: Influencia de la temperatura de reacción

Los catalizadores Cu-Nb/HT 3 fueron probados en la condensación del etanol, a presión atmosférica, en fase gaseosa a 150–350 °C, alimentando al lecho catalítico con EtOH. Los principales productos detectados fueron *n*-BuOH, ACe, 1-HexOH y AcOEt. La **Figura 59** resume los resultados del estudio del efecto de la temperatura en la reacción.

De la misma manera que se observó cuando la reacción se llevó a cabo en fase líquida, tanto la conversión del etanol como la selectividad hacia *n*-BuOH aumentan con el contenido de Nb. Para los catalizadores con la mayor concentración

de Nb, se logra una conversión del 52.7% con una selectividad hacia *n*-BuOH del 83% (rendimiento a *n*-BuOH del 43.8%, **Figura 60**) a 300 °C; mientras que, para el catalizador sin Nb, se logra una conversión del 37.8% (**Figura 59**) con una selectividad del 58.5% (rendimiento a *n*-BuOH del 22.1%).

La selectividad hacia *n*-BuOH fue mayor a 300 °C y el rendimiento aumentó con la carga de Nb. Esto demostró el papel clave desempeñado por los sitios ácidos proporcionados por las especies de Nb durante la condensación de las moléculas de acetaldehído para formar *n*-BuOH al adsorber las moléculas de acetaldehído, mientras que los sitios básicos eliminan el protón de este aldehído como se ha señalado en otros sistemas catalíticos [131,134,135]. Sin embargo, se ha descrito que los adsorbatos derivados del etanol y el hidrógeno tipo hidruro se encuentran en los sitios ácidos principalmente asociados con las especies de Nb en el catalizador, mientras que el hidrógeno tipo protón se encuentra en sitios básicos como el MgO de la hidrotalcita [126,136,137]. Además, la coexistencia de las especies Cu^0/Cu^+ promueve reacciones de deshidrogenación/hidrogenación [130]. Por lo tanto, un buen balance de estas propiedades favorece una mayor selectividad hacia *n*-BuOH, como revelaron los resultados de la reacción.

Como se mencionó anteriormente, el acetaldehído puede ser producido por la deshidrogenación de EtOH en sitios básicos y especies de Cu. La selectividad hacia el acetaldehído disminuyó a medida que aumentaba la temperatura de reacción y la conversión del etanol [63]; además, la selectividad disminuyó a medida que

aumentaron las relaciones ácido/base y Cu^0/Cu^+ . Además, 1-HexOH y AcOEt, fueron identificados como los principales subproductos en ausencia de Nb en la formulación del catalizador ($\text{Cu}_{10}/\text{HT } 3$). En fase líquida (**Figura 58**), también se observó una mayor selectividad para estos compuestos en los catalizadores sin Nb. En comparación con la reacción en el sistema por lotes, el balance de carbono en el sistema continuo oscila entre el 63 y el 87%, demostrando que la pérdida de compuestos volátiles se minimiza en este sistema de reacción.

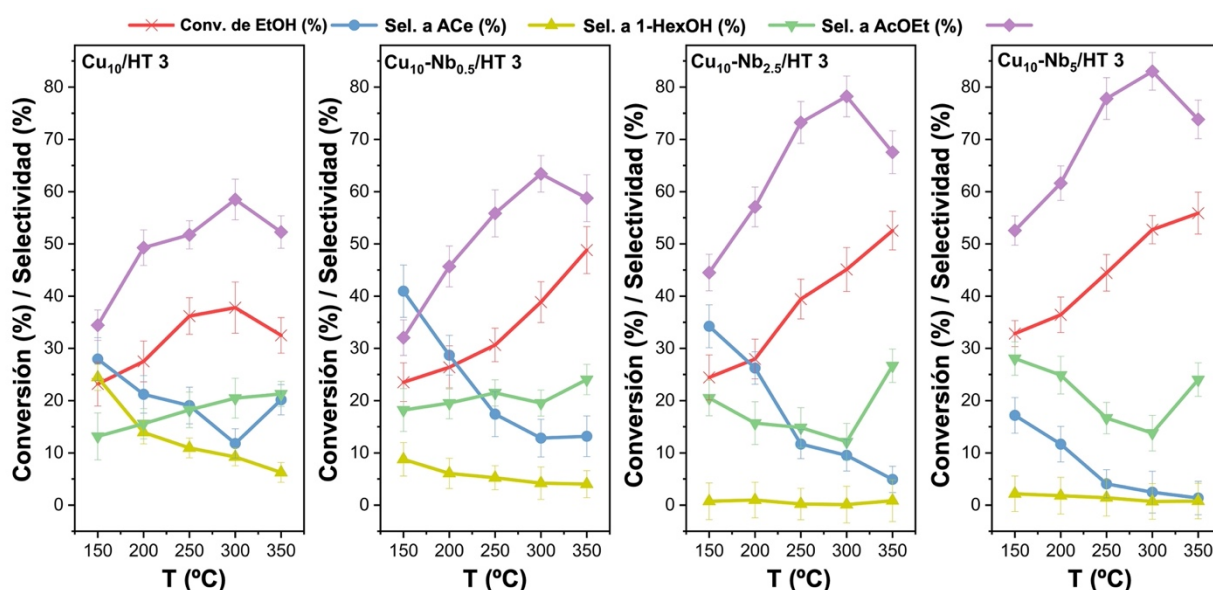


Figura 59. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-HexOH, AcOEt y n-BuOH para la condensación de etanol sobre catalizadores de $\text{Cu}_{10}/\text{HT } 3$ y de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT } 3$ en un reactor en continuo

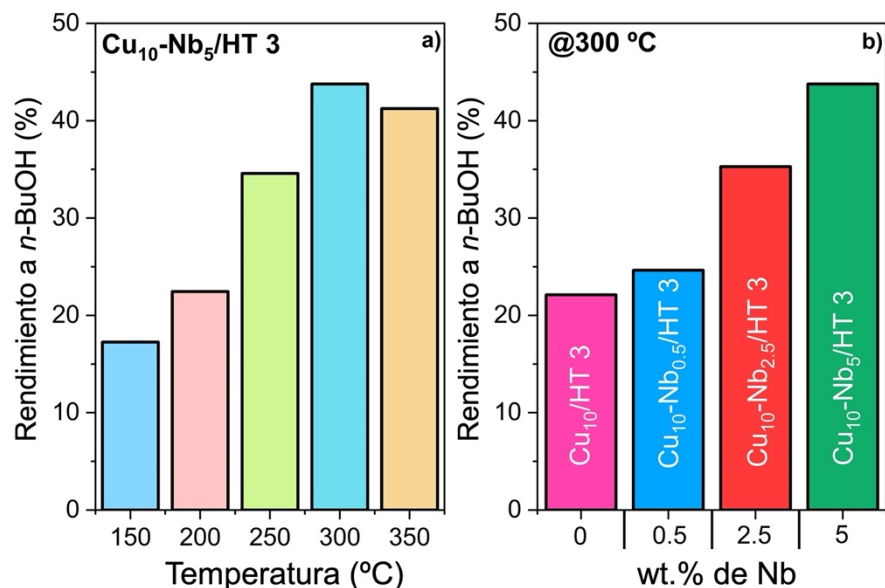


Figura 60. Rendimiento hacia *n*-BuOH para la condensación de EtOH sobre a) $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ a 150, 200, 250, 300 y 350 °C y b) catalizadores de $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ y $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ y 300 °C en un reactor en continuo

9.2.3 Condensación de etanol en un reactor de lecho fijo: estudio de la estabilidad y reúso del catalizador

Los resultados catalíticos para la muestra $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ bajo el tiempo de operación (**Figura 61 a**) indican que el rendimiento es bastante constante durante al menos 6 horas, mientras que la selectividad hacia *n*-BuOH permaneció estable hasta la quinta hora de la reacción, con valores entre el 81–83%. Sin embargo, la selectividad disminuyó en la sexta hora de reacción, a 77%. La ligera disminución en la selectividad podría explicarse por la desactivación del catalizador debido a la generación de coque. Sin embargo, se observó un aumento en la selectividad hacia 1-HexOH además de una disminución en la selectividad hacia AcOEt.

Por lo tanto, se llevó a cabo un estudio de reciclaje con el catalizador utilizado en esta reacción. Inicialmente, se recuperó el catalizador, se secó, y se estudió empleando fisisorción de nitrógeno y XPS, esto se discutirá más adelante. El estudio de reciclaje se realizó durante 6 horas a 300 °C con las mismas condiciones de reacción que la prueba de tiempo en operación. Los datos de reciclaje (**Figura 61 b**) se compararon con los rendimientos obtenidos durante el primer ciclo (**Figura 61 a**). Los resultados mostraron que la conversión de EtOH disminuyó ligeramente; sin embargo, hubo una variación significativa en la selectividad hacia *n*-BuOH, ya que disminuyó apenas y mostró de la misma estabilidad con el tiempo que el catalizador fresco. Esto puede relacionarse con una disminución en la relación Cu^0/Cu^+ o la pérdida de metal en el catalizador. Independientemente de la disminución en la conversión de EtOH, la selectividad hacia ACE incrementó. Además, la selectividad hacia el acetato de etilo disminuyó sustancialmente. Esto podría deberse a la desactivación de las especies de Nb en el catalizador.

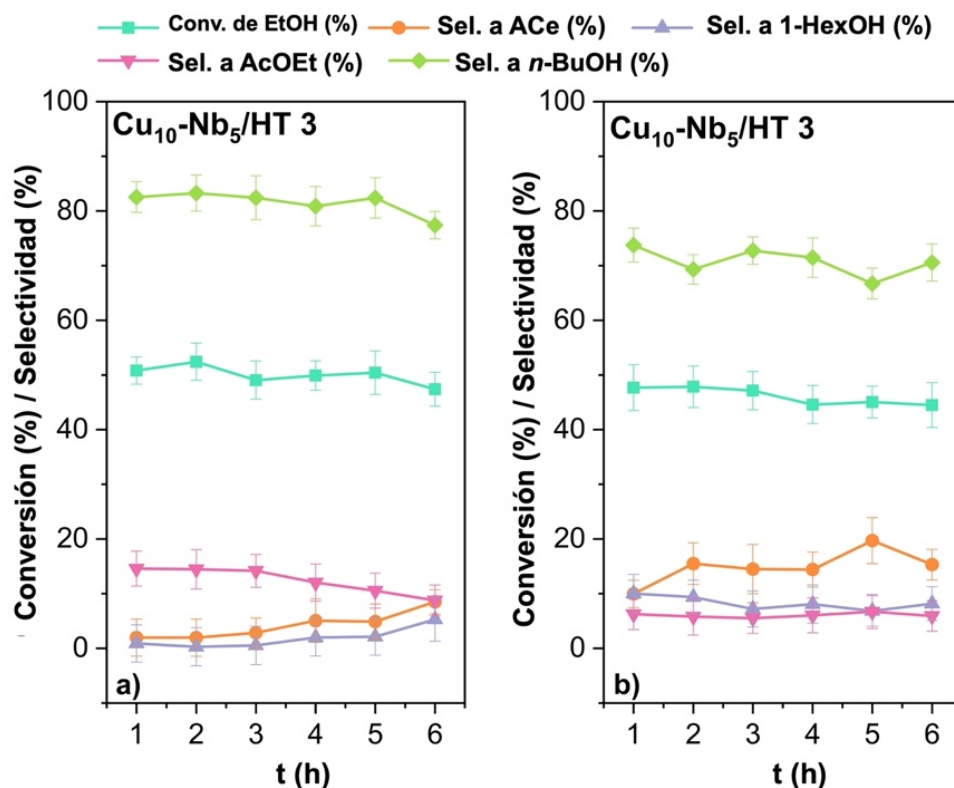


Figura 61. Conversión de etanol y selectividad hacia Ace, 1-HexOH, AcOEt y n-BuOH para la condensación de etanol sobre catalizadores de Cu₁₀-Nb₅/HT 3 en un reactor en continuo: a) prueba de estabilidad y b) prueba de reúso

La composición superficial del catalizador gastado se estudió usando XPS y los resultados se comparan en la **Tabla 15**. Además, hubo una ligera variación en las especies de Cu superficiales, lo que resultó en una gran disminución en la relación Cu⁰/Cu⁺ de 1.28 a 0.79 (**Figura 62**). Esto afectó la selectividad hacia el n-BuOH y la conversión de EtOH. Además, la relación molar de Mg/Al disminuyó ligeramente de 1.90 a 1.86. El catalizador gastado, por otro lado, mostró un cambio importante en la composición superficial del catalizador después de la reacción, con el Nb superficial disminuyendo a la mitad. Esto podría ser resultado de la deposición de coque en las partículas de Nb. Como resultado del proceso, el contenido de carbono del catalizador

aumentó de 16.9 a 22.3 at.%, lo que indica que se había depositado coque en su superficie. Además, se formó NbO_2 en el catalizador gastado como resultado de la reducción de Nb_2O_5 durante la reacción (**Figura 63**).

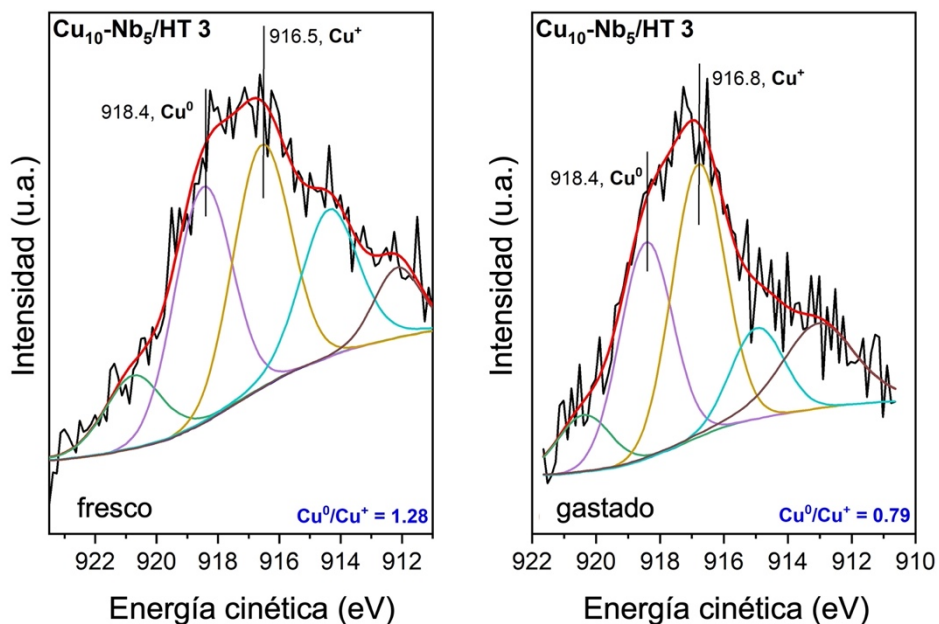


Figura 62. Espectros de la región Auger Cu_{LMM} de los catalizadores fresco (izquierda) y gastado (derecha) de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$

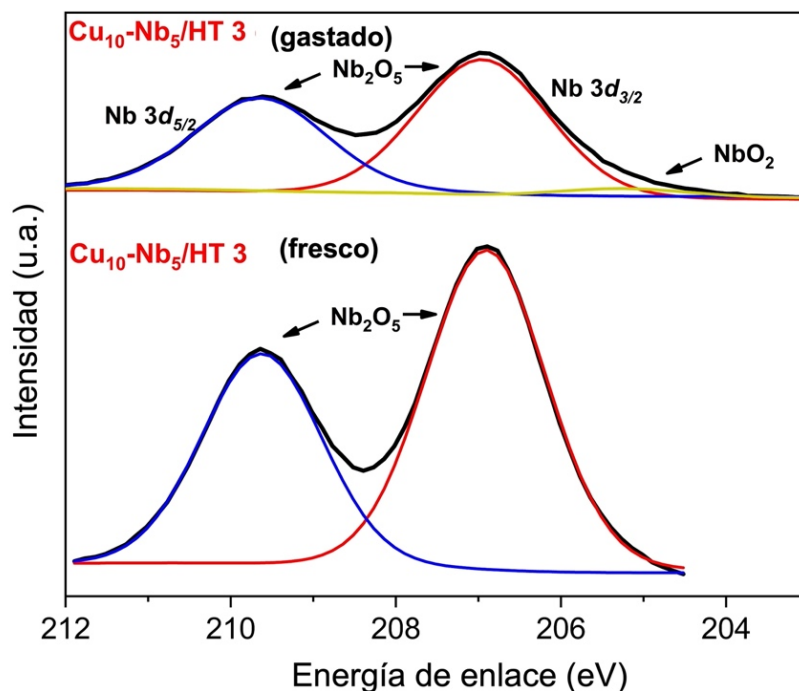


Figura 63. Espectros de XPS de la región Nb $3d_{5/2}$ y Nb $3d_{3/2}$ de los catalizadores fresco (abajo) y gastado (arriba) de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$

Por fisisorción de N_2 se demostró una disminución de 90 a $73 \text{ m}^2/\text{g}$ en el área superficial específica en el catalizador gastado de $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ con respecto a la muestra fresca (**Tabla 13**). Esto podría atribuirse a una posible reconstrucción del intercapa de la hidrotalcita debido al agua producida durante la reacción, lo que se conoce como el "efecto memoria" [121]. Debido a la disminución en SSA, el tamaño de poro aumentó de 5.1 a 5.7 nm.

9.3 Conclusiones

El Cu₁₀-Nb_x/HT 3, con 0.5, 2.5 y 5 wt.% de niobio se sintetizó mediante impregnación húmeda incipiente. Todos los catalizadores mostraron actividad para la condensación de EtOH a alcoholes superiores en fase líquida y gaseosa, a 180 y 300 °C, respectivamente. Se demostró que la adición de Nb a catalizadores soportados en Cu induce un aumento de los sitios ácidos en la superficie de los catalizadores, junto con un incremento en la relación Cu⁰/Cu⁺ asociado con un mejor rendimiento catalítico durante la síntesis de *n*-BuOH a partir de etanol, tanto en términos de selectividad, rendimiento y conversión (94,4%, 39,6% y 42% en un reactor por lotes y 83%, 43,8% y 52,7% en sistema continuo, respectivamente). El catalizador Cu₁₀-Nb₅/HT 3 mostró buena estabilidad en un reactor de lecho fijo a 300 °C durante al menos 6 h. Además, se realizó un estudio de reuso y los resultados mostraron una reducción de las especies de Nb en la superficie después de la reacción, y esto influyó en la selectividad de *n*-BuOH, ya que este valor disminuyó a ≈70 %.

El potencial para producir varios productos de valor agregado como *n*-butanol, acetaldehído, acetato de etilo y 1-hexanol representa una excelente alternativa para diversas aplicaciones en el sector químico.

10 Conclusiones y perspectivas de estudio

En el presente trabajo se evaluaron una serie de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita con diferentes relaciones molares de Ca/P (1.65, 1.67 y 1.70) y de Mg/Al (3, 4 y 5), respectivamente. Además, a los catalizadores que mostraron una mejor actividad catalítica en la condensación de metanol y etanol (HAP 1.65 y HT 3) fueron modificados con Cu (10 y 15 wt.%) para estudiar el efecto de este metal en la síntesis de biocombustibles en un reactor por lotes y en un reactor de lecho empacado. Asimismo, se incorporó Nb en los catalizadores de Cu/HT 3 para estudiar el efecto de la interacción de Cu-Nb en la conversión de etanol a n-BuOH.

A continuación, se enlistarán las conclusiones más importantes para cada parte del estudio realizado en la tesis:

–Los resultados de microcalorimetría de adsorción demostraron que las propiedades ácidas-básicas de los catalizadores de hidroxiapatita y de hidrotalcita se modificaron al variar las relaciones molares Ca/P y Mg/Al durante la síntesis. Estos cambios influyeron en la distribución de los productos de reacción, observándose una mayor selectividad hacia el isobutanol con relaciones molares más bajas de Ca/P o Mg/Al, mientras que la selectividad hacia n-butanol aumentó con el incremento de la relación molar.

–La conversión de 1-propanol fue identificada como el paso limitante de la reacción para incrementar la selectividad hacia isobutanol, lo cual es crucial para mejorar el rendimiento del proceso.

–Se realizó la incorporación de Cu en la hidroxiapatita y se concluyó que la adición de este metal tuvo un efecto positivo en la selectividad hacia el isobutanol: en fase vapor al 65% y 18% en fase líquida. Además, la selectividad hacia n-butanol disminuyó con la adición de Cu.

–Se demostró una conversión de etanol del 54.5%, una selectividad del 62.2% y un rendimiento hacia isobutanol del 33.9% a 400 °C en un reactor en continuo, lo cual es significativamente positivo, ya que un sistema en continuo brinda ventajas como la recuperación del catalizador y evitar el uso de una base como en el sistema por lotes.

–Las propiedades ácidas-básicas y las especies Cu se modificaron con la carga de Cu utilizada en el catalizador, lo cual tuvo un efecto en la actividad catalítica: a menor carga de Cu (10 wt.%) se obtuvo una mayor relación de basicidad/acidez y de Cu^+/Cu^0 lo que resultó en valores más altos de selectividad y rendimiento hacia isobutanol en un reactor por lotes y en un reactor en continuo.

–Se demostró la estabilidad del catalizador $\text{Cu}_{10}/\text{HAP}$ 1.65 en un reactor de lecho empacado hasta por 12 h (totales) de reacción. La caracterización post-reacción reveló un aumento en el tamaño de los cristales de Cu, indicando un crecimiento de partículas durante la reacción, lo que se reflejó en la cantidad superficial de Cu, sin embargo, la relación de Cu^+/Cu^0 disminuyó después de las primeras 6 h de reacción, lo cual afectó la actividad catalítica hacia isobutanol.

–Se sintetizaron catalizadores de CuMgAl por método de impregnación húmeda incipiente (Cu_x/HT 3) y por co-precipitación ternaria (Cu_xMgAl) y se demostró que los catalizadores de Cu_x/HT 3 presentaron una mayor área superficial específica y

cristalinidad, una mayor relación Cu^+/Cu^0 y una relación basicidad/acidez menor en comparación con los catalizadores de Cu_xMgAl .

–Los catalizadores con menor cantidad de Cu y con mayor relación Cu^+/Cu^0 mostraron una mayor selectividad (67.4%) y rendimiento (29.7%) hacia isobutanol en un reactor por lotes en fase líquida, los cuales fueron superiores a los obtenidos llevando a cabo la reacción en fase gas, con valores de selectividad del 50.1% y un rendimiento del 32% ($\text{Cu}_{10}\text{MgAl}$). Esto demostró que es más importante el balance de especies de Cu que la cantidad superficial que el catalizador pueda tener de este metal, además, que llevando a cabo la reacción en fase líquida en un sistema por lotes se promueve la interacción de los reactivos y el catalizador para lograr mejores rendimientos hacia el producto deseado.

–Se logró sintetizar isobutanol en un sistema en continuo con ambas series de catalizadores de $\text{Cu}_x/\text{HT 3}$ y Cu_xMgAl . Los resultados mostraron una tendencia similar: las hidrotalcitas con 10 wt.% de Cu, que presentaron una mayor relación Cu^+/Cu^0 , demostraron una mayor selectividad hacia isobutanol a 400 °C. Además, en este sistema de reacción se inhibió la reacción paralela para producir n-butanol, ya que se obtuvieron valores de selectividad menores al 15%.

–Se sintetizaron catalizadores de $\text{Cu-Nb}/\text{HT 3}$ por el método de impregnación húmeda incipiente con el objetivo de modificar las propiedades catalíticas del $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ para la auto condensación de etanol a n-butanol en un sistema por lotes y en un sistema en continuo. Por TPD de NH_3 se observó un incremento de las propiedades ácidas con el aumento de la carga de Nb ($5 > 2.5 > 0.5 > 0$ wt.%). Además, se determinó

una interacción entre las partículas de Cu-Nb, ya que los resultados de XPS mostraron que las relaciones de Cu^0/Cu^+ incrementaron con la carga de Nb.

-Los resultados obtenidos en ambos sistemas de reacción estudiados evidenciaron que el incremento de la relación de Cu^0/Cu^+ en los catalizadores mejoró el rendimiento catalítico hacia n-butanol ($\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3} > \text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{2.5}/\text{HT 3} > \text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{0.5}/\text{HT 3} > \text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$), logrando selectividades del 94.4% y 83% y rendimientos del 39.6% y del 43.8% en un sistema por lotes y uno en continuo, respectivamente.

-El catalizador $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT3}$ mostró buena estabilidad en un reactor de lecho fijo a 300 °C durante al menos 6 h. Sin embargo, el estudio de reúso reveló una reducción de las especies de Nb en la superficie después de la reacción, lo que influenció la relación de Cu^0/Cu^+ en la selectividad de n-butanol, disminuyendo a aproximadamente 70%.

En general:

-La modificación de catalizadores de hidroxiapatita e hidrotalcita con Cu resultó en una serie de catalizadores que mostraron mayor selectividad y rendimiento hacia isobutanol en ambos sistemas propuestos: reactor por lotes llevando a cabo la reacción en fase líquida y gas y en un reactor de lecho empacado. Los estudios de TPD de NH_3 y CO_2 en conjunto con XPS demostraron una variación en las propiedades ácidas-básicas y principalmente en la relación de Cu^+/Cu^0 , cuyo efecto en la distribución de productos fue evidente según los resultados obtenidos, donde a menor cantidad de Cu, mayor relación de Cu^+/Cu^0 y mejor selectividad y rendimiento hacia isobutanol.

–La incorporación de Nb, un metal que posee principalmente propiedades ácidas y redox, en los catalizadores de Cu₁₀/HT 3 promovió una mayor relación de especies de Cu⁰/Cu⁺, las cuales fueron altamente activas para la auto condensación de etanol hacia n-butanol.

Perspectivas de estudio:

Los resultados obtenidos permiten proponer diversos catalizadores con propiedades ácidas-básicas modificadas con un metal de transición como el Cu, para la producción de biocombustibles a partir de una reacción de tipo Guerbet (metanol + etanol, metanol + 1-propanol o una auto condensación de etanol), en un reactor por lotes y en un reactor de lecho empacado. Por una parte, los catalizadores estudiados demostraron, no sólo una buena actividad catalítica hacia los alcoholes de cadena larga deseados, sino una gran estabilidad con respecto al tiempo y de reúso de los catalizadores, ya que presentaron valores similares durante al menos 12 horas (totales) de reacción.

Así mismo, sería interesante modificar los catalizadores para prevenir cambios superficiales que se demostraron por XPS, XRD y fisisorción de N₂. Estas modificaciones redujeron la relación Cu⁺/Cu⁰, lo cual afectó la actividad catalítica de ambos catalizadores en el estudio de reúso.

11 APÉNDICE A

Tabla A. 1. Conversión de etanol, selectividad hacia *i*BuOH, 1-PrOH y *n*-BuOH y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C a diferentes masas de catalizadores de HAP 1.65, HAP 1.67, HAP 1.70, HT 3, HT 4 y HT 5

Catalizador	Masa de catalizador (mg)	Conversión de etanol (%)	Selectividad (%)			Presión a 180 °C (MPa)
			1-PrOH	<i>i</i> BuOH	<i>n</i> -BuOH	
HAP 1.65	16	62	35	16	49	1.5
HAP 1.65	50	54	53	12	35	1.6
HAP 1.65	100	59	62	9	29	1.7
HAP 1.65	200	50	59	7	34	1.7
HAP 1.67	16	31	28	11	61	1.4
HAP 1.67	100	74	70	3	27	1.7
HAP 1.70	16	25	-	-	100	1.3
HAP 1.70	100	45	-	3	97	1.6
HT 3	16	25	57	10	33	1.4
HT 3	50	38	52	11	36	1.4
HT 3	100	57	71	6	23	1.6
HT 3	200	43	57	7	36	1.7
HT 4	16	65	51	7	42	1.4
HT 4	100	69	68	4	28	1.6
HT 5	16	75	-	6	94	1.3
HT 5	100	65	63	1	36	1.7

Tabla A. 2. Conversión de etanol, μ moles de *n*-BuOH producidos en la ^acondensación de metanol y etanol y en el ^bauto condensación de etanol y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C con catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

Catalizador	Masa de catalizador (mg)	Conversión de etanol (%)	Cantidad de <i>n</i> -BuOH producido (μ mol)	Presión a 180 °C (MPa)
^a HAP 1.65	100	59	34	1.7
^b HAP 1.65	100	30	67	1.3

^a HT 3	100	53	33	1.6
^b HT 3	100	42	71	1.2

Tabla A. 3. Conversión 1-propanol de la condensación de 1-propanol y metanol y presión alcanzada durante la reacción en un reactor por lotes a 180 °C con catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

Catalizador	Masa de catalizador (mg)	Conversión de 1-propanol (%)	Presión a 180 °C (MPa)
^b HAP 1.65	100	19	1.4
^b HT 3	100	12	1.4

Tabla A. 4. Rendimiento hacia los productos de reacción: 1-propanol, isobutanol y *n*-butanol

^a Catalizador	*Rendimiento (mol %)		
	1-Propanol	Isobutanol	<i>n</i> -butanol
HAP 1.65 (16 mg)	0.445	0.201	0.613
HAP 1.65 (50 mg)	1.510	0.356	0.984
HAP 1.65 (100 mg)	0.891	0.123	0.424
HAP 1.65 (200 mg) Ciclo 1	1.777	0.225	1.013
HAP 1.65 (200 mg) Ciclo 2	1.978	0.259	1.712
HAP 1.65 (200 mg) Ciclo 3	2.595	0.248	5.637

HAP 1.67 (16 mg)	1.841	0.745	4.067
HAP 1.67 (100 mg)	1.012	0.061	0.573
HAP 1.70 (16 mg)	-	0.308	3.267
HAP 1.70 (100 mg)	-	0.021	0.730
HT 3 (16 mg)	0.392	0.068	0.231
HT 3 (50 mg)	2.151	0.479	1.415
HT 3 (100 mg)	1.422	0.119	0.460
HT 3 (200 mg) Ciclo	2.193	0.253	1.382
HT 3 (200 mg) Ciclo 2	2.449	0.259	1.718
HT 3 (200 mg) Ciclo 3	2.259	0.195	2.049
HT 4 (16 mg)	0.189	0.026	0.156
HT 4 (100 mg)	1.098	0.058	0.448
HT 5 (16 mg)	-	0.005	0.067
HT 5 (100 mg)	0.822	0.019	0.489
^b HAP 1.65 (100 mg)	-	-	1.956
^b HT 3 (100 mg)	-	-	1.411
^c HAP 1.65 (100 mg)	-	9.546	-
^c HT 3 (100 mg)	-	5.390	-

^aCondiciones de reacción: relación molar de MeOH:EtOH 14.4:1; T = 180 °C; t = 2 h

^bCondiciones de reacción: 0.188 mol de EtOH; T = 180 °C; t = 2 h

°Condiciones de reacción: relación molar de MeOH:1-PrOH 18.2:1; T = 180 °C; t = 2 h

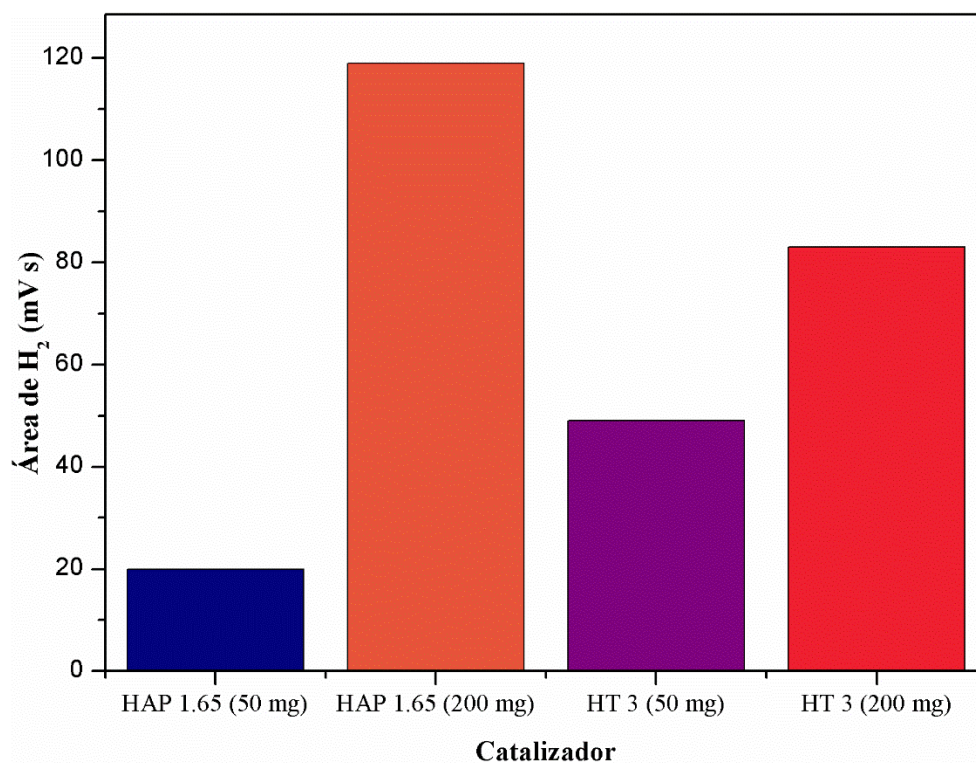


Figura A. 1. Áreas de H₂ detectadas por GC-TCD en la reacción de EtOH + MeOH en un reactor Batch a 180 °C por 2 h sobre 50 y 200 mg de catalizadores de HAP 1.65 y HT 3

12 APÉNDICE B

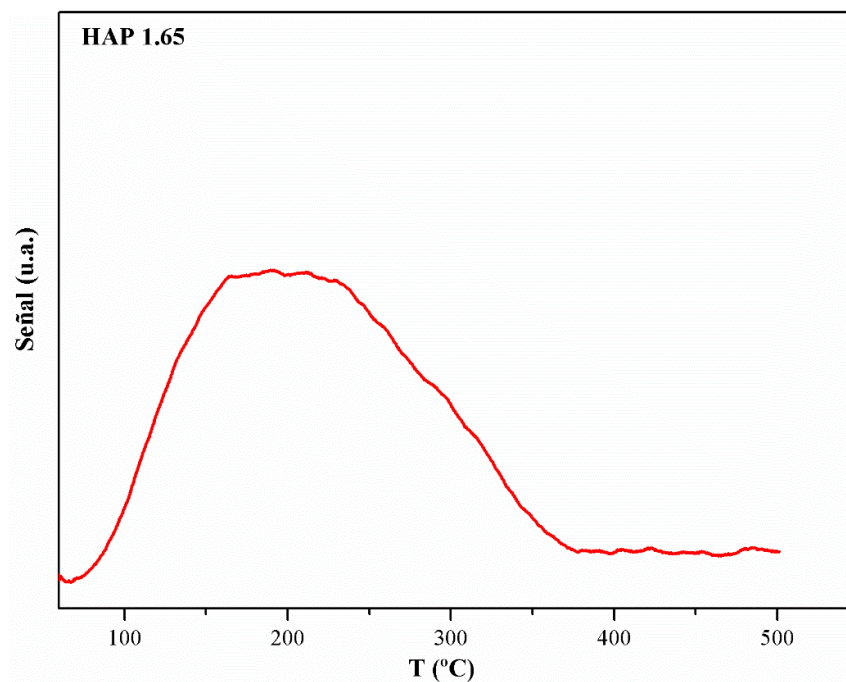


Figura B. 1. Perfil de desorción a temperatura programada de NH_3 de HAP 1.65

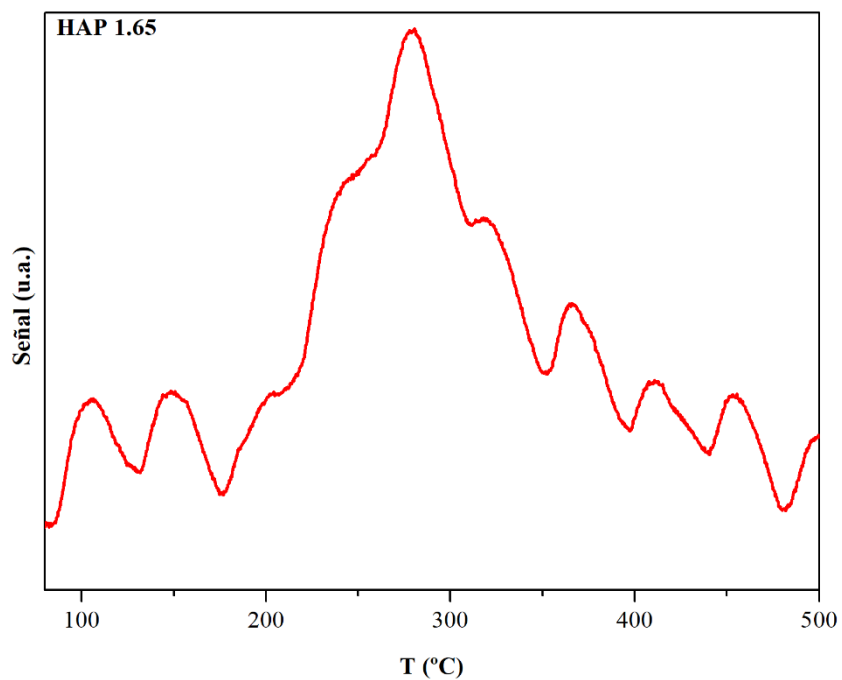


Figura B. 2 Perfil de desorción a temperatura programada de CO_2 de HAP 1.65

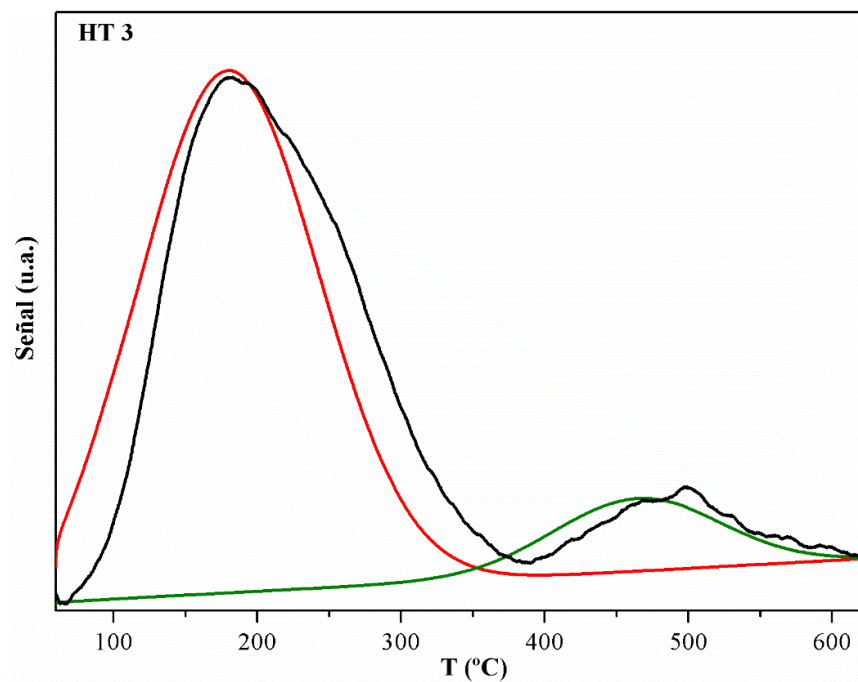


Figura B. 3. Perfil de desorción a temperatura programada de NH_3 de HT 3

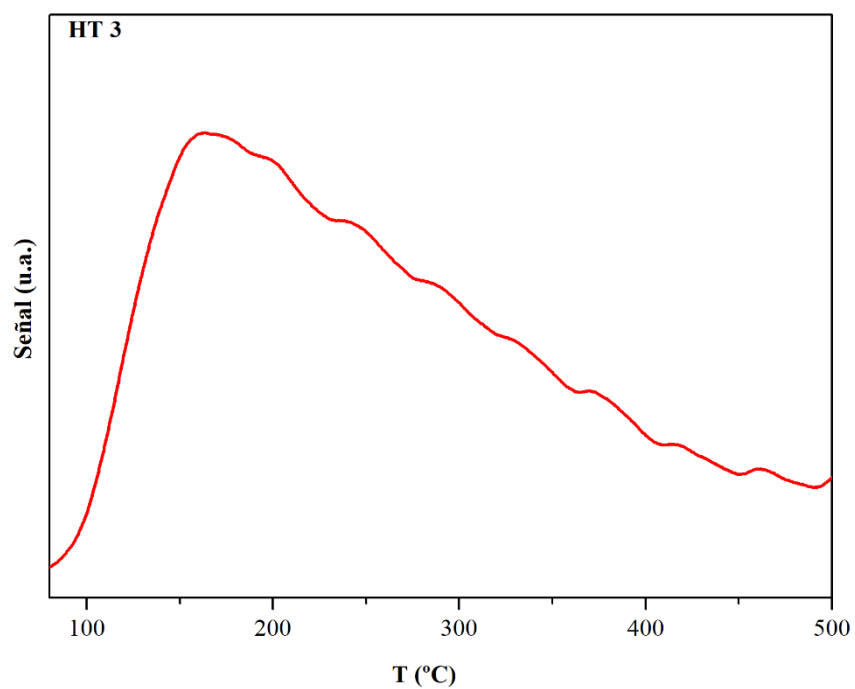


Figura B. 4. Perfil de desorción a temperatura programada de CO_2 de HT 3

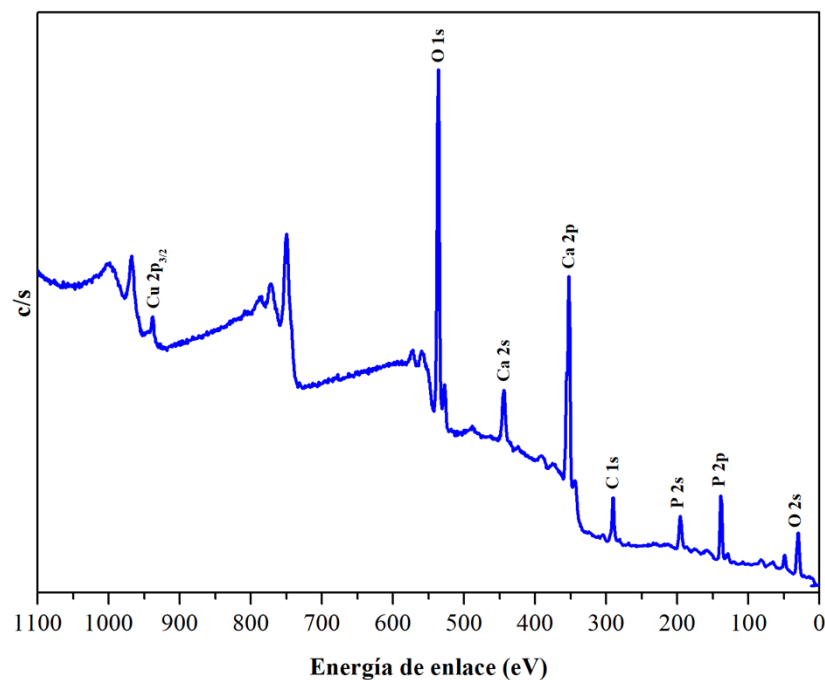


Figura B. 5. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₀/HAP 1.65

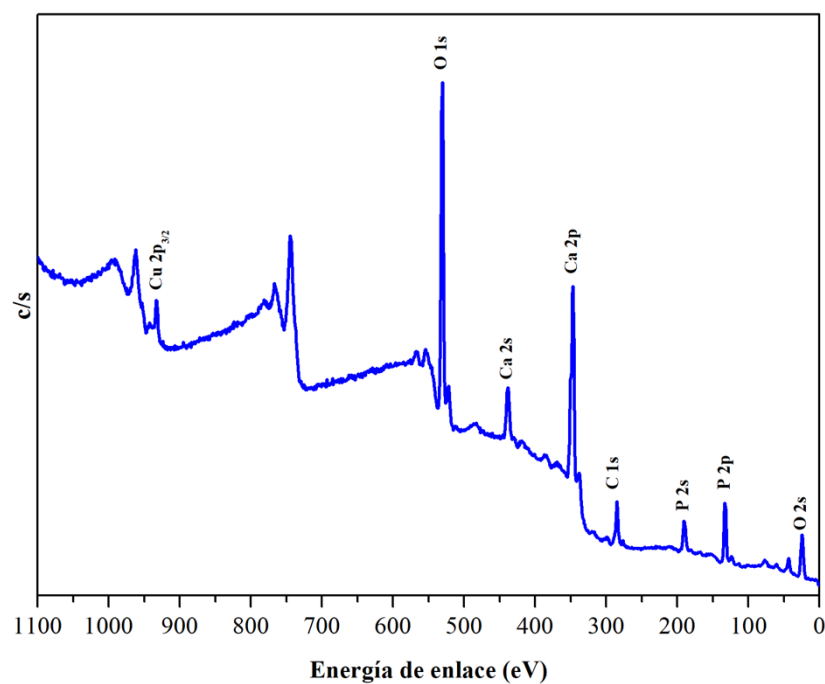


Figura B. 6. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₅/HAP 1.65

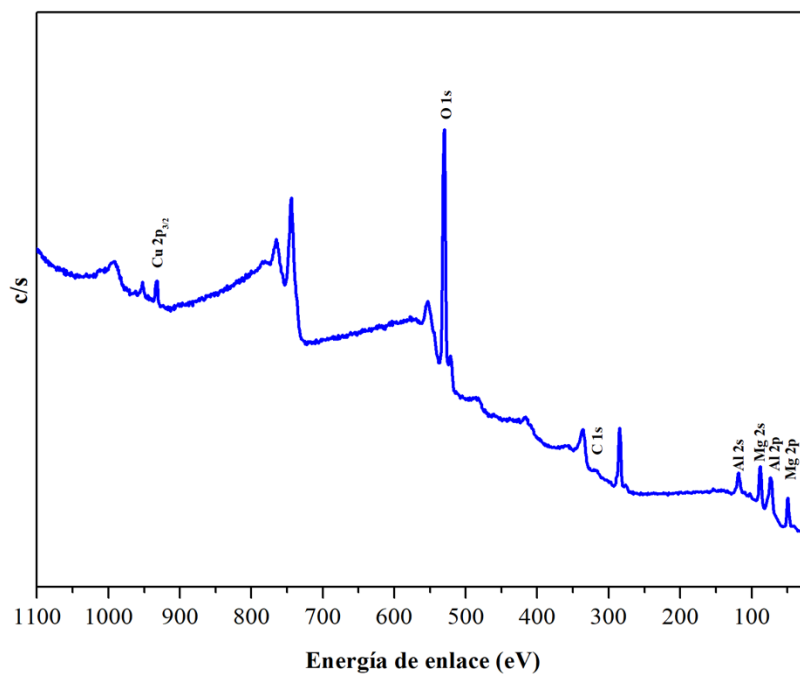


Figura B. 7. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₀/HT 3

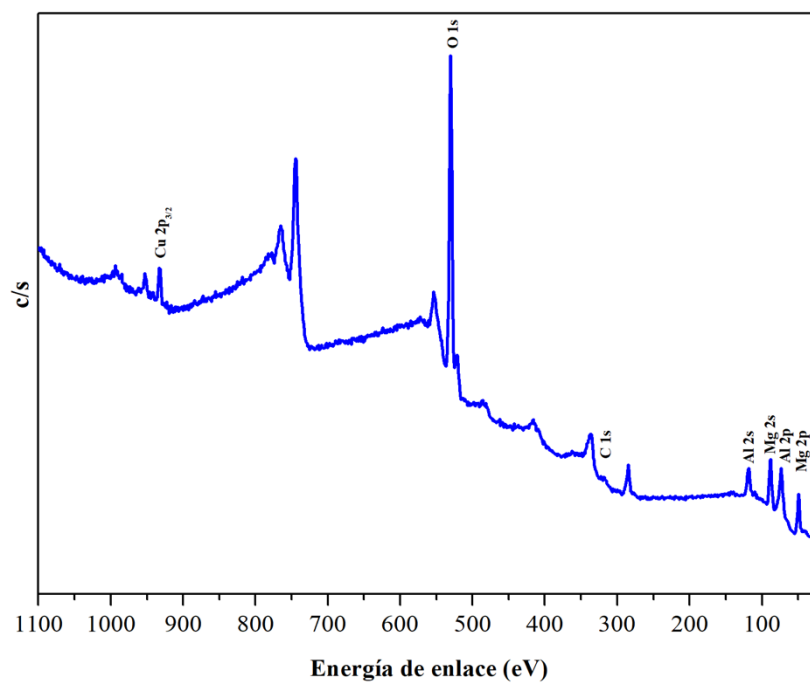


Figura B. 8. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₅/HT 3

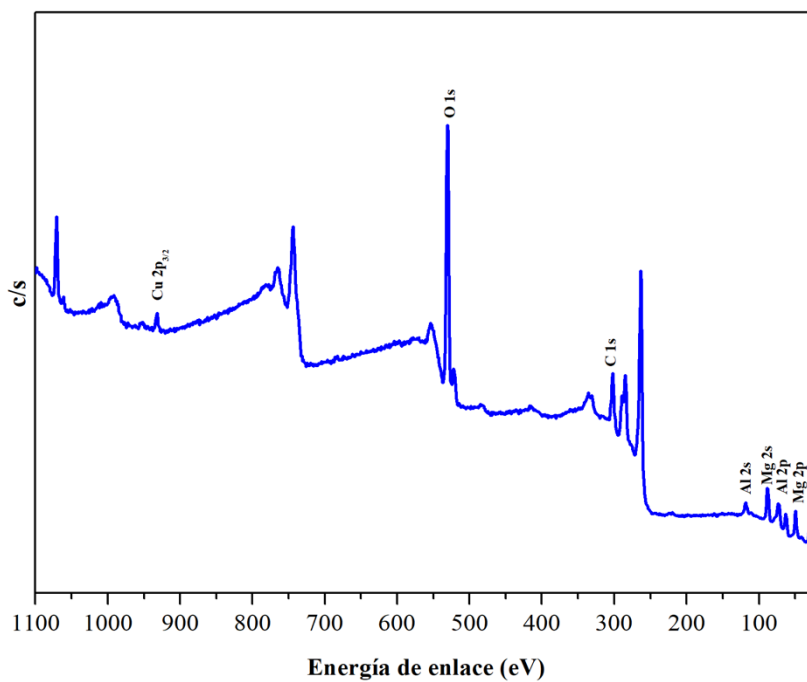


Figura B. 9. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₀MgAl

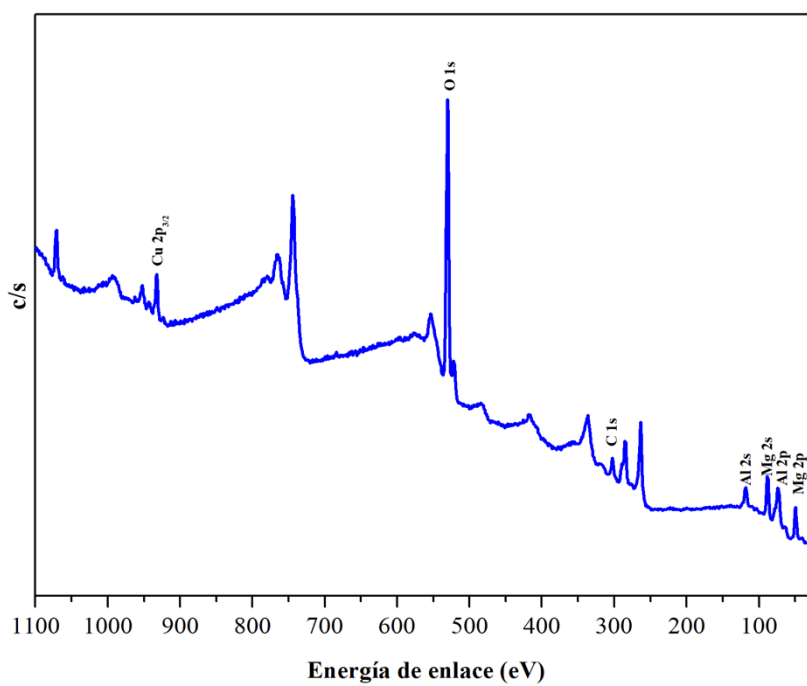


Figura B. 10. Espectro de XPS de encuesta de Cu₁₅MgAl

13 REFERENCIAS

- [1] T. Simpson, Bioscience 59 (2009) 926–927.
- [2] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, Proceedings of the National Academy of Sciences 103 (2006) 11206–11210.
- [3] M. v. Rodionova, R.S. Poudyal, I. Tiwari, R.A. Voloshin, S.K. Zharmukhamedov, H.G. Nam, B.K. Zayadan, B.D. Bruce, H.J.M. Hou, S.I. Allakhverdiev, Int J Hydrogen Energy 42 (2017) 8450–8461.
- [4] S.H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, D. Giurco, Fuel 141 (2015) 120–135.
- [5] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, Futures 69 (2015) 31–49.
- [6] T. Covert, M. Greenstone, C.R. Knittel, Journal of Economic Perspectives 30 (2016) 117–138.
- [7] C. Withagen, Resour Energy Econ 16 (1994) 235–242.
- [8] N. Pasadakis, V. Gaganis, C. Foteinopoulos, Fuel Processing Technology 87 (2006) 505–509.
- [9] M.H. Hassan, M.A. Kalam, Procedia Eng 56 (2013) 39–53.
- [10] K. Morganti, M. Almansour, A. Khan, G. Kalghatgi, S. Przesmitzki, Energy Convers Manag 157 (2018) 480–497.
- [11] A.M. Brownstein, Renewable Motor Fuels: The Past, the Present and the Uncertain Future, 2016.
- [12] Forbes, Forbes (2018).

- [13] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A.S. Aljaafari, *Renewable Energy Focus* 28 (2019) 127–139.
- [14] D.P. Ho, H.H. Ngo, W. Guo, *Bioresour Technol* 169 (2014) 742–749.
- [15] R. Kumar, K.K. Pant, *Appl Surf Sci* 515 (2020) 146010.
- [16] N. Sarkar, S.K. Ghosh, S. Bannerjee, K. Aikat, *Renew Energy* 37 (2012) 19–27.
- [17] J. Haydary, P. Šuhaj, J. Husár, *Biomass Convers Biorefin* 11 (2021) 419–428.
- [18] T.C. Ezeji, H.P. Blaschek, *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts* (2010) 19–37.
- [19] Y. Su, W. Zhang, A. Zhang, W. Shao, *Applied Sciences (Switzerland)* 10 (2020) 1–18.
- [20] Global Bioenergy Statistics, WBA GLOBAL BIOENERGY STATISTICS 2018, 2018.
- [21] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, S. Patil, *J Environ Chem Eng* 2 (2014) 573–584.
- [22] H.B. Aditiya, T.M.I. Mahlia, W.T. Chong, H. Nur, A.H. Sebayang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016) 631–653.
- [23] R.K. Niven, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9 (2005) 535–555.
- [24] B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lidén, G. Zacchi, *Trends Biotechnol* 24 (2006) 549–556.

- [25] O.I. Shapovalov, L.A. Ashkinazi, Russian Journal of Applied Chemistry 81 (2008) 2232–2236.
- [26] F.N. Alasfour, Int J Energy Res 21 (1997) 21–30.
- [27] M. Fenkl, M. Pechout, M. Vojtisek, EPJ Web Conf 114 (2016) 1–5.
- [28] R. Kolodziej, J. Scheib, Hydrocarbon Processing 91 (2012) 79–85.
- [29] L.M. Rodríguez-Antón, F. Gutiérrez-Martín, Y. Doce, Fuel 166 (2016) 73–78.
- [30] D.E. Ramey, Agricultural Biofuels: Technology, Sustainability and Profitability 85 (2007) 137.
- [31] W.R. da S. Trindade, R.G. dos Santos, Renewable and Sustainable Energy Reviews 69 (2017) 642–651.
- [32] M.N.A.M. Yusoff, N.W.M. Zulkifli, H.H. Masjuki, M.H. Harith, A.Z. Syahir, M.A. Kalam, M.F. Mansor, A. Azham, L.S. Khuong, Transp Res D Transp Environ 57 (2017) 23–38.
- [33] T. Wallner, A. Ickes, J. Wasil, J. Sevik, S. Miers, in: SAE Technical Papers, SAE International, 2014.
- [34] T. Walther, J.M. François, Biotechnol Adv 34 (2016) 984–996.
- [35] D.M. Minahan, W.M. Hart, W.S. Epling, G.B. Hoflund, ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints 42 (1997) 715–719.
- [36] T. Jiang, Y. Niu, B. Zhong, Fuel Processing Technology 73 (2001) 175–183.
- [37] S.Y. Cheng, Z.H. Gao, J.W. Kou, Y. Liu, W. Huang, Energy and Fuels 31 (2017) 8572–8579.

- [38] M. Xu, M.J.L. Gines, A. Hilmen, B.L. Stephens, E. Iglesia, *J Catal* 171 (1997) 130–147.
- [39] L. Tan, G. Yang, Y. Yoneyama, Y. Kou, Y. Tan, T. Vitidsant, N. Tsubaki, *Appl Catal A Gen* 505 (2015) 141–149.
- [40] L. Tan, G. Yang, Y. Yoneyama, Y. Kou, Y. Tan, T. Vitidsant, N. Tsubaki, *Appl Catal A Gen* 505 (2015) 141–149.
- [41] X. Li, J. Zhang, M. Zhang, W. Zhang, M. Zhang, H. Xie, Y. Wu, Y. Tan, *Catalysts* 9 (2019).
- [42] J.T. Kozlowski, R.J. Davis, *ACS Catal* 3 (2013) 1588–1600.
- [43] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B.F. Sels, P. van der Voort, A. Verberckmoes, *Catal Sci Technol* 5 (2015) 3876–3902.
- [44] S. Veibel, J.I. Nielsen, *Tetrahedron* 23 (1967) 1723–1733.
- [45] L. Silvester, J.F. Lamonier, J. Faye, M. Capron, R.N. Vannier, C. Lamonier, J.L. Dubois, J.L. Couturier, C. Calais, F. Dumeignil, *Catal Sci Technol* 5 (2015) 2994–3006.
- [46] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J Catal* 259 (2008) 183–189.
- [47] S. Hanspal, Z.D. Young, J.T. Prillaman, R.J. Davis, *J Catal* 352 (2017) 182–190.
- [48] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, F. Meunier, *J Catal* 311 (2014) 28–32.
- [49] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, *ACS Catal* 6 (2016) 939–948.

- [50] D. Stošić, F. Hosoglu, S. Bennici, A. Travert, M. Capron, F. Dumeignil, J.L. Couturier, J.L. Dubois, A. Auroux, *Catal Commun* 89 (2017) 14–18.
- [51] I.C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit, *Catal Letters* 143 (2013) 23–30.
- [52] X.Y. Xi, Z.H. Sun, H.T. Cao, Y.T. Pei, G.H. ten Brink, P.J. Deuss, K. Barta, H.J. Heeres, *Catalysts* 10 (2020) 1–16.
- [53] Z.D. Young, R.J. Davis, *Catal Sci Technol* 8 (2018) 1722–1729.
- [54] S. Cimino, L. Lisi, S. Romanucci, *Catal Today* 304 (2017) 58–63.
- [55] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida, Y. Morikawa, *J Chem Soc Chem Commun* (1990) 1558–1559.
- [56] Z. Sun, A.C. Vasconcelos, G. Bottari, M.C.A. Stuart, G. Bonura, C. Cannilla, F. Frusteri, K. Barta, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 1738–1746.
- [57] C. Carlini, M. Marchionna, M. Novello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J Mol Catal A Chem* 232 (2005) 13–20.
- [58] R.L. Wingad, E.J.E. Bergström, M. Everett, K.J. Pellow, D.F. Wass, *Chem. Commun.* 52 (2016) 5202–5204.
- [59] C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Novello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J Mol Catal A Chem* 200 (2003) 137–146.
- [60] F.-L. Cheng, G. He-Qin, J.-L. Cui, H. Bo, L.I. De-Bao, *Guerbet Reaction of Methanol and Ethanol Catalyzed by CuMgAlO_x Mixed Oxides: Effect of M²⁺ /Al³⁺ Ratio*, 2018.
- [61] B.C. Zhou, Q.N. Wang, X.F. Weng, L. He, W.C. Li, A.H. Lu, *ChemCatChem* 12 (2020) 2341–2347.

- [62] R.L. Wingad, P.J. Gates, S.T.G. Street, D.F. Wass, *ACS Catal* 5 (2015) 5822–5826.
- [63] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 8634–8642.
- [64] H. Aitchison, R.L. Wingad, D.F. Wass, *ACS Catal* 6 (2016) 7125–7132.
- [65] P. Benito, A. Vaccari, C. Antonetti, D. Licursi, N. Schiarioli, E. Rodriguez-Castellón, A.M. Raspolli Galletti, *J Clean Prod* 209 (2019) 1614–1623.
- [66] Z. Sun, A.C. Vasconcelos, G. Bottari, M.C.A. Stuart, G. Bonura, C. Cannilla, F. Frusteri, K. Barta, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 1738–1746.
- [67] G. Garbarino, P. Riani, M. Villa García, E. Finocchio, V. Sanchez Escribano, G. Busca, *Catal Today* 354 (2020) 167–175.
- [68] I.C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux, *Catal Today* 147 (2009) 231–238.
- [69] R.L. Wingad, E.J.E. Bergström, M. Everett, K.J. Pellow, D.F. Wass, *Chemical Communications* 52 (2016) 5202–5204.
- [70] C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J Mol Catal A Chem* 200 (2003) 137–146.
- [71] C. Carlini, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J Mol Catal A Chem* 232 (2005) 13–20.
- [72] B.C. Zhou, Q.N. Wang, X.F. Weng, L. He, W.C. Li, A.H. Lu, *ChemCatChem* 12 (2020) 2341–2347.
- [73] B.E. Handy, S.B. Sharma, B.E. Spiewak, J.A. Dumesic, A Tian-Calvet Heat-Flux Microcalorimeter for Measurement of Differential Heats of Adsorption

1 A Tian-Calvet Heat-Flux Microcalorimeter for Measurement of Differential Heats of Adsorption, 1993.

- [74] A. Fihri, C. Len, R.S. Varma, A. Solhy, *Coord Chem Rev* 347 (2017) 48–76.
- [75] S. Hanspal, *The Guerbet Coupling of Ethanol into Butanol over Calcium Hydroxyapatite Catalysts*, 2016.
- [76] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, *Chemistry - A European Journal* 13 (2007) 870–878.
- [77] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.C. Groen, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chemistry - A European Journal* 11 (2005) 728–739.
- [78] J. Shen, J.M. Kobe, Y. Chen, J.A. Dumesic, (n.d.).
- [79] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 52 (2009) 51–59.
- [80] M. Thommes, K. Kaneko, A. v. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [81] M. Mir, F.L. Leite, P.S.D.P. Herrmann, F.L. Pissetti, A.M. Rossi, E.L. Moreira, Y.P. Mascarenhas, *Materials Research* 15 (2012) 622–627.
- [82] S. Koutsopoulos, *J Biomed Mater Res* 62 (2002) 600–612.
- [83] M. Ben Osman, S. Diallo Garcia, J.M. Krafft, C. Methivier, J. Blanchard, T. Yoshioka, J. Kubo, G. Costentin, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 27837–27847.

- [84] A. Awonusi, M.D. Morris, M.M.J. Tecklenburg, *Calcif Tissue Int* 81 (2007) 46–52.
- [85] B. Wiyantoko, P. Kurniawati, T.E. Purbaningtias, I. Fatimah, *Procedia Chem* 17 (2015) 21–26.
- [86] M. Mališová, M. Horňáček, J. Mikulec, P. Hudec, V. Jorík, *Acta Chimica Slovaca* 11 (2018) 147–156.
- [87] M. Delarco, C. Martin, I. Martin, V. Rives, R. Trujillano, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 49 (1993) 1575–1582.
- [88] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, *Top Catal* 52 (2009) 482–491.
- [89] T. Palmer, Sara J, Frost, Ray L, Ayoko, Godwin, Nguyen, *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (2007) 395–401.
- [90] I.M. Hill, S. Hanspal, Z.D. Young, R.J. Davis, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 9186–9197.
- [91] A. Ouali, J.P. Majoral, A.M. Caminade, M. Taillefer, *ChemCatChem* 1 (2009) 504–509.
- [92] Y. Ukisu, T. Miyadera, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 81 (2004) 305–311.
- [93] Y. Huang, B. Wang, H. Yuan, Y. Sun, D. Yang, X. Cui, F. Shi, *Catal Sci Technol* 11 (2021) 1652–1664.
- [94] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, *ACS Catal* 6 (2016) 939–948.
- [95] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl Catal A Gen* 251 (2003) 337–345.
- [96] Z.D. Young, S. Hanspal, R.J. Davis, *ACS Catal* 6 (2016) 3193–3202.

- [97] C. Carlini, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J Mol Catal A Chem* 206 (2003) 409–418.
- [98] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl Catal A Gen* 251 (2003) 337–345.
- [99] C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, M. Noviello, A. Maria, R. Galletti, G. Sbrana, *Selective Synthesis of Isobutanol by Means of the Guerbet Reaction Part 1. Methanol/n-Propanol Condensation by Using Copper Based Catalytic Systems*, 2002.
- [100] D.A. Valdivieso Vera, *Determinación Del Efecto de La Relación Molar de Ca/P y Mg/Al En Las Propiedades Ácidas-Básicas de Catalizadores de Hidroxiapatita e Hidrotalcita Para Su Potencial Uso En La Obtención de Biocombustibles*, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
- [101] S. Diallo-Garcia, M. ben Osman, J.M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo, G. Costentin, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 12744–12757.
- [102] S. Cimino, L. Lisi, S. Romanucci, *Catal Today* 304 (2018) 58–63.
- [103] U. Iriarte-Velasco, J.L. Ayastuy, R. Bravo, Z. Boukha, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *J Mater Sci* 56 (2021) 6745–6763.
- [104] J. Guo, H. Yu, F. Dong, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, *RSC Adv* 7 (2017) 45420–45431.
- [105] M.H. Santos, M. de Oliveira, L.P. de F. Souza, H.S. Mansur, W.L. Vasconcelos, *Materials Research* 7 (2004) 625–630.
- [106] K. Ishikawa, P. Ducheyne, S. Radin, *J Mater Sci Mater Med* 4 (1993) 165–168.

- [107] J. Ryu, H.S. Kim, H.T. Hahn, *J Electron Mater* 40 (2011) 42–50.
- [108] Y. Shao, K. Sun, Q. Li, Q. Liu, S. Zhang, Q. Liu, G. Hu, X. Hu, *Green Chemistry* 21 (2019) 4499–4511.
- [109] W. Zhou, W. Lu, H. Wang, Z. Xia, S. Zhai, Z. Zhang, Y. Ma, M. He, Q. Chen, *Appl Catal A Gen* 604 (2020).
- [110] M.C. Biesinger, *Surface and Interface Analysis* 49 (2017) 1325–1334.
- [111] K. Saito, S. Kagawa, M. Ogasawara, S. Kato, *J Solid State Chem* 317 (2023).
- [112] M.A. Pogosova, L. V. González, *Ceram Int* 44 (2018) 20140–20147.
- [113] G.C. Gomes, F.F. Borghi, R.O. Ospina, E.O. López, F.O. Borges, A. Mello, *Surf Coat Technol* 329 (2017) 174–183.
- [114] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida, Y. Morikawa, A Low-Pressure Guerbet Reaction over Magnesium Oxide Catalyst, n.d.
- [115] C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, M. Noviello, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, *J Mol Catal A Chem* 184 (2002) 273–280.
- [116] F. Cheng, H. Guo, J. Cui, B. Hou, H. Xi, L. Jia, D. Li, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 126 (2019) 119–136.
- [117] M.L. Jia, Y.P. Zhang, Y.S. Bao, J. Wang, A.J. Xu, *Green Chem Lett Rev* 11 (2018) 230–236.
- [118] R. Salomão, L.M. Milena, M.H. Wakamatsu, V.C. Pandolfelli, *Ceram Int* 37 (2011) 3063–3070.
- [119] J.Y. Lee, G.H. Gwak, H.M. Kim, T. Il Kim, G.J. Lee, J.M. Oh, *Appl Clay Sci* 134 (2016) 44–49.

- [120] H.A. Prescott, Z.J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, *J Catal* 234 (2005) 119–130.
- [121] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. Van Der Pers, *Chemistry - A European Journal* 13 (2007) 870–878.
- [122] J. Ryu, H.S. Kim, H.T. Hahn, *J Electron Mater* 40 (2011) 42–50.
- [123] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, *Classification of Gibbs Adsorption Isotherms*, 1998.
- [124] J. Chen, Y. Song, D. Shan, E.H. Han, *Corros Sci* 63 (2012) 148–158.
- [125] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, F. Meunier, *J Catal* 311 (2014) 28–32.
- [126] K.K. Ramasamy, M. Gray, H. Job, D. Santosa, X.S. Li, A. Devaraj, A. Karkamkar, Y. Wang, *Top Catal* 59 (2016) 46–54.
- [127] G.F. Leal, S. Lima, I. Graça, H. Carrer, D.H. Barrett, E. Teixeira-Neto, A.A.S. Curvelo, C.B. Rodella, R. Rinaldi, *IScience* 15 (2019) 467–488.
- [128] R.L. Kadam, Y. Kim, S. Gaikwad, M. Chang, N.H. Tarte, S. Han, *Catalysts* 10 (2020).
- [129] C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Appl Catal B* 179 (2015) 139–149.
- [130] H. Yang, Y. Chen, X. Cui, G. Wang, Y. Cen, T. Deng, W. Yan, J. Gao, S. Zhu, U. Olsbye, J. Wang, W. Fan, *Angewandte Chemie - International Edition* 57 (2018) 1836–1840.

- [131] S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, *J Catal* 296 (2012) 24–30.
- [132] T.L. Jordison, C.T. Lira, D.J. Miller, *Ind Eng Chem Res* 54 (2015) 10991–11000.
- [133] M.V. De Pours, A.P. Sathiyagnanam, D. Rana, B. Rajesh Kumar, S. Saravanan, *Appl Therm Eng* 113 (2017) 1505–1513.
- [134] S. Cimino, L. Lisi, S. Romanucci, *Catal Today* 304 (2017) 58–63.
- [135] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, *ACS Catal* 6 (2016) 939–948.
- [136] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, N. Kruse, *ACS Catal* 5 (2015) 2929–2934.
- [137] M. Ziolk, I. Sobczak, *Catal Today* 285 (2017) 211–225.

14 Contribución científica

Artículos:

Daniel Alejandro Valdivieso-Vera, Gerardo Antonio Flores-Escamilla, José Julián Cano-Gómez, Isabel Barroso-Martín, Enrique Rodríguez-Castellón, Iván Alonso Santos-López, M. Olga Guerrero-Pérez. **Effect of Nb as dopant of hydrotalcite catalysts during the ethanol condensation to optimize n-Butanol production**. Catalysis Today, Volume 433, 2024, 114658.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114658>

Manuscrito publicado adjunto al final

Presentación en congresos nacionales e internacionales:

Congreso: XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis

Fecha: 26-28 de octubre de 2020

Lugar: San Luis Potosí, México.

Contribución: *Effect of Ca/P molar ratio on acidic and basic properties on hydroxyapatite catalysts for potential biofuel production*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Daniel Alejandro Valdivieso Vera, Brent Edward Handy, Gerardo Antonio Flores Escamilla, José Julián Cano Gómez, Javier Rivera de la Rosa and Iván Alonso Santos López

Congreso: Semana Verde – Universidad Autónoma de Nuevo León

Fecha: 19 de Mayo de 2022

Lugar: Nuevo León, México.

Contribución: *Síntesis de biocombustibles a partir de alcohols de cadena corta sobre catalizadores de hidroxiapatita*

Tipo de contribución: Ponencia

Autores: Daniel Alejandro Valdivieso Vera, Gerardo Antonio Flores Escamilla y Iván Alonso Santos López

Congreso: XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials

Fecha: 14-19 de agosto de 2022

Lugar: Cancún, México.

Contribución: *Biofuel synthesis from short-chain alcohols over hydroxyapatite catalysts*

Tipo de contribución: Presentación oral

Autores: Daniel Alejandro Valdivieso-Vera, Iván Alonso Santos-López, Gerardo A. Flores-Escamilla, José Julián Cano-Gómez, M. Olga Guerrero-Pérez, Brent Edward Handy, David Alejandro de Haro del Río, Carlos Lucio Ortiz, Javier Rivera de la Rosa

Congreso: XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials

Fecha: 14-19 de agosto de 2022

Lugar: Cancún, México.

Contribución: *Renewable biofuel production by catalytic conversion of lignocellulosic material using nano metal oxides $Mg_xAl_yO_z$ obtained hydrotalcite*

Tipo de contribución: Presentación oral

Autores: Iván Alonso Santos-López, Jesús Uriel López-Atondo, Daniel Alejandro Valdivieso-Vera, José J. Cano-Gómez, Gerardo A. Flores-Escamilla, Luis Hernández-Adame, Hiram J. Ojeda Galván, Eileen S. Carrillo Pedraza, Diana Bustos Martínez

Congreso: 3^{er} Congreso Internacional de NanoBioIngeniería

Fecha: 16-19 de noviembre de 2022

Lugar: Nuevo León, México.

Contribución: *Producción de biocombustibles a partir de material lignocelulósico en presencia catalizadores metálicos soportados en minerales de hidroxiapatita*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Rocha-Montoya L.K., Zúñiga-Gallegos, A.N., Marroquín-Tobias, M.G., Valdivieso-Vera D.A., Santos-López I.A., Flores-Escamilla G.A., Hernández-Ramírez A.

Congreso: 3^{er} Congreso Internacional de NanoBioIngeniería

Fecha: 16-19 de noviembre de 2022

Lugar: Nuevo León, México.

Contribución: *Síntesis de biocombustibles a partir de biometanol y bioetanol sobre catalizadores metálicos soportados en hidrotalcita*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Saldaña-Rivera, M., Valdivieso-Vera, D.A., Fernández-González O.I., Santos-López I.A., Flores-Escamilla G.A., Hernández-Ramírez A.

Congreso: 3^{er} Congreso Internacional de NanoBioIngeniería

Fecha: 16-19 de noviembre de 2022

Lugar: Nuevo León, México.

Contribución: *Síntesis de biocombustibles líquidos y biohidrógeno a partir de bioetanol y biometanol en presencia de nanomateriales de CuMgAlO_x*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Cantu-González, A., Gutiérrez-Vázquez, J., Medina-Morales, K.J., Santos-López I.A., Valdivieso-Vera, D.A., Flores-Escamilla G.A., Solís-García A., Díaz de León J.N.

Congreso: Congreso Internacional Multidisciplinar de Estudiantes de Doctorado (CIMED)

Fecha: 22-24 de marzo de 2023

Lugar: Tenerife, España.

Contribución: *Conversión catalítica de etanol y metanol en presencia de catalizadores de Cu soportados en minerales de Ca y P*

Tipo de contribución: Presentación oral

Autores: Valdivieso-Vera, Daniel Alejandro; Guerrero-Pérez, María Olga; Santos-López, Iván Alonso; Flores-Escamilla, Gerardo Antonio; Rodríguez-Castellón, Enrique; Barroso-Marín, Isabel

Congreso: 9th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis (CIS-9)

Fecha: 04-07 de junio de 2023

Lugar: Toledo, España.

Contribución: *Hydroxyapatite modified with copper for biofuel synthesis*

Tipo de contribución: Presentación oral

Autores: Valdivieso-Vera Daniel Alejandro; Santos-López Iván Alonso; Guerrero-Pérez María Olga; Barroso-Martín Isabel; Rodríguez-Castellón Enrique; Flores-Escamilla Gerardo Antonio; Handy Brent Edward; Huerta-Muñoz Jorge Guillermo; Cano-Gómez José Julián; Hernández-Adame Luis.

Congreso: The 27th International Symposium for Chemical Reaction Engineering (ISCRE 27)

Fecha: 11-14 de junio de 2023

Lugar: Québec, Canadá

Contribución: *Catalytic conversion of methanol and ethanol to biofuels over copper/hydroxyapatite*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Valdivieso-Vera Daniel Alejandro; Guerrero-Pérez María Olga; Santos-López Iván Alonso; Barroso-Martín Isabel; Rodríguez-Castellón Enrique; Flores-Escamilla Gerardo Antonio; Handy Brent Edward

Congreso: Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2023)

Fecha: 20-24 de junio de 2023

Lugar: Torremolinos, España

Contribución: *Biofuel synthesis from short-chain alcohol over Cu-Mg-Al catalysts*

Tipo de contribución: Flash Oral + Póster

Autores: D. A. Valdivieso-Vera; M. O. Guerrero-Pérez; I. A. Santos-López; E. Rodríguez-Castellón; G. A. Escamilla-Flores; I. Barroso-Martín; B. E. Handy; J. J. Cano-Gómez; J. G. Huerta-Muñoz; A. Cantú-González

Congreso: 10th International Symposium on Group Five Elements

Fecha: 25-28 de junio de 2023

Lugar: Québec, Canadá

Contribución: *Copper and Niobium-supported on hydrotalcite for biofuel production*

Tipo de contribución: Presentación oral

Autores: Valdivieso-Vera Daniel Alejandro; Guerrero-Pérez María Olga; Santos-López Iván Alonso; Rodríguez-Castellón Enrique; Flores-Escamilla Gerardo Antonio

Congreso: XXXIX Reunión Bienal De La Sociedad Española De Química

Fecha: 25-29 de junio de 2023

Lugar: Zaragoza, España

Contribución: *Biofuel synthesis from ethanol and methanol over Cu/Mg_xAl_yO_x catalysts*

Tipo de contribución: Póster

Autores: D.A. Valdivieso Vera; I.A. Santos López; M.O. Guerrero Pérez; I. Barroso Martín; E. Rodríguez Castellón; G.A. Flores Escamilla; B.E. Handy, J.G.

Congreso: XVII Congreso Mexicano de Catálisis y IX Congreso Internacional

Fecha: 8-13 de octubre de 2023

Lugar: Morelia, México

Contribución: *CuZnAl catalysts for biofuel synthesis from lignocellulosic material*

Tipo de contribución: Póster

Autores: Daniel Alejandro Valdivieso-Vera, Iván Alonso Santos-López, María Olga Guerrero-Pérez, Gerardo Antonio Flores-Escamilla, Andrés Cantú-González and José Julián Cano-Gómez.

15 Resumen autobiográfico

DANIEL ALEJANDRO VALDIVIESO VERA

Candidato al grado de Doctor en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables por parte de la Universidad Autónoma de Nuevo León y candidato al grado de Doctor en Ingeniería Mecánica y Eficiencia Energética por parte de la Universidad de Málaga

Campo de Estudio: Ingeniería química, catálisis heterogénea, procesos sustentables y producción de biocombustibles

Información Personal: Nacido en Minatitlán, Veracruz, México en 1994.

Educación:

Licenciatura en Ingeniería Química (2012-2017) Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz

Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables (2018-2020) Universidad Autónoma de Nuevo León

Experiencial laboral:

Universidad TecMilenio, Campus San Nicolás. Profesor de cátedra. 2020-Actualidad

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Profesor por asignatura 2021

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas. Estancia de Investigación 2019

Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias. Estancia de doble titulación (co-tutela) 2022-2023



Effect of Nb as dopant of hydrotalcite catalysts during the ethanol condensation to optimize *n*-Butanol production

Daniel Alejandro Valdivieso-Vera^{a,b}, Gerardo Antonio Flores-Escamilla^a,
José Julián Cano-Gómez^a, Isabel Barroso-Martín^c, Enrique Rodríguez-Castellón^c, Iván
Alonso Santos-López^{a,*}, M. Olga Guerrero-Pérez^{b,*}

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66455, Mexico

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, Málaga 29071, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, Málaga 29071, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Bioethanol
n-Butanol
Copper
Niobium
Hydrotalcite
Guerbet reaction

ABSTRACT

The present study optimizes Cu-supported catalysts on hydrotalcite for the synthesis of *n*-butanol whose interest is in its use as biofuel, due to its superior performance in comparison with other short-chain alcohols. The catalytic performance was improved by adding Nb to the catalytic formulation. In this way, several Cu-Nb catalysts supported on hydrotalcites (Mg/Al) with different Nb loadings were synthesized by incipient wetness impregnation and characterized by H₂-temperature-programmed reduction, X-ray diffraction, N₂ physisorption, CO₂- and NH₃-thermo-programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopy. It was shown that the incorporation of Nb promoted a suitable balance between the acid-basic and redox sites, modulating the Cu⁰/Cu⁺ dehydrogenation/hydrogenation properties for the *n*-BuOH production. The synthesis of multiple value-added products (*n*-BuOH, acetaldehyde, ethyl acetate, and 1-hexanol) was achieved in both the liquid- (at 180 °C) and gas-phase (150–350 °C), where it was demonstrated that both the *n*-BuOH selectivity and ethanol conversion improved with the Nb addition. The performance of the catalysts under time on stream and their recycling is also described.

1. Introduction

Higher alcohols, including *n*-Butanol (*n*-BuOH), have emerged as a promising biofuel, as they are demonstrated to be crucial for several applications in the renewable energy landscape [1–3]. They have many advantages, including a high energy content, low water solubility, and they are compatible with existing infrastructure and engines [4]. In contrast to ethanol (EtOH), which is the most produced biofuel globally, *n*-butanol is not miscible in water, avoiding separation and corrosion problems in engines [5]. Also, *n*-butanol can be blended with gasoline at higher ratios than ethanol [6].

n-BuOH can be produced from biomass feedstocks by fermentation [2,7–10]. Furthermore, as a biochemical method, it has some limitations that a heterogeneous catalytic method would overcome. In this sense, the Guerbet coupling reaction is quite promising. It is a condensation that involves several steps: 1) dehydrogenation of the starting alcohols to give the corresponding aldehydes; 2) aldol condensation of the

aldehydes; 3) dehydration; and 4) hydrogenations of the unsaturated aldol condensation products to give higher Guerbet alcohols [11,12].

Metal oxide-based catalysts, such as MgO, are promising catalysts for the Guerbet reaction. Birky et al. reported that the EtOH self-condensation over MgO produces *n*-BuOH and acetaldehyde (AcE), and ethene as byproducts in a fixed-bed reactor at 400 °C [13]. γ -Al₂O₃ provides high EtOH conversion and diethyl ether and ethylene as main products at 300 °C [14]. The distribution of products is closely tied to the distribution of acid and basic sites. Hydrotalcite (HT)-derived mixed oxides (Mg/Al) have also been tested for the EtOH coupling to *n*-BuOH [15]. A high hydrogenation capacity is observed when the number of Mg species in HT increases [16]. The addition of Cu to HT improves the EtOH dehydrogenating activity and modifies the product distribution [17–20]. Benito et al. reported CuMgAl catalysts for the EtOH condensation in the liquid phase at 200 °C and obtained mainly two higher alcohols: *n*-BuOH and 1-hexanol (1-HexOH). Additionally, they produce ethyl acetate (AcOEt) [17]. The selectivity towards AcOEt is mainly

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ivan.santoslp@uanl.edu.mx (I.A. Santos-López), oguerrero@uma.es (M.O. Guerrero-Pérez).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114658>

Received 20 January 2024; Received in revised form 15 March 2024; Accepted 18 March 2024

Available online 19 March 2024

0920-5861/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

related to the acidity of the catalyst [19]. On the other hand, catalysts with acid sites are more selective to *n*-BuOH than catalysts considered “fully basic” [21–24]. Tsuchida et al. studied the synthesis of *n*-BuOH over hydroxyapatite materials [23]. They reported that an increase in the surface acidity of the catalysts might indicate an improvement in selectivity towards *n*-BuOH. Thus, to improve the catalytic formulation it is necessary to modulate the acidity and also the redox sites, and this can be achieved by using a dopant such as Nb. Niobium is able to modulate catalytic redox properties and increase the number of acid sites, and its ability to promote catalyst performance by promoting the entanglement of other elements in mixed oxide catalysts has been demonstrated with many catalytic formulations [25–33]. In addition, some reaction products and byproducts, such as AcE resulting from the dehydrogenation of EtOH [20], can be oxidized in the presence of niobium-containing catalysts to form acetic acid, which subsequently couples to another molecule of EtOH to produce AcOEt due to its redox properties and increased acidity [28,29], which is a valuable byproduct.

The main objective of the present work is to improve the catalytic properties during the ethanol condensation of Cu/HT catalysts using Nb as a dopant. To this end we have prepared and characterized several Cu₁₀-Nb_x/HT catalysts with different Nb loadings to correlate the catalytic activity performances with their main chemical structure, to optimize the *n*-BuOH synthesis.

2. Materials and methods

2.1. Catalysts synthesis

The mixture of oxides of Mg_xAl_yO_z (HT 3) from the thermal decomposition of hydrotalcite Mg/Al molar ratio of 3 used as support was synthesized by the co-precipitation method [34]. In a typical synthesis, magnesium nitrate hexahydrate (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich) and aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃·9H₂O, Sigma Aldrich) were simultaneously added to dropwise into a beaker. Then, 25 mL of 1 M sodium carbonate (Na₂CO₃, Sigma Aldrich) were added drop by drop. The resulting suspension was first sonicated for 20 min and then stirred and adjusted with 2 M hydroxide sodium (NaOH, Sigma Aldrich) solution to a pH of 9–10. The solution was kept under magnetic agitation for 1 h. Subsequently, the precipitate was washed several times with hot distilled water, and it was recovered by filtration and dried at 60 °C overnight. Finally, the hydrotalcite powder was calcined at 500 °C for 2 h to obtain mixed oxides support with a 3 Mg/Al molar ratio, namely HT 3.

Niobium was supported by incipient wetness impregnation, using niobium (V) oxalate hydrate/oxalic acid solutions with values of Nb of 0.5, 2.5 and 5 wt%. The solids were dried at 60 °C overnight and then calcined at 500 °C for 4 h. Then, 10 wt% Cu (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Sigma Aldrich) was incorporated into all catalysts by incipient wetness impregnation. The final catalysts were dried at 60 °C overnight, calcined in static air at 500 °C for 2 h, and finally reduced at 400 °C for 4 h in a 30 mL/min H₂ flow. The catalysts have been identified as Cu₁₀-Nb_x/HT 3, where “x” is 0.5, 2.5, or 5 Nb wt%.

2.2. Catalyst characterization

Powder diffraction patterns were collected on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer using MoKα₁ radiation. The detection system consists of an EIGER detector (from DECTRIS) specially designed and optimized for Mo anodes, the detector was used with an aperture of 4 × 21 degrees, working in VDO mode. Crystalline structures were obtained within Bragg 2θ angle from 2.5 to 45° during 120 min. The tube worked at 40 kV and 45 mA.

N₂ adsorption-desorption isotherms at −196 °C were performed with an ASAP 2020 (Micromeritics). Prior to N₂ adsorption, all samples were degasified at 200 °C. Temperature-programmed H₂ reduction was carried out in an AutoChem III system (Micromeritics). For 30 min, the

catalyst was cleaned at 150 °C with a 50 mL/min He flow. The carrier gas was changed to 5% H₂/Ar (v/v) at 30 mL/min after cooling to 50 °C. When the baseline was stable, the temperature was raised to 800 °C at a rate of 10 °C/min, while the amount of H₂ consumed was measured using GC-TCD. The samples were calcined and reduced *in-situ* as was mentioned in Section 2.1.

Temperature-programmed NH₃ and CO₂ desorption tests were carried out in Autochem III (Micromeritics) equipment using powdered catalysts. Samples were pretreated in a quartz tubular reactor at 500 °C at a rate of 30 mL/min He flowed for 2 h. Before the adsorption of NH₃ and CO₂, the samples were reduced *in situ* at 400 °C at a rate of 30 mL/min H₂ flowed for 2 h, then was cooled to 40 °C and subjected for 15 min to a 10% NH₃/He (v/v) or 10% CO₂/He (v/v) stream at a flow rate of 30 mL/min. He purged (30 mL/min) for 30 min and removed the physisorbed NH₃ and CO₂. Subsequently, the samples were heated at a ramp rate of 10°C/min up to 800 °C and the desorbed NH₃ or CO₂ was monitored and recorded using a GC-TCD and GC-MS. The equipment was previously calibrated with 10% NH₃/He and CO₂.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were acquired using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non-monochromatic Mg-K radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) and a multichannel detector for the examination of the core level signals of the examined elements. Spectra of powdered samples were acquired utilizing a 720 μm diameter analysis area and a constant pass energy value of 29.35 eV. All the samples were calcined and reduced *ex-situ* before the analysis as mentioned in Section 2.1, unless otherwise specified.

2.3. Catalytic tests

2.3.1. Catalytic activity for the ethanol condensation in a Batch reactor

The ethanol condensation was performed in a batch system in a stainless-steel reactor with 100 mL of ethanol and 200 mg (0.106–0.125 mm) of previously activated powdered catalyst (Section 2.1). The reaction was carried out at 180 °C with stirring at 800 rpm and under 30 atm of N₂ pressure. Following the reaction profile, samples were collected at different times through the sample valve and quickly cooled at 0 °C. Every hour for 6 h, reaction samples were collected, dissolved with 1-pentanol and 1–3-dichlorobenzene as internal standards, and stored in sealed vials for gas chromatography analysis using a Shimadzu GB-14A chromatograph equipped with a flame ionization detector and a CP-Wax 52 CB capillary column.

2.3.2. Catalytic activity for the ethanol condensation in a continuous flow reactor

Ethanol condensation was carried out in a tubular metal flow reactor with an internal diameter of 9.1 mm. 200 mg of pelletized catalyst (0.71–0.85 mm) was inserted into the reactor and diluted with silicon carbide (SiC, VWR Chemicals) up to 3 mL for these reaction studies. The catalysts were reduced *in situ* for 2 h at 400 °C using a 50 mL/min H₂ flow and a 5 °C/min heating rate. The reactions were carried out at 150, 200, 250, 300, and 350 °C at atmospheric pressure with a liquid feed flow of 0.1 mL/min and a N₂ flow of 30 mL/min after cooling to 150 °C. These conditions were optimized to avoid internal and external diffusional limitations. After recovering the catalyst, drying it at 60 °C overnight, and characterizing it by N₂ physisorption and XPS, reusability investigations were carried out at the optimum reaction temperature. The reaction samples were analyzed as mentioned in Section 2.3.1.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts

The Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts showed the typical diffraction patterns of the MgO periclase structure at 2θ = 17, 27 and 34° according to JCPDS 01-085-5620 (Fig. 1) [34,35]. The niobium oxide pattern was detected at 16° (JCPDS 00-047-1694) and its intensity increases when Nb

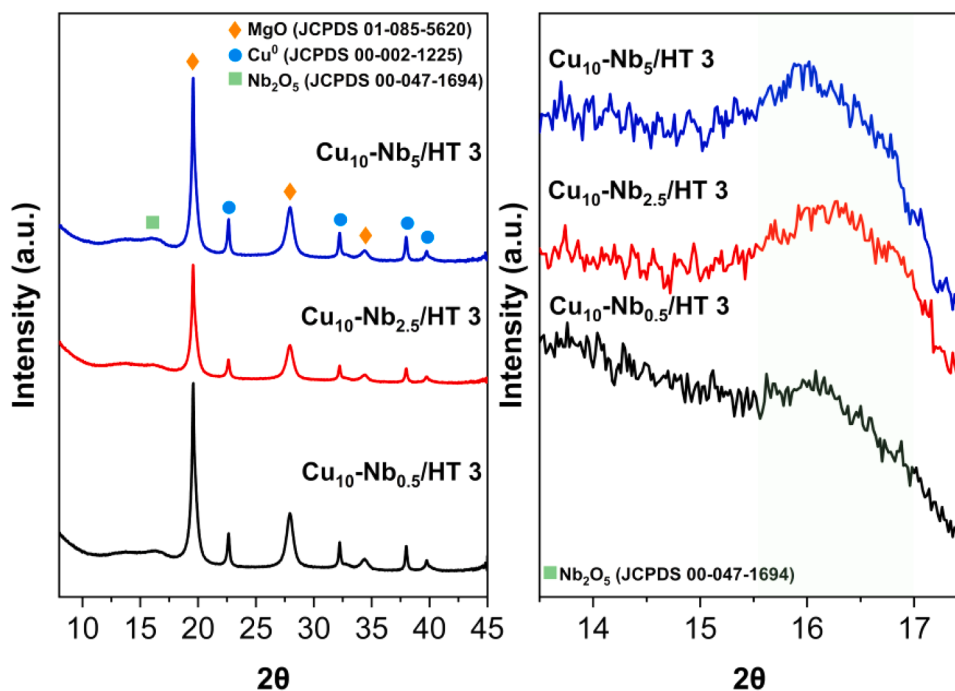


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ calcined at 400 °C for 2 h in static air and ex-situ reduced with H_2 at 400 °C for 2 h: as a function of Nb wt%.

loadings increase from 0.5 to 5 wt% [36,37]. The crystallite size of Nb_2O_5 calculated with Scherrer equation varies from 4.0 to 4.8 nm, as a function of the Nb wt%. Additionally, Cu^0 crystalline phase was detected at $2\theta = 23, 32, 36$ and 39° (JCPDS 00-002-1225) [38]. The crystallite sizes of Cu^0 were in the 16.2–17.4 nm range. These data show that there was an increase in the Cu crystallite size when adding Nb, since the $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ catalyst (in the absence of Nb) presented a crystallite size of 10.4 nm. This indicates that the incorporation of Nb into the catalyst promoted the growth of Cu crystallites.

The H_2 -TPR profiles of $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ are shown in Fig. 2. A broad reduction peak was primarily attributed to the reduction of highly dispersed Cu^{2+} species to Cu^+ and finally to Cu^0 at $\approx 400^\circ\text{C}$ [38,39]. This was confirmed with the XRD data, which revealed that Cu^0 was detected in the $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts after their reduction for 2 h at 400 °C in an H_2 atmosphere. The reduction of Nb_2O_5 to NbO_2 has been reported to occur mainly at higher temperatures, as a result, no reduction event was found at the temperatures depicted in the reduction profiles. [36].

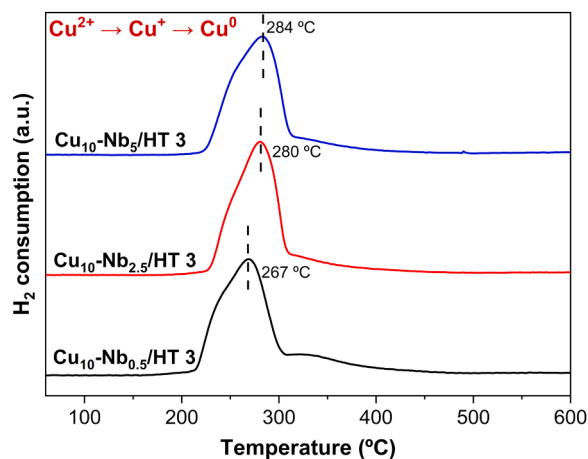


Fig. 2. H_2 -TPR profiles for the $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ calcined at 400 °C for 2 h in static air: as a function of Nb wt%.

However, the catalyst reduction process was carried out at 400 °C, therefore NbO_2 was not expected to be found in the catalyst. The XRD results showed that the only crystalline phase present is Nb_2O_5 , and that the NbO_2 species may not be present in the catalyst or may be in low proportions for the Nb_2O_5 species. This assumption was confirmed by XPS and will be discussed later. A slight increase in the temperature of the reduction peak was observed with increasing the Nb loading on the catalyst, indicating some Nb–Cu interactions. The reduction profile of the Nb-free catalyst is in Supplementary Information (Figure S1).

The N_2 isotherms correspond to Type IV (Figure S2) according to the IUPAC classification [40], confirming the mesoporous nature of the $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts. The BET-specific surface area (SSA) and average pore diameter of $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ and $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ are summarized in Table 1. The SSA of the $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ catalyst was 126 m^2/g . The addition of Nb to the catalyst caused a decrease in the SSA (from 123 to 90 m^2/g , respectively) and in the average pore diameter. With increasing Nb loading, this effect becomes more pronounced.

Table 2 reports the results of the TPD analyses as moles of NH_3 or CO_2 per weight unit. A combination of NH_3 -TPD (ammonia temperature-programmed desorption) and CO_2 -TPD (carbon dioxide temperature-programmed desorption) was used to quantify the density of acid and base sites on the catalysts.

The NH_3 -TPD desorption profiles (Fig. 3, left) showed a broad peak at $\approx 180^\circ\text{C}$ assigned to the weak acid sites of the catalysts. The acid site density (total amount of $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$) increases with increasing niobium loading, from 141 to 195 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, confirming the acidic nature of this metal. In addition, the $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ catalyst showed a total acidity of 132 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, demonstrating that the incorporation of

Table 1
SSA and pore size information of $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ and $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts.

Catalyst	SSA (m^2/g)	Pore size diameter (nm)
$\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$	126	6.5
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{0.5}/\text{HT 3}$	123	5.5
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{2.5}/\text{HT 3}$	121	5.3
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$	90	5.1
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ (spent)	73	5.7

Table 2

Acidity and basicity of Cu₁₀/HT 3 and Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts from NH₃ and CO₂ TPD measurements.

Catalyst	μmol NH ₃ /g _{cat}	μmol CO ₂ /g _{cat}	Acid/base ratio
Cu ₁₀ /HT 3	132.0	262.0	0.50
Cu ₁₀ -Nb _{0.5} /HT 3	141.6	238.0	0.59
Cu ₁₀ -Nb _{2.5} /HT 3	175.9	222.2	0.79
Cu ₁₀ -Nb ₅ /HT 3	195.0	204.3	0.95

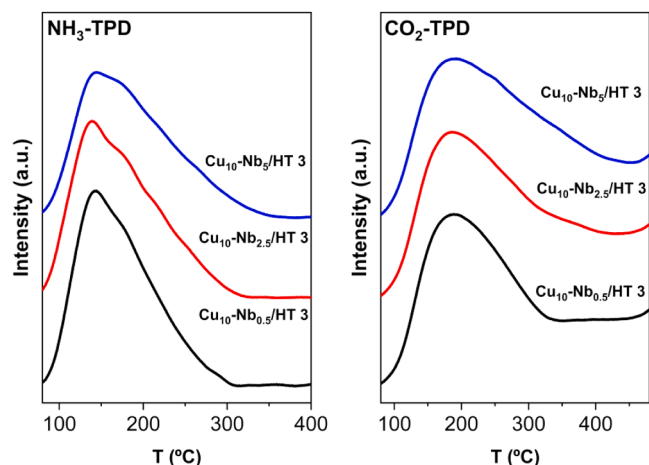


Fig. 3. NH₃- (left) and CO₂-TPD (right) profiles for the Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts – calcined at 400 °C 2 h and in-situ reduced at 400 °C with H₂ for 2 h.

niobium to the catalyst is responsible for the increase in its acidic properties. It has been reported that the acid sites promoted by the incorporation of Nb are of Brønsted and Lewis nature, mainly associated with the Nb=O bond of tetrahedral niobium [40].

The CO₂-TPD profiles of Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts (Fig. 3, right) indicated the presence of around 204–238 μmol CO₂/g_{cat} as the density of basic sites. The maximum peak was observed at ≈140 °C. As shown in detail in Table 2, the basic site density of the Cu₁₀/HT 3 catalyst decreases from 262 to 204 μmol CO₂/g_{cat} with the gradual increase of Nb in the catalyst, demonstrating partial substitution of basic sites by acid sites of hydrotalcite. These data demonstrated how the distribution of acid and basic sites is modulated by the incorporation of Nb, with a higher Nb loading (Cu₁₀-Nb₅/HT 3 catalyst) promoting the presence of acid sites with a subsequent decrease in the number of basic sites. The acid/base ratio increased with Nb loading: 0.50, 0.59, 0.79 and 0.95, respectively.

The XPS technique was used to identify the oxidation state of the Cu species and determine the surface compositions of the catalysts and the possible effect of Nb incorporation into the catalyst by processing the spectra with the Multipak 9.6.0.15 package. Binding energy estimates were referenced to the C 1 s signal at 284.5 eV. The BEs were estimated with Gauss-Lorentz curves and a Shirley-type backdrop. The atomic concentration percentages of the distinctive elements were calculated using the corresponding area sensitivity factor for each detected spectral region. Table S1 summarizes all of the XPS measurements. The high-resolution Cu 2p core level spectrum of Cu₁₀-Nb_x/HT 3 (Fig. 4) showed two main peaks at around 952.6 eV and 932.6 eV, corresponding to the doublet Cu 2p_{1/2} - Cu 2p_{3/2}, respectively [38,41,42]. The signal of Cu 2p_{3/2} of the Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3 catalysts can be deconvoluted in two contributions. As was expected, Cu²⁺ was reduced to Cu⁰ in agreement with XRD and H₂-TPR results. The Auger Cu_{LMM} signal (Fig. 5) is used to identify these oxidation states and determine the Cu value (Cu⁺ ≈ 916.2 eV; Cu⁰ ≈ 918.2 eV) [38,42]. Furthermore, from the XPS results of the reduced catalysts, partial surface reoxidation upon exposure to air occurs. Table 3 shows that the Cu⁰/Cu⁺ ratio gradually

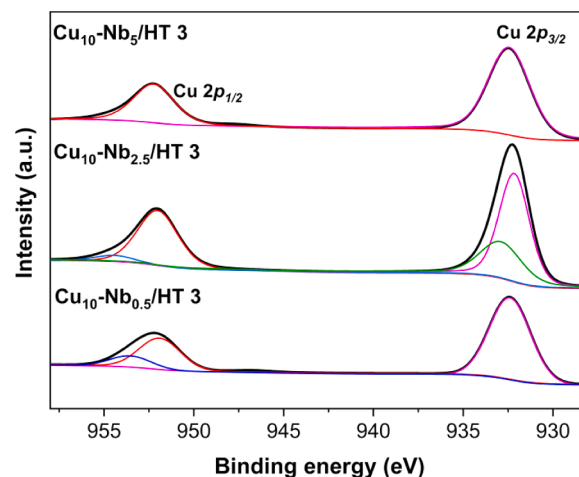


Fig. 4. XPS spectra of Cu 2p_{1/2} and Cu 2p_{3/2} region of Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts – calcined at 400 °C for 2 h and ex-situ reduced at 400 °C with H₂ for 2 h.

increased by the addition of Nb into the catalyst: 1.04, 1.06, 1.17 and 1.28, with Cu₁₀/HT 3, Cu₁₀-Nb_{0.5}/HT 3, Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3 and Cu₁₀-Nb₅/HT 3, respectively. The Cu⁰ and Cu⁺ species coexist in our catalyst as expected [43]. Results showed that increasing the amount of Nb inhibited the partial oxidation of Cu⁰ species, as the Cu⁰/Cu⁺ displayed.

Fig. 6 displays the high-resolution Nb 3d core level spectra and the binding energies values of the doublet Nb 3d_{5/2} Nb 3d_{3/2} of all Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts are indicated in Table 3. The Nb 3d_{5/2} (≈206.9 eV) and 3d_{3/2} (≈209.7 eV) peaks are assigned to the Nb₂O₅ species that calcination produced on the catalyst. No significant changes were observed in the shift of binding energies of the niobium signals, however, the intensity increased with Nb loading as expected.

Figure S3 shows the Mg 2p, Al 2s and O 1s of a) Cu₁₀-Nb_{0.5}/HT 3, b) Cu₁₀-Nb_{2.5}/HT 3 and c) Cu₁₀-Nb₅/HT 3, respectively. Mg 2p showed one peak at ≈49 eV attributable to the MgO species formed in the hydrotalcite materials after a thermal decomposition at high temperatures (500 °C). The binding energy of Mg 2p shifted from 49.5 to 49.8 eV with increasing the Nb loading. The Al 2s peaks have maxima at 118.7–118.8 eV and are assigned to Al(III). The O 1s peak was deconvoluted in four contributions at ≈533 eV attributed to Nb=O [40], at ≈531 eV assigned to the oxygen from the CO₃²⁻ groups of the hydrotalcite structure and the carbonates adsorbed on the catalyst surface, the contribution at ≈530 eV was assigned to the oxygen bonds of OH⁻ on the hydrotalcite structure [44]. Finally, the contribution at ≈529 eV was attributed to O²⁻ [45].

The surface chemical composition of Cu₁₀/HT 3 and Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts obtained from XPS analysis are summarized in Table 3. The amount of Cu decreased from 4.6 to 3.2 wt% with the increase of Nb loading. This is attributed to the incorporation of Nb in the support and to the possible substitution of Cu. As anticipated, the amount of Nb increased with the increment of Nb in the impregnation. It should be spotted that the amount of Mg and Al decreased gradually as the Nb loading increased. This affected the molar ratio of Mg/Al, which dropped with the initial two loads (1.78 and 1.71), having a clearer effect with the 5% load, since the decrease in Al was higher, leading the Mg/Al ratio to climb up to 1.90.

3.2. Catalytic activity of Cu₁₀/HT 3 and Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalysts: influence of Nb content

The Guerbet condensation of ethanol was evaluated using 200 mg of catalyst at 180 °C and 30 atm of nitrogen atmosphere in a batch reactor system and Fig. 7 shows the catalytic results. The ethanol conversion

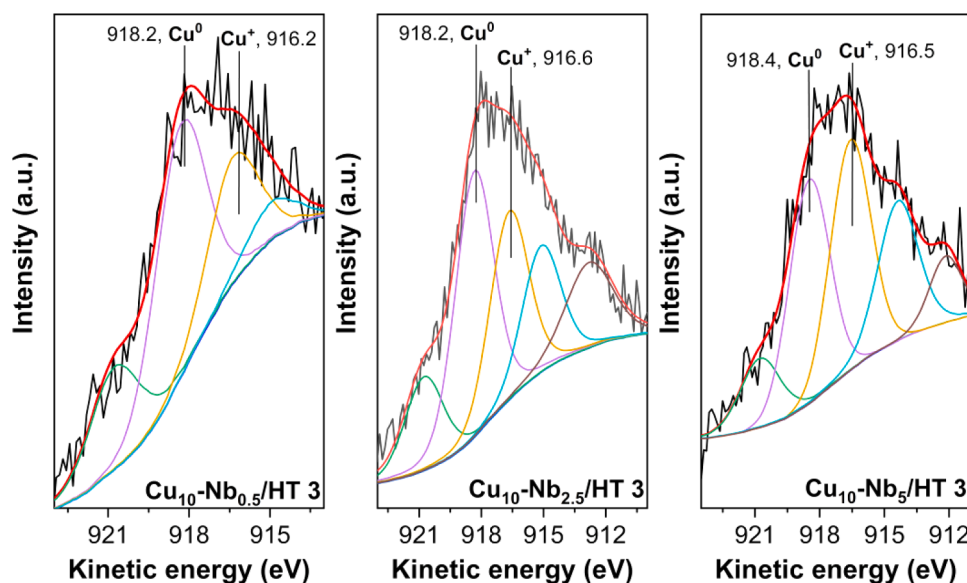


Fig. 5. Auger Cu_{LMM} spectra of $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts – calcined at 400 °C for 2 h and ex-situ reduced at 400 °C with H_2 for 2 h.

Table 3

Surface composition of $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ and $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts from XPS analysis.

Catalyst	wt% and (at%)						Surface Mg/Al molar ratio	Surface Cu^0/Cu^+ ratio
	Cu	Nb	Mg	Al	O	C		
$\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$	4.6 (1.4)	—	(21.6)	(10.2)	(47.5)	—	2.11	1.04
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{0.5}/\text{HT 3}$	3.6 (1.1)	4.1 (0.9)	(21.5)	(12.1)	(48.5)	—	1.78	1.06
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_{2.5}/\text{HT 3}$	3.8 (1.3)	15.7 (3.7)	(19.2)	(11.2)	(48.6)	—	1.71	1.17
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$	3.2 (1.1)	21.5 (5.2)	(17.9)	(9.4)	(49.4)	(16.9)	1.90	1.28
$\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$ (spent)	2.8 (0.9)	10.6 (2.3)	(18.2)	(9.8)	(46.5)	(22.3)	1.86	0.79

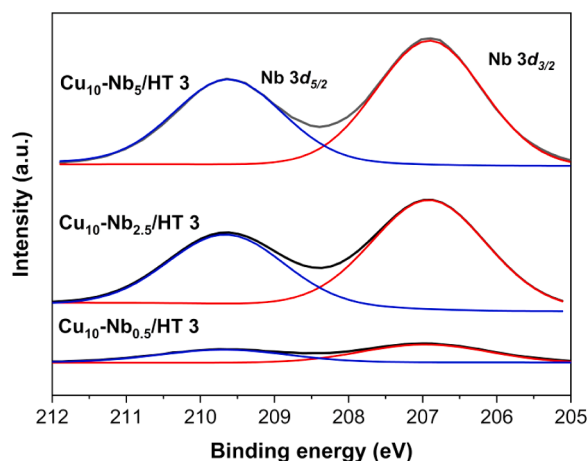


Fig. 6. XPS spectra of Nb $3d_{5/2}$ and Nb $3d_{3/2}$ region of $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_x/\text{HT 3}$ catalysts – calcined at 400 °C for 2 h and ex-situ reduced at 400 °C with H_2 for 2 h.

increases when the Nb loading is increased from $\text{Cu}_{10}/\text{HT 3}$ to $\text{Cu}_{10}\text{-Nb}_5/\text{HT 3}$. Subsequently, the conversion is related to the Nb content and the Cu^0/Cu^+ ratio (Table 3). Indeed, the catalyst with the highest Nb loading exhibited an ethanol conversion of 41% at 6 h and a selectivity of 94.4% towards *n*-BuOH. The main reaction products were *n*-butanol, 1-HexOH (4.2%) and Ace (1.4%). The catalyst without Nb showed the lowest

EtOH conversion (18.3%), and selectivity towards *n*-BuOH (80.2%), with an increase in selectivity towards 1-HexOH (10.5%) and Ace (9.3%). These activity results can be related to low acid/base and Cu^0/Cu^+ ratios [46].

At 6 h, catalysts with the highest niobium concentration achieve an EtOH conversion of 42% with a selectivity to *n*-BuOH of 94.4% (yield to *n*-BuOH of 39.6%); in contrast, catalysts without Nb accomplish a conversion of 33.5% with a selectivity of 87.2% (yield to *n*-BuOH of 29.2%, Figure S4).

Although the selectivity achieved is remarkably comparable regardless of the catalysts used, the final carbon balance revealed that a considerable quantity of volatile compounds was not recovered in the reaction sample. These include acetic acid, ethyl acetate, crotonaldehyde, butanal, CO, and CO_2 , etc. The carbon balances were between 42% and 62%, as the amount of Nb increased. Conducting the reaction in a continuous system allows us to overcome these drawbacks associated with the batch system. For this reason, it is proposed to carry out the reaction in a fixed-bed reactor, as discussed in the following section.

3.3. Catalytic condensation of ethanol in a fixed bed reactor: Influence of the temperature reaction

The Cu-Nb/HT 3 catalysts were tested in the ethanol condensation, at atmospheric pressure, in the gas phase at 150–350 °C, feeding to the catalytic bed with EtOH. The main products detected were *n*-BuOH, Ace, 1-HexOH, and AcOEt. Fig. 8 summarizes the results of the study of the temperature effect in the reaction.

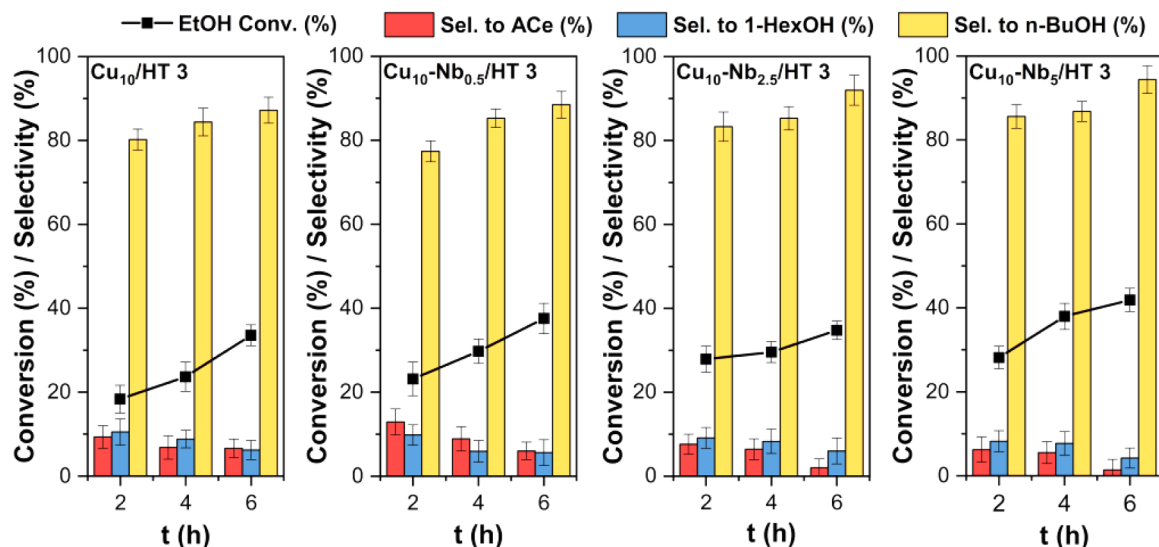


Fig. 7. Ethanol conversion and selectivities to ACe, 1-HexOH and n-BuOH in EtOH condensation over Cu₁₀/HT 3 and Cu₁₀-Nb_x/HT 3 in a batch reactor at 180 °C – samples pretreatment: calcined at 400 °C for 2 h and reduced at 400 °C with H₂ for 2 h (ex-situ).

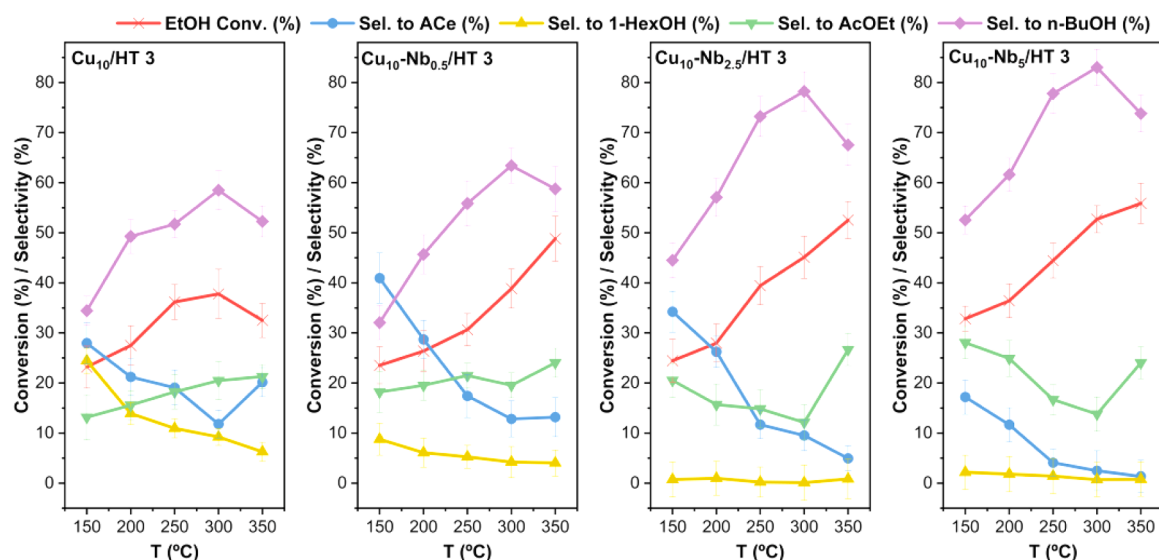


Fig. 8. Ethanol conversion and selectivity to Ace, 1-HexOH, AcOEt and n-BuOH for the EtOH and condensation over Cu₁₀/HT 3 and Cu₁₀-Nb_x/HT 3 catalyst in a fixed bed reactor. Reaction conditions: 150, 200, 250, 300 and 350 °C, 0.1 mL/min of EtOH, 200 mg of catalyst – samples pretreatment: calcined at 400 °C for 2 h and reduced at 400 °C with H₂ for 2 h (in-situ).

In the same manner as was observed when the reaction was carried out in the liquid phase, both the conversion of ethanol and the selectivity to *n*-BuOH increase with the Nb content. For catalysts with the highest Nb concentration, a conversion of 52.7% with a selectivity to *n*-BuOH of 83% (yield to *n*-BuOH of 43.8%, Figure S5) is achieved at 300 °C; whereas for the Nb-free catalyst, a conversion of 37.8% (Fig. 8) with a selectivity of 58.5% (yield to *n*-BuOH of 22.1%) is achieved.

The selectivity towards *n*-BuOH was higher at 300 °C and the yield increased with the Nb loading. This demonstrated the key role played by the acid sites provided by the Nb species during the condensation of acetaldehyde molecules to form *n*-BuOH by adsorbing the acetaldehyde molecules, whereas the basic sites remove the proton from this aldehyde as has been pointed out with other catalytic systems [14,46,47]. Nevertheless, it has been described that ethanol-derived adsorbates and hydride-like hydrogen are found on acidic sites primarily associated with the Nb species in the catalyst, whereas proton-like hydrogen is found on basic sites such as the MgO of hydrotalcite [35,48,49].

Furthermore, the coexistence of Cu⁰/Cu⁺ species promotes dehydrogenation/hydrogenation reactions [43]. Therefore, a good balance of these properties favors a higher selectivity towards *n*-BuOH, as revealed by the reaction results.

As mentioned above, acetaldehyde may be produced by the dehydrogenation of EtOH on basic sites and Cu species. The selectivity towards acetaldehyde decreased as the reaction temperature and ethanol conversion increased [23]; moreover, the selectivity decreased as the acid/base and Cu⁰/Cu⁺ ratios increased. In addition, 1-HexOH and AcOEt, were identified as the main byproducts in the absence of Nb in the catalyst formulation (Cu₁₀/HT 3). In the liquid phase (Fig. 7), higher selectivity for these compounds was also observed for Nb-free catalysts. Compared with the reaction in the batch system, the carbon balance in the continuous system ranges from 63% to 87%, demonstrating that the loss of volatile compounds is minimized in this reaction system.

3.4. Catalytic condensation of ethanol in a fixed bed reactor: time on stream study

The catalytic results for the Cu₁₀-Nb₅/HT 3 sample under time on stream (Figure S6 a) indicate that the performance is quite constant for at least 6 hours, whereas the selectivity towards *n*-BuOH remained stable until the fifth hour of the reaction, with values between 81–83%. However, selectivity decreased at the sixth hour, to 77%. The slight decrease in selectivity could be explained by catalyst deactivation resulting from coke generation. However, an increase in selectivity towards 1-HexOH was observed in addition to a decrease in selectivity towards AcOEt.

Therefore, a recycling study was carried out with the catalyst used in this reaction. Initially, the catalyst was recovered, dried, and studied employing nitrogen physisorption and XPS, this will be discussed below. The recycling study was performed for 6 h at 300 °C with the same reaction conditions as the time on stream test. The recycling data (Figure S6 b) were compared with the performances obtained during the first cycle (Figure S6 a). The results showed that the EtOH conversion decreased slightly; nonetheless, there was a significant variation in selectivity towards *n*-BuOH, as it decreased barely and lacked the same stability over time as the fresh catalyst. This can be related to a decrease in the Cu⁰/Cu⁺ ratio or metal loss in the catalyst. Regardless of the decrease in EtOH conversion, the selectivity to AcE improved. Furthermore, the selectivity towards ethyl acetate decreased substantially. This could be due to the Nb species deactivation in the catalyst.

The surface composition of the spent catalyst was studied using XPS and the results are compared in Table 3. A slight decrease in the content of Cu on the spent catalyst was observed. Even yet, there was a slight variance in the surface Cu species, resulting in a large decrease in the Cu⁰/Cu⁺ ratio from 1.28 to 0.79 (Figure S7). This affects the selectivity towards the *n*-BuOH and EtOH conversion. Moreover, the molar ratio of Mg/Al slightly decreased from 1.90 to 1.86. The spent catalyst, on the other hand, showed a major change in the catalyst surface composition after the reaction, with the surface Nb decreasing by half. This could be a result of coke deposition on Nb particles. As a result of the process, the carbon content of the catalyst increased from 16.9 to 22.3 at%, indicating that coke had been deposited on its surface. In addition, NbO₂ was formed in the spent catalyst as a result of the reduction of Nb₂O₅ during the reaction (Figure S8).

The N₂ isotherms of the fresh and spent Cu₁₀-Nb₅/HT 3 catalyst are shown in Figure S9). A decrease from 90 to 73 m²/g in SSA was shown in the spent Cu₁₀-Nb₅/HT 3 catalyst with respect to the fresh sample (Table 1). This could be attributed to a possible reconstruction of the hydrotalcite interlayer due to the water produced during the reaction, it is known as the “memory effect” [50]. Due to the decrease in SSA, the pore size increased from 5.1 to 5.7 nm.

4. Conclusions

It has been demonstrated that the addition of Nb to Cu-supported catalysts induces an increase in acid sites on the surface of the catalysts, along with an increment in the Cu⁰/Cu⁺ ratio associated with better catalytic performance during the synthesis of *n*-BuOH from ethanol, both in terms of selectivity, yield and conversion (94.4%, 39.6% and 42% in a batch system and 83%, 43.8% and 52.7% in a continuous system, respectively). In addition, the Cu-Nb-contained catalyst showed good stability under time on stream. Furthermore, a recycling study was carried out and the results displayed a moderate reduction of Nb surface species after the reaction, which affects *n*-BuOH selectivity.

CRediT authorship contribution statement

José J. Cano-Gómez: Resources, Methodology. Isabel Barroso-Martín: Methodology, Investigation. Daniel A. Valdivieso-Vera:

Writing – review & editing, Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. Gerardo A. Flores-Escamilla: Resources, Methodology. M. Olga Guerrero-Perez: Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Resources, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization. Enrique Rodríguez-Castellón: Writing – review & editing, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Data curation. Iván A. Santos-López: Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Data curation, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Daniel Valdivieso reports financial support was provided by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Daniel Valdivieso reports financial support was provided by Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrado (AUIP). M. Olga Guerrero Perez reports financial support was provided by Spain Ministry of Science and Innovation. Ivan Santos-Lopez reports financial support was provided by PAICYT-UANL 2022. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

We acknowledge the financial support of this work by PAICYT-UANL 2022 (584-IT-2022). Financial support from project PID2021-126235OB-C32 funded by MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/ and FEDER funds, and projects TED2021-130756B funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by “ERDF A way of making Europe” by the European Union NextGenerationEU/PRTR is also acknowledged. Daniel Valdivieso acknowledges the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) for PhD scholarship and the Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrado (AUIP) for the financial support granted. Funding for open access charge: Universidad de Málaga/CBUA.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.cattod.2024.114658.

References

- [1] W.R. da S. Trindade, R.G. dos Santos, Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69 (2017) 642–651, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>.
- [2] D.E. Ramey, Butanol: the other alternative fuel, *Agric. Biofuels: Technol., Sustain. Profitab.* 85 (2007) 137, <https://www.researchgate.net/publication/284806414>.
- [3] O.I. Shapovalov, L.A. Ashkinazi, Biobutanol: biofuel of second generation, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (2008) 2232–2236, <https://doi.org/10.1134/S1070427208120379>.
- [4] M. Fenkl, M. Pechout, M. Vojtisek, N-butanol and isobutanol as alternatives to gasoline: Comparison of port fuel injector characteristics, *EPJ Web Conf., EDP Sciences* (2016), <https://doi.org/10.1051/epjconf/201611402021>.
- [5] F.N. Alasfour, Butanol-A single cylinder engine study: engine performance, *Int. J. Energy Res.* 21 (1997) 21–30, [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(96\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(96)00069-5).
- [6] J.H. Mack, D. Schuler, R.H. Butt, R.W. Dibble, Experimental investigation of butanol isomer combustion in Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engines, *Appl. Energy* 165 (2016) 612–626, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.105>.
- [7] T.C. Ezeji, H.P. Blaschek, Butanol production from lignocellulosic biomass, *Biofuels Agric. Wastes Byprod.* (2010) 19–37, <https://doi.org/10.1002/9780813822716.ch3>.

- [8] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A.S. Aljaafari, Promising evolution of biofuel generations. Subject review, *Renew. Energy Focus* 28 (2019) 127–139, <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>.
- [9] N.S. Mat Aron, K.S. Khoo, K.W. Chew, P.L. Show, W.H. Chen, T.H.P. Nguyen, Sustainability of the four generations of biofuels – a review, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 9266–9282, <https://doi.org/10.1002/er.5557>.
- [10] K. Dutta, A. Davey, J.G. Lin, Evolution retrospective for alternative fuels: first to fourth generation, *Renew. Energy* 69 (2014) 114–122, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.044>.
- [11] S. Veibel, J.I. Nielsen, On the mechanism of the Guerbet reaction, *Tetrahedron* 23 (1967) 1723–1733, [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82571-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82571-0).
- [12] J.T. Kozlowski, R.J. Davis, Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols, *ACS Catal.* 3 (2013) 1588–1600, <https://doi.org/10.1021/cs400292f>.
- [13] T.W. Birkly, J.T. Kozlowski, R.J. Davis, Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia, *J. Catal.* 298 (2013) 130–137, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.014>.
- [14] S. Cimino, L. Lisi, S. Romanucci, Catalysts for conversion of ethanol to butanol: effect of acid-base and redox properties, *Catal. Today* 304 (2017) 58–63, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.035>.
- [15] J. Shen, J.M. Kobe, Y. Chen, J.A. Dumesic, Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites, (n.d.). (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>).
- [16] D.L. Carvalho, R.R. De Avillez, M.T. Rodrigues, L.E.P. Borges, L.G. Appel, Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol, *Appl. Catal. A Gen.* 415–416 (2012) 96–100, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.009>.
- [17] P. Benito, A. Vaccari, C. Antonetti, D. Licursi, N. Schiarioli, E. Rodriguez-Castellón, A.M. Raspolli Galletti, Tunable copper-hydrotalcite derived mixed oxides for sustainable ethanol condensation to n-butanol in liquid phase, *J. Clean. Prod.* 209 (2019) 1614–1623, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.150>.
- [18] Z. Sun, A.C. Vasconcelos, G. Bottari, M.C.A. Stuart, G. Bonura, C. Cannilla, F. Frusteri, K. Barta, Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 1738–1746, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02494>.
- [19] I.C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, 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. Lett.* 143 (2013) 23–30, <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9>.
- [20] G. Garbarino, P. Riani, M. Villa García, E. Finocchio, V. Sanchez Escribano, G. Busca, A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over copper/zinc aluminate catalysts, *Catal. Today* 354 (2020) 167–175, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.002>.
- [21] X.N. Li, S.S. Peng, L.N. Feng, S.Q. Lu, L.J. Ma, M.B. Yue, One-pot synthesis of acidic and basic bifunctional catalysts to promote the conversion of ethanol to 1-butanol, *Microporous Mesoporous Mater.* 261 (2018) 44–50, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.004>.
- [22] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst, *J. Catal.* 259 (2008) 183–189, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.005>.
- [23] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634–8642, <https://doi.org/10.1021/ie0606082>.
- [24] S. Hanspal, Z.D. Young, J.T. Prillaman, R.J. Davis, Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts, *J. Catal.* 352 (2017) 182–190, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.036>.
- [25] L.C. Kao, W.C. Kan, R.M. Martin-Aranda, M.O. Guerrero-Perez, M. Bañares, S.Y. H. Liou, SiO₂ supported niobium oxides with active acid sites for the catalytic acetalization of glycerol, *Catal. Today* 356 (2020) 80–87, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.007>.
- [26] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Tuning the Nb addition to Sb-V-O catalysts for an efficient promotion of the ammoxidation of propane to acrylonitrile, *Catal. Today* 118 (2006) 366–372, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.011>.
- [27] R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Nanoscaled rutile active phase in Mo-V-Nb-O supported catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid, *Appl. Catal. A Gen.* 375 (2010) 55–62, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.017>.
- [28] X. Li, E. Iglesia, Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo-V-Nb mixed oxides, *Chem. - A Eur. J.* 13 (2007) 9324–9330, <https://doi.org/10.1002/chem.200700579>.
- [29] P. Jackson, K.J. Fisher, G.D. Willett, The catalytic activation of primary alcohols on niobium oxide surfaces unraveled: the gas phase reactions of Nb_xO_y clusters with methanol and ethanol, *Chem. Phys.* 262 (2000) 179–187, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00304-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00304-9).
- [30] E. Rojas, J.J. Delgado, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Performance of NiO and Ni-Nb-O active phases during the ethane ammoxidation into acetonitrile, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 3173–3182, <https://doi.org/10.1039/c3cy00415e>.
- [31] F. Rubio-Marcos, E. Rojas, R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, J. F. Fernandez, Tuning of active sites in Ni-Nb-O catalysts for the direct conversion of ethane to acetonitrile or ethylene, *ChemCatChem* 3 (2011) 1637–1645, <https://doi.org/10.1002/cctc.201100115>.
- [32] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions, *Catal. Today* 142 (2009) 245–251, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.041>.
- [33] M.O. Guerrero-Pérez, The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent, *Catal. Today* 354 (2020) 19–25, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.008>.
- [34] D. Stojić, F. Hosoglu, S. Bennici, A. Travert, M. Capron, F. Dumeignil, J. L. Couturier, J.L. Dubois, A. Auroux, Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7, *Catal. Commun.* 89 (2017) 14–18, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.013>.
- [35] K.K. Ramasamy, M. Gray, H. Job, D. Santosa, X.S. Li, A. Devaraj, A. Karkamkar, Y. Wang, Role of calcination temperature on the hydrotalcite derived MgO-Al₂O₃ in converting ethanol to butanol, *Top. Catal.* 59 (2016) 46–54, <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0504-8>.
- [36] G.F. Leal, S. Lima, I. Graça, H. Carrer, D.H. Barrett, E. Teixeira-Neto, A.A. S. Curvelo, C.B. Rodella, R. Rinaldi, Design of nickel supported on water-tolerant Nb₂O₅ catalysts for the hydrotreating of lignin streams obtained from lignin-first biorefining, *IScience* 15 (2019) 467–488, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.007>.
- [37] R.L. Kadam, Y. Kim, S. Gaikwad, M. Chang, N.H. Tarte, S. Han, Catalytic decolorization of rhodamine B, Congo red, and crystal violet dyes, with a novel niobium oxide anchored molybdenum (Nb–O–Mo), *Catalysts* 10 (2020), <https://doi.org/10.3390/catal10050491>.
- [38] J. Guo, H. Yu, F. Dong, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, High efficiency and stability of Au-Cu/hydroxyapatite catalyst for the oxidation of carbon monoxide, *RSC Adv.* 7 (2017) 45420–45431, <https://doi.org/10.1039/c7ra08781k>.
- [39] U. Iriarte-Velasco, J.L. Ayastuy, R. Bravo, Z. Boukha, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Biogenic hydroxyapatite as novel catalytic support for Ni and Cu for the water–gas shift reaction, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 6745–6763, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05724-x>.
- [40] C. García-Sancho, J.A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *Appl. Catal. B* 179 (2015) 139–149, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.014>.
- [41] W. Zhou, W. Lu, H. Wang, Z. Xia, S. Zhai, Z. Zhang, Y. Ma, M. He, Q. Chen, CuMgAl hydrotalcite as an efficient bifunctional catalyst for the cross-dehydrogenative C–C coupling reactions under mild conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 604 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117771>.
- [42] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1325–1334, <https://doi.org/10.1002/sia.6239>.
- [43] H. Yang, Y. Chen, X. Cui, G. Wang, Y. Cen, T. Deng, W. Yan, J. Gao, S. Zhu, U. Olshbye, J. Wang, W. Fan, A highly stable copper-based catalyst for clarifying the catalytic roles of Cu⁰ and Cu⁺ species in methanol dehydrogenation, *Angew. Chem. - Int. Ed.* 57 (2018) 1836–1840, <https://doi.org/10.1002/anie.201710605>.
- [44] G.C. Gomes, F.F. Borghi, R.O. Ospina, E.O. López, F.O. Borges, A. Mello, Nd:YAG (532 nm) pulsed laser deposition produces crystalline hydroxyapatite thin coatings at room temperature, *Surf. Coat. Technol.* 329 (2017) 174–183, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.008>.
- [45] J. Chen, Y. Song, D. Shan, E.H. Han, Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy, *Corros. Sci.* 63 (2012) 148–158, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.022>.
- [46] S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios, *J. Catal.* 296 (2012) 24–30, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.019>.
- [47] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite, *ACS Catal.* 6 (2016) 939–948, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02672>.
- [48] Y. Xiang, R. Barbosa, X. Li, N. Kruse, Ternary cobalt-copper-niobium catalysts for the selective CO hydrogenation to higher alcohols, *ACS Catal.* 5 (2015) 2929–2934, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00388>.
- [49] M. Ziolek, I. Sobczak, The role of niobium component in heterogeneous catalysts, *Catal. Today* 285 (2017) 211–225, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>.
- [50] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. Van Der Pers, Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction, *Chem. - A Eur. J.* 13 (2007) 870–878, <https://doi.org/10.1002/chem.200600767>.