

## MEJORA CATALÍTICA DEL PROCESO DE CONDENSACIÓN DE ETANOL a n-BUTANOL UTILIZANDO UNA HIDROTALCITA MODIFICADA CON Fe y Ca

S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, España, E-29071  
e-mail: [smolina@uma.es](mailto:smolina@uma.es), [lujio@uma.es](mailto:lujio@uma.es)

La producción de n-biobutanol ha cobrado gran interés para su uso como aditivo en las mezclas para la inyección en motores térmicos por las ventajas que presenta como mayor densidad, viscosidad, lubricidad, número de cetano y poder calorífico. Tradicionalmente, el n-butanol se produce a través de la fermentación de azúcares (proceso ABE) o el proceso OXO pero se están desarrollando nuevas tecnologías como el proceso de condensación directa de etanol a n-biobutanol. Son numerosos los estudios que se focalizan en la utilización de catalizadores heterogéneos con propiedades ácido-base como la alternativa más económica y sostenible para este proceso, siendo entre otros, los óxidos metálicos Mg-Al, los catalizadores con base hidrotalcita, hidroxiapatitas y catalizadores bifuncionales los más reportados, empleando temperaturas de reacción superiores a los 300 °C. La mejora de este proceso se basa, por tanto, en el desarrollo de catalizadores selectivos y en concreto en la mejora del balance de sitios ácido-base; por ello, reciben una mayor atención los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, por sus propiedades morfológicas, sus adecuadas propiedades ácido-base y su estabilidad estructural.

El objetivo del presente estudio ha consistido en intentar desarrollar un protocolo de síntesis de una hidrotalcita Mg-Al, como precursor de óxidos mixtos, pero modificada parcialmente por incorporación en la formulación de Fe<sup>3+</sup> y Ca<sup>2+</sup> y su completa caracterización; analizando el comportamiento y mecanismo, con el objetivo de optimizar el proceso de obtención de n-butanol a partir de bioetanol. Tomando como base la síntesis de una hidrotalcita Mg-Al, este material se ha modificado parcialmente por incorporación de hierro y calcio, pero considerando que la suma de los cationes divalentes 80%Mg<sup>2+</sup>+20%Ca<sup>2+</sup>=3 y la de cationes trivalentes, 80%Al<sup>3+</sup>+20%Fe<sup>3+</sup>=1 para mantener la razón molar 3:1 de partida. El protocolo ha sido coprecipitación, sonicación, autoclavado y, posteriormente, calcinación a 400 °C en aire junto con la completa caracterización mediante DRX, SEM, TEM, sorptometría de nitrógeno y un estudio de acidez y basicidad mediante TPD e FTIR de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente. Para los análisis de reactividad se han realizado ensayos a flujo en régimen isotermo y transitorio TRM y mecanísticos mediante *in situ* DRIFT-MS (FTIR Nicolet iS10 acoplado a un espectrómetro de masas QMS 200 de Pfeiffer). El acondicionamiento y activación del catalizador se ha realizado a 100 °C en atmósfera de He durante 1 h y posteriormente alimentación de un flujo constante de etanol-He al 2.5% (20 ml·min<sup>-1</sup>, LHSV=350 h<sup>-1</sup>) registrando espectros cuando las señales m/z se encontraban estabilizadas a cada una de las temperaturas de operación (entre 100 y 350 °C).

Tabla 1. Resultados de sorptometría de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>-TPD

Catalizador	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> <sup>retenido</sup> (mmolCO <sub>2</sub> ·g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> )	NH <sub>3</sub> <sup>retenido</sup> (mmolNH <sub>3</sub> ·g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> )
c-MgAl	82	0.48	0.42
c-Fe <sub>20</sub> Ca <sub>20</sub> MgAl	62	3.38	0.20

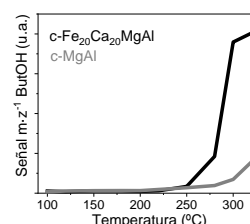


Figura 1. Evolución de la señal m/z del butanol a diferentes temperaturas para ambos catalizadores

Se ha comprobado que la incorporación de hasta un 20% de Fe y Ca en la hidrotalcita base Mg-Al no modifica significativamente la estructura, aunque reduce la morfología y proporciona un aumento del 85% en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y una disminución del 50% en la retención de NH<sub>3</sub> frente al catalizador modelo indicando una mayor basicidad y menor acidez del catalizador desarrollado. De acuerdo con los datos obtenidos mediante TRM y DRIFT-MS del proceso de condensación de etanol, para el catalizador modelo c-MgAl, se promueven con mayor extensión las reacciones paralelas no deseadas de deshidratación de etanol con la formación de etileno y dietiléter. Sin embargo, el catalizador c-Fe<sub>20</sub>Ca<sub>20</sub>MgAl desarrollado presenta una basicidad balanceada favoreciendo la deshidratación a acetaldehído y la acidez adecuada a través de la formación de alcohol crofílico como intermedio que logra una mayor formación de n-butanol de forma más selectiva y a menor temperatura.

### Agradecimientos

S.M.R agradece la beca FPI (PRE-2018-086107) del Ministerio de Economía y Competitividad. Los autores quieren agradecer al Proyecto CTQ2017-87909-R el soporte financiero.