

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y

TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES BÁSICOS PARA SU USO EN
ADSORCIÓN Y CATÁLISIS**

TESIS DOCTORAL

POR

Marta León García

Septiembre, 2011

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	XI
LISTA DE TABLAS.....	XV
LISTA DE FIGURAS.....	XVII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Sistemas heterogéneos sólido-fluido en el contexto de la química verde...	3
1.2. Adsorbentes y catalizadores heterogéneos.....	4
1.3. Basicidad superficial en sólidos.....	8
1.4. Problemática medioambiental del CO ₂	11
1.4.1. Cambio climático y emisiones de gases de efecto invernadero.....	11
1.4.2. Fuentes de emisión de CO ₂	13
1.4.3. Opciones para la reducción de emisiones de CO ₂	14
1.4.4. Captura y almacenamiento de CO ₂ (CAC).....	15
1.4.5. Tecnologías de captura de CO ₂	15
1.4.5.1. Absorción química.....	17
1.4.5.2. Absorción física.....	18
1.4.5.3. Separación con membranas.....	18
1.4.5.4. Destilación criogénica.....	18
1.4.5.5. Adsorción con sólidos.....	19
1.4.6. Adsorbentes para captura de CO ₂ a alta temperatura.....	19
1.5. La catálisis básica en las nuevas rutas sintéticas basadas en la biomasa....	22
2. OBJETIVOS DE LA TESIS.....	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Análisis químico elemental.....	29
3.2. Difracción de rayos X.....	29
3.2.1. Identificación de fases cristalinas. Ley de Bragg.....	30
3.2.2. Estimación del tamaño de cristalitas. Fórmula de Scherrer.....	32
3.3. Fisisorción de nitrógeno.....	33
3.3.1. Determinación de la superficie específica.....	37
3.3.2. Distribución de tamaños de poro.....	39

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
3.5. Análisis térmico.....	43
3.5.1. Termogravimetría.....	44
3.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	45
3.6. Calorimetría de adsorción de CO ₂	47
3.7. Espectroscopía FTIR.....	49
3.8. Técnicas de temperatura programada.....	52
3.9. Espectroscopía Mössbauer.....	53
3.9.1. El efecto Mössbauer.....	54
3.9.2. Espectroscopía Mössbauer.....	55
4. REVISIÓN DE MATERIALES PARA SU USO COMO ADSORBENTES DE CO ₂	59
4.1. Consideraciones previas.....	61
4.2. Estudio experimental de la selección de adsorbentes.....	71
5. ADSORCIÓN DE CO ₂ SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg Y Al DERIVADOS DE HIDROTALCITAS.....	79
5.1. Propiedades de las hidrotalcitas y óxidos mixtos derivados.....	81
5.1.1. Estructura de las hidrotalcitas.....	82
5.1.2. Propiedades de las hidrotalcitas.....	83
5.1.2.1. Intercambio iónico.....	84
5.1.2.2. Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos.....	84
5.1.2.3. Reconstrucción de la estructura laminar: efecto memoria	85
5.1.3. Aplicaciones de hidrotalcitas y óxidos mixtos en procesos de captura de CO ₂	86
5.2. Síntesis de los óxidos mixtos de Mg-Al.....	88
5.2.1.1. Coprecipitación a sobresaturación baja.....	89
5.2.1.2. Coprecipitación a sobresaturación alta.....	89
5.2.1.3. Coprecipitación en ultrasonidos.....	90
5.2.1.4. Tratamiento térmico de las hidrotalcitas.....	91
5.3. Caracterización de los óxidos mixtos de Mg-Al.....	91
5.3.1. Estudio de la descomposición térmica de las hidrotalcitas precursoras.....	91
5.3.2. Análisis elemental.....	93
5.3.3. Caracterización cristalográfica.....	93
5.3.4. Caracterización morfológica.....	97
5.4. Estudio de la adsorción de CO ₂ sobre los óxidos mixtos de Mg-Al.....	104
5.4.1. Revisión de los diferentes óxidos mixtos como adsorbentes de CO ₂ ..	104
5.4.2. Estudios detallados de adsorción combinando termogravimetría y	

calorimetría.....	106
5.4.3. Caracterización espectroscópica de las especies adsorbidas (FTIR)...	109
5.5. Modelización cinética de la desorción de CO ₂	112
6. ADSORCIÓN DE CO ₂ SOBRE ÓXIDOS DE MAGNESIO DE ALTA SUPERFICIE	123
6.1. Los óxidos de magnesio como adsorbentes para la captura de CO ₂	125
6.2. Síntesis de los óxidos de magnesio.....	126
6.3. Caracterización de los óxidos de magnesio.....	127
6.3.1. Optimización del programa de descomposición del Mg(OH) ₂	127
6.3.2. Caracterización cristalográfica.....	127
6.3.3. Caracterización morfológica.....	133
6.4. Estudio de la adsorción de CO ₂ sobre los óxidos de magnesio.....	135
6.4.1. Estudio calorimétrico de la adsorción de CO ₂	135
6.4.2. Caracterización espectroscópica de las especies adsorbidas (FTIR)...	137
6.4.3. Análisis termogravimétrico de la adsorción de CO ₂	140
6.5. Modelización cinética de la desorción de CO ₂	143
7. CONDENSACIÓN CATALÍTICA DE ETANOL SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg Y Al.....	147
7.1. Consideraciones previas.....	149
7.2. Caracterización de los catalizadores.....	151
7.2.1. Estudio de la acidez superficial mediante desorción de amoniaco a temperatura programada.....	151
7.2.2. Estudio de la acidez superficial mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol.....	152
7.3. Estudio de la actividad catalítica.....	153
8. CONDENSACIÓN CATALÍTICA DE ETANOL SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg, Fe Y Al.....	165
8.1. Consideraciones previas.....	167
8.2. Síntesis de los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al.....	167
8.3. Caracterización de los catalizadores.....	168
8.3.1. Estudio de la descomposición térmica de las hidrotalcitas precursoras.....	168
8.3.2. Análisis elemental.....	169
8.3.3. Caracterización cristalográfica.....	170
8.3.4. Caracterización morfológica.....	170
8.3.5. Estudio de la basicidad superficial mediante calorimetría de adsorción de CO ₂	172

8.3.6. Estudio de la basicidad superficial mediante FTIR.....	174
8.3.7. Estudio de la acidez superficial mediante desorción de amoniaco a temperatura programada.....	176
8.3.8. Estudio de la acidez superficial mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol.....	177
8.3.9. Experimentos de reducción a temperatura programada.....	177
8.3.10. Caracterización de las fases de hierro por espectroscopía Mössbauer.....	178
8.4. Estudio de la actividad catalítica.....	181
9. CONCLUSIONES	189
9.1. Estudios de adsorción de CO ₂	191
9.2. Reacción catalítica de condensación del etanol.....	193
10. CONCLUSIONS.....	195
10.1. CO ₂ adsorption studies.....	197
10.2. Catalytic condensation of ethanol.....	199
11. BIBLIOGRAFÍA	201
APÉNDICE I: LISTA DE SÍMBOLOS.....	223
APÉNDICE II: PUBLICACIONES.....	225

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que de una forma u otra han hecho posible el desarrollo de esta Tesis:

A los Doctores Eva Díaz, Salvador Ordóñez y Aurelio Vega, bajo cuya dirección se ha realizado el presente trabajo, por su asesoramiento y su dedicación.

A la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT), por la concesión de una beca predoctoral dentro del programa “Severo Ochoa”.

A mis compañeros del Departamento, tanto a los que se han ido (pero siguen ahí), a los que continúan y a los que han ido llegando: Ainoa, Ana, Celeste, Claire, Consu, Dani, Emilio, Esther, Gonzalo, Inés, Isma, Javi, Laura, Lauren, Lorena, Manu, Montse, Pablo, Pepe, Pocho, Rita, Rober, Stephen, Winnie, Yoli... por estar siempre dispuestos a echar una mano, por sus consejos y por los buenos momentos compartidos.

A las Doctoras Aline Auroux y Simona Bennici, por darme la oportunidad de hacer una estancia en su laboratorio (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon), así como a mis compañeros allí: Adrien, Dusan, Gina, Hao, Hongying, Ljiljana, Reem... por su acogida y por hacerme sentir como en casa.

Y, especialmente, a mis padres, por su apoyo y su comprensión, y a Miguel Ángel.

RESUMEN

La transición hacia tecnologías más limpias es actualmente un reto científico fundamental. Así, el desarrollo de nuevos procesos que supongan la operación bajo condiciones más moderadas y respetuosas con el medio ambiente, la prevención de la contaminación y el uso de materias primas sostenibles, es clave para lograr ese objetivo. A este respecto, se está llevando a cabo un creciente esfuerzo para reemplazar los catalizadores homogéneos por nuevos catalizadores heterogéneos, así como para el desarrollo de nuevos adsorbentes. En particular, el desarrollo de nuevos sólidos de carácter básico es de gran interés en el campo de las tecnologías limpias, ya que se han propuesto numerosas aplicaciones novedosas para estos materiales (especialmente como catalizadores y adsorbentes) y su química ha sido menos estudiada que la correspondiente a los sólidos ácidos. Así, el objetivo de este trabajo es el estudio de la síntesis y caracterización de varios materiales básicos y de la influencia de los métodos de preparación en sus propiedades básicas superficiales y, por tanto, en su comportamiento como adsorbentes y catalizadores.

En el campo de los procesos ambientales, los materiales básicos se usan como adsorbentes para la eliminación de gases ácidos, siendo actualmente la captura de CO_2 su aplicación más atractiva. En este estudio se ha llevado a cabo una revisión de materiales con el objetivo de evaluar su aptitud como adsorbentes para el CO_2 , en términos de su capacidad de adsorción y de la reversibilidad de la misma. Estos materiales incluyeron zeolitas, óxidos metálicos, materiales carbonosos y MOFs. De entre ellos, los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas y los óxidos de magnesio de alta superficie destacaron como los más prometedores para su uso en técnicas de captura de CO_2 . Las hidrotalcitas de Mg-Al (3:1) se sintetizaron por dos métodos de coprecipitación: a sobresaturación baja ($\text{pH} = 10$, constante) y alta (pH variable). Además, se preparó una familia de muestras análogas a las anteriores, pero llevando a cabo la precipitación en presencia de ultrasonidos. Por último, se consideraron diferentes tratamientos térmicos para la descomposición de las hidrotalcitas en los óxidos mixtos. Se concluyó que parámetros como la presencia/ausencia de ultrasonidos, el modo de adición de los precursores o la temperatura de fueron claves en las propiedades físico-químicas de los materiales. En cuanto a los óxidos de magnesio, se estudió un método para aumentar su área superficial y su capacidad de adsorción de CO_2 . Este método consistió en la hidratación-deshidratación de óxidos de magnesio de baja área superficial.

La influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades de los óxidos mixtos y los óxidos de magnesio se evaluó a través de la caracterización de los materiales (DRX, fisisorción de N₂) y el estudio de la adsorción de CO₂. La capacidad de adsorción de CO₂ se midió por termogravimetría a 323 K y 100 kPa. Se encontró que el método de sobresaturación baja y el uso de ultrasonidos llevaron a capacidades de adsorción mayores (~1 mmol/g). Con los óxidos de magnesio de alta superficie se consiguieron incluso valores superiores (hasta 1.5 mmol/g). La capacidad de los adsorbentes para ser regenerados se determinó llevando a cabo una segunda isoterma de adsorción, previo tratamiento térmico. La irreversibilidad en la adsorción suele relacionarse con interacciones fuertes adsorbente-adsorbato, por tanto se llevó a cabo un estudio en profundidad de las propiedades básicas superficiales de los materiales por calorimetría de adsorción de CO₂ y FTIR del CO₂ preadsorbido. Con esto, se estableció una correlación entre la irreversibilidad y la formación de carbonatos unidentados sobre los centros básicos más fuertes. Este trabajo se ha extendido al estudio del comportamiento de los adsorbentes de base Mg. Estos estudios, también realizados por DRX a temperatura programada de la muestra, sugirieron que los defectos creados durante la descomposición térmica de la brucita en periclusa afectaron notablemente al comportamiento de estos materiales como adsorbentes de CO₂.

Finalmente, se llevó a cabo la modelización del proceso de desorción de CO₂ a partir de las curvas de termodesorción registradas por TGA a diferentes velocidades de calentamiento. Los parámetros cinéticos correspondientes a los distintos tipos de centros superficiales se evaluaron en función del desplazamiento de la temperatura máxima de los picos con la velocidad de calentamiento. Además, se calcularon las energías de activación de la desorción en función del recubrimiento mediante un método isoconversional.

Los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas también han recibido una creciente atención en la búsqueda de catalizadores respetuosos con el medio ambiente debido a su elevada área superficial, sus propiedades ácido-base y su estabilidad estructural, así como porque pueden ser sintetizadas de forma relativamente fácil y barata. En el presente trabajo, estos materiales se probaron para la reacción de condensación catalítica del etanol (reacción de Guerbet), un importante proceso industrial usado para la preparación de compuestos de cuatro carbonos a partir de bioetanol. Los catalizadores estudiados resultaron ser activos tanto para la reacción de deshidratación hacia etileno (por la presencia de centros ácidos) como para la deshidrogenación a acetaldehído (catalizada por centros básicos de fuerza media), reactivo clave para la reacción de condensación, originando 2-butenal como producto de condensación primario (catalizada por los centros básicos más fuertes). Este aldehído insaturado sufrió sucesivas reacciones de transferencia de hidrógeno y/o deshidrataciones dando lugar a diferentes compuestos C₄: 2-buten-1-ol, butanal, 1-

butanol, 1,3-butadieno y 1-buteno. Aunque la conversión total obtenida por los distintos materiales fue bastante similar, se observaron importantes diferencias en las selectividades. Los materiales con las mayores concentraciones y fuerza de los centros básicos (los preparados en condiciones de sobresaturación alta) resultaron más selectivos hacia las fracciones C4, mientras que la presencia de centros ácidos promovió la deshidratación del etanol, con la consiguiente disminución de la eficiencia para las reacciones de condensación.

Con el fin de disminuir la acidez y mejorar las propiedades básicas de los catalizadores (y por tanto minimizar la deshidratación del etanol), se preparó una nueva serie de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita en los que el Al se sustituyó total o parcialmente por Fe. Se pudo concluir que la sustitución llevó a una ligera disminución de los centros básicos y a una acentuada disminución en la concentración y fuerza de los centros ácidos, siendo la concentración de estos últimos despreciable en el caso de sustitución completa del Al por Fe. Como consecuencia, el óxido mixto de Mg-Fe fue el catalizador más selectivo para la formación de compuestos C4, especialmente 1-butanol.

ABSTRACT

The shift toward greener technologies is nowadays a major scientific challenge. Therefore, the development of new processes involving the operation under mild and environmentally benign conditions, the pollution prevention, and the use of sustainable raw materials, is a key aspect for accomplishing these goals. At this point, an increasing effort is being focused on the replacement of homogeneous catalysts by new heterogeneous ones and the development of new solid adsorbents. In particular, the development of new basic solid materials is of great interest in the field of the green technologies, since many new applications are proposed to these materials (especially as catalysts and adsorbents), and their chemistry has been lower studied than the corresponding to solid acids. Thus, the scope of this work is to study the synthesis and characterization of various basic materials and the study of the influence of their preparation methods on their surface basic properties and, therefore, in their performance as adsorbents and catalyst.

In the field of environmental processes, basic materials are used as adsorbents for the removal of acid gases, the abatement of CO₂ being nowadays the most attractive application. In this study, a screening of materials was carried out in order to evaluate their potential for CO₂ adsorption, in terms of their adsorption capacity and adsorption reversibility. These materials included zeolites, metal oxides, carbonaceous materials and metal-organic frameworks. Among them, Mg-Al hydrotalcite-derived mixed oxides and enhanced surface area magnesium oxides were proposed as the most promising adsorbents for CO₂ capture techniques. Mg-Al 3:1 hydrotalcites were synthesized by two coprecipitation methods: at low (constant pH = 10) and at high (variable pH) supersaturation. In addition, a new set of samples was prepared by carrying out both precipitations under ultrasound irradiation of the mixtures. Different calcination procedures for obtaining the mixed oxides from the hydrotalcite were studied, concluding that parameters as the absence/presence of ultrasonication, the mode of addition or the temperature play a key role on the physical and chemical properties of the material. Concerning the magnesium oxide, a new method for increasing the surface area and the CO₂ adsorption capacity of magnesium oxide was proposed. This method consists of the hydration-dehydration of low surface area magnesium oxide.

The influence of the synthesis parameters on the properties of the hydrotalcite-derived mixed oxides and the high surface area magnesium oxides was evaluated

through the characterization of the samples (XRD, N₂ physisorption) and the evaluation of its CO₂ adsorption performance. CO₂ adsorption capacity was measured by thermogravimetry at 323 K and 100 kPa. It was found that the low supersaturation method and the use of ultrasounds led to mixed oxides exhibiting greater adsorption capacities (~1 mmol/g). In the case of enhanced surface area magnesium oxides, even higher adsorptions were attained, until 1.5 mmol/g. The ability for regeneration of the adsorbents was tested by recording a second adsorption isotherm after a heating treatment. Irreversibility in the adsorption tends to be caused by strong interactions adsorbate-adsorbent, therefore an in-depth research on the surface basic properties of the materials was carried out by calorimetry of adsorption of CO₂ and FTIR of preadsorbed CO₂. A correlation between irreversibility and formation of unidentate carbonates on the strongest base sites was established. This work has been extended to the study of the performance of Mg-based adsorbents. These studies, also accomplished by temperature-programmed XRD of the sample, suggested the defects created during the thermal decomposition of brucite into periclase largely affected the performance of these materials as CO₂ adsorbents.

Finally, kinetic modeling of the CO₂ desorption processes was carried out from thermodesorption curves recorded at different heating rates by TGA. Kinetic parameters corresponding to the different types of sites on the samples were evaluated from the shift in the maximum temperature in the desorption peaks with the heating rate. In addition, activation energies of desorption as a function of the coverage were obtained from an isoconversional method.

Mg-Al hydrotalcite-derived mixed oxides have also received increasing attention in the search for environmentally friendly catalysts due to their high surface area, acid-base properties, and structural stability, as well as because they can be relatively easily and cheaply synthesized. In the present work, these materials were tested for the ethanol catalytic condensation (Guerbet Reaction), an important industrial process used to prepare C₄ chemicals from bioethanol. The studied catalysts were found to be active for both dehydration reaction yielding ethylene (because of the presence of acid sites) and hydrogenation reactions to acetaldehyde (catalysed by medium-strength basic sites), key reactant for the condensation reaction, yielding 2-butenal as primary condensation product (catalysed by the strongest basic sites). This unsaturated aldehyde undergoes successive hydrogen transfer reactions and/or dehydrations yielding different C₄ chemicals: 2-buten-1-ol, butanal, 1-butanol, 1,3-butadiene and 1-butene. Although the total conversion obtained for the different materials was rather similar, important differences were observed in the selectivities. Materials with the highest concentration and strength of the basic sites (as the ones prepared at high supersaturation conditions) were more selective for C₄ fractions, whereas the presence of acid sites promoted ethanol dehydration, decreasing the efficiency for condensation reactions.

In order to decrease the acidity and enhance the basic properties of the catalysts (and therefore minimize ethanol dehydration), a new series of hydrotalcite-derived mixed oxides were prepared consisting in the total or partial substitution of Al by Fe. It was concluded that this substitution led to a slight decrease in the basic sites and a more marked decrease in the concentration and strength of acid sites, being the concentration of these last sites negligible when the Al^{3+} cation was completely replaced by Fe^{3+} . Accordingly, Mg–Fe mixed oxide was the most selective catalyst for the formation of C4 compounds, especially 1-butanol.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos básicos de adsorbentes industriales [Dąbrowski, 2001].....	6
Tabla 2. Tipos de catalizadores básicos heterogéneos [Hattori, 1995]	8
Tabla 3. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol/g) a 323 K y 100 kPa (primer ciclo) y regenerabilidad (entre paréntesis).....	77
Tabla 4. Descomposición térmica de las hidrotalcitas: intervalos de temperatura y pérdida de masa (entre paréntesis).....	93
Tabla 5. Relaciones molares de los constituyentes metálicos de las muestras y tamaños de cristalita (L), calculados a partir del plano (003) -hidrotalcitas- o (200) -óxidos mixtos-	94
Tabla 6. Espacio basal y parámetros de celda calculados para las hidrotalcitas	95
Tabla 7. Propiedades texturales de hidrotalcitas y óxidos mixtos.....	100
Tabla 8. Capacidades de adsorción de CO ₂ determinadas por termogravimetría a 100 kPa para los óxidos mixtos de Mg-Al.....	106
Tabla 9. Regenerabilidad, capacidad total de adsorción de CO ₂ y componente reversible e irreversible.....	107
Tabla 10. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO ₂ (298 K) sobre los óxidos mixtos de Mg-Al.....	111
Tabla 11. Parámetros cinéticos (E _a y A) obtenidos a partir del desplazamiento de los máximos de la velocidad de desorción con la velocidad de calentamiento y cantidad de CO ₂ asociada a cada tipo de pico (q)	119
Tabla 12. Propiedades texturales de los óxidos de magnesio.....	128
Tabla 13. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO ₂ sobre los óxidos de magnesio	138
Tabla 14. Capacidad de adsorción de CO ₂ , expresada en mmol/g y μmol/m ² , para el primer y segundo ciclos determinados por TG a 323 K y 100 kPa	141
Tabla 15. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol/g) para la muestra hsMgO(I). Influencia del número de ciclos y de la temperatura	143

Tabla 16. Parámetros cinéticos (E_a y A) obtenidos a partir del desplazamiento de los máximos de la velocidad de desorción con la velocidad de calentamiento, y cantidad de CO_2 asociada a cada tipo de pico (q)	145
Tabla 17. Descomposición térmica de las hidrotalcitas de Mg-Fe-Al: intervalos y pérdida de masa (entre paréntesis).....	169
Tabla 18. Propiedades químicas y morfológicas de las hidrotalcitas y óxidos mixtos de Mg-Fe-Al	169
Tabla 19. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO_2 (298 K) sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al	175
Tabla 20. Parámetros Mössbauer para los óxidos mixtos con Fe.....	179
Tabla 21. Parámetros de Arrhenius para la formación de acetaldehído y etileno sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al	186

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Estructura de los centros básicos superficiales en el MgO [Coluccia y Tench, 1980].....	10
Fig. 2. Balance energético medio anual de la Tierra (basado en las mediciones del programa SORCE en 2006. Las cantidades entre paréntesis indican la variación de los valores respecto a 1996) [adaptado de Kiehl y Trenberth, 1997].....	12
Fig. 3. Contribución relativa de las emisiones mundiales de los distintos gases al efecto invernadero [adaptado de IEA, 2006].....	13
Fig. 4. Contribución de los distintos sectores a las emisiones de CO ₂ en España en 2005 [MMA, 2007].....	14
Fig. 5. Sistemas de captura de CO ₂ [IPCC, 2005].....	16
Fig. 6. Difracción de rayos X producida por un cristal [Skoog et al., 2001].....	31
Fig. 7. Esquema de un tubo de rayos X.....	32
Fig. 8. Tipos de isothermas de adsorción [Sing et al., 1985].....	34
Fig. 9. Tipos de ciclos de histéresis.....	35
Fig. 10. Relación entre r_m de la ecuación de Kelvin y el radio efectivo del poro r^k para un menisco hemisférico [Gregg y Sing, 1982].....	40
Fig. 11. Evolución de los procesos de condensación (A) y evaporación en un capilar cilíndrico (B) [adaptado de Martínez, 1990].....	41
Fig. 12. Esquema de la balanza [adaptado de D/Sensys-1A].....	45
Fig. 13. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor 2D [Skoog et al., 2001].....	46
Fig. 14. Sensores de flujo de calor 2D y 3D.....	47
Fig. 15. Diagrama esquemático de la línea calorimétrica—volumétrica [adaptado de Auroux, 1994].....	48
Fig. 16. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector [adaptado de Skoog et al., 2001].....	51

Fig. 17. Decaimiento de ^{57}Co a ^{57}Fe . La parte circulada es la transición comúnmente usada para espectroscopía Mössbauer de muestras con hierro [adaptado de Niemantsverdriet, 2007].....	55
Fig. 18. Representación esquemática de un experimento Mössbauer [adaptado de Niemantsverdriet, 2007]	56
Fig. 19. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre zeolitas (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)	72
Fig. 20. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre materiales carbonosos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)	73
Fig. 21. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre MOFs (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)	74
Fig. 22. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos metálicos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)	75
Fig. 23. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos metálicos dopados (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua).....	75
Fig. 24. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos mixtos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)	76
Fig. 25. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos mixtos soportados sobre materiales carbonosos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua).....	77
Fig. 26. Estructura tridimensional de las hidrotalcitas [Yong y Rodrigues, 2001]	82
Fig. 27. Simetría romboédrica y hexagonal de HDL [Allmann, 1970].....	83
Fig. 28. Dispositivo experimental para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación a sobresaturación baja	90
Fig. 29. Termogramas correspondiente a la formación del óxido mixto a partir de la hidrotalcita precursora 1K: curvas de pérdida de masa y dTG (a) y flujo de calor y dTG (b).....	92
Fig. 30. Difractogramas de rayos X correspondientes a las hidrotalcitas.....	95
Fig. 31. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos obtenidos por tratamiento térmico a 723 K, en reactor de flujo (a) y en mufla (b), y a 973 K, en reactor de flujo (c) y en mufla (d)	96
Fig. 32. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a la serie 1K (a), 2K (b), 1KUS (c), 2KUS (d) y 2Na (e)	98

Fig. 33. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 1K: 1K (◆), 1K723F (■), 1K723M (▲), 1K973F (×) y 1K973M	102
Fig. 34. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2K: 2K (◆), 2K723F (■), 2K723M (▲), 2K973F (×) y 2K973M (●).....	102
Fig. 35. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 1KUS: 1KUS (◆), 1KUS723F (■) y 1KUS973F (▲).....	103
Fig. 36. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2KUS: 2KUS (◆), 2KUS723F (■), 2KUS723M (▲) y 1K973M (×).....	103
Fig. 37. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2Na: 2Na (◆), 2Na723M (■) y 2Na973M (▲).....	104
Fig. 38. Isotermas de adsorción de CO ₂ para los óxidos mixtos de Mg-Al a 323 K y 100 kPa, medidas por termogravimetría.....	105
Fig. 39. Isotermas de adsorción de CO ₂ obtenidas por calorimetría a 323 K para: 1K723F (◆), 1KUS723F (■), 2K723F (□) y 2KUS723F (○).....	108
Fig. 40. Calores diferenciales de adsorción de CO ₂ en función del recubrimiento a 323 K sobre: 1K723F (◆), 1KUS723F (■), 2K723F (□) y 2KUS723F (○). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: 90 kJ/mol < Q < 150 kJ/mol (■) y Q < 90 kJ/mol (□).....	109
Fig. 41. Espectros FTIR de los óxidos mixtos de Mg-Al tras adsorción de CO ₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K).....	110
Fig. 42. Termogramas de desorción de CO ₂ (θ vs. T) correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Al para β = 5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min.....	116
Fig. 43. Curvas de velocidad de desorción de CO ₂ en función de la temperatura correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Al para β = 5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min.....	117
Fig. 44. R ln(T _m ² /β) vs. 1/T _m para el primer (◆) y segundo (■) picos para los óxidos mixtos de Mg-Al.....	118
Fig. 45. Representación -R ln(-dθ/dt) vs. 1/T para la muestra 1K723F	120
Fig. 46. Representación -R ln(-dθ/dt) vs. 1/T para la muestra 1KUS723F	120
Fig. 47. Representación -R ln(-dθ/dt) vs. 1/T para la muestra 2K723F	121
Fig. 48. Representación -R ln(-dθ/dt) vs. 1/T para la muestra 2KUS723F	121

Fig. 49. Valores de la energía de activación de la desorción en función del recubrimiento para las muestras 1K723F (◆), 2K723F (■), 1KUS723F (▲) y 2KUS723F (●).....	122
Fig. 50. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 323 K sobre el óxido de magnesio obtenido tras diferentes tratamientos térmicos del hidróxido de magnesio derivado de MgO(I)	128
Fig. 51. Difractogramas de rayos X de los óxidos de magnesio	129
Fig. 52. Difractogramas de rayos X correspondientes a la transformación térmica del hidróxido de magnesio (preparado a partir de MgO(I) (a) y MgO(II) (b)) en óxido de magnesio	130
Fig. 53. Difractogramas de rayos X correspondientes a la transformación brucita-periclasa a 608 K (muestras preparado a partir de MgO(I) (a) y MgO(II) (b))	131
Fig. 54. Correlación cinética correspondiente a la transformación brucita-periclasa a 608 K.....	132
Fig. 55. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K correspondientes a los óxidos de magnesio	133
Fig. 56. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a los óxidos de magnesio	134
Fig. 57. Imágenes de SEM de las muestras MgO(I) (a), MgO(II) (b), hsMgO(I) (c) y hsMgO(II) (d)	135
Fig. 58. Isotermas de adsorción de CO ₂ obtenidas por calorimetría a 323 K para: MgO(I) (○), MgO(II) (◇), hsMgO(I) (●) y hsMgO(II) (◆)	136
Fig. 59. Calores diferenciales de adsorción del CO ₂ en función del recubrimiento a 323 K para: MgO(I) (○), MgO(II) (◇), hsMgO(I) (●) y hsMgO(II) (◆). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: Q>150 kJ/mol (■), 90 kJ/mol<Q<150 kJ/mol (▣) y Q<90 kJ/mol (▢)	137
Fig. 60. Espectros FTIR de los óxidos de magnesio tras adsorción de CO ₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K)	139
Fig. 61. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 323 K y 100 kPa obtenidas por termogravimetría sobre los óxidos mixtos.....	140
Fig. 62. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 323 K y 100 kPa para la muestra hsMgO(I) correspondientes a seis ciclos de adsorción-desorción.....	142

Fig. 63. Termogramas de desorción de CO ₂ (θ vs. T) correspondientes a los óxidos de magnesio de alta superficie para $\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min	143
Fig. 64. Curvas de velocidad de desorción de CO ₂ en función de la temperatura para los óxidos de magnesio de alta superficie ($\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min).....	144
Fig. 65. $R \ln(T_m^2/\beta)$ vs. $1/T_m$ para el primer (\blacklozenge), segundo (\blacksquare) y tercer (\blacktriangle) picos para los óxidos de magnesio de alta superficie.....	144
Fig. 66. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra hsMgO(I).....	145
Fig. 67. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra hsMgO(II)	146
Fig. 68. Valores de la energía de activación de la desorción en función del recubrimiento para las muestras hsMgO(I) (\blacklozenge) yhsMgO(II) (\blacksquare)	146
Fig. 69. Perfiles de TPD-NH ₃ para los óxidos mixtos (T_m : temperatura en el máximo del pico; A_r : área bajo el pico, relativa a la de la muestra 2K723F)...	152
Fig. 70. Evolución de la conversión con la temperatura sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (\blacklozenge), 1KUS723F (\circ), 2K723F (\triangle) y 2KUS723F (\times)	154
Fig. 71. Curvas selectividad-conversión para los dos productos primarios, etileno (a) y acetaldehído (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (\blacklozenge), 1KUS723F (\circ), 2K723F (\triangle) y 2KUS723F (\times)	156
Fig. 72. Curvas selectividad-conversión para el producto de condensación primario, 2-butenal (a) y para el conjunto de C ₄ s (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (\blacklozenge), 1KUS723F (\circ), 2K723F (\triangle) y 2KUS723F (\times)	157
Fig. 73. Curvas selectividad-conversión para los C ₄ s parcial o totalmente hidrogenados: 2-buten-1-ol (a), butanal (b) y 1-butanol, sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (\blacklozenge), 1KUS723F (\circ), 2K723F (\triangle) y 2KUS723F (\times)	159
Fig. 74. Curvas selectividad-conversión para la olefinas C ₄ s: 1,3-butadieno (a) y 1-buteno (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (\blacklozenge), 1KUS723F (\circ), 2K723F (\triangle) y 2KUS723F (\times)	160
Fig. 75. Difractogramas de rayos X correspondientes a las hidrotalcitas de Mg-Fe-Al	170

Fig. 76. Difractogramas de rayos X correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al.....	171
Fig. 77. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K correspondientes a las hidrotalcitas (a) y los óxidos mixtos (b) de Mg-Fe-Al.....	172
Fig. 78. Isotermas de adsorción de CO ₂ obtenidas por calorimetría a 323 K para: 1KUS273F (×), cHT-MgFeAl (□) y cHT-MgFe (◆).....	173
Fig. 79. Calores diferenciales de adsorción del CO ₂ en función del recubrimiento a 323 K para: 1KUS273F (×), cHT-MgFeAl (□) y cHT-MgFe (◆). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: 90 kJ/mol < Q < 150 kJ/mol (■) y Q < 90 kJ/mol (□).....	174
Fig. 80. Espectros FTIR de los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al tras adsorción de CO ₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K).....	175
Fig. 81. Perfiles de TPD-NH ₃ para los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al (T _m : temperatura en el máximo del pico; A _r : área bajo el pico, relativa a la de la muestra 1KUS723F).....	176
Fig. 82. Perfiles de TPR para los óxidos mixtos con Fe y Fe ₂ O ₃ puro.....	178
Fig. 83. Espectros Mössbauer para los óxidos mixtos con Fe registrados a 298 K.....	179
Fig. 84. Espectro Mössbauer y su descomposición, correspondiente a la muestra cHT-MgFeAl, registrado a 4.2 K.....	180
Fig. 85. Espectros Mössbauer correspondientes a la muestra cHT-MgFe, registrados a 4.2, 25, 40 y 60 K.....	180
Fig. 86. Evolución de la conversión con la temperatura sobre los óxido mixtos de Mg-Fe-A: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×).....	181
Fig. 87. Curvas selectividad-conversión para los dos productos primarios, etileno (a) y acetaldehído (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×).....	182
Fig. 88. Curvas selectividad-conversión para los principales C4, 2-butenal (a), butanal (b), 2-buten-1-ol (c), 1-butanol (d), 1,3-butadieno (e) y 1-buteno (f), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×).....	184
Fig. 89. Representaciones de Arrhenius para la formación de acetaldehído (a) y etileno (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×).....	185

1. Introducción

1.1. SISTEMAS HETEROGÉNEOS SÓLIDO-FLUIDO EN EL CONTEXTO DE LA QUÍMICA VERDE

En la actualidad se encuentra ampliamente aceptado que existe una creciente necesidad de desarrollar procesos medioambientalmente más respetuosos en la industria química. Esta tendencia hacia lo que se ha denominado “Química Verde” o “Tecnologías Sostenibles” requiere un cambio sustancial desde los conceptos tradicionales de eficiencia de procesos, centrada fundamentalmente en el rendimiento químico, a una que asigne un valor económico a eliminar residuos en origen y evite el uso de sustancias tóxicas y/o peligrosas.

El término Química Verde fue acuñado por Anastas, de la EPA (Agencia de Protección Medioambiental), en 1993, y se basa en el diseño, desarrollo e implementación de productos químicos y procesos encaminados a reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente [Anastas y Warner, 1998]. Más que restricciones regulatorias, la Química Verde reta a la innovación con el objetivo de utilizar la materia y la energía de forma más eficiente. Estos conceptos se plasman en los doce *Principios de la Química Verde*:

1. Evitar los residuos. Es preferible disminuir la generación de residuos que tratar los formados.
2. Eficiencia atómica. Se deben diseñar métodos de síntesis que maximicen la incorporación de todos los materiales usados en el proceso en el producto final.
3. Síntesis menos peligrosas. Siempre que sea posible, se deben diseñar métodos de síntesis que usen y generen sustancias de baja toxicidad para la salud y el medio ambiente.
4. Productos más seguros. Los productos químicos se deben diseñar para preservar la eficacia de funcionamiento a la vez que se reduce la toxicidad.
5. Disolventes y auxiliares más seguros. Se debe evitar en la medida de lo posible el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) y, cuando sean necesarios, que sean lo más inertes posible.
6. Eficiencia energética. Los requerimientos energéticos se deben minimizar, llevando a cabo los procesos en condiciones lo más suaves posible de temperatura y presión.
7. Materias primas renovables. Su uso se preferirá siempre que sea técnica y económicamente practicable.
8. Síntesis más cortas. Se deben minimizar las reacciones de derivatización (grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos o químicos).
9. Empleo de catalizadores.

10. Diseño de productos degradables. Los productos químicos han de diseñarse de forma que tras su función no persistan en el medio ambiente, sino que se descompongan en productos de degradación inocuos.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.
12. Procesos inherentemente más seguros. Las sustancias y las condiciones de operación han de elegirse tratando de minimizar accidentes potenciales

De acuerdo con estos principios, uno de los retos más importantes de cara a la implementación de tecnologías más limpias y respetuosas con el medio ambiente consiste en la sustitución de absorbentes líquidos y catalizadores homogéneos por materiales sólidos: adsorbentes y catalizadores heterogéneos. Con esto, no sólo se evitarían las corrientes residuales que precisan de tratamiento posterior, sino que conlleva otros beneficios adicionales:

- Se facilita la separación y el reciclado, dando como resultado procesos más simples, lo que se traduce en reducción de costes.
- Los sólidos son más seguros y fáciles de manejar que los líquidos básicos o ácidos, que son altamente corrosivos y requieren costosos materiales de construcción.

1.2. ADSORBENTES Y CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

El término adsorción hace referencia a la acumulación de una sustancia en la superficie interfacial entre dos fases. Así, dependiendo de las fases implicadas se puede hablar de adsorción líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido y sólido-gas. No obstante, las principales aplicaciones industriales de la adsorción involucran sistemas sólido-gas o sólido-líquido.

La adsorción puede resultar tanto de interacciones universales de Van der Waals (adsorción física o fisisorción), como tener el carácter de un proceso químico (adsorción química o quimisorción). Al contrario que la fisisorción, que puede producirse en multicapa, la quimisorción sólo puede ocurrir en monocapa. La fisisorción puede ser comparada a la condensación del adsorbato sobre la superficie. Como regla general, es un proceso reversible que tiene lugar a temperatura inferior o cercana a la temperatura crítica del adsorbato. Por su parte, la quimisorción ocurre preferentemente a temperaturas notablemente superiores a la temperatura crítica y, a diferencia de la fisisorción, es un fenómeno específico que sólo puede producirse sobre determinados sólidos para un gas dado. Bajo condiciones favorables, ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente o de forma alternativa. La fisisorción está acompañada de una

disminución de la energía libre y de la entropía del sistema y es, por tanto, un proceso exotérmico.

Ciertos fenómenos relacionados con la adsorción se conocen desde la antigüedad. Puede considerarse que el primer adsorbente utilizado fue el carbón activo, ya que hay registros del año 3750 a.C. según los cuales los egipcios y sumerios utilizaban carbón vegetal para la reducción de minerales de cobre, cinc y estaño para la producción de bronce. Del año 460 a.C. data la primera aplicación del carbón vegetal para la purificación de agua para el consumo, por parte de los fenicios [Dąbrowski, 2001]. Sin embargo, no es hasta el siglo XVIII cuando se llevan a cabo las primeras observaciones cuantitativas por parte de Scheele (1773) y Fontana (1777), quienes realizaron diversos experimentos de adsorción de gases en carbón vegetal y arcillas. En 1794 comenzó a usarse en Inglaterra el carbón vegetal como agente decolorante en la industria del azúcar. Los estudios sistemáticos sobre la adsorción comenzaron con los trabajos de de Saussure (1814), que llegó a la conclusión de que todos los tipos de gases son adsorbidos por sustancias porosas (sepiolita, corcho, carbón vegetal, asbestos), y que este proceso implica liberación de calor, es decir, descubrió el carácter exotérmico de los procesos de adsorción. El término “adsorción” fue propuesto por Bois-Reymond, pero introducido en la bibliografía por Kayser (1881). La adsorción selectiva fue descubierta por Tswett en 1903 [Tswett, 1990], que consiguió separar pigmentos de plantas mediante materiales silíceos, lo que supuso no sólo el origen de la cromatografía, sino de un nuevo campo en la ciencia de superficies.

En la actualidad, las aplicaciones fundamentales de la adsorción son las siguientes:

- Separación y purificación de mezclas de gases y de líquidos, productos químicos, isómeros y aire.
- Secado de gases y líquidos previo a su introducción en sistemas industriales.
- Recuperación de productos químicos de gases industriales y de venteo.
- Purificación de agua.

En la Tabla 1 se recogen los tipos básicos de adsorbentes industriales.

En cuanto a la catálisis, puede considerarse que uno de los primeros procesos catalíticos desarrollados fue la fermentación de frutas para obtener bebidas alcohólicas [Bowker, 1998], donde los azúcares son convertidos en alcoholes por catalizadores naturales, las enzimas contenidas en las levaduras. De hecho, los sumerios ya describieron el proceso de fabricación de cerveza alrededor de 3500 a. C. Los estudios sistemáticos sobre la catálisis comenzaron en el siglo XIX, con los experimentos de

combustión catalítica sobre mallas de platino llevados a cabo en 1815 por Davy. Sin embargo, no fue hasta 1836 cuando Berzelius introdujo el término “catálisis”.

Tabla 1. Tipos básicos de adsorbentes industriales [Dąbrowski, 2001]

Adsorbentes carbonosos	Adsorbentes minerales	Otros
Carbones activos	Geles de sílice	Polímeros sintéticos
Fibras de carbono activadas	Alúmina activada	Composites (complejos mineral-carbón)
Tamices moleculares carbonosos	Óxidos metálicos	
Fullerenos	Hidróxidos de metales	
Heterofullerenos	Zeolitas	
Nanomateriales carbonosos	Arcillas	
	Nanomateriales inorgánicos	

El término catalizador hace referencia a una sustancia capaz de acelerar una reacción química sin consumirse en el proceso, de forma que mejora la velocidad de reacción posibilitando caminos alternativos con menores energías de activación, y es finalmente regenerado. Normalmente los catalizadores se clasifican como homogéneos y heterogéneos. La catálisis homogénea tiene lugar en la misma fase que los reactivos, mientras que la heterogénea, en distinta fase, siendo el catalizador generalmente sólido.

El prerequisite para que ocurra una reacción heterogénea es que se produzca la adsorción (generalmente química) de las moléculas de reactivo; a continuación tiene lugar la disociación molecular de al menos un tipo de los reactivos, generalmente por difusión superficial. El siguiente paso es la reacción superficial, que suele ser la etapa limitante de la velocidad. Finalmente, se verifica la desorción, por ruptura de los enlaces superficiales, y los productos pasan a la fase global por difusión a través de los poros del catalizador.

Este esquema pone de manifiesto la íntima relación entre catálisis y adsorción. Así, los métodos de preparación y caracterización de adsorbentes y catalizadores son esencialmente los mismos. Factores de crucial importancia en cualquier adsorbente o catalizador son su área superficial, la distribución de tamaños de poros, su estabilidad y sus propiedades mecánicas. Sin embargo, la característica fundamental es su composición química, que determinará sus propiedades redox y ácido-base superficiales.

En sistemas homogéneos, se conocen un número importante de reacciones catalizadas por ácidos, así como por bases. Pero en sistemas heterogéneos, la catálisis básica ha sido mucho menos estudiada en comparación con la ácida. El estudio de la catálisis ácida comenzó con anterioridad, impulsada por las industrias del petróleo y

petroquímica. Así, en la década de los 50 del siglo pasado, se llevaron a cabo numerosos estudios que revelaron que la naturaleza del craqueo catalítico era esencialmente ácida, con lo que se desarrolló la caracterización y generación de centros ácidos superficiales en los sólidos [Hattori, 1995].

Una de las razones por las que la catálisis básica heterogénea no ha sido tan profusamente estudiada como la ácida, se encuentra en los requerimientos de pretratamiento de los centros básicos. Materiales que hoy en día se consideran de basicidad fuerte, se asumían como inertes en el pasado, puesto que, debido precisamente a su carácter básico, las superficies tienden a recubrirse de dióxido de carbono, agua, oxígeno, etc., siendo necesario un pretratamiento a alta temperatura para eliminar los gases adsorbidos de la atmósfera. La naturaleza de los centros básicos generados depende de la severidad del pretratamiento, lo cual se refleja en la actividad catalítica de los materiales. Al aumentar la temperatura del pretratamiento, las moléculas adsorbidas se van liberando en función de la fuerza de su interacción con la superficie (las moléculas débilmente adsorbidas se liberan a temperaturas menores que las afectadas por interacciones fuertes). Si durante el pretratamiento únicamente tuviese lugar la desorción de moléculas, los centros básicos que apareciesen a mayores temperaturas serían mayores. Sin embargo, durante el pretratamiento, además de desorción de moléculas, también se producen reordenamientos de átomos internos y superficiales, lo que se manifiesta en la disminución del área superficial del material al aumentar la temperatura del pretratamiento.

En la actualidad se está prestando una mayor atención a la catálisis básica heterogénea [Corma e Iborra, 2006]. Esto es así, entre otras razones, por el gran peso de las reacciones de catálisis básica en la obtención de combustibles y productos químicos a partir de biomasa. Debe considerarse que cuando se usa petróleo como materia prima, se precisa romper enlaces carbono-carbono (catálisis ácida), pero cuando se usa biomasa como materia prima, se deben formar enlaces carbono-carbono (habitualmente procesos de catálisis básica). Este desarrollo está permitiendo el descubrimiento y, sobre todo, la mejora de los catalizadores básicos heterogéneos, muchos de los cuales ofrecen mejores resultados que los convencionales homogéneos, como los hidróxidos de metales alcalinos, tipificados por el NaOH. No obstante, su uso a escala industrial es aún limitado. No cabe duda que es difícil competir económicamente con el NaOH, dado que existen numerosos procesos bien establecidos para la operación con este catalizador, que incluyen un tratamiento apropiado de los efluentes. No se encuentran, por tanto, incentivos económicos para la sustitución del NaOH por catalizadores sólidos, que, además de ser relativamente caros, sufren desactivación y requieren regeneración. Así pues, el reto para poner en práctica la aplicación industrial de los catalizadores básicos heterogéneos consiste en descubrir efectos de selectividad inusuales o nuevas reacciones

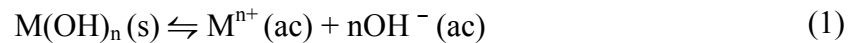
que requieran combinaciones específicas de centros básicos y pares ácido-base con catalizadores relativamente baratos y que resistan el procesamiento de importantes cantidades de reactivo por unidad de masa de catalizador. En este sentido, materiales tales como los óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, así como metales alcalinos y óxidos soportados sobre óxidos de alcalinotérreos, se presentan como prometedores candidatos por ser relativamente económicos y accesibles. En la Tabla 2 se presentan los tipos fundamentales de catalizadores básicos heterogéneos.

Tabla 2. Tipos de catalizadores básicos heterogéneos [Hattori, 1995]

Óxidos metálicos
óxidos de metales alcalinos
óxidos de metales alcalinotérreos
óxidos de tierras raras
ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂
Zeolitas
zeolitas intercambiadas con metales alcalinos
zeolitas con metales alcalinos añadidos
Iones metálicos alcalinos soportados
iones metálicos alcalinos sobre alúmina
iones metálicos alcalinos sobre sílice
iones metálicos alcalinos sobre óxidos de alcalinotérreos
metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos sobre alúmina
Arcillas minerales
hidrotalcita
crisolita
sepiolita
No-óxidos
KF soportado sobre alúmina
nitruro de La sobre zeolita

1.3. BASICIDAD SUPERFICIAL EN SÓLIDOS

Entre las distintas definiciones propuestas en la bibliografía para basicidad (y acidez), las más útiles son las propuestas por Arrhenius, Brønsted y Lewis. Según la definición de Arrhenius [Arrhenius, 1887], una base es cualquier especie capaz de liberar iones hidroxilo en disolución acuosa. Este enfoque propone los hidróxidos metálicos como bases típicas:



De acuerdo con Brønsted [Brønsted, 1923] (y Lowry [Lowry, 1923], que dio una definición similar, aunque menos precisa), una base es cualquier especie que es capaz de combinarse con protones. Según esto, las interacciones ácido-base consisten en un equilibrio de intercambio de un protón procedente de un ácido HA hacia una base B, generándose la base conjugada de HA, A^- , y el ácido conjugado de B, HB^+ :



Donde B puede ser neutro o aniónico y HB^+ puede tener carga positiva, ser neutro o incluso aniónico. La definición de Brønsted, por tanto, considera un espectro más amplio para las bases que la de Arrhenius.

En el mismo año, Lewis [Lewis, 1923] planteó un enfoque diferente, definiendo base como cualquier especie que contenga un par de electrones que pueda donar para formar un enlace dativo o de coordinación. La interacción ácido-base en este caso se puede representar como sigue:



Esta definición es la más general de todas y es independiente del medio de reacción. La definición de ácido de Lewis (cualquier especie que tenga un orbital libre disponible, como un protón, un catión metálico o cualquier otra especie catiónica) es más amplia que la de Brønsted (sólo especies próticas). En cambio, las bases de Lewis y Brønsted coinciden, pues todas las especies con pares electrónicos disponibles son bases tanto de Lewis como de Brønsted.

La basicidad superficial de materiales sólidos se define de forma análoga a la aplicada a las bases convencionales. Así, un centro básico superficial de Lewis es aquel capaz de donar un par electrónico a una molécula adsorbida. De una forma más general, podría decirse que la superficie activa corresponde a centros con densidad electrónica relativamente alta. Respecto a la naturaleza de los centros básicos de Lewis, existen pocos trabajos dedicados a establecer reglas generales y modelos, salvo para óxidos de metales alcalinotérreos y zeolitas. Sobre la naturaleza de los oxígenos que constituyen los centros básicos en óxidos de metales alcalinotérreos, un modelo de densidad de carga predice que la fuerza de los centros decrece en el orden: $O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$.

Coluccia y Tench (1980) propusieron un modelo para la superficie del MgO, como sólido básico modelo, que contempla pares iónicos Mg-O con distintos números de coordinación (Fig. 1). El MgO posee una estructura superficial altamente defectuosa,

con escalones, aristas, esquinas, etc., que proporcionan centros O^{2-} coordinadamente insaturados. Estos O^{2-} de baja coordinación ($O^{2-}_{(5c)}$ en caras, $O^{2-}_{(4c)}$ en aristas y $O^{2-}_{(3c)}$ en esquinas) se espera que sean los responsables de la presencia de centros básicos de distinta fuerza. La basicidad superficial de un centro O^{2-} aumenta a medida que disminuye el número de coordinación. Así, los centros $Mg^{2+}_{(3c)}-O^{2-}_{(3c)}$ son los más reactivos, adsorben el CO_2 con más fuerza y son capaces de disociar moléculas con valores de pK_a mayores de 30, tales como amoníaco, eteno o benceno [Garrone y Stone, 1984]. Por otro lado, la presencia de iones Mg^{2+} coordinadamente insaturados próximos a los O^{2-} justifica un carácter ácido-base, más que una actividad básica pura. Así, los O^{2-} son capaces de arrancar protones de las moléculas de reactivo, mientras que el catión adyacente estabiliza el intermedio aniónico. Aunque este modelo se propuso para el MgO, es extensible para otros óxidos metálicos.

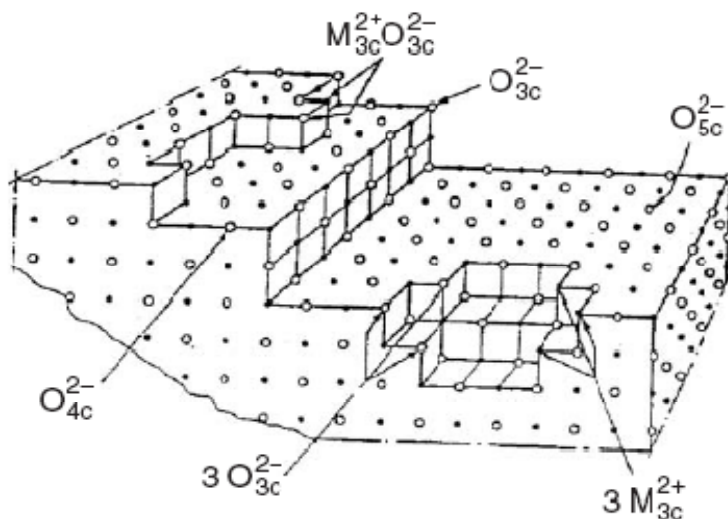


Fig. 1. Estructura de los centros básicos superficiales en el MgO [Coluccia y Tench, 1980]

La acidez superficial de los sólidos se ha investigado en detalle empleando un gran número de técnicas, sin embargo, la determinación de la basicidad superficial en sólidos es una tarea más complicada que se ha estudiado en menor medida. En términos generales, las técnicas empleadas con mayor frecuencia para la caracterización de la basicidad superficial son: la valoración con ácidos orgánicos (ácido benzoico, ácido acrílico, fenol, etc.) en agua o disolventes orgánicos, técnicas espectroscópicas, fundamentalmente espectroscopía de infrarrojos de moléculas sonda preadsorbidas - como CO_2 -, la desorción a temperatura programada de moléculas sonda (CO_2), la calorimetría de adsorción de moléculas sonda (CO_2) o los test catalíticos como la descomposición del isopropanol, la condensación de Knoevenagel, la ciclación de la acetilacetona, la isomerización de la isoforona, etc. Estas técnicas, aplicadas en combinación, permiten obtener información sobre la naturaleza, el número, la fuerza y la reactividad de los centros básicos superficiales.

1.4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DEL CO₂

1.4.1. Cambio climático y emisiones de gases de efecto invernadero

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático aprobada en Río de Janeiro en 1992 define éste como un "cambio de clima atribuido directa o indirectamente a actividades humanas que alteran la composición de la atmósfera mundial y que viene a añadirse a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables".

El clima global medio de la Tierra está determinado por la energía solar entrante, así como por la energía reflejada, absorbida y emitida por la superficie de la Tierra y por la atmósfera que la rodea (Fig. 2). Por tanto, cambios en la atmósfera ocasionan cambios en el balance energético de la Tierra, forzando a su vez un cambio del clima.

En las últimas décadas la energía del sol recibida en la Tierra, las erupciones volcánicas y otros fenómenos naturales que podrían incidir en el clima no han sufrido cambios que permitan explicar satisfactoriamente el calentamiento observado. Sin embargo, cuando se toma en consideración el aumento en las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, las predicciones y las observaciones empiezan a coincidir. En la actualidad hay un amplio consenso científico en torno a la idea de que las emisiones de ciertos gases como resultado de las actividades humanas está provocando un reforzamiento del efecto invernadero y, por ende, el calentamiento global en el planeta.

Los gases de efecto invernadero (GEI) son gases naturales (CO₂, H₂O, CH₄, N₂O, O₃) y artificiales (fluorados) que dejan pasar la energía ultravioleta de onda corta procedente del Sol, pero que absorben la energía infrarroja de onda larga reflejada por la superficie de la Tierra. Esta energía es reemitida en todas direcciones, de modo que parte es absorbida por la superficie de la Tierra, provocando un incremento de su temperatura.

El efecto invernadero es un fenómeno natural que posibilita la vida en la Tierra, ya que sin la presencia de la atmósfera, la temperatura media de la superficie terrestre sería de -19 °C, significativamente inferior a los 14 °C actuales. Sin embargo, las emisiones de GEI de origen antropogénico, han producido una intensificación de este efecto, que se manifiesta en un calentamiento neto de la Tierra. El incremento de la temperatura global afecta a la hidrosfera, la geosfera y a numerosos sistemas biológicos de nuestro planeta.

La actividad humana causa un potencial radiante neto (flujo neto de energía hacia la superficie de la Tierra medido en el límite superior de la troposfera) positivo, con un valor de $+1.6 \text{ W m}^{-2}$ desde 1750. Se estima que el cambio de la temperatura global de la superficie se ha incrementado $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$ desde el siglo XIX. El factor dominante ha sido la concentración de GEI en la atmósfera. A pesar de que la mayoría de estos gases tienen un origen natural, su concentración en la atmósfera se ha incrementado significativamente en los últimos 250 años, debido a la acción del hombre. En las tres últimas décadas, las emisiones totales de GEI han aumentado a un ritmo medio de 1.6% anual [IPCC, 2001, 2007a].

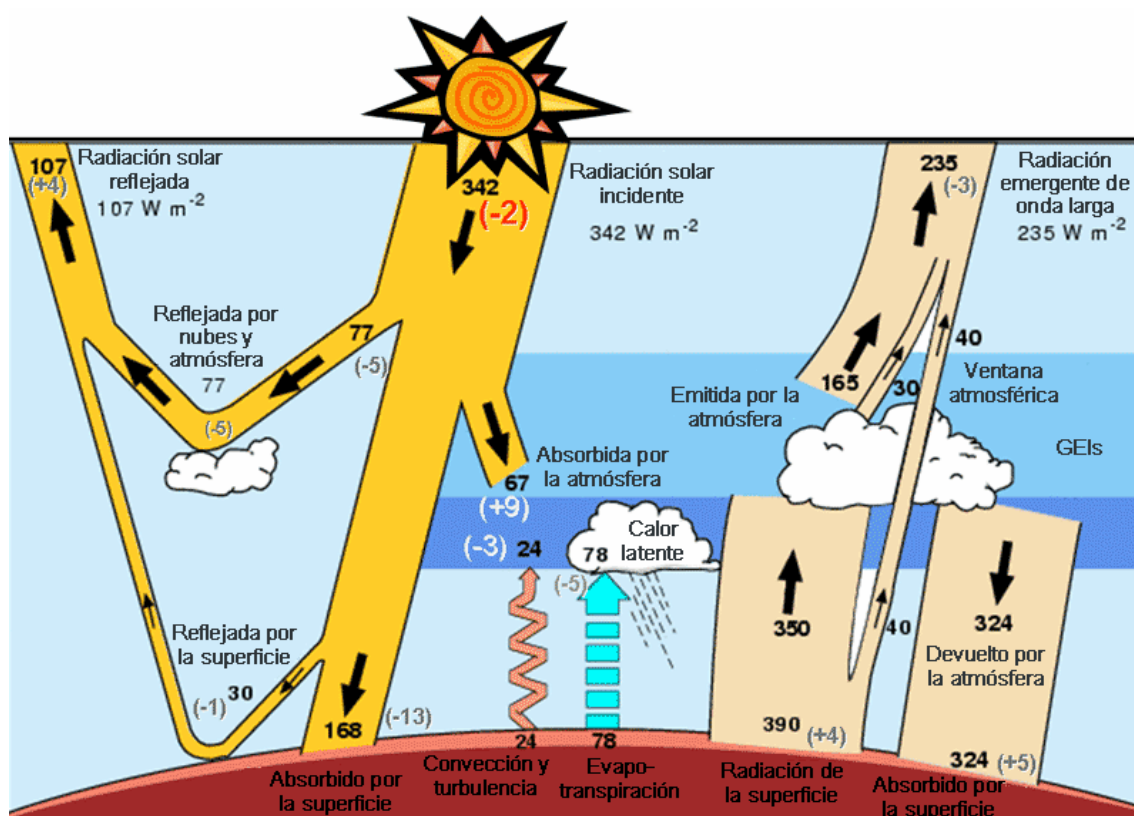


Fig. 2. Balance energético medio anual de la Tierra (basado en las mediciones del programa SORCE en 2006. Las cantidades entre paréntesis indican la variación de los valores respecto a 1996) [adaptado de Kiehl y Trenberth, 1997]

La Fig. 3 muestra la contribución relativa de los gases de efecto invernadero más abundantes. La comparación se realiza utilizando unidades de CO_2 equivalente. Esta unidad, para un gas distinto del CO_2 , se calcula multiplicando sus emisiones en masa por un factor de corrección, llamado Potencial de Calentamiento Global (PCG) que es una medida de la contribución de 1 kg de gas al potencial radiante global comparado con la misma cantidad de CO_2 en un periodo de tiempo determinado, por ejemplo 100 años. Los valores correspondientes para CH_4 y N_2O son 21 y 310, respectivamente [IEA, 2006].

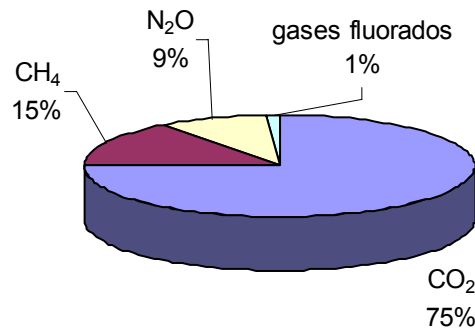


Fig. 3. Contribución relativa de las emisiones mundiales de los distintos gases al efecto invernadero [adaptado de IEA, 2006]

El principal contribuyente a la intensificación del efecto invernadero desde el punto de vista de la actividad humana es el CO₂. Su concentración en la atmósfera se ha incrementado más de un 30 % desde la industrialización, y sus emisiones, debido a la utilización de combustibles fósiles se han incrementado a un ritmo medio de 1,9 % anual en los últimos 30 años [IPCC, 2001a; 2005; 2007b].

El CO₂ está sometido a un intercambio continuo entre la atmósfera, los océanos y la biosfera. Sin embargo, la biosfera y los océanos, sumideros naturales, sólo son capaces de absorber aproximadamente el 50 % de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico, con una acumulación anual media en la atmósfera de 4,1 GtC entre 2000 y 2005 [IPCC, 2007a].

Además, el CO₂, el CH₄ y el N₂O son químicamente estables, por lo que persisten en la atmósfera durante décadas, siglos, o incluso por periodos de tiempo superiores. Esto implica que sus emisiones tienen una influencia a largo plazo sobre el clima.

1.4.2. Fuentes de emisión de CO₂

Las emisiones de CO₂ procedentes del uso de combustibles fósiles y del cambio del uso del suelo, son los principales contribuyentes a las emisiones de CO₂ de origen antropogénico. Desde 1750, se estima que aproximadamente 2/3 de estas emisiones proceden de la utilización de combustibles fósiles, debido a la oxidación del carbono que contienen [IPCC, 2007a].

La Fig. 4 muestra las emisiones de CO₂ en España en el año 2005. La producción de energía es la principal responsable de las emisiones de CO₂, seguida por el transporte y por la industria.

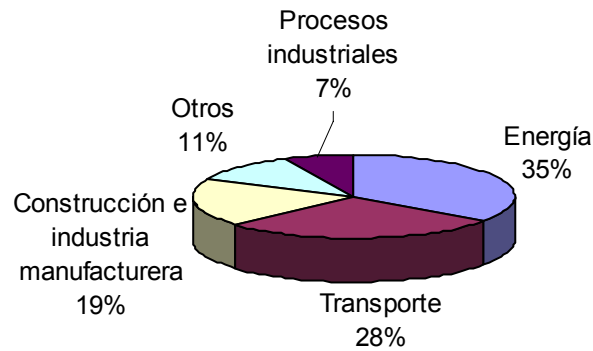


Fig. 4. Contribución de los distintos sectores a las emisiones de CO₂ en España en 2005 [MMA, 2007]

Los sectores energético e industrial suman el 61 % de las emisiones de CO₂ en España, coincidiendo con la tendencia a escala mundial (60 %). En estos sectores, las emisiones de CO₂ se producen como consecuencia de la utilización de combustibles en hornos y calderas; constituyen, por tanto, grandes fuentes estacionarias, y son objetivos potenciales para la aplicación de medidas de reducción de emisiones de CO₂ [IPCC, 2005].

1.4.3. Opciones para la reducción de emisiones de CO₂

Existe una gran variedad de opciones tecnológicas para la reducción neta de las emisiones de CO₂, o bien para reducir su concentración en la atmósfera. El mayor o menor uso de unas u otras dependerá de factores tales como su coste, su aplicabilidad, su estado de desarrollo, su impacto ambiental, y su aceptación social.

Las principales opciones que se contemplan hoy en día son:

- Mejora de la eficacia energética
- Cambio a combustibles con menor contenido en carbono
- Uso de energías renovables
- Uso de energía nuclear
- Intensificación de los sumideros naturales biológicos
- Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)

Dentro de esta última opción, se incluye la separación del CO₂ de las emisiones gaseosas procedentes de grandes fuentes estacionarias, la compresión y transporte de la corriente de CO₂ concentrada obtenida, y finalmente su almacenamiento a largo plazo en un lugar seguro.

1.4.4. Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)

La captura y almacenamiento de CO₂ consta de tres etapas sucesivas: captura, transporte y almacenamiento.

La captura consiste en una etapa de separación en la que se produce una corriente concentrada de CO₂ lista para su compresión y transporte. Existen tecnologías desarrolladas que permiten separar CO₂ a partir de corrientes gaseosas (véase apartado 1.1.5.).

Para transportar el CO₂ a lugares de almacenamiento adecuados, se debe comprimir para reducir su volumen. Hoy en día, se transportan millones de toneladas de CO₂ por vía marítima, por carretera y mediante tuberías, incluso a grandes distancias. A largo plazo, se cree que el transporte a grandes distancias se podría realizar mediante un sistema integrado de tuberías de gran diámetro, con un coste unitario reducido [Skovholt, 1993].

El almacenamiento de CO₂, fue propuesto por primera vez por Marchetti en (1977). Para lograr una mitigación significativa de las emisiones de gases de efecto invernadero, es necesario almacenar gigatoneladas de CO₂ al año. Las formaciones naturales, como bolsas de petróleo y de gas natural agotadas, acuíferos salinos, o minas de carbón no explotables, han sido propuestas como posibles lugares de almacenamiento. En un primer momento, se propuso también el fondo del océano; sin embargo, debido a posibles implicaciones medioambientales, esta posibilidad ha sido descartada. La tecnología necesaria para almacenar CO₂ bajo tierra, ha sido desarrollada para la extracción de petróleo y gas natural. De hecho, la inyección de CO₂ se utiliza desde los años 70 en la "recuperación mejorada de petróleo" [Blunt *et al.*, 1993].

En cualquier caso, será necesario monitorizar los lugares donde se almacene el CO₂ para comprobar que el almacenamiento es efectivo, seguro, y que no existen fugas significativas. En el proyecto de Weyburn, la Agencia Internacional de la Energía ha llegado a la conclusión de que el 99.8 % del CO₂ almacenado en la bolsa de petróleo permanecerá allí durante al menos 5000 años [EnCana, 2007].

1.4.5. Tecnologías de captura de CO₂

La operación de captura de CO₂ tiene un consumo energético asociado, lo que reduce la eficiencia del proceso global, necesitándose un mayor consumo de combustibles, y generándose una mayor cantidad de residuos sólidos, con un mayor

impacto ambiental. Por tanto, es imprescindible reducir el consumo energético de estas tecnologías, así como mejorar la eficacia de los procesos de conversión de energía existentes, con objeto de reducir los efectos negativos.

En la Fig. 5 se muestran de forma simplificada cuatro sistemas básicos de captura de CO₂ aplicables a grandes fuentes estacionarias, como las centrales eléctricas y los procesos industriales.

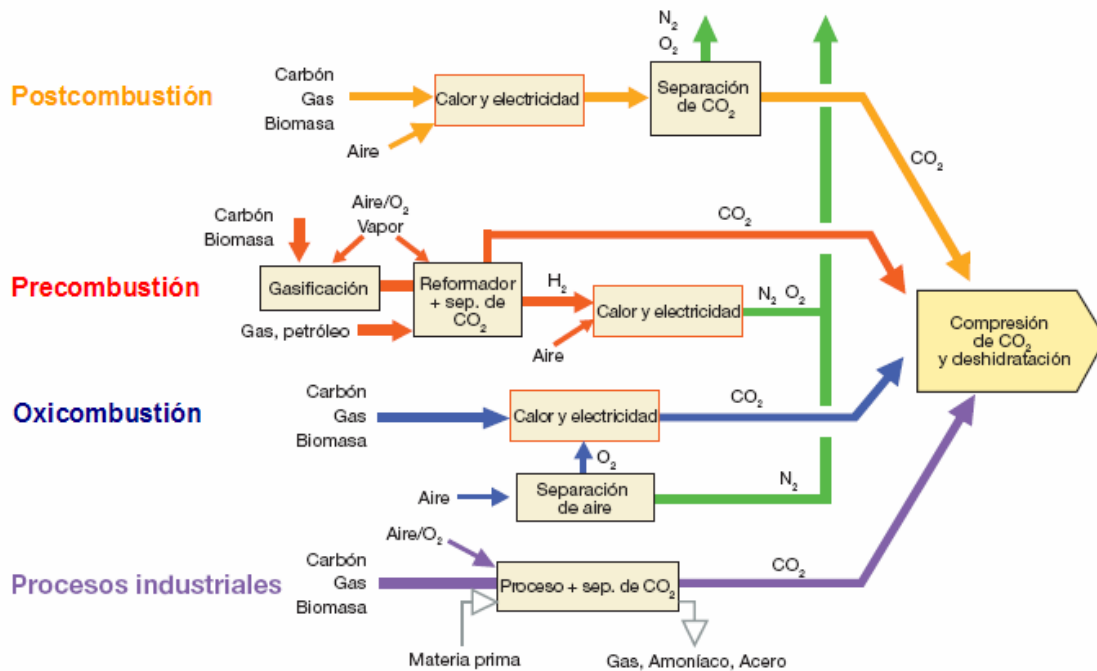


Fig. 5. Sistemas de captura de CO₂ [IPCC, 2005]

La captura **postcombustión** se refiere a la separación del CO₂ a partir de los gases de combustión procedentes principalmente de la utilización de combustibles fósiles. El gas de combustión una vez que se ha separado el CO₂, sería emitido a la atmósfera. Los gases de combustión están compuestos fundamentalmente por N₂ y CO₂ y, en menor medida, por O₂, H₂O, SO_x, NO_x, partículas, etc. La concentración de CO₂ en los gases de combustión dependerá del tipo de planta asociada. Así, por ejemplo en una central térmica de carbón media, la concentración de CO₂ está entre 12-14 % en volumen (base seca) [IPCC, 2005].

La captura **precombustión** hace referencia a la separación del CO₂ de una corriente de CO₂ y H₂. Esta corriente se produce en dos etapas: la primera es una gasificación de combustibles para generar gas de síntesis (CO+H₂). Esta corriente es alimentada a un reactor catalítico que convierte el CO en CO₂ generando más hidrógeno (reacción de desplazamiento del gas de agua).

La **oxicombustión** hace referencia a la quema de combustibles en oxígeno en lugar de aire. Se evita así la dilución con N_2 del CO_2 en la corriente de gases de combustión, obteniéndose directamente CO_2 y H_2O . Parte del gas de combustión debe ser recirculado para disminuir la temperatura de llama. El principal coste de esta tecnología radica en la planta de separación de aire.

La separación de CO_2 a partir de corrientes gaseosas en **procesos industriales**, tales como el refinamiento del gas natural o la producción de hidrógeno, se lleva a cabo desde hace más de 80 años. Sin embargo, una vez separado, este CO_2 se ventaba generalmente a la atmósfera, debido a que no existían incentivos o necesidad para su almacenamiento. En estas fuentes, la aplicación de CAC sería directa.

Existen además otros procesos industriales en los que no se aplica actualmente la captura de CO_2 , pero que serían focos potenciales para la CAC, como las cementeras, las industrias metalúrgicas y los procesos de fermentación empleados en la producción de comida y bebida.

Los sistemas de captura de CO_2 pueden utilizar las tecnologías disponibles para la separación de gases, tales como absorción, adsorción, separación con membranas o destilación criogénica. A continuación se hace una breve introducción a cada una de estas técnicas y su aplicación a los sistemas de captura.

1.4.5.1. Absorción química

La absorción química se basa en la reacción reversible entre el CO_2 y una disolución acuosa de alcanolaminas. Esta operación se lleva a cabo en torres de relleno o de platos. En el absorbedor, la amina reacciona con el CO_2 produciendo una corriente de gas depurado. Acto seguido, el sorbente es enviado al desorbedor, donde se calienta, de modo que se rompe el enlace entre el CO_2 y el sorbente, generando una corriente concentrada de CO_2 . La absorción con aminas resulta adecuada para sistemas de postcombustión en los que la corriente de alimentación se encuentra a presión atmosférica, y el CO_2 está diluido.

La absorción de CO_2 con disoluciones acuosas de aminas es una tecnología desarrollada comercialmente. Sin embargo, el tamaño de las plantas comerciales es relativamente pequeño (< 800 t/d) en comparación con los requisitos de la captura postcombustión (> 5000 t/d). La principal desventaja de esta tecnología es que la regeneración del sorbente resulta energéticamente costosa. Otras desventajas son problemas de corrosión, degradación de las aminas en contacto con oxígeno, reacción irreversible de las aminas con N_2O y SO_2 presentes en los gases de combustión, etc.

1.4.5.2. Absorción física

En absorción física, el CO₂ es absorbido por el disolvente de acuerdo a la ley de Henry, por lo que la capacidad aumenta al aumentar la presión y disminuir la temperatura. La principal ventaja de esta tecnología es su bajo requerimiento energético. Los disolventes más comunes son el Selexol® y el Rectisol®. La absorción con Selexol se utiliza para el "endulzamiento" del gas natural, y el Rectisol se emplea en la producción de gas de síntesis, hidrógeno y gas ciudad.

La absorción se lleva a cabo a alta presión y baja temperatura, y la regeneración se realiza por calentamiento y despresurización. Por este motivo, esta tecnología resulta adecuada para sistemas de captura tipo precombustión, en los que la corriente de alimentación se encuentra presurizada y a baja temperatura. Sin embargo, dada la baja presión y elevada temperatura de los gases de combustión, la absorción física no resulta adecuada para aplicaciones de captura postcombustión.

1.4.5.3. Separación con membranas

La separación con membranas permite la permeación selectiva de gases. Su selectividad depende de la naturaleza del material. Sin embargo, el flujo de gas a través de la misma está gobernado por la diferencia de presión a ambos lados de la membrana. Existen membranas poliméricas comerciales para la separación de CO₂ a partir de corrientes gaseosas, utilizadas principalmente en el refinado del gas natural. Estas membranas permiten el paso selectivo del CO₂ frente al CH₄.

Las ventajas de la separación con membranas es que no requieren etapa de regeneración, son sistemas compactos y ligeros, y tienen asociados bajos costes de mantenimiento, ya que no contienen partes móviles. La principal desventaja de la aplicación de las membranas a sistemas de captura radica en que es necesario presurizar la alimentación para poder llevar a cabo la separación. Por este motivo, su aplicación está orientada preferentemente a sistemas de captura precombustión. Además, la corriente de CO₂ producto vuelve a estar a baja presión, por lo que es necesario volver a comprimirla para poder transportarla.

1.4.5.4. Destilación criogénica

La destilación criogénica se basa en la licuación de gases mediante etapas de compresión, refrigeración y expansión, y la posterior destilación del gas licuado para separarlo en sus distintos componentes. Se utiliza para licuar y purificar corrientes de CO₂ de alta pureza (> 90 %). La principal ventaja de esta tecnología es que se obtiene directamente una corriente de CO₂ líquida lista para su transporte. Sin embargo, su

principal desventaja es la elevada energía necesaria para la refrigeración, y la necesidad de eliminar impurezas que puedan congelarse y bloquear el equipo.

La destilación criogénica podría ser aplicable a sistemas de captura precombustión, en los que las corrientes gaseosas a tratar están presurizadas y tienen un contenido en CO₂ relativamente alto. Sin embargo, no parece adecuada para sistemas postcombustión, debido, a las condiciones de los gases de combustión, así como a la presencia de impurezas tales como H₂O, SO_x y NO_x, que deberían ser eliminadas antes de la etapa de captura.

1.4.5.5. Adsorción con sólidos

Un proceso de adsorción se puede considerar que está constituido por dos etapas, de manera análoga a la absorción: una etapa de adsorción y una segunda etapa de regeneración del sólido; con la salvedad de que el sólido generalmente no cambia de lecho, sino que son las condiciones de operación (presión y temperatura) las que cambian cíclicamente entre las condiciones óptimas de captura y las de regeneración. La viabilidad técnica de la operación de adsorción viene dada por la capacidad de adsorción propiamente dicha del sólido, mientras que la regeneración determina su viabilidad económica.

La adsorción con zeolitas se utiliza en la producción de hidrógeno, para eliminar el CO₂. En este caso, el sólido se regenera por disminución de la presión (adsorción con oscilación de presión, PSA).

La principal ventaja de la adsorción física sobre la absorción química radica en su simplicidad y su eficiencia energética. Sin embargo, la aplicación de esta tecnología a sistemas de captura postcombustión requiere el desarrollo de adsorbentes específicos para CO₂.

1.4.6. Adsorbentes para captura de CO₂ a alta temperatura

Los gases efluentes de las plantas de producción de energía a partir de combustibles fósiles se encuentran a temperaturas elevadas (alrededor de 673-873 K), por lo que sería deseable llevar a cabo la adsorción a alta temperatura, de modo que el proceso global fuese más factible y económico [Wang *et al.*, 2008].

En cuanto al modo de operación, los procesos de adsorción habituales en la industria suelen realizarse en lecho fijo, trabajando con, al menos, dos lechos en paralelo: uno trabaja en adsorción mientras que el otro lecho, agotado, se regenera.

Cuando la concentración del adsorbato en la corriente de salida del lecho alcanza un valor determinado, o bien para un tiempo previamente establecido, se accionan las válvulas de forma automática para dirigir la alimentación al lecho recién regenerado (lecho fresco) e iniciar la regeneración del lecho agotado.

Durante la regeneración se produce una corriente concentrada de adsorbato que, en el caso de una operación de captura de CO₂ mediante adsorción, sería una corriente concentrada de CO₂ listo para su compresión, transporte y almacenamiento.

La regeneración puede realizarse por aumento de temperatura, proceso conocido como **TSA** (Temperature Swing Adsorption). Este modo de operación se basa en que, en condiciones de equilibrio y para una determinada presión, la cantidad adsorbida es inversamente proporcional a la temperatura.

En el caso de la captura de CO₂ postcombustión, se podría utilizar vapor de baja presión procedente de la turbina de la central térmica para la regeneración, y aire para el enfriamiento del lecho. Sin embargo, la enorme inercia térmica asociada a las grandes cantidades de adsorbente necesarias para tratar los gases de combustión de una central térmica, podrían hacer inviable la aplicación de la TSA a la captura de CO₂ postcombustión.

Otro modo frecuente de operación es la adsorción con oscilación de presión, **PSA** (Pressure Swing Adsorption). El fundamento del proceso en este caso es que, en condiciones de equilibrio y para una determinada temperatura, la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la presión parcial del adsorbato en la corriente de alimentación.

Se emplea, por ejemplo, en la producción de hidrógeno, aprovechando la elevada presión de la corriente de entrada. El lecho, una vez agotado, se regenera por despresurización. Una variante de este modo de operación es la regeneración mediante vacío, **VSA** (Vacuum Swing Adsorption), en la que un lecho se encuentra a presión atmosférica y el otro a presión subatmosférica. La operación VSA se utiliza para la eliminación de CO₂ en naves aeroespaciales [Birbara, 2002]. Recientemente, algunos autores han propuesto la viabilidad económica de la aplicación de este modo de operación a la captura de CO₂ postcombustión [Chaffee, 2007; Chou, 2004].

Estudios previos de la Agencia Internacional de la Energía sobre las posibles tecnologías aplicables a la captura postcombustión en centrales térmicas, apuntan que la operación PSA es preferible a la TSA, ya que la TSA lleva asociada una penalización energética mayor, y además, porque los ciclos PSA son más rápidos que los ciclos TSA

(el adsorbente presenta una respuesta más rápida a los cambios de presión que de temperatura) [Audus, 1997].

Para llevar a cabo la captura de CO₂ por PSA a partir de corrientes de gas a elevada temperatura, el punto más importante es encontrar el adsorbente adecuado. Éste debe reunir una serie de características [Yong *et al.*, 2001]:

- Alta selectividad y capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura elevada
- Cinética de adsorción/desorción para el CO₂ adecuada bajo las condiciones de operación
- Capacidad de adsorción estable para el CO₂ después de repetidos ciclos de adsorción/desorción
- Propiedades mecánicas adecuadas por parte de las partículas del adsorbente para aguantar las tensiones experimentadas como consecuencia de la exposición cíclica a corrientes de presión elevada

Los adsorbentes sólidos pueden operar vía interacciones débiles de fisisorción o por interacciones fuertes de quimisorción. Los fisisorbentes microporosos tales como el carbón activo [Przepiorski *et al.*, 2004] o las zeolitas [Delgado *et al.*, 2006; Díaz *et al.*, 2008a, 2008b; Inui *et al.*, 1988; Rege *et al.*, 2000] se han planteado para la adsorción de CO₂ bajo condiciones relativamente suaves de temperatura. Sin embargo, los fisisorbentes no son útiles para aplicaciones a elevada temperatura (> 523 K) puesto que su capacidad de adsorción disminuye drásticamente con la temperatura, y por su baja estabilidad térmica, en el caso de los carbones activos.

Más recientemente, se han propuesto, como alternativa para solventar las limitaciones de los fisisorbentes, varios quimisorbentes selectivos para el CO₂. Materiales como el CaO [Abanades y Álvarez, 2003; Kuramoto *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2007] y el Li₂ZrO₃ [Ida y Lin, 2003], que quimisorben CO₂ por reacción con la matriz del sólido, ofrecen en teoría capacidades de adsorción estequiométricas. Pero estos materiales, en general, muestran cinéticas lentas de adsorción de CO₂, altos calores de reacción, por lo que requieren temperaturas muy altas (>1073 K) para su regeneración, y degradación progresiva con el uso repetido en procesos cíclicos [Lee *et al.*, 2008].

Por otro lado, existe un tipo adicional de materiales que son capaces de quimisorber CO₂ por reacción con los centros activos de la superficie del material, presentando capacidades de adsorción moderadas, pero mostrando cinéticas de sorción elevadas y calores de adsorción bajos o moderados, permitiendo la desorción del CO₂ en condiciones menos drásticas. Como principales representantes de este grupo se encuentran las alúminas dopadas con óxido de sodio [Sircar y Golden, 2001], los óxidos

mixtos derivados de hidrotalcitas [Ding y Alpay, 2000; Ficicilar y Dogu, 2006; Hutson *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2007; Othman *et al.*, 2006; Ram Reddy *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008], o los óxidos de magnesio [Gregg y Ramsay, 1970; Sircar *et al.*, 1995].

1.5. LA CATÁLISIS BÁSICA EN LAS NUEVAS RUTAS SINTÉTICAS BASADAS EN LA BIOMASA

Como se ha comentado anteriormente, el interés en los procesos de la catálisis básica ha ido asociado al desarrollo de nuevos procesos químicos que usan derivados de la biomasa como materiales de partida.

Así, las reacciones de transesterificación, mediante la cuales se obtienen metil-ésteres de propiedades similares a gasóleos de automoción a partir de grasas de distintos orígenes (triglicéridos) son una de las reacciones de mayor interés industrial que en la actualidad se llevan a cabo mediante catálisis básica. Aunque la mayoría de los procesos actualmente usados se basan en NaOH y metóxido sódico (catálisis homogénea), la búsqueda de catalizadores sólidos básicos para este fin es un tema en el que actualmente se está investigando activamente.

Aún así, la tendencia global en la tecnología de los biocombustibles es moverse hacia la utilización de fracciones más amplias de la biomasa, tales como la celulosa o la hemicelulosa, lo que permitiría utilizar como materia prima una gran cantidad de materiales de bajo coste y de uso no alimentario (al contrario de lo que ocurre con el biodiesel). Sin embargo, el mayor problema químico de estas fracciones es que tienen un número relativamente pequeño de carbonos unidos entre sí (cinco o seis), estando estas estructuras unidas por puentes de oxígeno (enlaces o-glicosídicos). De esta forma, una ruptura de estos polímeros (sea por vía química, enzimática o térmica) daría lugar a unidades estructurales de cinco o seis carbonos, insuficientes para la síntesis de la mayoría de combustibles y productos químicos. A este respecto, hay una gran cantidad de reacciones de formación carbono-carbono que precisan de catalizadores básicos, tales como la condensación aldólica, o la cetonización decarboxilativa. En todas estas reacciones, se precisan funcionalidades oxigenadas (habituales en derivados de la biomasa), y centros básicos en el catalizador.

2. Objetivos de la Tesis

El objetivo principal de la presente tesis es la síntesis y caracterización de materiales básicos y el estudio de la influencia de los métodos de preparación en sus propiedades básicas superficiales y, por tanto, en su comportamiento como adsorbentes y catalizadores. De forma más específica, los objetivos del trabajo se concretan en los puntos que se plantean a continuación:

1. Estudios de adsorción de CO₂

- *Revisión de materiales.*

Se llevará a cabo una revisión de materiales con el objetivo de evaluar su aptitud como adsorbentes para el CO₂, en términos de su capacidad de adsorción y de la reversibilidad de la misma. Estos materiales incluirán zeolitas, óxidos metálicos, materiales carbonosos y MOFs.

- *Síntesis y caracterización de adsorbentes.*

Tras la revisión previa, el estudio se centrará en los dos tipos de materiales más prometedores considerando su capacidad de adsorción y su disponibilidad: los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas y los óxidos de magnesio.

Las hidrotalcitas de Mg-Al (3:1) se sintetizarán por dos métodos de coprecipitación: a sobresaturación baja y alta. En ambos casos, tanto en presencia como en ausencia de ultrasonidos. Además, se considerarán diferentes tratamientos térmicos para la descomposición de las hidrotalcitas en los óxidos mixtos. En cuanto a los óxidos de magnesio, se desarrollará un método para aumentar su área superficial y su capacidad de adsorción de CO₂, consistente en la hidratación-deshidratación de óxidos de magnesio de baja área superficial.

La caracterización físico-química de los adsorbentes comprenderá análisis por ICP-MS, DRX, fisisorción de N₂, TG-DSC, SEM y TP-DRX.

- *Evaluación de la capacidad de adsorción de CO₂ y de regeneración.*

La capacidad de adsorción de CO₂ se estudiará a partir de las isothermas que se registrarán por termogravimetría a 323 K y 100 kPa. Asimismo, la capacidad de los adsorbentes para ser regenerados se determinará llevando a cabo una segunda isoterma de adsorción, previo tratamiento térmico. Con el objetivo de cuantificar la irreversibilidad en la adsorción se llevará a cabo un estudio en profundidad de las propiedades básicas superficiales de los materiales por calorimetría de adsorción de CO₂ y FTIR del CO₂ preadsorbido.

Finalmente, se llevará a cabo la modelización del proceso de desorción de CO₂ a partir de las curvas de termodesorción registradas por TGA a diferentes velocidades de calentamiento.

2. Reacción catalítica de condensación del etanol

- *Síntesis y caracterización de catalizadores.*

Como catalizadores para la reacción de condensación del etanol, se emplearán los óxidos mixtos de Mg-Al preparados por distintos métodos, empleados anteriormente como adsorbentes. De cara a comprender los mecanismos de reacción sobre los distintos catalizadores, la caracterización llevada a cabo previamente se completará con el estudio de la acidez superficial mediante TPD-NH₃ y el test catalítico de descomposición del isopropanol

- *Análisis de los productos de reacción y correlación con las propiedades ácido-base superficiales de los catalizadores.*

Los experimentos de reacción se llevarán a cabo en fase gas en un reactor de lecho fijo. Los gases de salida del reactor se analizarán en línea por espectrometría de masas y GC-MS. A partir de las selectividades correspondientes a los productos primarios y secundarios formados, se establecerá el mecanismo global de reacción y se analizará la influencia de las propiedades ácido-base superficiales de las muestras sobre su actividad catalítica y la distribución de productos de reacción.

- *Estudio de la influencia de la sustitución de Al por Fe*

Con el fin de disminuir la acidez de los catalizadores y favorecer así las reacciones de deshidrogenación y condensación frente a las de deshidratación, se preparará una nueva serie de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita en los que el Al se sustituirá total o parcialmente por Fe.

3. Metodología experimental

3.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

El análisis químico elemental de las muestras se ha llevado a cabo en el presente trabajo por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Esta técnica suministra información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental inorgánica de una muestra mediante la separación de los iones del analito, generados en la fuente de ionización (plasma ICP), en función de su relación carga/masa.

La muestra líquida, obtenida tras el ataque químico del sólido a analizar, es transformada en un fino aerosol en el sistema de introducción de muestra (nebulizador y cámara de nebulización), el cual es arrastrado al interior del plasma ICP mediante una corriente de gas portador (Ar). Una vez en el plasma, dadas las altas temperaturas de operación (5000-10000 K), tiene lugar la desolvatación, atomización e ionización del analito. Los iones generados son conducidos al interior del analizador de masas a través de la interfase gracias a un gradiente de presión. A la entrada del analizador de masas se realiza el enfoque de los iones mediante un sistema de lentes electrostáticas.

Una vez en el analizador, los iones son separados de acuerdo con su relación masa/carga. Al salir, chocan con la superficie de un detector, siendo el más comúnmente empleado el multiplicador de electrones secundarios (SEM). Cada ion que llega al detector genera un pulso eléctrico que es controlado por un sistema electrónico. Finalmente, la intensidad de señal para cada masa se expresa como cuentas por unidad de tiempo.

En concreto, se empleó un ICP-MS modelo HP 7500c de Agilent (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Para llevar a cabo los análisis se pesaron alrededor de 0.1 g de muestra, a la cual se añadió HNO₃ al 1 % (en proporción 1:250) y se efectuó la digestión por microondas. El resultado de la digestión se llevo a 20 mL con agua ultrapura y se midió el contenido de los cationes (Mg, Fe, Al, Na y K) presentes. La determinación se llevó a cabo por calibrado ácido con Ga como patrón interno.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas fundamentales en el estudio de estructuras cristalinas. Las aplicaciones más importantes de esta técnica son la identificación de fases cristalinas (gracias a la ley de Bragg) y la estimación del tamaño de cristalitas (mediante la fórmula de Scherrer).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm. Sin embargo, con fines analíticos suele aprovecharse la región del espectro comprendida entre aproximadamente 0.01 nm y 2.5 nm.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

En el presente trabajo se utilizaron un difractómetro de polvo cristalino Philips X'Pert Pro y otro Seifert XRD 3000, equipado con una cámara de temperatura controlada (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Este último permite seguir la evolución de las fases cristalinas al ser sometida la muestra a un programa de temperaturas. Se trabajó en un intervalo de 2θ entre 5.01 y 84.99° y con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$, empleando como radiación incidente la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 0.15418$ nm). El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA, respectivamente.

3.2.1. Identificación de fases cristalinas. Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Fig. 6). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Para que se produzca la difracción de los rayos X son necesarios dos requisitos: que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En la Fig. 6 se representa un haz estrecho de radiación que choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ . La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia $AP + PC = n \cdot \lambda$, donde n es un número entero, la radiación dispersada estará

en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero $AP = PC = d \cdot \text{sen} \theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal, con lo que se tiene que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n \lambda = 2 d \text{sen} \theta \quad (4)$$

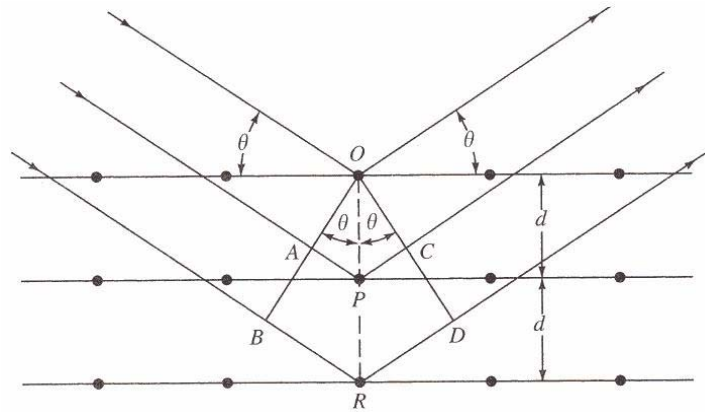


Fig. 6. Difracción de rayos X producida por un cristal [Skoog et al., 2001]

La Ec. 4 es conocida como Ley de Bragg. De ella se extrae que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición dada por la Ec. 5, ya que para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

$$\text{sen} \theta = \frac{n \lambda}{2 d} \quad (5)$$

Las técnicas de difracción de rayos X se dividen en dos grandes grupos según el tipo de muestra que utilizan: monocristal o polvo cristalino. En adsorción y catálisis es más útil la DRX de polvo cristalino, ya que las técnicas de monocristal se aplican a cristales de mayor tamaño que los de interés en dichas disciplinas.

En DRX de polvo cristalino, la fuente de rayos X (Fig. 7), es un tubo a alto vacío que contiene un cátodo de filamento de wolframio y un ánodo que consta de un bloque de cobre (para favorecer la refrigeración gracias a su elevada conductividad térmica) con un blanco de metal (generalmente cobre o molibdeno) sobre su superficie. El blanco es bombardeado con electrones de alta energía emitidos por el filamento de wolframio incandescente y acelerados mediante una diferencia de potencial de unos 40-50 kV. Esto hace que los electrones del blanco se exciten, provocando que electrones de niveles internos del átomo pasen a niveles de alta energía, que tenderán a volver a su estado fundamental disipando la diferencia de energía entre los dos niveles como radiación X.

Los rayos X son colimados mediante rendijas y un monocromador antes de incidir sobre la muestra, que se encuentra en un portamuestras adherida a un goniómetro. Los rayos X difractados por la muestra se dirigen hacia un detector, donde la energía de los fotones se convierte en pulsos eléctricos. Todos los componentes del equipo van unidos a una CPU de control que registra los datos.

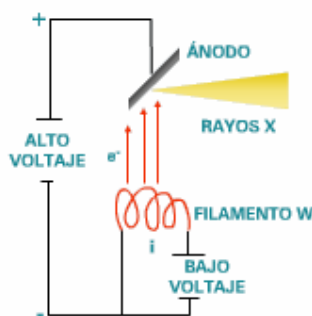


Fig. 7. Esquema de un tubo de rayos X

El portamuestras y el detector giran a una determinada velocidad, siendo la del segundo el doble que la del primero para que el ángulo entre el rayo incidente y el difractado sea en todo momento 2θ . De esta forma se hace un barrido que permite representar el ángulo θ frente a la intensidad de la radiación difractada. Esta representación (difractograma) es característica de cada material cristalino, lo que permite la identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra por comparación con bases de datos.

La base de datos más usada es la del ICDD (International Centre for Diffraction Data, anteriormente denominado Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS). Se conoce como PDF (Powder Diffraction File) y es una colección de patrones de difracción de rayos X de polvo cristalino de una sola fase, presentados en forma de tablas con información sobre los espaciamentos interplanares, los índices de Miller y las correspondientes intensidades relativas, junto a otras propiedades físicas y cristalográficas pertinentes [Herein, 2008].

La obtención del espaciado interplanar a partir de θ se realiza mediante de la Ley de Bragg, teniendo en cuenta la longitud de onda de la radiación incidente. Suele emplearse la línea $K\alpha$ del cobre (0.154056 nm).

3.2.2. Estimación del tamaño de cristalitas. Fórmula de Scherrer

Si la difracción fuese ideal, los picos de los difractogramas serían muy estrechos, prácticamente líneas. Sin embargo, con tamaños de cristalita por debajo de 100 nm,

ocurre un ensanchamiento de los picos debido a interferencias destructivas incompletas en las direcciones de dispersión donde los rayos X están fuera de fase. La fórmula de Scherrer (Ec. 6) relaciona el tamaño de cristalita con el ensanchamiento del pico.

$$\langle L \rangle = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

Siendo $\langle L \rangle$ el tamaño de cristalita promediado en volumen y medido en la dirección normal a los planos de reflexión, β la anchura del pico, en radianes, medida a la mitad de la altura del máximo de intensidad y K un factor de forma al que se le suele asignar el valor de 0.9, pero que depende de la forma de la cristalita [Jenkins y Snyder, 1996].

Aunque la validez de esta fórmula ha sido puesta en cuestión por algunos autores, sigue siendo usada como una fuente semicuantitativa de información a cerca del tamaño de las cristalitas. No es aplicable para cristalitas mayores de 0.1 μm .

3.3. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Los ensayos de adsorción de gases se emplean habitualmente para determinar la superficie específica y la distribución de tamaños de poro de materiales sólidos porosos.

Cuando una superficie sólida se pone en contacto con un gas, las moléculas del gas colisionan con la superficie del sólido, de modo que algunas son adsorbidas y otras rebotan. Al principio, la superficie está libre, por lo que la velocidad de adsorción es rápida, pero a medida que se recubre la superficie, la velocidad de adsorción disminuye y aumenta la velocidad de desorción. Con el tiempo se alcanza un equilibrio dinámico, en el que el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas. Se dice entonces que el sólido está en equilibrio de adsorción con el gas. Para un sistema adsorbente-adsorbato dado, la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio es función de la presión y la temperatura. Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida en dicho sistema dependerá sólo de la presión. La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión se conoce como isoterma de adsorción. Generalmente la presión se expresa en términos de la presión relativa (p/p^o), donde p^o es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de operación.

La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente dependerá del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño de poro. La IUPAC clasifica los poros

de acuerdo a su tamaño en microporos (ancho de poro menor de 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (mayor de 50 nm) [Sing *et al.*, 1985]. No obstante, estos límites son arbitrarios y es necesario tener en cuenta, además, que los mecanismos de llenado de poros dependen en gran medida de la forma de los poros, así como de las propiedades del adsorbato y de las interacciones adsorbente-adsorbato.

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas, según su forma, en seis tipos, tal y como se muestra en la Fig. 8. Esta clasificación, recomendada por la IUPAC, procede de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [Brunauer *et al.*, 1940].

La isoterma Tipo I es característica de sólidos microporosos. El escalón inicial de esta isoterma representa el llenado de los microporos, que se verifica en monocapa, mientras que la suave pendiente a continuación se debe a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa. En poros de tamaño molecular, la proximidad de las paredes del poro da lugar a unas fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato mayores que en el caso de mesoporos o macroporos. Como resultado de la mayor energía de adsorción, los poros se llenan a presiones relativas bajas.

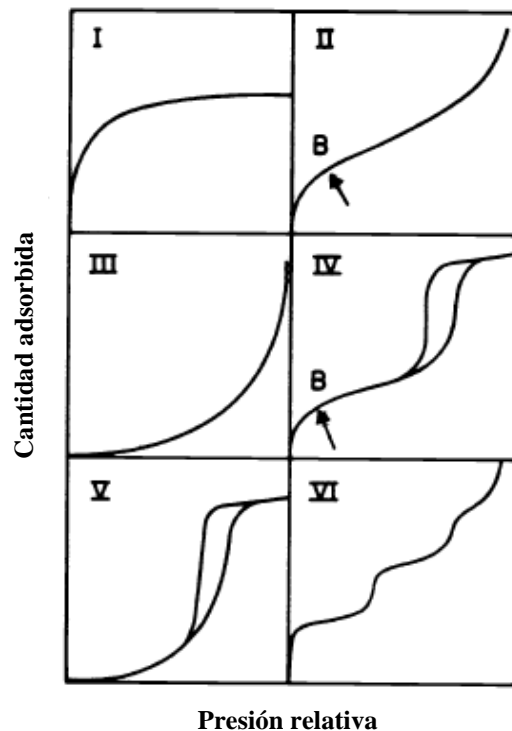


Fig. 8. Tipos de isotermas de adsorción [Sing *et al.*, 1985]

La isoterma Tipo II se presenta en adsorbentes no porosos o macroporosos cuando la interacción adsorbente-adsorbato es importante. Indica una adsorción en monocapa-multicapa ilimitada. El punto B, que da comienzo a una sección intermedia

prácticamente lineal, suele relacionarse con el momento en el que se ha completado la monocapa y a partir del cual comenzará la adsorción en multicapa.

La isoterma Tipo III ocurre cuando la interacción adsorbente-adsorbato es débil, en el caso de sólidos no porosos o macroporosos. Como resultado de la debilidad de las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato, la cantidad adsorbida a presiones relativas bajas es pequeña. Sin embargo, una vez que una molécula ha sido adsorbida, las interacciones adsorbato-adsorbato promueven la adsorción de sucesivas moléculas, lo que hace que la isoterma tenga esa convexidad característica [Gregg y Sing, 1982].

La isoterma Tipo IV corresponde a sólidos mesoporosos. Se caracteriza por el bucle de histéresis, asociado a la condensación capilar en mesoporos. La primera parte, análoga a la de la isoterma Tipo II, se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa.

La isoterma Tipo V, al igual que la isoterma Tipo III, es el resultado de interacciones adsorbente-adsorbato débiles. La diferencia entre ambas radica en que la Tipo V se obtiene en el caso de sólidos mesoporosos, de ahí la presencia del bucle de histéresis y la ausencia de un tramo final asintótico.

La isoterma Tipo VI, poco frecuente, al igual que las isothermas Tipo III y Tipo V, representa la adsorción en multicapa en etapas perfectamente definidas sobre una superficie uniforme no porosa.

Los bucles de histéresis asociados a la condensación capilar en mesoporos pueden presentar distintas geometrías, que se agrupan en cuatro categorías (Fig. 9), según las recomendaciones de la IUPAC [Sing *et al.*, 1985].

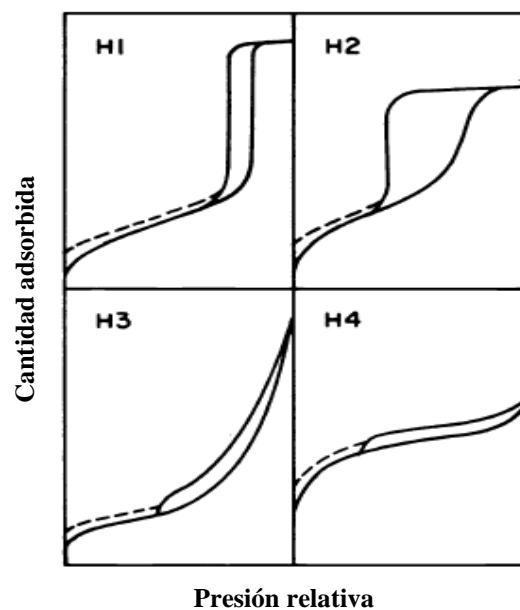


Fig. 9. Tipos de ciclos de histéresis

H1 y H4 representan dos tipos extremos: en el primer caso, las ramas de adsorción y desorción son prácticamente verticales y paralelas en un intervalo apreciable de gas adsorbido, mientras que, en el segundo, son casi horizontales y paralelas a lo largo de un importante intervalo de presiones relativas. Los tipos H2 y H3 pueden abordarse como intermedios entre los dos extremos.

Aunque no puede establecerse una correspondencia biunívoca, cada una de estas categorías está asociada a una estructura porosa distinta. Así, los bucles de tipo H1 se obtienen con frecuencia en materiales porosos que forman aglomerados (conjuntos de partículas rígidamente unidas entre sí) o estructuras compactas de esferas esencialmente uniformes y regularmente ordenadas que presentan, por tanto, una distribución estrecha de tamaños de poro. Algunos sistemas corpusculares tienden a dar bucles de tipo H2, pero en estos casos la distribución de tamaños de poro y su forma no está bien definida. De hecho, el tipo H2 es especialmente difícil de interpretar: en el pasado se atribuían a poros con forma de cuello de botella, aunque hoy en día se atribuyen a efectos de interconexión en la red porosa. El tipo de histéresis H3, que no presenta límite de adsorción a presiones relativas altas, se observa en agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija. Finalmente, los bucles tipo H4 se asocian con poros estrechos en forma de rendija, pero en este caso la naturaleza Tipo I de la isoterma es indicativa de microporosidad.

Los ensayos de fisisorción de gases pueden llevarse a cabo por diferentes procedimientos, que suelen dividirse en dos grupos. Por un lado, aquéllos que se basan en la medida de la cantidad de gas eliminada del sistema mediante las leyes de los gases (métodos volumétricos). Por otro, aquéllos en los que se determina la ganancia en adsorbato por parte del adsorbente, generalmente mediante la determinación directa del incremento de masa del sólido (métodos gravimétricos).

En la determinación de la cantidad fisisorbida mediante métodos volumétricos estáticos, una cantidad conocida de gas (nitrógeno en el caso que nos ocupa) se deja pasar a un espacio reducido en el cual se encuentra el adsorbente, manteniendo constante la temperatura (temperatura del nitrógeno líquido, 77 K). A medida que se produce la adsorción, la presión en dicho espacio va disminuyendo hasta que se alcanza el equilibrio. La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas necesaria para llenar el espacio entorno al adsorbente a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto introduciendo al bulbo que contiene el adsorbente sucesivas cargas de gas mediante técnicas de dosificación volumétrica y aplicando las leyes de los gases.

En este trabajo, la caracterización textural de los materiales se llevó a cabo a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo de tipo volumétrico modelo ASAP 2020 de Micromeritics. Antes del análisis las muestras se desgasificaron a vacío ($<10^{-3}$ kPa) a 403 K durante 6 h. El área superficial (S_{BET}) y los diámetros medios de poro (D_p) se calcularon mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución de tamaños de poro y el volumen de poros correspondiente al volumen acumulativo de poros entre 170 y 30000 nm (V_p), se determinaron a partir de la rama de desorción usando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Finalmente, el volumen de microporos se obtuvo a partir del método t de Harkins y Jura.

3.3.1. Determinación de la superficie específica

El cálculo de la superficie específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción se basa en la determinación indirecta del número de moles de adsorbato que completan una monocapa (n_m^a) sobre su superficie libre. Una vez obtenido este valor y conocida la sección transversal promedio que ocupa una molécula de adsorbato en la monocapa (a_m), el área superficial (A_s) puede determinarse a partir de la Ec. 7, donde L es el número de Avogadro. El área superficial específica (a_s) es el área superficial por unidad de masa de adsorbente.

$$A_s = n_m^a L a_m \quad (7)$$

En el caso del nitrógeno a 77 K suele asumirse un empaquetamiento compacto de la monocapa que permite obtener para a_m un valor de 0.162 nm^2 [Sing *et al.*, 1985].

Para la descripción del equilibrio de adsorción se han propuesto multitud de modelos, de entre los cuales el más sencillo es el de *Langmuir*. Parte de varias suposiciones, como son, la igualdad de centros activos (misma entalpía de adsorción), la ausencia de interacción entre moléculas adsorbidas y la adsorción en monocapa. Esta última suposición hace que el método de Langmuir sea de poco interés práctico, por lo que han surgido otros métodos que extienden la isoterma de Langmuir a la adsorción en multicapa. Es el caso del método desarrollado por Brunauer, *Emmett y Teller (BET)* [Brunauer *et al.*, 1938].

El método BET es el más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica, a pesar de la excesiva simplicidad de algunas de las suposiciones en las que se sustenta. Las suposiciones de las que parte el método BET son las siguientes:

- Igualdad de centros activos (misma entalpía de adsorción)

- En cada centro activo sólo puede haber una molécula adsorbida
- No existe interacción entre moléculas adsorbidas
- Se puede producir adsorción en la capa n antes de que la capa $n-1$ esté totalmente cubierta
- A cualquier presión relativa se alcanza un equilibrio dinámico en cada una de las capas, es decir, el volumen adsorbido es igual al volumen desorbido

La forma habitual de expresar la ecuación BET viene dada por la Ec. 8, donde n^a es la cantidad de gas adsorbido a la presión relativa p/p^o y C un parámetro relacionado con la energía de interacción adsorbente-adsorbato.

$$\frac{p}{n^a (p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1) p}{n_m^a C p^o} \quad (8)$$

La representación de $p/n^a (p^o - p)$ frente a p/p^o da como resultado una línea recta (el intervalo lineal se limita a una zona de la isoterma, generalmente para presiones relativas entre 0.05 y 0.30) de pendiente $(C-1)/n_m^a C$ y ordenada en el origen $1/n_m^a C$. A partir de dichos valores de la pendiente y de la ordenada en el origen se determina el número de moles adsorbidos en la monocapa y, finalmente, el área superficial por medio de la Ec. 7.

C se relaciona con la entalpía de adsorción en la primera capa (ΔH_{ads1}) a través de la Ec. 9, donde A es una constante, ΔH_L la entalpía de condensación, R la constante de los gases y T la temperatura de la isoterma.

$$C = A \exp\left(\frac{\Delta H_{ads1} - \Delta H_L}{R T}\right) \quad (9)$$

El valor de C no permite estimar de una forma rigurosa la entalpía de adsorción, pero sí resulta indicativo de la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente y, por tanto, de la forma de la isoterma de adsorción. Así, valores elevados de C (en torno a 100) están asociados a formas de “rodilla” muy marcadas en las isotermas, con un punto B muy bien definido. Por el contrario, si C es bajo (menor de 20), B no puede asociarse a un único punto y, en este caso, no se recomienda la aplicación del modelo BET. Para usar el método BET hay que asegurarse también de que no se produce llenado de microporos, que se asocia a valores muy altos de C (por encima de 200), debido a la mayor interacción adsorbente-adsorbato [Sing *et al.*, 1985].

Críticas frecuentes al modelo BET son la heterogeneidad de centros activos, especialmente a bajos recubrimientos, la posibilidad de interacciones laterales entre moléculas vecinas o que los calores de adsorción para la segunda capa y sucesivas no

son constantes. Por ello se han desarrollado una serie de correcciones y de nuevos métodos. Sin embargo, requieren cálculos más complicados, al disponer de más parámetros. Para materiales mesoporosos, como son los que estudian en este trabajo, el método BET proporciona resultados suficientemente aceptables.

3.3.2. Distribución de tamaños de poro

Para el cálculo del tamaño de mesoporos se hace uso de la parte de la isoterma correspondiente a la condensación capilar y de la ecuación de Kelvin (Ec. 10). El volumen de poros se determina a partir de la cantidad adsorbida (convertida en volumen como líquido).

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2 \sigma^{\text{lg}} v^{\text{l}}}{R T r_m} \quad (10)$$

La ecuación de Kelvin permite relacionar el radio medio de curvatura del menisco que forma el líquido en el poro (r_m), con la presión (p) a la que tiene lugar la condensación capilar. σ^{lg} es la tensión superficial del líquido condensado y v^{l} su volumen molar. El radio medio de curvatura se define (Ec. 11) a partir de los radios principales de la superficie curva (r_1 y r_2), dados por los dos planos perpendiculares entre sí que pasan por la normal trazada en cualquier punto de la superficie.

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{r_m} \quad (11)$$

El siguiente paso consiste en relacionar r_m con el radio real del poro (r_p). Para ello hay que tener en cuenta que cuando tiene lugar la condensación capilar durante el transcurso de la determinación de la isoterma de adsorción, las paredes del poro están ya recubiertas por una capa adsorbida de espesor t , determinado por el valor de la presión relativa en ese momento. Es necesario, por tanto, un modelo que relacione t con la presión relativa. Una de las ecuaciones más comúnmente empleadas para este fin es la de Harkins y Jura (Ec. 12) [Harkins y Jura, 1943].

$$t (\text{Å}) = \left[\frac{13.9900}{0.0340 - \log(p/p^0)} \right]^{0.5} \quad (12)$$

Por otro lado, para obtener r_p es necesario un modelo para la forma del poro (suelen asumirse geometrías cilíndricas o en forma de rendija) y conocer el ángulo de contacto (θ) que forma el menisco con la capa adsorbida en las paredes. Dado que para

un poro de dimensiones de mesoporo es prácticamente imposible medir directamente el ángulo de contacto, suele asumirse sin demasiado error que $\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta = 1$) [Gregg y Sing, 1982].

Si se considera un poro cilíndrico abierto por ambos extremos, durante la condensación el menisco tiene forma cilíndrica, con lo que $r_1 = r^k$ y $r_2 = \infty$, siendo r^k el radio efectivo para la condensación ($r^k = r_p - t$). De la Ec. 11, $r_m = 2r^k$ y, sustituyendo en la Ec. 10, resulta para la etapa de condensación la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{p}{p^o}\right)_{\text{ads}} = \exp\left[-\frac{\sigma^{\text{lg}} v^{\text{l}}}{R T (r_p - t)}\right] \quad (13)$$

La evaporación partiendo del poro lleno tiene lugar a partir de un menisco hemisférico en cada extremo. En este caso, r_1 y r_2 son iguales y, según la Ec. 11, iguales a r_m . Teniendo en cuenta el esquema de la Fig. 10, $r^k = r_m \cos \theta$ y, dado que se había supuesto un valor de 0° para el ángulo de contacto, $r^k = r_m$. Tras hacer las sustituciones pertinentes en la Ec. 10, se obtiene la Ec. 14, que representa la evaporación en el capilar cilíndrico:

$$\left(\frac{p}{p^o}\right)_{\text{des}} = \exp\left[-\frac{2 \sigma^{\text{lg}} v^{\text{l}}}{R T (r_p - t)}\right] \quad (14)$$

El hecho de que las ecuaciones 13 y 14 sean distintas implica que la condensación y la evaporación se producen a presiones relativas distintas, lo que explica el bucle de histéresis de la isoterma Tipo IV.

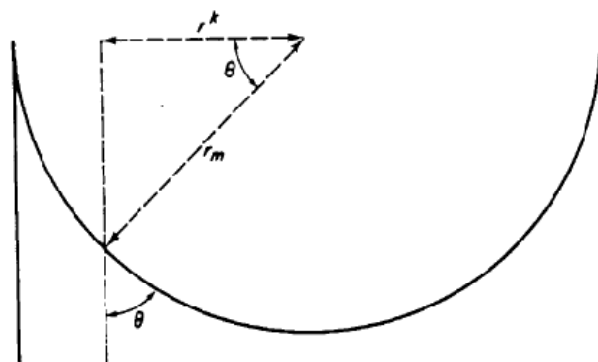


Fig. 10. Relación entre r_m de la ecuación de Kelvin y el radio efectivo del poro r^k para un menisco hemisférico [Gregg y Sing, 1982]

En la Fig. 11 se representa la evolución de los procesos de condensación (A) y evaporación (B) en un capilar cilíndrico abierto por sus dos extremos.

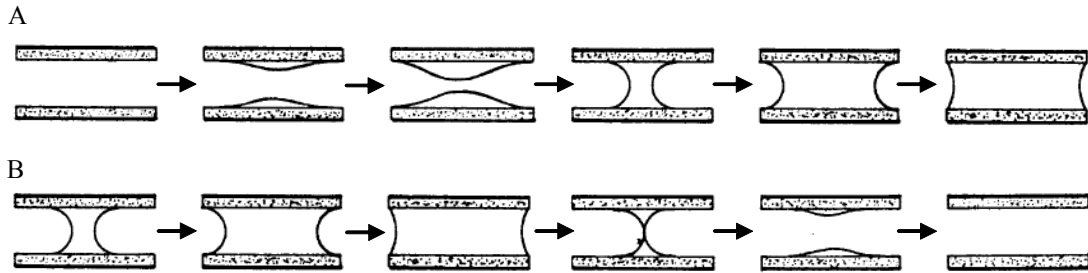


Fig. 11. Evolución de los procesos de condensación (A) y evaporación en un capilar cilíndrico (B) [adaptado de Martínez, 1990]

Para sólidos formados por partículas laminares y para sólidos con poros en forma de rendija, en el caso ideal en que ambos lados de la rendija son completamente planos y paralelos, el radio medio de curvatura (r_m) es infinito, con lo que, de la ecuación de Kelvin (Ec. 10, se tiene que $p = p^o$, es decir, que no se producirá condensación capilar a presiones inferiores a la de saturación. Sea d^k la anchura del poro descontando el espesor de las monocapas adsorbidas a ambos lados, es decir, $d^k = d_p - 2t$. Entonces las capas adsorbidas sobre las paredes opuestas aumentarán su grosor hasta $d^k/2$, momento en el que se encontrarán las capas de ambos lados y el poro quedará lleno de adsorbato. Si la anchura del poro es mayor que unos cuantos diámetros moleculares, el estado del adsorbato será indistinguible del que presentaría en estado líquido. La evaporación comenzará a partir de un menisco cilíndrico ($r_1 = r^k$ y $r_2 = \infty$, de modo que $r_m = 2r^k = d^k$) a la presión relativa dada por la Ec. 15.

$$\left(\frac{p}{p^o}\right)_{\text{des}} = \exp\left[-\frac{2\sigma^{\text{lg}}v^l}{RT(d_p - 2t)}\right] \quad (15)$$

El mecanismo de llenado y el de vaciado son completamente diferentes: formación de multicapa en el primer caso, y evaporación capilar en el segundo, lo que da lugar al bucle de histéresis. En sólidos reales, por un lado, existirá una distribución de tamaños de ancho de rendija (tamaño de poro), pero además aparecen otras discrepancias respecto al modelo ideal, como que las paredes de los poros no serán exactamente paralelas o completamente planas, o que algunas láminas se dispondrán respecto a sus vecinas dando lugar a poros con forma de cuña. Además, el adsorbente puede no ser rígido, de modo que la anchura interlaminar aumente durante la adsorción y disminuya durante la desorción. Todos estos factores se reflejan en la forma de los bucles de histéresis tipo H3.

Si se dividen los poros en grupos de radio $r_{p1}, r_{p2}, \dots, r_{pn}$, para cada $(p/p^o)_1, (p/p^o)_2, \dots, (p/p^o)_n$ y se tienen en cuenta las ecuaciones 12, 13 y 14 (o 15), se puede establecer un método iterativo para calcular la distribución de tamaños de poro. Se han desarrollado diversos algoritmos basados en este esquema, que difieren en las

ecuaciones empleadas para obtener t y en la modelización de la forma de los poros, así como en los modelos matemáticos para realizar los cálculos de las distribuciones. El algoritmo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) es uno de los más utilizados [Barrett *et al.*, 1951].

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido objeto de estudio. Para ello, la muestra es barrida por un haz de electrones enfocado con precisión. La interacción entre los electrones y el sólido genera distintos tipos de señales, cada una de las cuales se puede registrar y usar para modular el brillo en una pantalla de rayos catódicos, cuyo barrido se sincroniza con el de la muestra. Normalmente, para formar las imágenes en microscopía SEM se emplean los electrones secundarios o los retrodispersados.

El modo de operación más empleado es el que hace uso de electrones secundarios, que son emitidos como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas entre la materia y el haz, por lo que poseen baja energía (0-100 eV). Debido a su baja energía, estos electrones tienen un camino libre medio corto, asegurando que la señal proviene de la región superficial de la muestra. El número de electrones emitidos depende notablemente del ángulo de la superficie del espécimen respecto al haz de electrones y al detector. Por un lado, cuando la sonda de electrones se dirige a una superficie vertical (perpendicular a la dirección del haz), una importante fracción de electrones secundarios pueden escapar y ser recogidos. Por tanto, una superficie vertical aparece brillante en una imagen de SEM. Por otro lado, ya que sólo una pequeña fracción de electrones secundarios pueden escapar y ser recogidos de una superficie horizontal, esta aparecerá menos brillante. Las diferencias en brillo, por tanto, ponen de manifiesto la topografía de la muestra.

Otro modo de imagen es el correspondiente a los electrones retrodispersados, aquellos que, tras colisionar con los átomos de la muestra, son reflejados. Tienen, por tanto, energías comparables a las del haz incidente (1-30 keV) y, como consecuencia, mayores caminos libres medios. Por consiguiente, la señal es menos sensible a la topografía superficial y, en su lugar, la intensidad de la imagen depende de la composición del espécimen, por lo que las imágenes de electrones retrodispersados proporcionan un excelente contraste del número atómico de los elementos que constituyen la muestra [Datye *et al.*, 2008].

La superficie de la muestra debe ser conductora de la electricidad, en caso contrario es preciso recubrir la misma con una fina capa conductora, generalmente de oro o carbono, para evitar que la superficie se cargue, lo que ocasionaría distorsión en la imagen.

Para este trabajo se hizo uso de un microscopio Jeol JSM-6100 (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Las muestras se colocaron en soportes de aluminio y se recubrieron con oro.

3.5. ANÁLISIS TÉRMICO

El término *análisis térmico* se emplea para describir el conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [Mackenzie, 1979]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. De todos ellos, en este trabajo se ha hecho uso de la termogravimetría (TG) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimetry).

En concreto, se utilizó un equipo que combina ambas técnicas, TG-DSC, modelo Sensys de Setaram. Con él se llevaron a cabo tres tipos de ensayos: el seguimiento de la evolución térmica de las muestras, el estudio de la adsorción de CO₂ por parte de los adsorbentes y la modelización cinética de la desorción del CO₂. El equipo cuenta con dos compartimentos, uno para la muestra y otro para un material inerte de referencia, donde se colocó α -alúmina. Para ello se utilizaron crisoles de platino y se trabajó con 10 mg, tanto de muestra como de referencia.

En el caso de la evolución térmica, el programa de temperatura empleado consistió en una rampa de 5 K/min desde 298 hasta 1073 K bajo flujo de nitrógeno (Praxair, 99.999 %) de 20 mL/min. Para los ensayos de adsorción de CO₂ (Praxair, > 99.99 %), las muestras se pretrataron in situ a su temperatura de calcinación en flujo de N₂ (20 mL/min) antes de la saturación con CO₂, que se llevó a cabo a presión atmosférica y a temperatura constante (se trabajó a temperaturas entre 323 y 673 K, según los casos). La etapa de adsorción transcurrió durante 10 h con un flujo de CO₂ de 20 mL/min. Seguidamente, se procedió a la desorción del CO₂, en primer lugar por arrastre con N₂ (20 mL/min) durante 2 h para eliminar la fracción débilmente adsorbida, y finalmente, por incremento de la temperatura (5 K/min hasta la temperatura del pretratamiento) en presencia de N₂ (20 mL/min) para eliminar el CO₂ quimisorbido.

Por último, la muestra se enfrió hasta la temperatura de adsorción y se comenzó un segundo ciclo de adsorción-desorción. Se registraron hasta 6 ciclos, según los casos.

Por último, los ensayos para la modelización cinética fueron análogos a los de adsorción de CO₂, incluyendo pretratamiento, saturación en CO₂ (a 323 K) y desorción en dos etapas, con la diferencia de que para cada muestra se llevaron a cabo seis experimentos, partiendo de muestra fresca, cada uno con diferente velocidad de calentamiento durante la desorción (5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min).

3.5.1. Termogravimetría

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, situada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma. La información que proporcionan los métodos termogravimétricos permite estudiar reacciones de descomposición y de oxidación, así como procesos tales como desorción, vaporización o sublimación.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría, conocidos comúnmente como termobalanzas, constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o reactiva, según los casos) y, opcionalmente, un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe de cambiarse durante el experimento. Para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos, llevan incorporado un microprocesador o se conectan a un ordenador.

En la Fig. 12 se muestra de forma esquemática la balanza de un equipo termogravimétrico. La parte representada ha de estar aislada térmicamente del horno. De los ganchos de sujeción se cuelgan sendos crisoles conteniendo la muestra y un compuesto inerte de referencia. Un brazo telescópico permite el movimiento vertical de la balanza con el fin de alojar los crisoles, una vez montados, dentro del horno.

Ante un cambio en la masa de la muestra, se produce una desviación del brazo, con el consiguiente movimiento solidario del obturador, que cierra en parte el paso del haz de luz entre la lámpara y uno de las dos células fotoeléctricas. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta a las bobinas que rodean a los imanes permanentes. El campo magnético generado por la corriente en las bobinas devuelve al brazo a su posición original. La intensidad de corriente es proporcional a la

fuerza electromagnética que equilibra la balanza, lo que permite relacionar las medidas de variación de corriente, con variaciones de masa. Mediante el amplificador de tensión, la diferencia de potencial proporcional a la corriente de equilibrio se amplifica y pasa a ser tratado digitalmente por el microprocesador integrado.

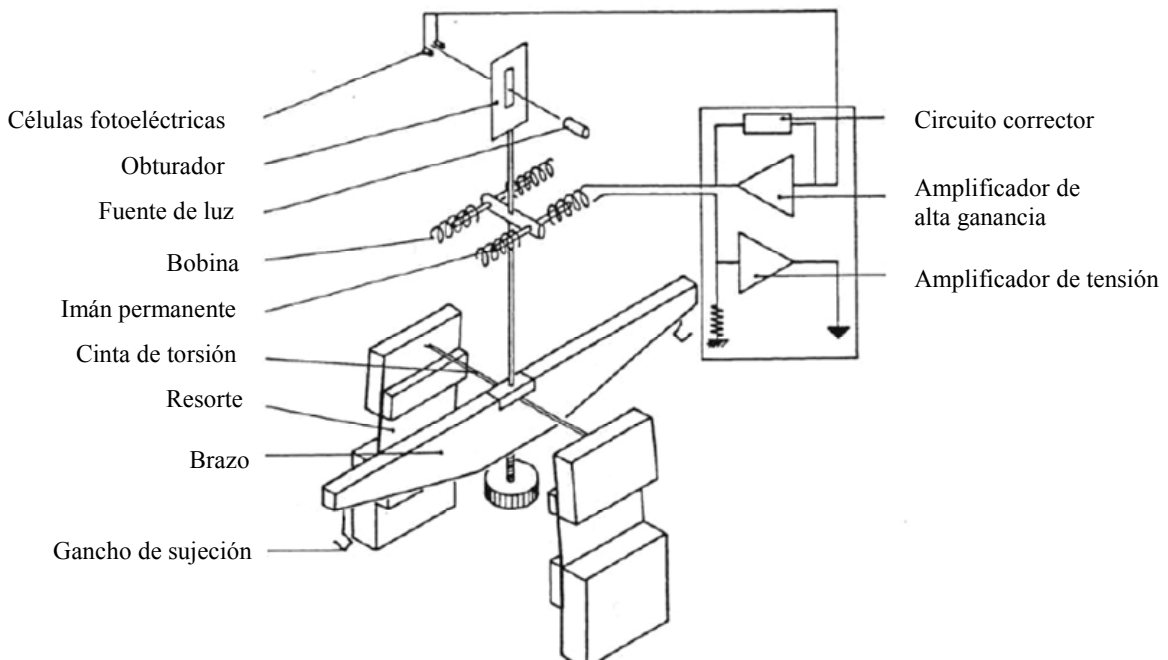


Fig. 12. Esquema de la balanza [adaptado de D/Senssys-1A]

3.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La DSC es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la potencia suministrada a una sustancia y a una referencia para mantener iguales sus temperaturas, en función de la temperatura de la muestra cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlado. Mediante DSC se pueden determinar capacidades caloríficas, entalpías de reacción o de interacción líquido-sólido o gas-sólido, ya se trate de fisisorción o quimisorción, así como estudiar fenómenos de cambio de fase o de estructura cristalina. Fenómenos como estos últimos que implican un cambio energético, pero que no van acompañados de una variación de masa pasan inadvertidos al análisis termogravimétrico, por lo que ambas técnicas suelen usarse de forma conjunta para obtener una información más completa.

Para obtener los datos en DSC se utilizan dos tipos de métodos. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y la referencia se calientan mediante calentadores separados de forma que sus temperaturas se mantengan iguales mientras que las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se

mide la diferencia en la cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. Ambos métodos proporcionan la misma información, pero la instrumentación de los dos es esencialmente diferente.

DSC de potencia compensada. En este caso el equipo cuenta con dos hornos independientes, uno para el calentamiento de la muestra y otro para el de la referencia. Los hornos son pequeños (suelen pesar en torno a un gramo), característica que permite elevadas velocidades de calentamiento, y están empotrados en un amplio sumidero de calor de temperatura controlada. Sobre los hornos se encuentran los soportes de la muestra y la referencia, los cuales tienen insertados termómetros de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales, de forma que durante el experimento se mantengan iguales. Una señal proporcional a la diferencia en la potencia de entrada a los dos hornos se transmite al sistema de adquisición de datos. Esta diferencia en la potencia, normalmente en miliwatios, es la información que se representa con más frecuencia en función de la temperatura de la muestra.

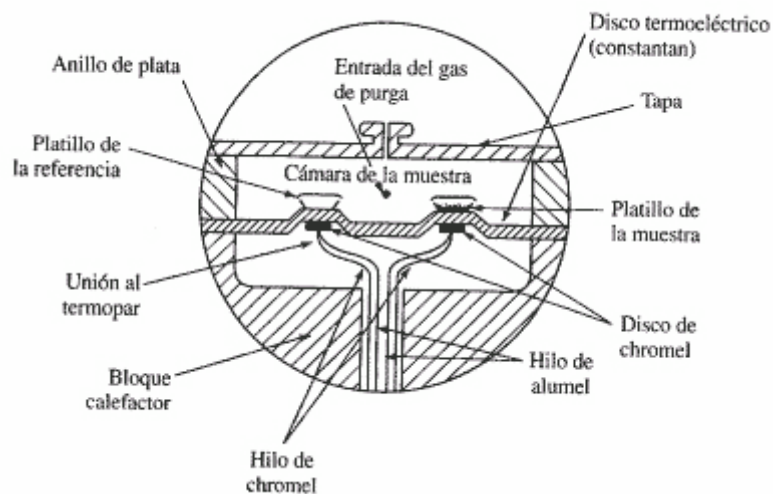


Fig. 13. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor 2D [Skoog et al., 2001]

DSC de flujo de calor. La Fig. 13 muestra un esquema de una celda de DSC de flujo de calor. En ella el calor fluye tanto hacia la muestra como a la referencia a través de un disco termoelectrico de constantan (aleación con 60 % de cobre y 40 % de níquel) calentado eléctricamente. Los platillos pequeños de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco termoelectrico. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia. La diferencia entre el flujo de calor hacia cada una de ellas se controla mediante unos termopares de superficie de Chromel/constantan formados por la unión entre la plataforma de constantan y los discos de Chromel sujetos a la parte inferior de la plataforma. La diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente

proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima por la unión de Chromel/alumel colocada debajo del disco de muestra.

La limitación de estos dispositivos radica en que las medidas de flujo de calor quedan restringidas al plano perpendicular a la base de la muestra y la referencia. Frente a estos sensores “2D”, existen otros con una geometría tridimensional que se caracterizan porque tanto la muestra como la referencia están completamente rodeadas por el medidor, con lo que la totalidad del flujo de energía asociada a la transformación o reacción estudiada puede ser medida (Fig. 14) [Folleto Setaram Sensys 05-06].

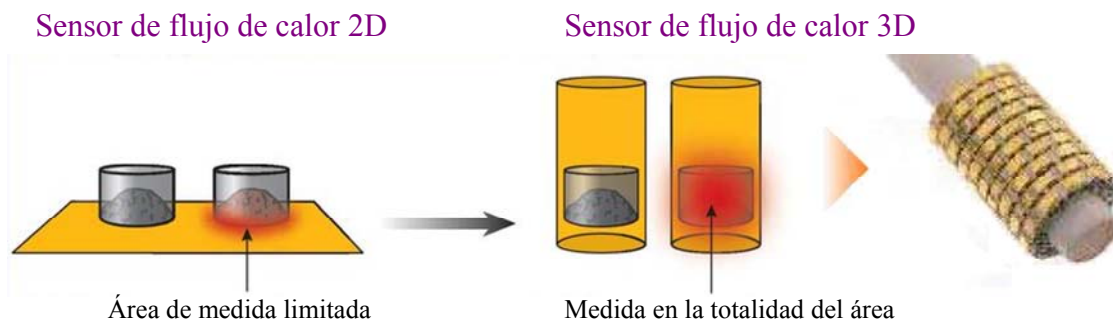


Fig. 14. Sensores de flujo de calor 2D y 3D

Los sensores de flujo de calor 3D aludidos derivan del *calorímetro de Tian-Calvet*. Las celdas cilíndricas para la muestra y la referencia están rodeadas de termopilas con un elevado número de termopares. El conjunto está introducido en un recinto termostatzado de gran inercia térmica, de tal forma que todo intercambio de calor de las celdas con el recinto externo supone un gradiente de temperaturas entre las soldaduras de los termopares pegadas a cada celda y las soldaduras en contacto con el bloque termostatzado. Esta pequeña diferencia de temperaturas provoca la aparición de una fuerza electromotriz (efecto Seebeck) que puede ser registrada. La diferencia entre el potencial termoeléctrico de muestra y referencia es proporcional a la diferencia de flujo de calor que experimentan, que se representa en función de la temperatura del barrido térmico.

3.6. CALORIMETRÍA DE ADSORCIÓN DE CO₂

En un sentido general, la calorimetría consiste en la medida directa del calor puesto en juego durante un proceso. Su aplicación es universal dado que son raros los sistemas cuya alteración transcurre sin modificación de su estado energético. En la técnica de microcalorimetría de adsorción, más concretamente, la muestra se mantiene a

temperatura constante mientras una molécula sonda se adsorbe se sobre la superficie, y un detector de flujo de calor emite una señal proporcional a la cantidad de calor transferida por unidad de tiempo. La microcalorimetría de adsorción es una herramienta potente para caracterizar energéticamente las superficies sólidas, así como para la descripción termodinámica de fenómenos de interacción gas-sólido. La microcalorimetría de adsorción de CO₂ se aplica en este trabajo para obtener información sobre la densidad de centros básicos superficiales y su distribución de fuerzas.

El dispositivo experimental consistió en un calorímetro Tian-Calvet acoplado a un sistema volumétrico (Fig. 15), lo que permite determinar simultáneamente el calor involucrado y la cantidad de molécula sonda adsorbida. El calorímetro Tian-Calvet consiste en una solución intermedia entre los calorímetros adiabático e isoterma. En este caso, se usan termopares que simultáneamente llevan a cabo conducción y medida del flujo de calor.

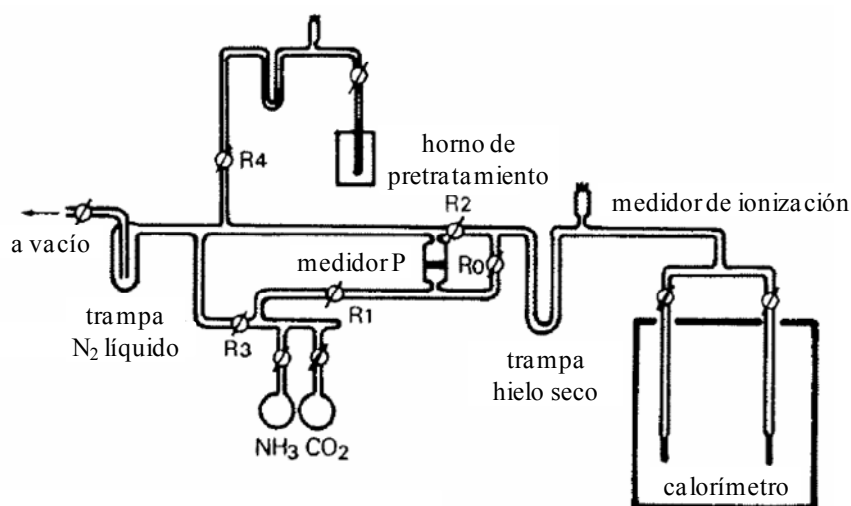


Fig. 15. Diagrama esquemático de la línea calorimétrica—volumétrica [adaptado de Auroux, 1994]

El dispositivo volumétrico consta de dos partes, el elemento de medida equipado con un manómetro de capacitancia, y la sección de muestra, que incluye dos celdas alojadas en el calorímetro (la celda de muestra en la que se deposita el sólido y una celda vacía de referencia). El equipo ha de calibrarse previamente midiendo el volumen del mismo a la misma temperatura y con el mismo gas del experimento, por expansión de una cantidad conocida de gas, previa evacuación del sistema.

El experimento consiste en enviar sucesivas dosis del adsorbato sobre la muestra inicialmente desgasificada y esperar hasta que se alcance el equilibrio térmico tras cada incremento. La señal de flujo de calor y el cambio de presión concomitante se registran

de forma continua. Es preciso minimizar el volumen de cada dosis con el objetivo de poder observar cualquier cambio que se produzca en función del recubrimiento. La adsorción se considera completa cuando, para incremento significativo de la presión, no se detecta flujo de calor o adsorción del gas. Durante el experimento la temperatura se mantiene constante, tomando valores normalmente en el intervalo 353-423 K, de modo que se asegure que no existen restricciones difusionales y que la adsorción sea casi exclusivamente quimisorción. La cantidad adsorbida de forma irreversible se puede evaluar por diferencia entre la isoterma de adsorción primaria (volumen adsorbido en función de la presión de equilibrio) y la secundaria, obtenida tras desorción a vacío y re-adsorción del gas a la misma temperatura.

Los experimentos de calorimetría en esta tesis se llevaron a cabo en un Microcalorímetro Tian-Calvet (C80, Setaram) asociado a una línea volumétrica (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon). La muestra (en torno a 80 mg) se pretrató durante la noche a 623 K en vacío (10^{-6} kPa). Una vez refrigerada, la celda de muestra se transfirió al calorímetro y se verificó la adsorción de CO_2 a través de sucesivas dosis del gas hasta una presión final de equilibrio máxima de 6.7 kPa, a una temperatura constante de 323 K. La presión de equilibrio alcanzada al cabo de cada una de las dosis se midió mediante un manómetro de capacitancia (Barocel Datametrics). Una vez completada la isoterma, el sistema se evacuó hasta una presión de 10^{-7} kPa para eliminar la fracción de CO_2 fisisorbida, y se llevó a cabo un segundo ciclo de adsorción. Por diferencia entre las isotermas primaria y secundaria a la presión de 0.67 kPa se determinó la cantidad de CO_2 quimisorbida (V_{irr}).

3.7. ESPECTROSCOPIA FTIR

En este trabajo, la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se aplicó para determinar la estructura química de del CO_2 quimisorbido sobre las muestras, con el fin de profundizar en los mecanismos de adsorción y la naturaleza de los centros básicos superficiales.

Desde el punto de vista de las aplicaciones y la instrumentación, el espectro infrarrojo se divide en tres regiones, denominadas infrarrojo cercano ($12800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), medio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) y lejano ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$). La radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación el ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber una radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en

el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de 100 cm^{-1} o menores. Dado que los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En los líquidos o los sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas originando un espectro continuo.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. El espectro infrarrojo de un gas consta, por lo general, de una serie de líneas muy próximas entre sí, debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de adsorción. Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no sólo a causa de del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de esos centros y que se deben de tener en cuenta.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y pueden ser de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Fig. 16.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mencionados. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento

de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es cambio en las características de las vibraciones implicadas.

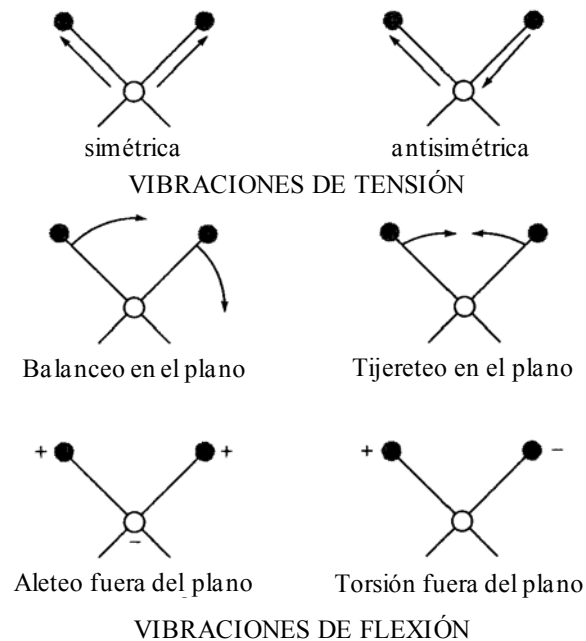


Fig. 16. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector [adaptado de Skoog et al., 2001]

Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación en el infrarrojo continua y un detector sensible a la radiación en el infrarrojo. Las fuentes de radiación en el infrarrojo constan de un sólido inerte que se calienta eléctricamente a una temperatura comprendida entre 1500 y 2200 K. Como resultado se obtiene una radiación continua que se aproxima a la del cuerpo negro. Los detectores de infrarrojo son de tres tipos generales: detectores térmicos; detectores piroeléctricos (detectores térmicos muy especializados); y detectores fotoconductores. Los dos primeros se encuentran por lo común en los fotómetros y en los espectrofotómetros dispersivos. Los detectores fotoconductores, en los instrumentos multiplex de transformada de Fourier.

Para las medidas de absorción en el infrarrojo existen tres tipos de instrumentos disponibles comercialmente: los espectrofotómetros dispersivos de red, que se utilizan principalmente para el análisis cuantitativo; los instrumentos multiplex, que emplean la transformada de Fourier, resultando adecuados para las medidas en el infrarrojo tanto cualitativas como cuantitativas; y los fotómetros no dispersivos que se han desarrollado para la determinación cuantitativa de diversas especies orgánicas en la atmósfera por espectroscopía de absorción, de emisión y de reflectancia. En los últimos años, los

espectrómetros más usados son los de transformada de Fourier, por su rapidez, fiabilidad y comodidad.

En el presente trabajo se empleó un espectrofotómetro FTIR Bruker Vector 22 con detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS) (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon), en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 2 cm^{-1} y tomando el promedio de 100 scans. La muestra se trituró en un mortero de ágata y se preparó una pastilla (20 mg, 18 mm diámetro), que se colocó en un soporte en el interior de una celda de Pyrex en forma de "T" invertida. Los dos extremos de la rama corta de la "T" están provistos de ventanas de CaF_2 para permitir el paso de la radiación infrarroja. La muestra se pretrató in situ a 573 K en flujo de oxígeno durante la noche para limpiar la superficie, a continuación se evacuó a la misma temperatura durante 2 h y, finalmente, se expuso a CO_2 (1 kPa) a temperatura ambiente durante 5 min. Se registraron espectros a temperatura ambiente tras la adsorción de CO_2 y tras evacuación secuencial durante 20 min a temperatura ambiente, 323, 373, 473, 573 y 673 K. Asimismo, se registró el espectro de la muestra antes de la adsorción y se usó para corregir el resto de espectros por sustracción de absorbancia.

3.8. TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA

Las técnicas de temperatura programada, entre las que se encuentran la desorción a temperatura programada (TPD), la reducción a temperatura programada (TPR) o la oxidación a temperatura programada (TPO), constituyen un conjunto de técnicas en las cuales se monitoriza un proceso entre un sólido y su entorno gaseoso mediante el análisis en continuo de la composición del gas mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo [Knözinger, 2008]. En este trabajo se hará uso de las dos primeras, que se describen a continuación.

En un experimento típico de TPD, un adsorbente o catalizador se coloca en un reactor que puede calentarse según una velocidad lineal. Tras un pretratamiento, la muestra se satura con una molécula sonda bajo condiciones de adsorción definidas. A continuación, el exceso de gas se barre con un gas inerte. Finalmente, la muestra se calienta bajo un flujo de gas inerte. Mediante un termopar dispuesto en el lecho de muestra se mide la temperatura, mientras que con un detector aguas abajo se determina la composición del gas efluente. La concentración del gas desorbido en el efluente se puede monitorizar por absorción/valoración, conductividad térmica, ionización de llama o espectrometría de masas. Asimismo, pueden llevarse a cabo experimentos de TPD en una microrbalanza, midiendo los cambios en la masa de la muestra durante el calentamiento.

La principal aplicación del análisis por TPD consiste en la determinación de la densidad superficial de centros ácidos o básicos, así como de su fuerza, en materiales ácidos [Sharma *et al.*, 1993] o básicos [Li y Davis, 2003]. Los TPD de amoníaco son los más frecuentes para la caracterización de la acidez, aunque pueden emplearse otras moléculas básicas como la piridina. No obstante, el mayor tamaño de esta última, puede afectar a la accesibilidad a los centros activos e influir en la velocidad de difusión, según la porosidad de la muestra objeto de estudio. Por su parte, para la determinación de la basicidad, la molécula sonda por excelencia es el CO₂.

En cuanto a la técnica de TPR, el procedimiento más habitual consiste en la introducción de un material reducible en un reactor de lecho fijo bajo un flujo de una mezcla de gas reductor (H₂/N₂ o H₂/Ar) y la aplicación de una rampa lineal de temperatura. La velocidad de reducción se sigue en continuo a través de la medida de la composición del gas a la salida del reactor. Los detectores más empleados son el de conductividad térmica (TCD) y la espectrometría de masas. El experimento permite la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, a partir de la cual se puede calcular el grado de reducción y, por tanto, el estado de oxidación medio del sólido.

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos de TPD-NH₃ y TPR en un equipo TPD/TPR 2900 de Micromeritics. En el caso de los ensayos de TPD-NH₃, las muestras (100 mg), dispuestas en un tubo en “U” con ensanchamiento, se pretrataron durante la noche en He a 723 K previamente a la saturación con NH₃ (5% en He) a 323 K durante 0.3 h. El NH₃ débilmente adsorbido se eliminó por arrastre con una corriente de He durante 1 h, a la misma temperatura. A continuación, se incrementó la temperatura a razón de 5 K/min hasta 723 K, registrando la desorción de NH₃ mediante espectroscopía de masas (Pfeiffer Vacuum-300). Por su parte, para los experimentos de TPR, en torno a 20 mg de muestra se cargaron en un tubo en “U” de cuarzo y se pretrataron durante la noche en He a 723 K. A continuación, se realizó la etapa de reducción empleando una corriente de H₂ (10%)/Ar con un flujo de 80 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 K/min desde 323 hasta 1123 K. El H₂ sin reaccionar una vez atravesado el lecho se registró mediante espectroscopía de masas.

3.9. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

La espectroscopía Mössbauer pertenece al conjunto de técnicas que detectan propiedades de estado sólido mediante interacciones hiperfinas vía espectroscopía nuclear. A diferencia de la resonancia magnética nuclear, que utiliza campos de radiofrecuencia, la espectroscopía Mössbauer se basa en los rayos γ .

La técnica se limita a aquellos elementos susceptibles de desarrollar el efecto Mössbauer, de los cuales los más relevantes son el hierro, el estaño, el iridio, el rutenio, el antimonio, el platino y el oro. Aunque a través del efecto Mössbauer en el hierro también se puede obtener información sobre el estado del cobalto. La espectroscopía Mössbauer proporciona información valiosa sobre estados de oxidación, campos magnéticos, simetría de red y vibraciones de red.

3.9.1. El efecto Mössbauer

Sean dos átomos idénticos, uno con su núcleo en el estado excitado y el otro con su núcleo en el estado fundamental. El núcleo excitado decae al estado fundamental por emisión de un fotón con energía típicamente entre 10 y 100 keV. Este fotón cae sobre el núcleo del segundo átomo, que se encuentra en el estado fundamental. Si los núcleos están libres, el segundo núcleo no puede absorber el fotón, puesto que en el evento se pierde energía de retroceso en dos ocasiones, en la emisión y en la absorción. Sin embargo, si los átomos pertenecen a una red sólida, la energía de retroceso es absorbida mediante vibraciones de la red comportándose como un todo. Las vibraciones de la red están cuantizadas en fonones y si la energía de retroceso es menor que la energía de vibración de la red, una fracción de eventos de emisión y absorción (denominada fracción libre de retroceso) procede sin intercambio de energía de retroceso. Este fenómeno se conoce como efecto Mössbauer, en honor de su descubridor, que recibió por él el Premio Nobel en 1961 [Niemantsverdriet y Butz, 2008].

La intensidad del efecto Mössbauer se determina por la fracción libre de retroceso o factor f , que se puede considerar como un factor de eficacia. Se determina a partir de las vibraciones de la red del sólido a la cual pertenece el núcleo, la masa de los núcleos y la energía del fotón, E_0 , y viene dada por la expresión:

$$f = e^{-k_\gamma^2 \langle x^2 \rangle} \quad (16)$$

Donde k_γ es la longitud de onda de la radiación γ y $\langle x^2 \rangle$ es la media del cuadrado del desplazamiento de los átomos respecto de su posición media debido a las vibraciones de la red. En el modelo de Debye, la red se puede expresar en función de la temperatura y un parámetro llamado temperatura de Debye, que indica la rigidez de la red. Una segunda condición que debe satisfacerse para poder observar el efecto Mössbauer es que se necesitan núcleos en el estado excitado como fuente de fotones γ . En la Fig. 17 se muestra como se consigue en el caso del ^{57}Fe , el más frecuentemente empleado para espectroscopía Mössbauer. En resumen, se necesita una fuente que decaiga al estado excitado del núcleo de interés con un tiempo de vida suficientemente largo como para que los experimentos sean prácticos. La transición real usada para el efecto Mössbauer debería seguir instantáneamente.

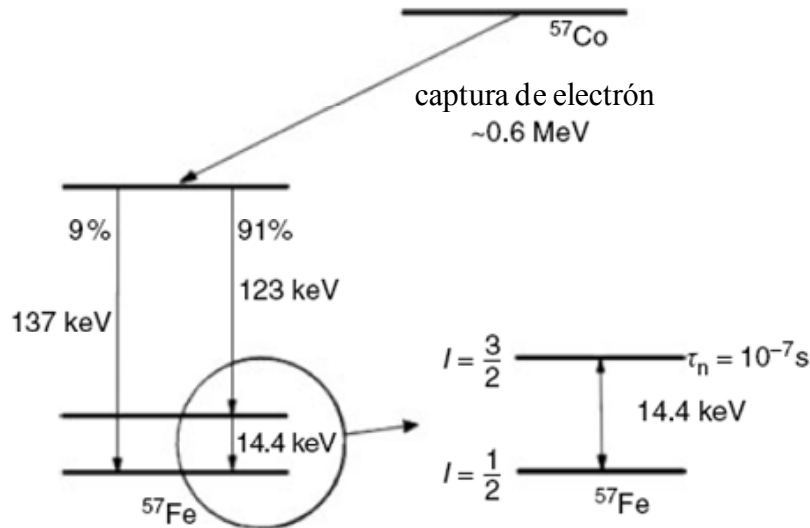


Fig. 17. Decaimiento de ^{57}Co a ^{57}Fe . La parte circulada es la transición comúnmente usada para espectroscopía Mössbauer de muestras con hierro [adaptado de Niemantsverdriet, 2007]

3.9.2. Espectroscopía Mössbauer

El núcleo está acoplado a su ambiente a través de interacciones hiperfinas, causando que los niveles nucleares se desplacen en función del estado de oxidación y se dividan si existen en el sólido gradientes de campo eléctrico o magnético. Para detectar estos efectos, es necesario variar la energía de la fuente Mössbauer. Lo cual se consigue usando el efecto Doppler; si se mueve el emisor hacia el adsorbedor a una velocidad v , la energía del fotón pasa a ser:

$$E(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (17)$$

Donde $E(v)$ es la energía del cuanto γ emitido por la fuente, v es la velocidad de la fuente, E_0 es la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental del núcleo y c es la velocidad de la luz. Para detectar desplazamientos y divisiones a nivel nuclear debidos a las interacciones hiperfinas en el caso del hierro, es necesario un intervalo de energía de a lo sumo $5 \cdot 10^{-8}$ eV en torno a E_0 , lo que se consigue con velocidades Doppler en el intervalo de ± 10 mm/s.

La Fig. 18 representa de forma esquemática un experimento Mössbauer en modo de transmisión con una fuente móvil en una sola dirección y la muestra absorbente en una posición fija. Un espectro Mössbauer consiste en la representación de la intensidad del rayo γ transmitido por la muestra frente a la velocidad v de la fuente. Este es el modo más común de operación, denominado espectroscopía Mössbauer de absorción

(MAS). Es también posible fijar la fuente de ^{57}Co y mover el ^{57}Fe absorbedor, para estudiar muestras con Co. Esta técnica se denomina espectroscopía Mössbauer de emisión (MES).

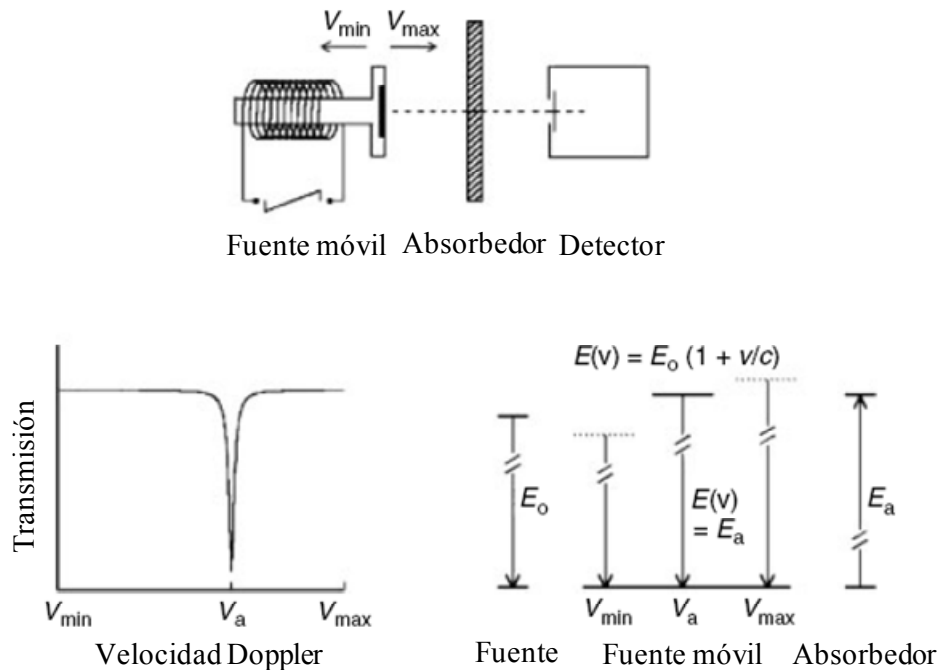


Fig. 18. Representación esquemática de un experimento Mössbauer [adaptado de Niemantsverdriet, 2007]

Típicamente se observan tres tipos de interacciones nucleares:

- El desplazamiento isomérico, δ , es el resultado de interacciones de Coulomb entre el núcleo cargado positivamente y los electrones s cargados negativamente. Ya que el tamaño de los núcleos excitados difiere respecto al del estado fundamental, las energías de interacción de Coulomb serán también distintas. El desplazamiento isomérico, por tanto, es una medida de la densidad de electrones s asociados al núcleo y proporciona información sobre el estado de oxidación del hierro en la muestra. El desplazamiento isomérico se expresa en unidades de velocidad, mm/s, generalmente respecto a la posición del pico de un hierro metálico de referencia.
- La división cuadrupolar eléctrica, ΔE_Q , está causada por la interacción del momento cuadrupolar eléctrico de los núcleos con el gradiente del campo eléctrico. El núcleo de hierro en estado excitado tiene la forma de un elipsoide y posee un momento cuadrupolar eléctrico. La consecuencia es que el núcleo se puede orientar en dos direcciones en un campo eléctrico con ligeras diferencias energéticas y el espectro Mössbauer consiste en un doblete. El origen del campo eléctrico es doble: por una distribución

asimétrica de los electrones en capas incompletas y por cambios en los iones vecinos. La distinción n siempre está clara, puesto que la simetría de red determina la dirección del orbital de enlace en el que residen los electrones de valencia. Si la simetría de los electrones es cúbica, el gradiente del campo eléctrico desaparece.

- La división magnética hiperfina (efecto Zeeman), surge de la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear y el campo magnético H en el núcleo. Esta interacción da lugar a seis transiciones; la separación entre los picos en el espectro es proporcional al campo magnético en el núcleo.

Los experimentos de espectroscopía Mössbauer se realizaron en este trabajo empleando una fuente de 2 GBq $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Los espectros se registraron a 298, 60, 40, 25 y 4.2 K. Los parámetros hiperfinos se determinaron por ajuste computacional con una precisión de 0.02 mm/s. Por otro lado, los desplazamientos isoméricos se refirieron al $\alpha\text{-Fe}$.

***4. Revisión de materiales para
su uso como adsorbentes de
CO₂***

4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

A pesar de que la separación del CO₂ de otros gases ligeros se ha venido practicando desde hace décadas, el interés en este campo ha aumentado considerablemente en los últimos años debido al incremento de las emisiones de este gas de efecto invernadero y su correlación con el cambio climático [Yamasaki, 2003; Yang *et al.*, 2008]. De entre las diferentes técnicas de separación disponibles, discutidas en el apartado 1.4.5, la adsorción ha ido adquiriendo una creciente atención dado su potencial en cuanto a simplicidad de operación y bajo coste, en comparación con el resto de técnicas [Meisen y Shuai, 1997; Niswander *et al.* 1993, Plaza *et al.*, 2007; Veawab *et al.*, 1999].

La selección del adsorbente adecuado resulta crítica a la hora de diseñar un proceso de captura de CO₂, sin embargo, existe una gran variedad de factores que afectan tanto a la operación como a la economía del proceso. Un hipotético adsorbente ideal reuniría características tales como capacidad de adsorción elevada, cinéticas de adsorción y desorción rápidas, buena regenerabilidad y estabilidad, así como un intervalo de operación amplio. Hasta la fecha no se conoce ningún material que reúna por sí solo todas las condiciones deseables, sino que los adsorbentes disponibles cuentan con ventajas e inconvenientes que hacen necesaria su comparación en el contexto de una aplicación práctica concreta. No obstante, a partir de las consideraciones expuestas en la bibliografía, se pueden extraer ciertas consideraciones generales [Choi *et al.*, 2009]. Para ello resulta útil su clasificación en dos grandes grupos, según su condición de fisisorbentes o quimisorbentes. Por su parte, en este último caso conviene discernir entre aquellos materiales en los que la adsorción de CO₂ implica reacción en la matriz del sólido y aquellos en los que el fenómeno involucra centros activos superficiales.

Fisisorbentes como las zeolitas o los carbones activos, se usan comercialmente para la separación de CO₂ de mezclas de gases y la eliminación de CO₂ de gases contaminados [Keller *et al.*; 1987; Sircar *et al.*, 2003; Sircar, 2008]. La adsorción selectiva del CO₂ de gases como CO, CH₄, N₂ y H₂ por parte de los citados materiales es causada por interacciones entre el cuadrupolo permanente de la molécula de CO₂ y los centros polares e iónicos de la superficie del adsorbente [Ruthven, 1984]. Las entalpías de adsorción bajas o moderadas de estos adsorbentes permiten la reversibilidad del proceso y una desorción relativamente sencilla. Asimismo, las cinéticas de adsorción en el caso de fisisorbentes son generalmente rápidas, pues al no implicar reacción química, suelen estar limitadas por transferencia de masa. En cuanto a sus capacidades de adsorción, los límites teóricos resultan difíciles de establecer, pero son función del área superficial y de la afinidad de la superficie por el CO₂. Sin embargo, los fisisorbentes presentan dos limitaciones operacionales. Por un lado, la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye drásticamente con la temperatura (por

encima de ~ 423 K). Por otro lado, los adsorbentes polares, como las zeolitas adsorben H_2O de forma selectiva frente al CO_2 debido al mayor momento dipolar de la molécula de H_2O . Por lo tanto, la presencia de humedad (habitual en efluentes típicos), incluso en pequeña proporción, afecta notablemente a la capacidad de adsorción del CO_2 . Este efecto es menos pronunciado en los carbones activos, aunque aún puede ocasionar que el proceso sea impracticable. Como consecuencia, la temperatura de operación de la etapa de adsorción en un proceso de adsorción de CO_2 que emplee fisisorbentes se suele mantener por debajo de 373 K y el gas alimentado requiere una operación previa de secado.

Las zeolitas son un tipo de aluminosilicatos cristalinos porosos constituidos por tetraedros TO_4 ($T = Si$ o Al) dispuestos simétricamente, que han sido utilizadas con profusión en aplicaciones de separación por sus características únicas como tamices moleculares [Walton *et al.*, 2006]. La presencia de átomos de aluminio en la estructura tipo silicato introduce cargas negativas en la red que son compensadas con cationes en las cavidades (normalmente cationes alcalinos). Las características estructurales de las zeolitas les permiten adsorber una gran variedad de moléculas, incluyendo gases ácidos como el CO_2 .

Estudios llevados a cabo por espectrometría de infrarrojos han revelado que en la adsorción de CO_2 en zeolitas X e Y predomina la fisisorción, aunque una pequeña fracción del CO_2 es quimisorbido en forma de carbonatos o carboxilatos. Asimismo, se determinó que la fisisorción se encuentra influenciada por el campo eléctrico creado por los cationes de compensación en las cavidades y por enlaces de hidrógeno con grupos silanol [Bertsch y Habgood, 1963]. En este sentido, se ha demostrado que las propiedades de adsorción de las zeolitas se ven afectadas por el contenido en aluminio, que determina la cantidad de cationes de compensación en la estructura. A partir de estudios sobre la fuerza básica de varias zeolitas, incluyendo zeolitas X, Y y L, así como mordenita y ZSM-5, Barthomeuf (1984) sugirió que la fuerza básica de las zeolitas aumentaba con el contenido en aluminio debido a la mayor electronegatividad de este comparada con la del silicio. Por otro lado, este autor investigó el efecto del tipo de cationes y encontró que la basicidad de las zeolitas intercambiadas aumentó al disminuir la electronegatividad de los cationes, siendo las zeolitas X intercambiadas con Cs las que presentaron una mayor basicidad entre las probadas.

Las propiedades de adsorción de CO_2 de las zeolitas se ven también influenciadas por la porosidad de la red. Siriwardane *et al.* (2005) llevaron a cabo un estudio comparativo sobre varias zeolitas comerciales (4^a, 5^a, 13X, APG-II y WE-G 592) y observaron que la mayor capacidad de adsorción se obtuvo con la zeolita 13X, la de mayor diámetro y volumen de poro entre las estudiadas.

Comparadas con otros adsorbentes, las zeolitas, bajo temperaturas de operación suaves, presentan elevadas capacidades de adsorción, aunque estos valores pueden oscilar en un amplio intervalo en función del tipo de zeolita. Por ejemplo, a 295 K y 1 bar, la zeolita HY-5 presenta una capacidad de adsorción de 1.2 mmol/g, frente a los 4.5 mmol/g de la zeolita 13X en las mismas condiciones [Harlick y Tezel, 2004]. Además, las zeolitas muestran buenas capacidades de regeneración sin degradación significativa incluso tras numerosos ciclos de adsorción-desorción. Por ejemplo, en un estudio llevado a cabo para la zeolita ZAP, se obtuvieron contribuciones a la adsorción irreversible en torno al 5 % tras regeneración por disminución de presión a temperatura constante [Hernandez-Huesca *et al.*, 1999]. En el mismo estudio, se demostró la rapidez de la cinética de adsorción del CO₂ sobre estos materiales, logrando el 70 % de la capacidad total de adsorción durante los primeros 20 s.

Entre los fisisorbentes carbonosos destacan los carbones activos, por su considerable área superficial (por encima de 1000 m²/g). Los carbones activos presentan una ventaja respecto a muchos otros adsorbentes en términos del coste de las materias primas, puesto que la amplia disponibilidad de fuentes de carbono conduce a un relativo bajo coste de la producción de estos materiales a nivel industrial [Nakashima *et al.*, 1995]. Además, la diversidad de materias primas permite la preparación de materiales que presentan en una gran variedad en cuanto a sus distribuciones de tamaños de poros, estructura porosa, estructura activa superficial, y otros factores que hacen posible la adaptación de sus propiedades adsorbentes. La preparación de carbones activos a partir de materias primas tales como carbones (bituminoso, lignito), subproductos industriales (restos de materiales poliméricos, petróleo, coque de brea) y madera u otras fuentes de biomasa (serrín, cáscara de coco, huesos de aceituna) [Davini, 2002], consiste esencialmente en dos etapas: carbonización y activación. Normalmente, la fase de carbonización se lleva a cabo mediante calentamiento preliminar y pirolisis de los precursores en atmósfera inerte para formar un material carbonoso. Durante esta etapa, el material precursor libera la mayor parte de los elementos no carbonosos, tales como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, dejando el carbonizado en forma de un esqueleto rígido de carbono de pobres propiedades superficiales. A continuación, se realiza el proceso de activación, ya sea por tratamiento físico o químico, durante el cual se modifica el material carbonoso de forma que se logra una porosidad y unos centros activos adecuados, a la vez que se aumenta el área superficial [Davini, 2002]. La activación física se puede llevar a cabo por gasificación parcial del carbonizado con vapor, CO₂, aire o una combinación de los mismos, a temperatura elevada (1100-1250 K). Por su parte, en la activación química, agentes como KOH, H₃PO₄ o ZnCl₂ abren los microporos, originando una estructura carbonosa bien desarrollada. En general, la activación química se efectúa a menores temperaturas que la física [Ahmadpour y Do, 1996].

Las importantes variaciones en las propiedades texturales de los carbones activos traen consigo una gran variabilidad en las características de adsorción de estos materiales. Sin embargo, en general se puede establecer que las capacidades de adsorción de los carbones activos son inferiores a las de las zeolitas a presiones bajas y condiciones ambientales. Uno de los valores de capacidad de adsorción más elevados de los publicados para carbones activos fue registrado por Na *et al.* (2001) para una muestra de carbón activo comercial a 288 K y 1 atm (3.2 mmol/g). Como era de esperar, las capacidades de adsorción de los carbones activos, al igual que las de otros fisorbentes como las zeolitas, disminuyen rápidamente con la temperatura. Así, la capacidad de adsorción de la muestra mencionada, cayó hasta 1.5 mmol/g al efectuar el proceso a 328 K. A presiones elevadas, en cambio, la capacidad de adsorción de los carbones activos puede ser mayor que la de las zeolitas. Sircar *et al.* (1996) demostraron que la mayor parte de los carbones activos que probaron mostraron mayor capacidad que la zeolita 5^a a 303 K y presiones de varios bares. Por ejemplo, la capacidad de adsorción de CO₂ del carbón activo denotado como PX21 rondó los 10 mmol/g a 10 bar, frente a valores del orden de 5 mmol/g para la zeolita 5^a en las mismas condiciones.

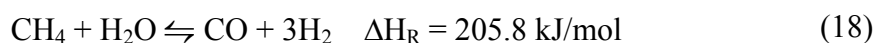
En lo referente a la regenerabilidad, los carbones activos son unos de los mejores adsorbentes de CO₂, pues tras repetidos ciclos de adsorción/desorción, las isothermas no muestran cambios apreciables [Siriwardane *et al.*, 2001]. Esta excelente capacidad de regeneración puede atribuirse a la fuerza moderada de la adsorción de CO₂ sobre estos materiales, como se ilustra por los menores calores de adsorción para los carbones activos (30 kJ/mol) comparados con los de las zeolitas (36 kJ/mol, zeolita 13X), con lo que se requiere una menor energía para la desorción [Chue *et al.*, 1995]. En cuanto a las cinéticas de adsorción en carbones activos, puede decirse que son comparables a las de las zeolitas, que pueden alcanzar su capacidad de adsorción de equilibrio en cuestión de minutos bajo una multitud de condiciones [Choi *et al.*, 2009].

Por otro lado, la capacidad de adsorción de los carbones activos se ve negativamente influenciada por la presencia de H₂O, por la tendencia de esta molécula a adsorberse de forma competitiva. Aunque el carácter hidrofóbico de la mayoría de los carbones activos hace que el efecto negativo sea menos acusado que en el caso de las zeolitas, el almacenamiento bajo condiciones de humedad disminuye la capacidad de adsorción. Este hecho puede ser atribuido a una oxidación gradual de la superficie del carbón [Verma y Walker Jr, 1992].

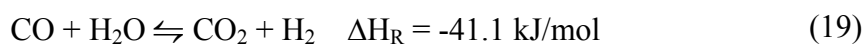
El desarrollo de quimisorbentes para la captura de CO₂ se ha visto impulsado por las necesidades de nuevos materiales capaces de adsorber CO₂ de forma reversible y selectiva de mezclas de gases con un contenido apreciable de humedad, a temperaturas elevadas (473-773 K), con una capacidad de trabajo aceptable (> 0.5 mmol/g) y con cinéticas de adsorción relativamente rápidas, como consecuencia de dos áreas

emergentes de investigación y desarrollo. Estas área incluyen (i) los conceptos de reacción mejorada por sorción (SER) para la producción de H₂ para celdas de combustible a partir de gas natural mediante la reacción endotérmica de reformado de metano con vapor (SMR) y a partir de gas de síntesis por la reacción exotérmica de desplazamiento del gas de agua (WGS), y (ii) la eliminación y recuperación de CO₂ de efluentes gaseosos sin etapas previas de enfriamiento, secado o compresión [Lee *et al.*, 2008].

Los conceptos de SER se basan en el principio de Le Chaterlier, según el cual, las limitaciones termodinámicas (pureza de productos y conversión) de una reacción controlada por el equilibrio pueden ser salvadas llevando a cabo la reacción en presencia de un adsorbente que elimine selectivamente uno de los productos del medio de reacción, aumentando así la conversión de los reactivos y la velocidad de la reacción directa. Las reacciones implicadas en el proceso SER serían, la reacción SMR (endotérmica):



Y la reacción WGS (exotérmica):

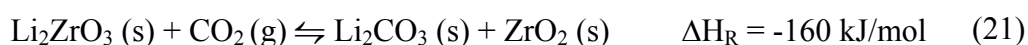


Donde ΔH_R es la entalpía de reacción.

Ambas reacciones están controladas por el equilibrio, de modo que la eliminación in situ del CO₂ producido del medio de reacción beneficiaría la producción de H₂. La termodinámica de la reacción de SMR está favorecida por temperaturas altas, de hecho los reactores de SMR convencionales operan por encima de 1073 K, por lo que requieren aceros aleados de elevado coste. El concepto de SER permite disminuir drásticamente la temperatura de reacción hasta 723-773 K sin sacrificar la conversión de CH₄ a H₂, con lo que se reducen tanto los cotes de capital como de operación, además de minimizar o eliminar la formación de coque y, por tanto, la desactivación del catalizador, aumentar la pureza del H₂ y reducir el espacio necesario para la planta al combinar reacción y purificación de productos en una unidad individual. Por su parte, la termodinámica de de la reacción de WGS está favorecida a temperaturas menores. Sin embargo, los reactores convencionales de WGS operan en el intervalo 523-673 K para lograr velocidades de reacción aceptables. El concepto de SER mejora la velocidad de la reacción de WGS a temperaturas menores y mejora la conversión de CO a H₂ y la pureza de los productos, a la vez que combina reacción y purificación en una misma unidad.

Respecto a la captura de CO₂ de gases de combustión, es preciso destacar que estos efluentes típicamente se encuentran a temperaturas entre 423-473 K y a presión atmosférica. La presión parcial de CO₂ suele ser baja (~0.05-0.3 atm) y el gas suele estar saturado de vapor de agua a la temperatura de la fuente. Lo ideal sería, como se ha mencionado, separar el CO₂ de estos efluentes sin etapas previas de enfriamiento, secado o compresión, por razones económicas. Claramente, los fisisorbentes no pueden ser usados bajo estas condiciones de operación por las limitaciones expuestas anteriormente. Por tanto, se están tratando de desarrollar quimisorbentes reversibles y selectivos que presenten capacidades de adsorción adecuadas en el intervalo de temperaturas 423-773 K en presencia de agua, que muestren cinéticas de adsorción y desorción relativamente rápidas y que sean estables térmica y químicamente bajo las condiciones de operación requeridas.

De acuerdo con la clasificación de materiales establecida anteriormente, dentro del grupo de los quimisorbentes en los que la adsorción de CO₂ implica reacción en la matriz del sólido, cabe destacar el CaO y el Li₂ZrO₃. En líneas generales, estos materiales potencialmente ofrecen capacidades de adsorción de CO₂ estequiométricas, pero normalmente muestran cinéticas lentas, calores de reacción elevados (enlaces fuertes con el CO₂), por lo que requieren temperaturas muy altas para su regeneración (>1073 K), y degradación progresiva en procesos cíclicos. Las reacciones que experimentan el CaO y el Li₂ZrO₃ son las siguientes:



El mecanismo de quimisorción en estos materiales consiste en la difusión del CO₂ en los poros de la matriz sólida, seguida de las reacciones (exotérmicas) anteriormente expuestas, según el caso, en el seno del material. Estequiométricamente, el CaO y el Li₂ZrO₃ podrían adsorber 17.8 y 5.2 mmol/g de CO₂. Sin embargo, en la práctica, en un proceso cíclico la capacidad de trabajo sería mucho menor debido fundamentalmente a dos factores. Por un lado, a la desorción termodinámicamente no favorable incluso a muy altas temperaturas; por otro, a la cinética lenta de sorción de estos materiales por debajo de 773 K. Se aprecia, Ecs. 20 y 21, que las entalpías de reacción son muy altas para ambos materiales, de un orden de magnitud superiores a las mencionadas para los fisisorbentes.

El CaO se ha propuesto como un material ventajoso respecto a otros adsorbentes para la captura de CO₂ en aplicaciones a gran escala, debido al bajo coste y disponibilidad de precursores como la caliza y las dolomitas [Oliveira *et al.*, 2008]. Estos minerales, compuestos por carbonatos de calcio, generan CaO, listo para ser

usado como adsorbente, por tratamiento térmico a alta temperatura. A pesar de que no puedan alcanzarse las capacidades de adsorción teóricas, los valores típicos de adsorción encontrados en la bibliografía para el CaO son suficientemente elevados para considerarlo un adsorbente útil.

Se ha descrito que la capacidad de adsorción del CaO varía considerablemente con el tamaño de partícula y el área superficial. Así, se obtuvieron valores de 13.4 mmol/g para la adsorción en una corriente de CO₂ puro tras 24 h de carbonatación a 1139 K con partículas de 10 μm, mientras que en el caso de partículas de 10 nm, se alcanzaron los 16.6 mmol/g tras 24 en CO₂ puro y 850 K [Barker, 1973 y 1974]. Por otro lado, cuando las nanopartículas se sometieron a compresión, la capacidad de captura del adsorbente disminuyó hasta 8.9 mmol/g, debido a que el área superficial pasó de 38.4 a 0.5 m²/g [Barker, 1974]. Las capacidades de adsorción también dependen del tipo y composición de los precursores, pero para la mayoría de los materiales son suficientemente altas. La limitación en su uso práctico, no obstante, deriva de factores cinéticos.

La cinética de adsorción del CO₂ en óxidos de calcio es mucho más lenta que en los fisisorbentes, hasta el punto de requerir varias horas para alcanzar el 70 % de la capacidad total [Bhatia y Perlmutter, 1983]. La velocidad de la reacción de carbonatación comprende una etapa rápida de crecimiento de la capa de carbonato, seguida de una lenta que continua hasta alcanzarse valores constantes de conversión. La adsorción en la primera etapa se ve afectada por la temperatura y la presión de CO₂, siendo más rápida al aumentar la temperatura y/o la presión. La velocidad de la segunda etapa, en cambio, a penas varía con la presión, pero disminuye gradualmente debido al llenado de los poros con el transcurso de la reacción de carbonatación.

Por otro lado, los adsorbentes de CaO sufren de una rápida degradación de la capacidad de captura de CO₂ con los ciclos de carbonatación/calcinación. Esta reducción ha sido principalmente atribuida al bloqueo de poros y a la sinterización del adsorbente. Al contrario que los fisisorbentes, la capacidad de adsorción del óxido de calcio puede reducirse hasta un 25 % del valor inicial tras varios ciclos de operación. Sin embargo, tras esta rápida degradación, la capacidad de adsorción se estabiliza, presentando un valor residual estable incluso tras muchos ciclos de carbonatación/calcinación [Abanades y Álvarez, 2003].

Recientemente, el Li₂ZrO₃ ha despertado interés como un prometedor adsorbente de CO₂ para procesos post-combustión debido a su elevada capacidad de adsorción, de hasta 4.5 mmol/g y su excelente estabilidad térmica por encima de 673 K [Ochoa-Fernandez *et al.*, 2005]. Este adsorbente, además, es favorable en términos de la energía requerida para su regeneración, pues se ha publicado que se puede efectuar la

desorción completa a temperaturas relativamente bajas (1073 K) comparadas con otros adsorbentes tipo óxido [Guzman-Velderrain *et al.*, 2008]. Sin embargo, el Li_2ZrO_3 presenta una limitación importante que impide su uso comercial en procesos de captura: la cinética extremadamente lenta del proceso. De acuerdo con Ida *et al.* (2004), el zirconato de litio a 673 K no alcanzó el equilibrio incluso tras 13 días de reacción. A mayor temperatura, como es previsible, la velocidad del proceso aumenta, pero a 873 K aún son necesarios dos días para alcanzar el equilibrio. Actualmente, los esfuerzos se dirigen a intentar mejorar la cinética de adsorción de este material mediante disminución del tamaño de partícula [Nair *et al.*, 2004] o introduciendo agentes dopantes [Nakagawa y Ohashi, 1999].

Existe un tipo adicional de materiales que son capaces de quimisorber CO_2 por reacción con los centros activos de la superficie del material, presentando capacidades de adsorción moderadas, pero mostrando cinéticas de adsorción elevadas y calores de adsorción bajos o moderados, permitiendo la desorción del CO_2 en condiciones menos drásticas. Como principales representantes de este grupo se encuentran los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas o los óxidos de magnesio.

Las hidrotalcitas son un tipo de materiales inorgánicos constituidos por láminas apiladas de brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] en las que parte de los cationes divalentes (Mg^{2+}) se encuentran sustituidos por cationes trivalentes (Al^{3+}). El exceso de carga positiva resultante de las láminas se compensa mediante cationes (CO_3^{2-}) albergados en el espacio interlaminar, donde también se encuentran moléculas de agua. Existen diversos estudios donde las hidrotalcitas se han contemplado como adsorbentes para el CO_2 , presentando valores inferiores a otros adsorbentes ($< 1 \text{ mmol/g}$), aunque mostrando que la presencia de humedad en la corriente a tratar afecta positivamente a la adsorción [Ram Reddy *et al.*, 2008]. Sin embargo, estos materiales son significativamente más activos para la adsorción de CO_2 tras un tratamiento térmico conducente a su transformación en óxidos mixtos.

Así, Ficcilar y Dogu (2006) obtuvieron valores de adsorción de 1.16 mmol/g a 725 K operando a presión atmosférica con una corriente de CO_2 al 15 % en He, empleando óxidos mixtos de Mg-Al en proporción 3:1. Wang *et al.* (2008), por su parte, empleando materiales análogos, alcanzaron una capacidad de adsorción de 1.13 mmol/g trabajando a 623 K (1 atm, 8% CO_2 en N_2). Estos últimos autores consiguieron mejorar la adsorción variando los cationes en la estructura. Empleando óxidos mixtos de MgCaAl (2:1:1) y CaCoAl (1.5:1.5:1) registraron valores de capacidad de adsorción de CO_2 de 1.28 y 1.39 mmol/g, respectivamente. Se han hecho ensayos también con óxidos mixtos de Mg-Al 3:1 soportados sobre zeolitas, logrando capacidades de 7.2, 5.0, 4.3 y 3.5 mmol/g a 303, 373, 473 y 573 K, respectivamente, para CO_2 puro a 1 atm [Othman *et al.*, 2006].

La interacción entre el CO₂ y los centros básicos de los óxidos mixtos no es tan débil como en el caso de las zeolitas, pero tampoco tan fuerte como en el óxido de calcio [Oliveira *et al.*, 2008], lo cual repercute positivamente en la capacidad de regeneración de estos materiales. Según los estudios de Ram Reddy *et al.* (2006) con óxidos mixtos de Mg-Al 3:1 derivados de hidrotalcitas, aproximadamente el 86 % de la adsorción total de CO₂ sobre estos materiales es reversible y el 98 % de la capacidad de adsorción inicial del material puede recuperarse tras regeneración del material a 673 K.

La presencia de vapor de agua en la alimentación no perjudica el proceso de adsorción de CO₂ en los óxidos mixtos, incluso con proporciones de agua de hasta el 20 % [Ficicilar y Dogu, 2006]. Es más, para concentraciones inferiores, del 12 %, se ha constatado un impacto positivo en la capacidad de adsorción de óxidos mixtos de Mg-Al 3:1, incrementándose la capacidad de 0.61 mmol/g en ausencia de agua hasta 0.71 mmol/g en el caso de la alimentación húmeda, ambas medidas a 473 K [Ram Reddy *et al.*, 2008]. Este fenómeno podría estar relacionado con la formación de hidróxidos de magnesio y aluminio al reaccionar el agua con el óxido mixto, lo que contribuiría a la captación de CO₂ vía formación de bicarbonatos.

En cuanto a las cinéticas de adsorción en óxidos mixtos, son significativamente más rápidas que en óxido de calcio. Se comprobó que mientras que para el CaO alcanzar el 70 % de la capacidad total requiere horas, en los óxidos mixtos se logra en 5 minutos, mientras que el 75-85 % se alcanzó en 10 minutos [Ram Reddy *et al.*, 2008].

Los óxidos de magnesio se han propuesto como plausibles adsorbentes de CO₂ fundamentalmente debido a sus menores requerimientos energéticos para la regeneración comparados con los óxidos de calcio [Feng *et al.*, 2007]. En este sentido, se ha publicado que el CO₂ adsorbido por óxidos de magnesio puede ser recuperado tras 1 hora de regeneración a vacío y 973 K, mientras que, en las mismas condiciones, para el óxido de calcio harían falta 4 horas de tratamiento [Beruto *et al.*, 1987]. Sin embargo, para unas condiciones de adsorción dadas, la capacidad de adsorción del óxido de magnesio corresponde a menos de la mitad de la del óxido de calcio. Además, la capacidad de adsorción del óxido de magnesio decrece con la temperatura, según los estudios de Gregg y Ramsay (1970), desde valores de 0.64 mmol/g a 273 K hasta 0.13 mmol/g a 773 K. Beruto *et al.* (1987) propusieron que el mecanismo de adsorción de CO₂ por parte del óxido de magnesio difiere del que tiene lugar en el óxido de calcio a partir de la observación de que el óxido de magnesio a penas reaccionó con el CO₂ tras 20 horas a 623 K, a pesar de que la presión del CO₂ era mayor que la presión de equilibrio de formación del MgCO₃. Esto, junto con la facilidad de regeneración observada, llevó a estos autores a postular que la quimisorción del CO₂ por parte del óxido de calcio ocurre no sólo en la superficie del sólido, sino también en la red o en los bordes de grano, mientras que en el caso del óxido de magnesio, el CO₂ se fija

fundamentalmente en la superficie. Gregg y Ramsay (1970) propusieron tres mecanismos de adsorción para el CO₂ sobre óxidos de magnesio, cada uno de ellos con distinta cinética de adsorción.

Finalmente, se considera en este estudio una nueva clase de sólidos cristalinos denominados MOFs (metal-organic frameworks), cuyo uso como adsorbentes de CO₂ se ha empezado a investigar recientemente. Estos materiales generalmente consisten en una red tridimensional híbrida orgánica-inorgánica formada por múltiples enlaces metal-ligando. Estas redes están constituidas por nodos que contienen metales, unidos mediante ligandos orgánicos que actúan como puentes, mediante fuertes enlaces de coordinación. Los MOFs poseen estructuras bien definidas geométrica y cristalográficamente y, en la mayor parte de los casos, estas estructuras son suficientemente robustas para permitir la eliminación de las especies alojadas en las galerías, resultando en una porosidad permanente [Li *et al.*, 2011]. Los MOFs se pueden diseñar conceptualmente y sintetizar como bloques estructurales que se unen para formar una red. Como resultado, las estructuras y las propiedades de los MOFs se pueden optimizar en función de las necesidades para aplicaciones específicas. De hecho, desde su descubrimiento, se ha tratado de desarrollar MOFs para uso como fisisorbentes de CO₂ o como materiales de almacenamiento, mediante el ajuste de los poros para la molécula de CO₂.

Hasta la fecha, el estudio de las capacidades de adsorción de los MOF se ha centrado fundamentalmente en la determinación de isothermas de adsorción. Se han registrado valores de adsorción de CO₂ cercanos a 35 mmol/g a 40 bar y temperatura ambiente para el MOF-177 [Millward y Yaghi, 2005]. A presión atmosférica, los valores típicos de adsorción se encuentran un orden de magnitud por debajo. Por ejemplo, An y Rosi (2010) estudiaron el efecto de la modificación del bio-MOF-1 sobre la capacidad de adsorción de CO₂ a 273 y 313 K, obteniendo valores de hasta 4.46 y 1.63 mmol/g, respectivamente. Se observa, por tanto, la disminución de la adsorción con la temperatura característica de los fisisorbentes. La regeneración de los MOFs aún no ha sido adecuadamente estudiada, sin embargo, estudios iniciales sugieren la existencia de fenómenos de histéresis en la capacidad de adsorción de ciertos MOFs tras los ciclos de adsorción/desorción [Pan *et al.*, 2003]. En cuanto a los calores de adsorción del CO₂ en MOFs, son generalmente bajos y comparables a los de fisisorbentes como las zeolitas. Bourrelly *et al.* (2005) publicaron valores entre -30 y -45 kJ/mol para varios MOF a presiones entre 1 y 4 bar. Finalmente, en lo referente a la adsorción de CO₂ en presencia de humedad, aún se han publicado estudios concluyentes.

4.2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SELECCIÓN DE ADSORBENTES

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se ha planteado una revisión de materiales alternativos a los carbones activos y las zeolitas (más ampliamente estudiados en la bibliografía), incluyendo tanto fisisorbentes como quimisorbentes, con el objetivo de evaluar su aptitud para la captura de CO₂, en cuanto a capacidad de adsorción y posibilidad de regeneración. Para ello, se llevaron a cabo estudios termogravimétricos consistentes en la evaluación de las isothermas de adsorción de CO₂ de los materiales a 323 K y 100 kPa. Tras una primera etapa de saturación en CO₂ de 10 h, las muestras se trataron térmicamente (a 723 K, salvo en el caso de los materiales carbonosos, a 473 K, y de los MOFs, a 572 K, por su menor estabilidad térmica) en flujo de nitrógeno y se registró una segunda isoterma sobre las muestras regeneradas. A continuación, se presentarán las isothermas de adsorción correspondientes a ambos ciclos para cada uno de los materiales ensayados. Asimismo, los valores de capacidad de adsorción correspondientes al primer ciclo y la regenerabilidad de las muestras, expresada como la relación porcentual entre el segundo ciclo y el primero, se resumen en la Tabla 3.

En primer lugar se abordará el bloque de los fisisorbentes, dentro del cual se estudiaron zeolitas modificadas basadas en la zeolita X, materiales carbonosos y MOFs. En la Fig. 19 se representan las isothermas de adsorción correspondientes a las zeolitas consideradas. La etiquetada como zeolita NaX corresponde a una zeolita comercial (Alltech), esta zeolita fue elegida por ser de la que mayor capacidad de adsorción de CO₂ presenta de entre las citadas en la bibliografía [Inui *et al.*, 1988]. Las zeolitas NaX-h y CsX-h se obtuvieron a partir de la anterior por tratamiento con NaOH y CsOH, respectivamente, de acuerdo con Díaz *et al.* (2008^a). El tratamiento con CsOH tiene como objetivo investigar la influencia de la incorporación de cationes de elevado carácter electropositivo en la estructura de la zeolita sobre su capacidad de adsorción de CO₂, lo que, como se comentó en el apartado anterior, aumenta la basicidad del material. El tratamiento con NaOH, por su parte, se hizo a modo de blanco, para discernir entre el efecto de la incorporación del catión en sí mismo y la posible influencia del tratamiento alcalino, que podría inducir la desilicación de la zeolita. Se observa que el tratamiento con NaOH contribuyó a un ligero aumento de la capacidad de adsorción respecto de la muestra comercial. Sin embargo, en contra de lo que cabría esperar, la introducción de Cs en la estructura supuso una notable disminución de la capacidad de adsorción de CO₂. Este fenómeno podría relacionarse con el hecho de que el tratamiento de la zeolita comercial con NaOH y con CsOH afectó al área superficial de distinta manera, pasando de 432 a 516 y 387 m²/g, respectivamente. De modo que la

influencia del cambio en la morfología podría ser más importante que la variación de la basicidad del material resultante.

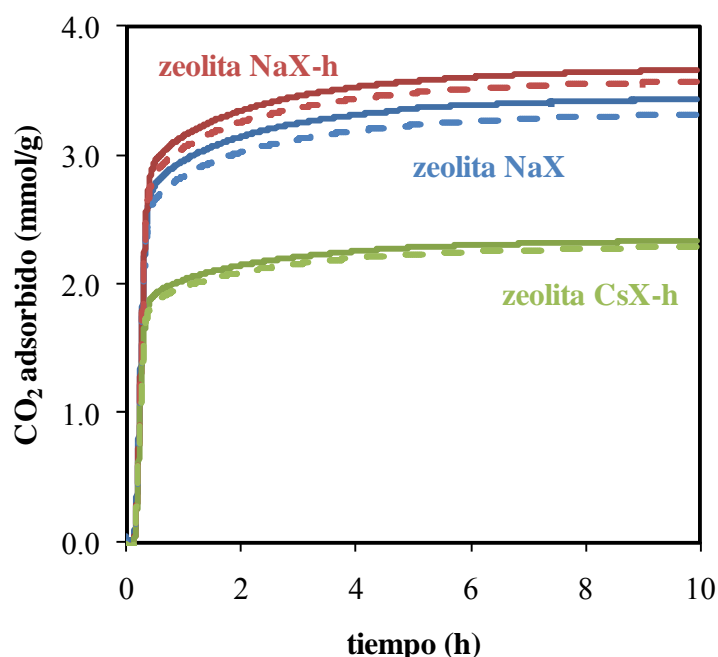


Fig. 19. Isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K y 100 kPa sobre zeolitas (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

En la Fig. 20 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ registradas en el caso de los materiales carbonosos, en concreto, grafitos de alta superficie (HSAG). Los HSAGs son grafitos modificados de forma que las láminas paralelas compuestas por átomos de carbono ordenados de forma hexagonal se encuentran menos condensadas de lo habitual, resultando en una mayor área superficial. Se han elegido estos materiales como alternativa a los carbones activos ya que aúnan unas superficies específicas relativamente elevadas (del orden de unos 300 m²/g) con un carácter no microporoso, que facilita un mejor aprovechamiento de la superficie externa del material. Por otra parte, estos materiales presentan un grado de funcionalización superficial análoga a la de los carbones activos.

En otros materiales carbonosos, como carbones activos, se ha constatado que la presencia de grupos oxigenados superficiales afecta de manera significativa a sus propiedades de adsorción. Estos grupos pueden poseer carácter ácido o corresponder a centros fuertemente hidrofílicos [Dubinin y Serpinsky, 1981]. Por tanto, se ha considerado un HSAG pirolizado con el objetivo de eliminar los grupos oxigenados superficiales del precursor. El tratamiento consistió en someter el material a 1173 K durante 8 horas, en flujo de He (70 cm³/min) [Cuervo *et al.*, 2008]. El tratamiento supuso además, un aumento del área superficial de 322 a 353 m²/g. No obstante, en cuanto a la adsorción de CO₂ no supuso ninguna mejora, sino al contrario. En ambos

casos se registraron valores relativamente bajos de adsorción, no comparables a los citados anteriormente para carbones activos, cuya área superficial era mucho mayor.

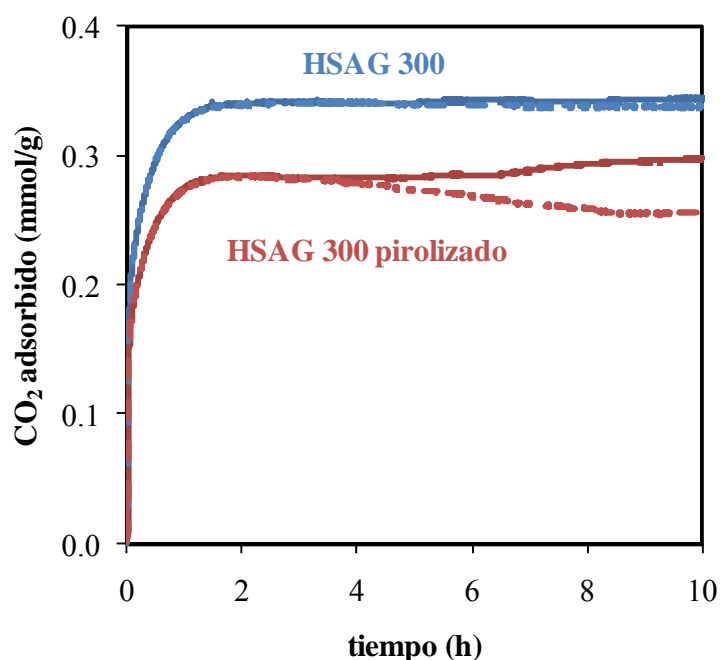


Fig. 20. Isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K y 100 kPa sobre materiales carbonosos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

Para finalizar con los fisorbentes, en la Fig. 21 se recogen las isotermas correspondientes a los tres MOF estudiados. No se obtienen valores importantes de capacidad de adsorción, aunque se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los publicados para materiales similares en condiciones análogas [Zhao *et al.*, 2009]. Resulta destacable, en cambio, en particular para los MOFs, y en general para todos los fisorbentes considerados, que no se produce disminución apreciable de la capacidad de adsorción en el segundo ciclo.

En cuanto al estudio de los quimisorbentes, se centrará fundamentalmente en distintos tipos óxidos: sencillos, mixtos, dopados o soportados. En la Fig. 22 se presentan las isotermas para los óxidos de magnesio y de zirconio. La capacidad de adsorción alcanzada por el óxido de zirconio resultó superior, cercana al doble, a la de zirconias presentadas anteriormente en la bibliografía (0.45 mmol/g, 303 K, 0.9 bar) [Hornebecq *et al.*, 2011]. Sin embargo, lo contrario es aplicable para el óxido de magnesio, pues, como se comentó anteriormente, existen publicados valores de capacidad de adsorción de CO₂ superiores. El motivo podría estar en la baja área superficial de la muestra considerada (26 m²/g). Ha de notarse, por otro lado, que a pesar de la elevada capacidad de adsorción presentada por el óxido de zirconio, en el segundo ciclo tan solo se alcanza el 62 % de ese valor.

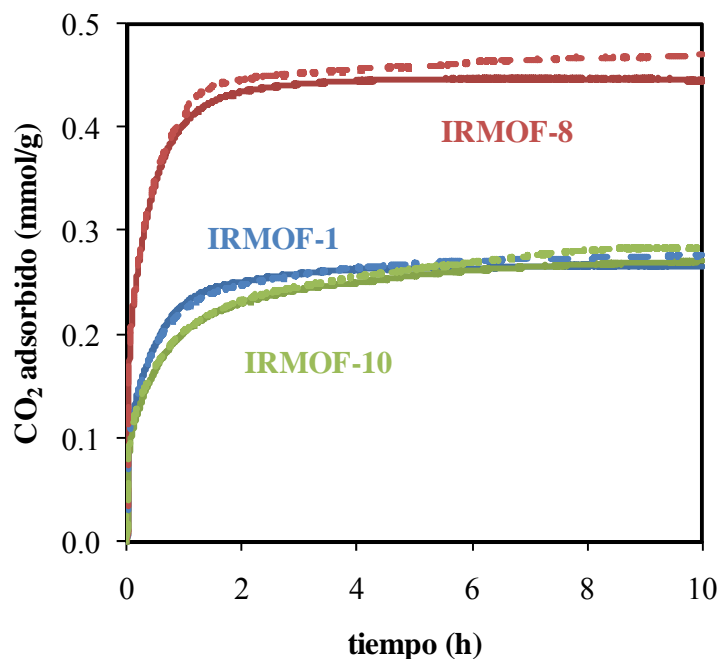


Fig. 21. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre MOFs (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

Dados los prometedores resultados obtenidos con el óxido de zirconio, se dopó este material con Cs y Ru individual y conjuntamente (Fig. 23), introduciendo estos elementos mediante mojado incipiente. En la bibliografía se ha descrito que la adición de Cs incrementa su basicidad y modera el carácter hidrófilo de estos materiales, viéndose este efecto ampliado en presencia de metales nobles [Pedrero *et al.*, 2005]. Sin embargo, la capacidad de adsorción del material resultante sólo mejoró con la adición de los dos dopantes, y sin llegar a ofrecer unas propiedades de sorción significativamente superiores a las del ZrO_2 de partida.

También se probaron óxidos mixtos de Zr y metales alcalinotérreos, ya que se considera que éstos incrementan la basicidad del ZrO_2 , a la vez que le confieren una mayor estabilidad térmica [Aramendía *et al.*, 2004a, 2004b; Liu *et al.*, 2009]. Sin embargo, para el caso de los óxidos mixtos de Zr y Ca y Zr y Mg, respectivamente (Fig. 24), su capacidad de adsorción empeoró, sin verse alterada significativamente la de regeneración. Otros óxidos mixtos, en este caso derivados de hidrotalcitas, mostraron también capacidades de adsorción moderadas (Mg-Fe y Mg-Ca-Al). Sin embargo, el óxido mixto de Mg y Al mostró un comportamiento más destacable, tanto en capacidad de adsorción como de regeneración.

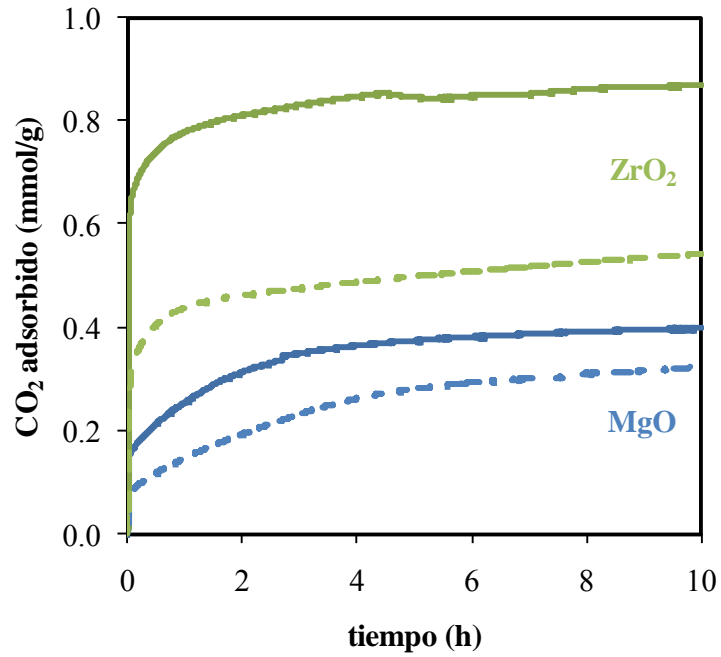


Fig. 22. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos metálicos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

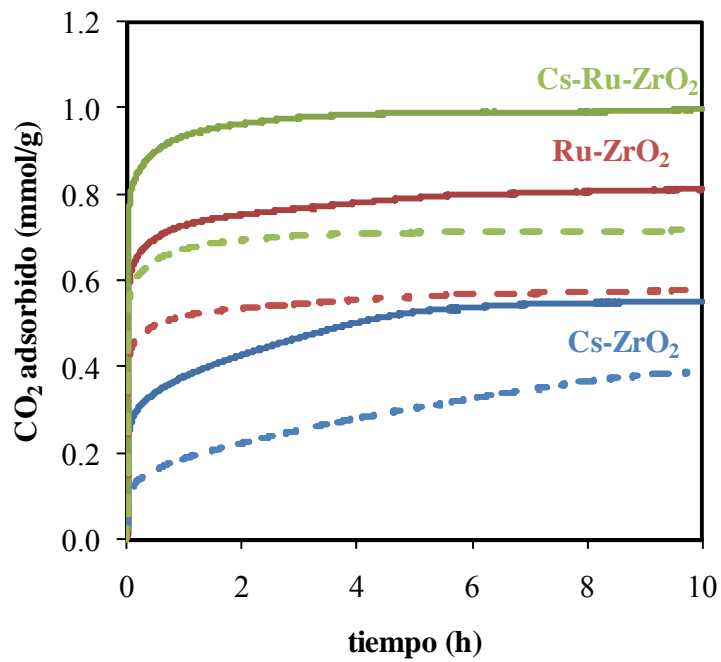


Fig. 23. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos metálicos dopados (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

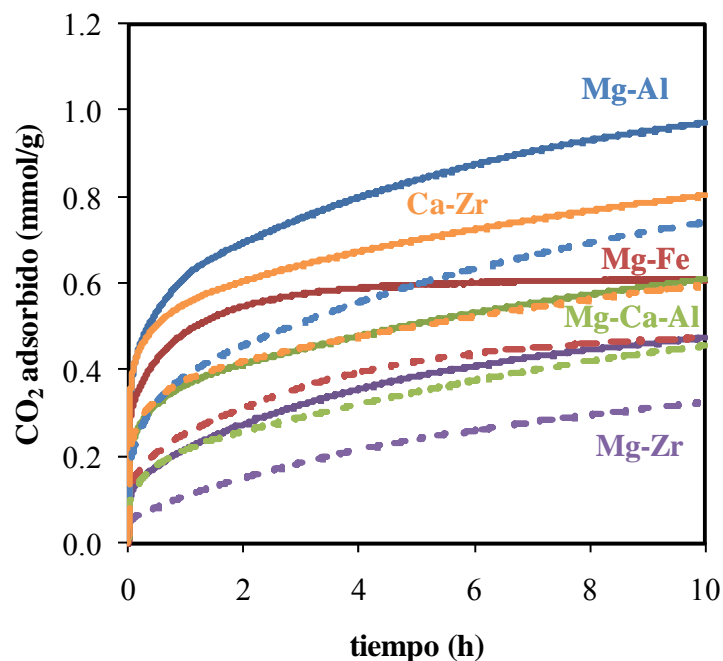


Fig. 24. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K y 100 kPa sobre óxidos mixtos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

Uno de los procedimientos citados en la bibliografía para incrementar la basicidad de estos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, consiste en dispersarlos sobre un soporte neutro. De acuerdo con Meis *et al.* (2010), tras soportar hidrotalcitas sobre nanofibras de carbono (CNF) –nanoestructuras cilíndricas formadas por láminas de grafeno arrolladas- su capacidad de adsorción puede aumentar hasta en un orden de magnitud, como consecuencia del aumento del número de oxígenos de baja coordinación en las hidrotalcitas soportadas. Por analogía, en este estudio se consideraron óxidos mixtos de Mg-Zr soportados sobre CNF y HSAG 300 (Fig. 25). El resultado fue un aumento significativo del área superficial en el caso del soporte HSAG 300 (de $78 \text{ m}^2/\text{g}$ del óxido a $213 \text{ m}^2/\text{g}$ del óxido soportado), que llevó a un aumento notable en su capacidad de adsorción (de 0.48 a 0.70 mmol/g). En el caso de soporte sobre CNF, el área del óxido se redujo hasta $41 \text{ m}^2/\text{g}$, pero la adsorción de CO_2 a penas se vio alterada.

A la vista de los resultados obtenidos (resumidos en la Tabla 3), y descartando los fisisorbentes por los inconvenientes expuestos con anterioridad referentes a sus limitaciones a temperatura elevada y en presencia de humedad, podría considerarse que el óxido mixto derivado de hidrotalcita de Mg-Al sería el material más prometedor para su uso como adsorbente de CO_2 . Por otro lado, teniendo en cuenta tanto las consideraciones planteadas en la bibliografía (capacidad de adsorción, de regeneración y disponibilidad de los precursores) como los resultados obtenidos con el óxido de magnesio empleado, resultaría interesante tratar de modificar el área superficial del mismo en un intento por mejorar sus cualidades como adsorbente.

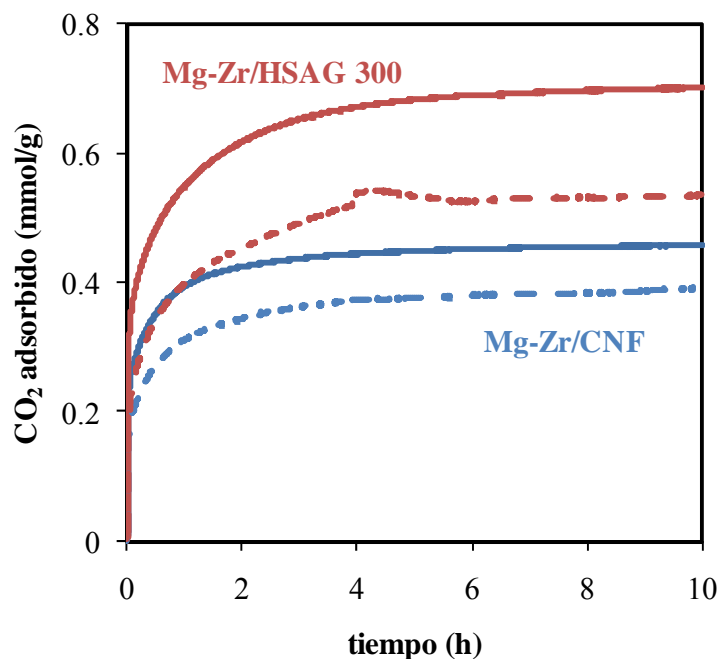


Fig. 25. Isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K y 100 kPa sobre óxidos mixtos soportados sobre materiales carbonosos (primer ciclo: línea continua, segundo ciclo: línea discontinua)

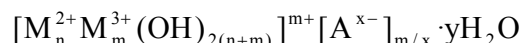
Tabla 3. Capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) a 323 K y 100 kPa (primer ciclo) y regenerabilidad (entre paréntesis)

Zeolitas	Zeolita X 3.43 (97 %)	Zeolita NaX 3.66 (98 %)	Zeolita CsX 2.34 (98 %)		
Materiales carbonosos	HSAG 300 0.34 (98 %)	HSAG 300 pirolizado 0.30 (86 %)			
MOFs	IRMOF-1 0.27 (104 %)	IRMOF-8 0.45 (105 %)	IRMOF-10 0.27 (104 %)		
Óxidos metálicos	MgO 0.40 (81 %)	hsMgO 1.50 (67 %)	ZrO ₂ 0.87 (62 %)		
Óxidos dopados	Cs- ZrO ₂ 0.55 (71 %)	Ru- ZrO ₂ 0.81 (71 %)	Cs-Ru- ZrO ₂ 1.00 (72 %)		
Óxidos mixtos	Mg-Al 0.99 (76 %)	Mg-Fe 0.61 (78 %)	Mg-Ca-Al 0.61 (75 %)	Mg-Zr 0.48 (69 %)	Ca-Zr 0.81 (74 %)
Óxidos mixtos soportados	Mg-Zr/CNF 0.46 (85 %)	Mg-Zr/HSAG 0.70 (76 %)			

***5. Adsorción de CO₂ sobre
óxidos mixtos de Mg y Al
derivados de hidrotalcitas***

5.1. PROPIEDADES DE LAS HIDROTALCITAS Y ÓXIDOS MIXTOS DERIVADOS

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares, HDL (o LDH, acrónimo de Layered Double Hydroxides), son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas, cuya fórmula general es:



M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente, A representa el anión (normalmente carbonato), e y es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar. La relación $m/(m+n)$ puede variar entre 0.17 y 0.33, dependiendo de la combinación de metales divalentes y trivalentes. Las propiedades de los HDL están fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes.

El primer LDH conocido se identificó a mediados del siglo XIX como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, y se le dio el nombre de hidrotalcita (HT). Su fórmula exacta era $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Hochstetter, en 1842, fue quien primero publicó datos sobre la hidrotalcita natural, y cien años más tarde fue sintetizada por Feitknecht. Más adelante, en los años sesenta, se descubrieron otros compuestos con la misma estructura que la hidrotalcita, pero con otros cationes distintos al Mg y Al, por lo que es habitual que los HDL se conozcan en la bibliografía como “compuestos de tipo hidrotalcita” o, simplemente, hidrotalcitas, incluso si no contienen magnesio ni aluminio.

Las hidrotalcitas han sido utilizadas ampliamente en catálisis. En el año 1971 apareció la primera patente donde se hacía referencia a la estructura de hidrotalcita obtenida por precipitación, como precursora de catalizadores de hidrogenación [Bröcker, 1971]. Posteriormente, Miyata (1975) publicó algunos trabajos refiriéndose específicamente a hidrotalcitas.

En el campo de la catálisis, las hidrotalcitas se utilizan habitualmente después de someterlas a procesos de calcinación, generando óxidos mixtos con propiedades particularmente interesantes:

- Elevada área superficial
- Carácter básico
- Obtención de una distribución homogénea de óxidos mixtos de diferentes metales, estables al tratamiento térmico, con tamaños de cristal muy pequeños

- Efecto memoria, permitiendo la reconstrucción de la estructura laminar

5.1.1. Estructura de las hidrotalcitas

La hidrotalcita consiste en un material laminar, de estructura similar a la brucita $Mg(OH)_2$, donde los octaedros de Mg^{2+} (coordinado a 6 OH^-) forman capas infinitas, superpuestas unas encima de las otras, y unidas mediante enlaces de hidrógeno [Cavani *et al.*, 1991]. Cuando parte de los cationes Mg^{2+} se sustituyen por un catión trivalente, de radio no muy distinto al del Mg^{2+} , se genera una carga neta positiva en la lámina, que ha de ser compensada por aniones, de forma proporcional a la cantidad de cationes trivalentes incorporados. Estos aniones de compensación quedan situados en el espacio interlaminar, junto con moléculas de agua de cristalización [Cavani *et al.*, 1991; Miyata, 1983]. La fuerza electrostática ejercida entre los aniones y las láminas determina la distancia interlaminar, que a su vez, depende también de la naturaleza de estos aniones y del grado de hidratación. En la Fig. 26 se muestra un esquema la estructura tridimensional de las hidrotalcitas.

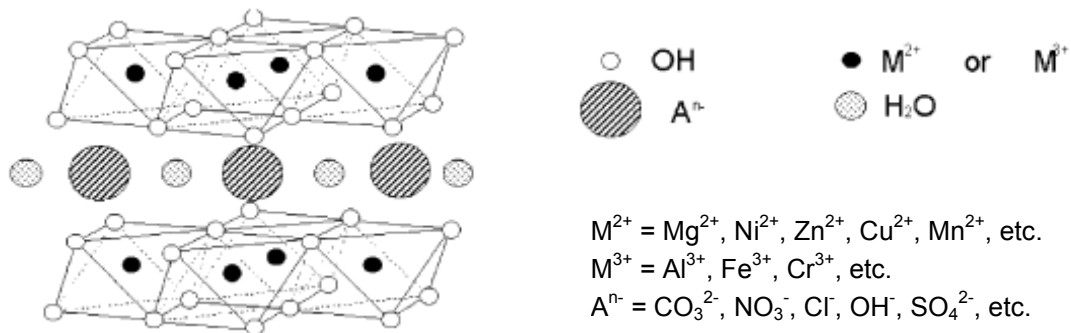


Fig. 26. Estructura tridimensional de las hidrotalcitas [Yong y Rodrigues, 2001]

Generalmente se pueden encontrar láminas de HDL de aniones divalentes y trivalentes, aunque se han podido sintetizar otros HDL menos convencionales conteniendo metales monovalentes (Li^+) o tetravalentes (Zr^{4+} , Ti^{4+}). Además, se han podido sintetizar también HDL multicatiónicos, conteniendo distintos cationes divalentes y trivalentes.

El apilamiento de láminas de tipo brucita puede tener simetría romboédrica, como en el caso de la hidrotalcita propiamente dicha, o simetría hexagonal, como en el caso de la manaseita. Las dos formas se pueden distinguir únicamente mediante análisis de DRX, ya que presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica hacia óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la forma estable a elevada temperatura. Según su simetría, las

láminas pueden representarse como en la Fig. 27, donde se puede constatar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC para la manaseita (2 láminas por celda unidad con simetría hexagonal), y BC-CA-AB-BC para la hidrotalcita (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

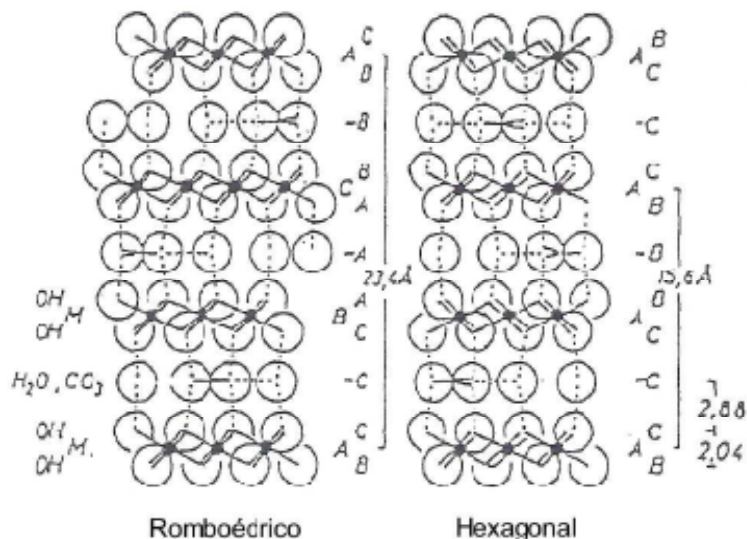


Fig. 27. Simetría romboédrica y hexagonal de HDL [Allmann, 1970]

Para ambas simetrías, la celda unidad se caracteriza por los parámetros a y c . En la simetría romboédrica (3R), $c = 3c'$, donde c' es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita (4.80 Å) y una intercapa, mientras que en la simetría hexagonal (2H), $c = 2c'$. Para el caso de la hidrotalcita, $a = 3.05$ Å y $c = 23.4$ Å, mientras que para la manaseita, $a = 3.1$ Å y $c = 15.6$ Å. El parámetro a es la distancia media catión-catión en una lámina tipo brucita.

Esta variedad especial de polimorfismo que tiene lugar cuando dos polimorfos difieren sólo en el apilamiento de láminas o capas idénticas de dos dimensiones se denomina politipismo. Hay tres politipos posibles de dos láminas, todos de simetría hexagonal: 2H₁, 2H₂ y 2H₃, correspondiendo el primero a la manaseita. De tres láminas, se pueden formar nueve politipos, dos de simetría romboédrica: 3R₁, el de la hidrotalcita, y 3R₂, siendo los 7 restantes de simetría hexagonal (3H₁-3H₇).

5.1.2. Propiedades de las hidrotalcitas

A continuación se exponen algunas de las propiedades más interesantes y características de las hidrotalcitas.

5.1.2.1. Intercambio iónico

Debido a la estructura particular de los HDL, una de las principales propiedades es su capacidad como intercambiador de aniones. La reacción de intercambio aniónico es de tipo topotáctico, es decir, la estructura de las láminas se conserva, mientras que los enlaces más débiles aniones-láminas se rompen. Según Miyata (1983), existe una escala de afinidad hacia la intercalación de aniones, superior para los aniones divalentes respecto a los monovalentes, y dentro de estos grupos:

- Aniones divalentes: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$
- Aniones monovalentes: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

Puesto que los intercambios más fáciles se llevan a cabo en hidrotalcitas que contienen NO_3^- , respecto a otros aniones, este hecho se ha aprovechado en numerosas ocasiones para sintetizar hidrotalcitas con aniones más complejos [Rives y Ulibarri, 1999]. Por otro lado, la gran afinidad de los aniones CO_3^{2-} obliga a trabajar en condiciones de atmósfera inerte para evitar la contaminación por CO_2 , si se desea intercalar un anión distinto al CO_3^{2-} .

5.1.2.2. Hidrotalcitas como precursores de óxidos mixtos

Mediante descomposición térmica controlada, las hidrotalcitas se transforman en óxidos mixtos que poseen una interdispersión homogénea de los elementos, un área superficial elevada y fuertes propiedades básicas [Climent et al, 2004].

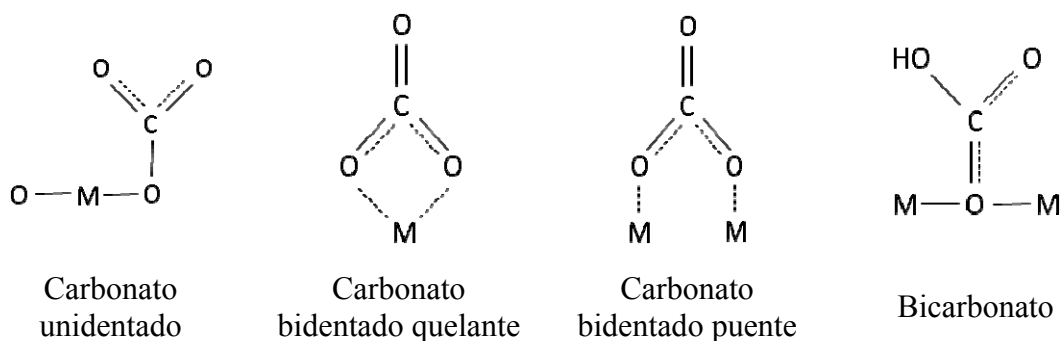
La descomposición térmica de las hidrotalcitas tiene lugar en dos etapas: una deshidratación por debajo de 473 K y el subsiguiente colapso de la estructura laminar entre 573 y 673 K. Al calentar hasta unos 473 K la hidrotalcita se deshidrata, pero mantiene la estructura laminar. A su vez, tiene lugar una reordenación de las capas octaédricas de tipo brucita con la migración de los cationes trivalentes fuera de la lámina, hasta los huecos tetraédricos interlaminares. Al seguir calentando hasta unos 673 K, los aniones interlaminares se descomponen y el material se deshidroxila completamente. Se forma una estructura tridimensional constituida por un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno y una distribución desordenada de cationes en los intersticios. Esta distribución de los cationes deriva de la del compuesto intermedio deshidratado, con los cationes divalentes en coordinación octaédrica y los trivalentes en tetraédrica. Las tensiones asociadas a la formación de la estructura tridimensional y a la compresión-expansión de la capa octaédrica dan lugar a un aumento significativo del área superficial [Bellotto *et al.*, 1996].

Al aumento del área superficial contribuiría también la liberación de gases (H₂O y CO₂) que escapan formando “cráteres” o poros de pequeño tamaño (20-40 Å) perpendiculares a la superficie del cristal [Reichle *et al.*, 1986].

En el caso de óxidos mixtos de Mg-Al formados por la calcinación controlada de hidrotalcitas, los centros básicos se asocian con grupos OH⁻ y diferentes pares ácido base O²⁻-Mg²⁺. La basicidad de los centros de Lewis asociados a aniones O²⁻ depende de su coordinación, siendo más básicos cuanto menor sea el número de coordinación.

El CO₂ es una molécula lineal y no polar con carácter ácido de Lewis, debido a la presencia del carbono electrófilo. Por ello, tiende a adsorberse específicamente en los centros básicos de los óxidos metálicos, pudiéndose formar varios tipos de especies (Esquema 1):

- Sobre grupos OH⁻ básicos, se forman bicarbonatos.
- Sobre aniones O²⁻ básicos, se forman distintas especies carbonato, en función de la participación del metal vecino, adsorbidas como unidentado, bidentado quelante o puente.



Esquema 1. Especies formadas tras adsorción de CO₂ sobre óxidos metálicos

Las especies unidentadas se forman en aniones oxígeno de basicidad fuerte, mientras que los carbonatos bidentados quelantes o puente se forman en centros de menor fuerza básica, con la participación de un catión adyacente. Los bicarbonatos, se forman en presencia de hidroxilos básicos [Prinetto *et al.*, 2000].

5.1.2.3. *Reconstrucción de la estructura laminar: efecto memoria*

Cuando un HDL de Mg/Al se calcina a temperaturas comprendidas entre 573 K y 1073 K, el óxido mixto formado, puede rehidratarse y regenerar la estructura laminar mediante una disolución acuosa que contenga los aniones pertinentes. Esta reversibilidad se conoce como efecto memoria.

Esta propiedad en los óxidos mixtos de MgAl se ha aplicado, por ejemplo, para preparar la forma meixnerita, que es un catalizador básico de tipo Brønsted, particularmente muy activo [Abelló *et al.*, 2005].

Para temperaturas de calcinación superiores a 1073 K, se obtiene la segregación de fases periclasa (MgO) y espinela (MgAl₂O₄) y el procedimiento de reconstrucción deja de ser reversible, debido a la gran estabilidad de esta última fase, incluso si el sólido se somete a varios días de rehidratación [Rocha *et al.*, 1999]. Si se llevan a cabo varios procesos de calcinación y reconstrucción de forma consecutiva, se pueden producir cambios estructurales, resultando en la segregación de una fase rica en Al [Hibino y Tsunashima, 2000]. La cantidad de Al extraído aumenta cuantas más repeticiones de calcinación/reconstrucción se realizan. Diversos autores han estudiado la rehidratación de materiales de tipo hidrotalcita, para distintas aplicaciones catalíticas, tales como la condensación aldólica [Rao *et al.*, 1998], la adición de Michael [Choudary *et al.*, 1999], etc.

En óxidos mixtos que contienen metales divalentes distintos al Mg, por ejemplo Ni, la habilidad para reconstruirse es menor y requiere condiciones más extremas [Prinetto *et al.*, 2000].

5.1.3. Aplicaciones de hidrotalcitas y óxidos mixtos en procesos de captura de CO₂

Existen diversos estudios donde las hidrotalcitas se han contemplado como adsorbentes para el CO₂, presentando valores inferiores a otros adsorbentes, aunque mostrando que la presencia de humedad en la corriente a tratar afecta positivamente a la adsorción [Ram Reddy *et al.*, 2008]. Sin embargo, estos materiales son significativamente más activos para la adsorción de CO₂ tras un tratamiento térmico conducente a su transformación en óxidos mixtos [Belloto *et al.*, 1996; Tichit *et al.*, 1996].

Las propiedades básicas de los óxidos mixtos se han aprovechado también en aplicaciones de catálisis básica heterogénea. En ambos campos, se ha estudiado la influencia de distintos parámetros de síntesis sobre las propiedades básicas superficiales de los materiales. La composición química de las hidrotalcitas (naturaleza y proporción de los cationes estructurales y aniones interlaminares) es el parámetro fundamental para modificar la basicidad de los materiales. Sin embargo, para una composición química dada, el método de síntesis, en lo referente a temperatura, pH, envejecimiento de los geles o las condiciones de calcinación, juegan un papel importante sobre las

características finales del sólido [Valente *et al.*, 2000]. Así, el número de centros básicos puede ser controlado modificando el área superficial del material, mientras que la fuerza básica se puede controlar variando el número de defectos estructurales en la red del sólidos, es decir, el número de átomos de oxígeno asociados a átomos de magnesio con bajo índice de coordinación. A este respecto, se ha demostrado que la irradiación con ultrasonidos del medio de precipitación tiene un efecto positivo sobre el área superficial y la actividad catalítica en reacciones catalizadas por centros básicos [Climent *et al.*, 2004], sin embargo, estos materiales no se han probado como adsorbentes de CO₂. Del mismo modo, el contra-anión (Na o K) del carbonato precursor también ha demostrado tener un efecto destacable en la actividad catalítica de los óxidos mixtos, ya que a pesar del lavado, una fracción del mismo permanece en el sólido, originando diferentes tipos de centros básicos [Abelló *et al.*, 2005]. Otros aspectos, como el método de descomposición térmica (en atmósfera estática o flujo de gas) también podrían repercutir en la morfología y las propiedades superficiales del material resultante [Aramendía *et al.*, 1996].

De cara al uso de los óxidos mixtos como adsorbentes, otros aspectos esenciales que han de considerarse son la regenerabilidad (capacidad del regeneración del adsorbente saturado mediante tratamiento térmico) y la reversibilidad (desorción del adsorbato por disminución de la presión). Estos parámetros resultan fundamentales para asegurar un uso eficiente de los adsorbentes, así como para el diseño de unidades de adsorción a nivel industrial (procesos TSA –“Temperature Swing Adsorption- y PSA – Pressure Swing Adorption-). Según algunos autores, una fracción del CO₂ resulta quimisorbido de forma irreversible sobre el material durante los ciclos iniciales de adsorción/desorción cuando la desorción se lleva a cabo por disminución de presión a la misma temperatura [Sharma *et al.*, 2007]. Por otro lado, se ha establecido que la capacidad de regeneración de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita poseen una importante capacidad de regeneración por tratamiento térmico del adsorbente saturado [Ram Reddy *et al.*, 2006, 2008]. Sin embargo, estas observaciones están basadas en medidas de adsorción gravimétricas o volumétricas, sin haberse correlacionado la irreversibilidad con los mecanismos químicos subyacentes a la adsorción. En este sentido, la espectroscopía infrarroja de las especies adsorbidas resulta una técnica potente para ayudar a dilucidar los mecanismos de adsorción, puesto que permite distinguir los diferentes centros activos y proporcionar información sobre la reversibilidad de la interacción [Prescott *et al.*, 2005].

En este trabajo se tratará de completar los estudios existentes en la bibliografía sobre el uso de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas, así como comprender el mecanismo de adsorción del CO₂ sobre estos materiales. Para ello, se llevará a cabo una comparación de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas preparados por distintos métodos, correlacionando las propiedades de adsorción con las características químicas

y morfológicas de los materiales. Asimismo, la reversibilidad del proceso de adsorción de CO₂ se estudiará más en profundidad combinando técnicas termogravimétricas, calorimétricas y espectroscopía infrarroja.

5.2. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Al

Las hidrotalcitas estudiadas en este trabajo se sintetizaron por dos métodos: coprecipitación a sobresaturación baja y coprecipitación a sobresaturación alta. En los métodos de coprecipitación, se emplea una disolución precursora que contiene el catión divalente (o mezcla de M²⁺) y el trivalente (o mezcla), así como el anión que quiere incorporarse a la hidrotalcita. Para asegurar la precipitación simultánea de dos o más cationes es necesario llevar a cabo la síntesis bajo condiciones de sobresaturación. Generalmente, las condiciones de sobresaturación se consiguen controlando el pH de la disolución. En particular, es necesario precipitar a un pH igual o mayor a aquel al que precipita el más soluble de los hidróxidos [He *et al.* 2006].

En general, la coprecipitación en condiciones de sobresaturación baja se lleva a cabo mediante la adición lenta de una disolución con la mezcla de los cationes divalentes y trivalentes en la proporción adecuada a un reactor que contiene una disolución con el anión interlaminar deseado. Una segunda disolución alcalina se añade al reactor simultáneamente de forma que el pH se mantenga constante en el valor necesario para que tenga lugar la coprecipitación de las sales metálicas. Una ventaja de este método es que, en la mayor parte de los casos, permite controlar cuidadosamente la relación M²⁺/M³⁺ de las láminas de la hidrotalcita, por medio del control preciso del pH de la disolución. Por otro lado, la coprecipitación a sobresaturación alta consiste en la adición de la disolución con los cationes M²⁺ y M³⁺ en proporción adecuada sobre una disolución alcalina que contiene el anión interlaminar deseado. Este método conlleva continuos cambios de pH en la disolución, por lo que podrían aparecer impurezas, fases de M(OH)₂ y/o M(OH)₃, dando como resultado una hidrotalcita producto con una relación M²⁺/M³⁺ distinta de la deseada.

A su vez, en cada caso la precipitación se llevó a cabo de dos modos: de forma tradicional y bajo ultrasonidos. Una vez obtenido el precipitado, se separó por centrifugación a alta velocidad y se lavó varias veces con agua destilada para eliminar impurezas procedentes de los reactivos. Finalmente, la muestra se secó en estufa a 373 K durante 24 horas. El tratamiento térmico para la obtención de los óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas se hizo también de dos modos: en mufla y en un reactor tubular con flujo de aire a través de la muestra.

Los reactivos empleados para la preparación de las muestras fueron los siguientes:

- Mg(NO₃)₂·6H₂O (Fuka, > 99 %) y Al(NO₃)₃·9H₂O (Panreac, 98 %) para preparar la disolución que aporta los cationes a la hidrotalcita, en proporción 3:1
- K₂CO₃(Panreac, 99 %) y Na₂CO₃(Probus, 98 %), para las disoluciones con el anión interlaminar
- NaOH (Prolabo, 98 %), para ajustar el pH

Las hidrotalcitas y los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de las mismas, se han etiquetado con un número, “1” o “2”, según hayan sido sintetizadas por coprecipitación a sobresaturación baja o alta, respectivamente, seguidos del contraanión, “K” o “Na”, del carbonato. Si la precipitación ha sido bajo la influencia de ultrasonidos, a continuación se añade “US” y, si han sido calcinadas, le sigue la temperatura de calcinación en grados Kelvin, “723” o “973”. Finalmente, una “M” o una “F” indican si el tratamiento térmico se ha llevado a cabo en mufla o en reactor de flujo.

5.2.1.1. Coprecipitación a sobresaturación baja

El procedimiento de síntesis se basó en el expuesto por Othman *et al.* (2006). El dispositivo experimental empleado se muestra en la Fig. 28. Sobre 100 mL de disolución acuosa 0.2 M de K₂CO₃ se fueron añadiendo gota a gota 150 mL de la disolución 1 M de Mg+Al en proporción 3:1. El pH se mantuvo constante en un valor en torno a 10 mediante adición de NaOH 1.6 M. El proceso se llevó a cabo a 333 K, en un reactor encamisado cuya temperatura se mantuvo constante mediante un baño termostatzado, y bajo agitación de 300 rpm, mediante un agitador de turbina. La suspensión resultante, antes de separarse por centrifugación, se sometió a una etapa de maduración a 353 K durante 24 horas.

5.2.1.2. Coprecipitación a sobresaturación alta

En este caso, el procedimiento de síntesis se basó en el expuesto por Ram Reddy *et al.* (2006). 150 mL de la disolución 1 M de Mg+Al en proporción 3:1 se añadieron a 200 mL de una disolución básica de Na₂CO₃ 0.1 M y NaOH 1.6 M, bajo agitación magnética. La mezcla resultante se envejeció a 353 K durante 24 horas. Adicionalmente, se realizó una nueva síntesis empleando K₂CO₃ en lugar de Na₂CO₃, para comprobar la posible influencia de este factor.



Fig. 28. Dispositivo experimental para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación a sobresaturación baja

5.2.1.3. Coprecipitación en ultrasonidos

Se llevó a cabo la síntesis tanto en condiciones de sobresaturación baja como alta, de forma análoga a lo descrito anteriormente, pero, en este caso, introduciendo el reactor en un baño de ultrasonidos, a temperatura ambiente. Las mezclas obtenidas se centrifugaron directamente, sin someterse a envejecimiento.

Esta modificación de los procesos se basó en el estudio de Climent *et al.* (2004) sobre la influencia de los ultrasonidos en la superficie específica y la basicidad de los óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas.

Cuando una interfase líquido-sólido es sometida a ultrasonidos, las cavitaciones acústicas cerca de la superficie inducen el colapso de las burbujas existentes, lo que genera un chorro de líquido de alta velocidad dirigido hacia la superficie. La colisión de este chorro y de las ondas de choque asociadas al mismo puede originar una erosión localizada sobre la superficie (lo que puede producir defectos cristalinos), mejorar la transferencia de materia, y provocar la fragmentación de las partículas (lo que aumentaría el área superficial). Teniendo en cuenta que los procesos de cristalización comienzan desde el principio de la coprecipitación, cabe pensar que los ultrasonidos, además de acelerar la formación del cristal, puedan causar la dispersión de pequeños grupos de láminas de la hidrotalcita y reducir la aglomeración durante el proceso de nucleación y crecimiento del cristal, dando lugar a partículas de menor tamaño de cristal. En definitiva, los ultrasonidos aumentarían el área superficial de los óxidos mixtos derivados, así como los defectos estructurales del sólido.

5.2.1.4. Tratamiento térmico de las hidrotalcitas

Las hidrotalcitas resultantes, se sometieron a tratamiento térmico a 723 o 973 K durante 7 h (velocidad de calentamiento 5 K/min) con el fin de conseguir su descomposición en óxidos mixtos. El tratamiento térmico se llevó a cabo de dos formas: en mufla y en un reactor tubular de cuarzo con flujo de aire a través de la muestra.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Al

5.3.1. Estudio de la descomposición térmica de las hidrotalcitas precursoras

La evolución térmica de la estructura hidrotalcítica es de crucial interés, dado que serán los óxidos mixtos resultantes los materiales empleados para la adsorción de CO₂ en el presente estudio. En la Fig. 29 se muestra los perfiles TG-DTG-DSC típicos de la descomposición de las hidrotalcitas.

Todas las hidrotalcitas preparadas experimentaron cuatro etapas de descomposición hasta originar los óxidos mixtos. Según los experimentos de TPD-MS llevados a cabo en paralelo, la liberación de compuestos de la estructura tuvo lugar en forma de H₂O mayoritariamente en las tres primeras etapas y de CO₂ en la última. En la primera región, hasta 443 K, no se apreciaron picos diferenciados en las curvas dTG y DSC, por lo que puede relacionarse con la pérdida progresiva de agua débilmente unida en el espacio interlamilar. La segunda (443–509 K) y tercera (509-715 K) etapas están marcadas por la presencia de intensos picos endotérmicos y pueden atribuirse a la pérdida de grupos OH⁻ de las láminas de tipo brucita asociados a cationes Al³⁺ y Mg²⁺, respectivamente [Yang *et al.*, 2002]. Finalmente, en la última etapa (715-963 K) tiene lugar la descarbonatación interlamilar. En todos los casos, como se recoge en la Tabla 4, las hidrotalcitas presentaron un comportamiento análogo en cuanto a las temperaturas características y las pérdidas de masa experimentadas en cada etapa, encontrándose asimismo en consonancia con los datos descritos en la bibliografía [Ram Raddy, 2008; Sharma *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2002]. Sin embargo, podría matizarse que el tratamiento con ultrasonidos y la coprecipitación en condiciones de sobresaturación baja llevaron a una mayor incorporación de carbonatos en la estructura.

A la vista de los resultados, se establecieron dos temperaturas para llevar a cabo el tratamiento térmico de las hidrotalcitas de cara a la obtención de los óxidos mixtos: 723 y 973 K. Los óxidos mixtos resultantes del tratamiento a 723 K deberían encontrarse en un estado completamente deshidroxilado, mientras que las muestras

tratadas a 973 K deberían incluso haber superado la etapa de descarbonatación. En los trabajos descritos en la bibliografía se han utilizado diversas temperaturas de calcinación, por ejemplo, 673 [Othman *et al.*, 2006], 723 [Climent *et al.*, 2004], 823 [Ficilar y Dogu, 2006; Wanget *et al.*, 2008] y 973 K [Othman *et al.*, 2006], sin encontrarse una comparación sistemática entre los materiales resultantes.

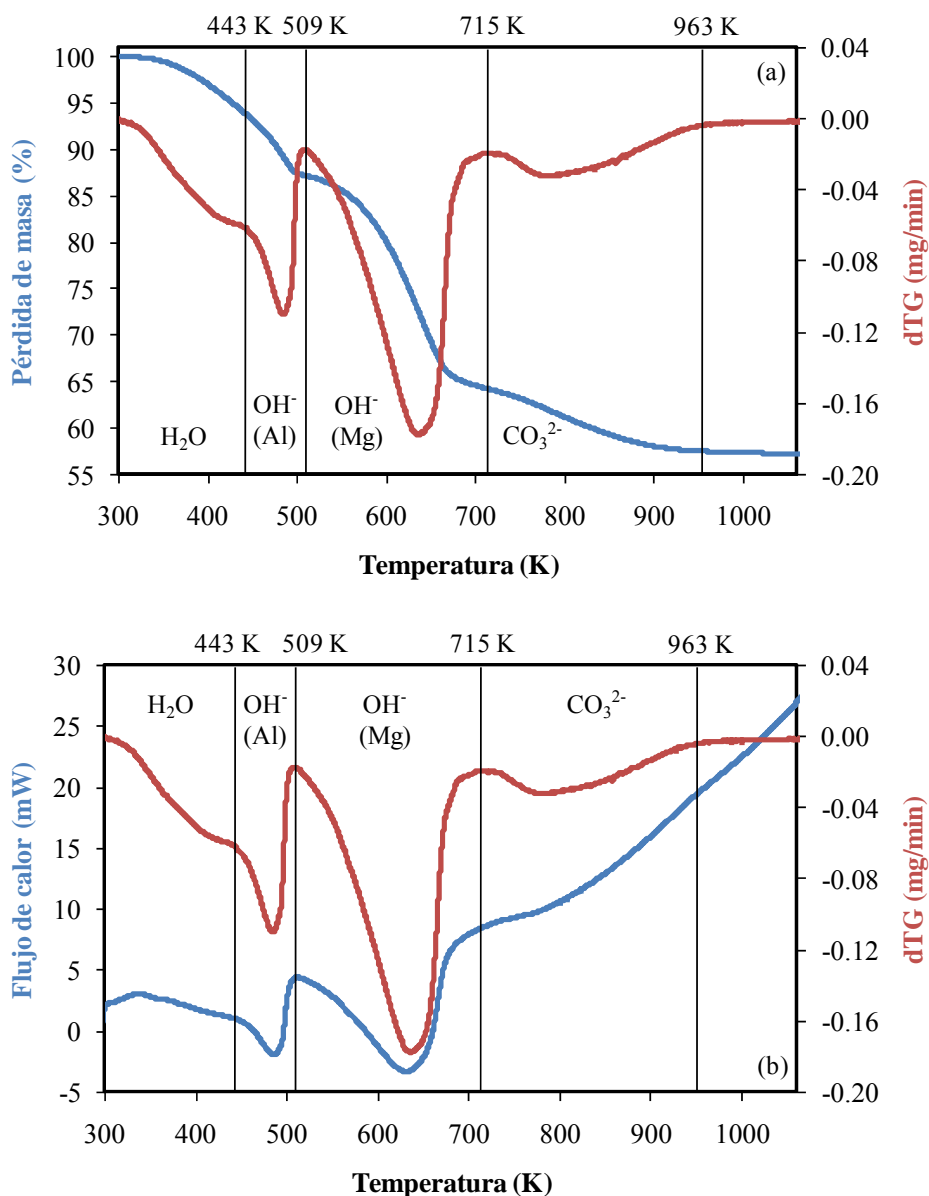


Fig. 29. Termogramas correspondiente a la formación del óxido mixto a partir de la hidrotalcita precursora 1K: curvas de pérdida de masa y dTG (a) y flujo de calor y dTG (b)

Tabla 4. Descomposición térmica de las hidrotalcitas: intervalos de temperatura y pérdida de masa (entre paréntesis)

1K	1KUS	2K	2KUS	2Na
323 – 443 K (6.1 %)	323 – 448 K (9.1 %)	323 – 464 K (6.6 %)	323 – 457 K (6.5 %)	323 – 466 K (6.1 %)
443 – 509 K (6.5 %)	448 – 501 K (4.8 %)	464 – 523 K (8.1 %)	457 – 530 K (6.9 %)	466 – 530 K (8.0 %)
509 – 715 K (23 %)	501 – 704 K (26 %)	523 – 743 K (25 %)	530 – 715 K (25 %)	530 – 739 K (25 %)
715 – 963 K (6.7 %)	704 – 973 K (11 %)	743 – 938 K (4.0 %)	715 – 948 K (6.2 %)	739 – 963 K (4.0 %)

5.3.2. Análisis elemental

La composición elemental de las hidrotalcitas y los óxidos mixtos sintetizados se resume en la Tabla 5. Se comprueba que la relación Mg/Al coincide con la teórica, de acuerdo con la relación Mg/Al en las disoluciones de partida. Se detectaron, asimismo, pequeñas cantidades de Na y K, que podrían provenir de reactivos atrapados durante el proceso de cristalización.

5.3.3. Caracterización cristalográfica

Los difractogramas de los precursores (Fig. 30) presentan el espectro característico de la hidrotalcita (JCPDS 41-191). Los picos a $2\theta \sim 11^\circ$, 13° y 34° corresponden a los planos basales (003), (006) y (009) e indican la existencia de una estructura cristalina laminar de simetría romboédrica (3R). Los picos más anchos que se encuentran aproximadamente a 35° , 38° y 46° se atribuyen a los planos cristalinos (012), (015) y (018) y son característicos del politipo 3R₁ de la hidrotalcita. Las reflexiones correspondientes a los planos (009) y (012) se encuentran solapadas, dando lugar a un único pico más ancho. Los picos que aparecen a 60° y 61° , aproximadamente, como consecuencia de los planos (110) y (113), se encuentran bien definidos, lo que revela una buena dispersión de los iones metálicos dentro de las láminas de la hidrotalcita [Wang *et al.*, 2008].

En algunos de los difractogramas de la Fig. 30 aparece un pequeño pico (*), pero bien definido a $2\theta \sim 29^\circ$, así como otro de peor percepción, por estar solapado con el correspondiente al plano (018), a $2\theta \sim 48^\circ$. Estas dos reflexiones, que no se corresponden con el patrón de la hidrotalcita, podrían deberse a NaNO₃ (JCPDS 36-1474) que hubiese quedado atrapado durante el proceso de síntesis. Hickey *et al.* (2000)

mostraron que los restos de NaNO_3 son persistentes, incluso después de un lavado exhaustivo.

Tabla 5. Relaciones molares de los constituyentes metálicos de las muestras y tamaños de cristalita (L), calculados a partir del plano (003) –hidrotalcitas- o (200) –óxidos mixtos-

	Mg/Al	Na/Al	K/Al	K/Na	L (nm)
1K	3.0	0.20	0.05	0.24	14.5
1K723F	2.9	0.26	0.03	0.11	5.1
1K723M	3.0	0.20	0.02	0.09	4.2
1K973F	2.9	0.26	0.02	0.08	5.5
1K973M	3.0	0.19	0.03	0.15	5.5
2K	3.0	0.06	0.01	0.23	20.0
2K723F	2.9	0.13	0.01	0.07	4.4
2K723M	2.9	0.09	0.01	0.13	4.7
2K973F	2.9	0.09	0.01	0.07	5.2
2K973M	2.9	0.10	0.02	0.15	5.4
1KUS	3.0	0.46	0.03	0.07	7.9
1KUS723F	3.0	0.25	0.02	0.07	4.1
1KUS973F	3.0	0.28	0.02	0.08	5.2
2KUS	3.0	0.11	0.01	0.07	10.9
2KUS723F	3.0	0.11	0.01	0.05	4.4
2KUS723M	3.0	0.07	0.00	0.04	4.4
2KUS973F	3.0	0.07	0.00	0.02	5.2
2Na	2.9	0.12	0.00	0.00	23.5
2Na723M	2.9	0.12	0.00	0.02	4.7
2Na973M	2.9	0.13	0.00	0.02	5.4

El tamaño de cristalita de las distintas hidrotalcitas se calculó mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 6) a partir de las reflexiones correspondientes al plano (003) (Tabla 5). Los parámetros de celda (a y c) se determinaron a partir del espacio basal (d_{003}) (Tabla 6), donde d_{003} es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita (0.480 nm, según Cavani *et al.*, 1991) y una intercapa. Los parámetros de celda se calcularon asumiendo un empaquetamiento 3R, por tanto, $a = 2d_{110}$ y $c = 3d_{003}$. El parámetro a representa la distancia media metal-metal dentro de las láminas de brucita. Los valores son análogos para toda las muestras y concuerdan con los teóricos de 0.305 nm y 2.34 nm para a y c , respectivamente [Pausch *et al.*, 1986].

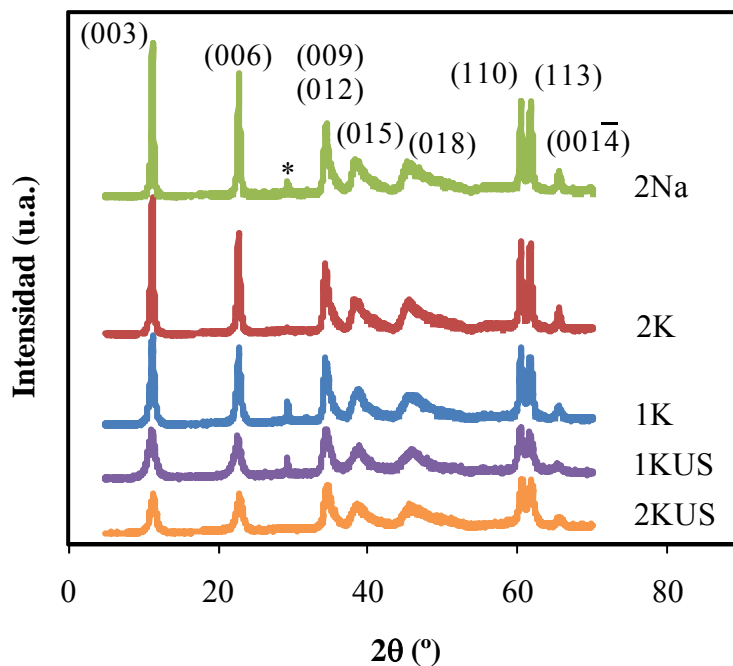


Fig. 30. Difractogramas de rayos X correspondientes a las hidrotalcitas

Tabla 6. Espacio basal y parámetros de celda calculados para las hidrotalcitas

	d_{003} (nm)	a (nm)	c (nm)
1K	0.778	0.306	2.33
1KUS	0.782	0.306	2.35
2K	0.782	0.306	2.35
2KUS	0.776	0.305	2.33
2Na	0.778	0.306	2.33

En cuanto a los óxidos mixtos, los difractogramas (Fig. 31) revelan que el tratamiento térmico produjo el colapso completo de la estructura laminar. En todos los casos, la única fase apreciable es la relativa a la periclasa (MgO, JCPDS 45-946), caracterizada por los picos a $2\theta \sim 37^\circ$, 43° y 62° , que corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (220), respectivamente. No se aprecian picos relacionados con compuestos de aluminio, por lo que podrían encontrarse muy dispersos o en forma amorfa [Carriazo *et al.*, 2007]. Los tamaños de cristalita se calcularon para los óxidos mixtos a partir del pico correspondiente al plano (200) y se recogen en la Tabla 5.

El pico identificado como NaNO₃ resultó desaparecer tras el tratamiento térmico, salvo en el caso de la muestra 1K723M. Teniendo en cuenta que la temperatura de descomposición del NaNO₃ es de 798 K [Greenwood y Earnshaw, 1984], parece que el tratamiento térmico en reactor de flujo es más efectivo que en mufla en cuanto a que el arrastre de los gases formados por parte de la corriente de aire contribuye

termodinámicamente (desplazando la reacción hacia los productos) a las reacciones de descomposición.

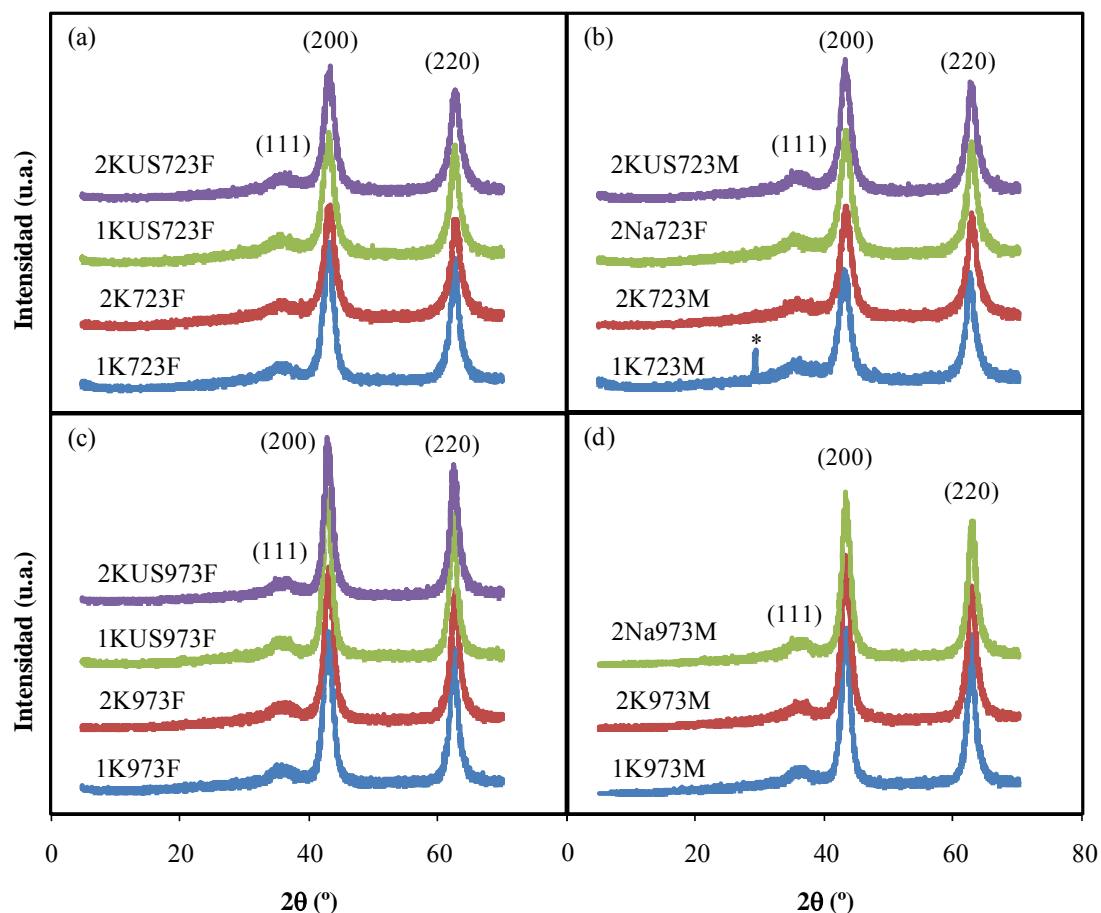


Fig. 31. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos obtenidos por tratamiento térmico a 723 K, en reactor de flujo (a) y en mufla (b), y a 973 K, en reactor de flujo (c) y en mufla (d)

A juzgar por los difractogramas (Fig. 30) y los tamaños de cristalita calculados (Tabla 5), el método de preparación resultó ser determinante en cuanto al grado de cristalinidad alcanzado por las hidrotalcitas precursoras. El parámetro de mayor influencia fue el uso de ultrasonidos durante la precipitación, que dio lugar a muestras de menor cristalinidad (picos de menor intensidad y más anchos; menor tamaño de cristalita), como era de esperar. El uso de ultrasonidos en el medio acuoso provoca la formación, crecimiento y colapso de pequeñas burbujas. Al colapsar, se generan chorros de líquido de alta velocidad que, al impactar con la superficie de las partículas, pueden romper y exfoliar las láminas de hidrotalcita, generando cristalitas de menor tamaño [Climent *et al.*, 2004]. Además, estas muestras no fueron sometidas a envejecimiento durante su preparación, lo que también pudo contribuir al menor desarrollo de las cristalitas. En lo referente al método de coprecipitación, en condiciones de sobresaturación alta se obtuvieron hidrotalcitas más cristalinas (picos más altos y

estrechos; mayor tamaño de cristalita), lo que podría estar relacionado con la mayor concentración relativa de iones en comparación con el método de coprecipitación a sobresaturación baja.

Sin embargo, la naturaleza del precursor pareció tener una influencia limitada sobre la cristalinidad de los óxidos mixtos derivados, siendo la temperatura del tratamiento térmico el parámetro más influyente en la cristalinidad de los mismos. En concreto, se encontró que el tratamiento a mayor temperatura permite a los óxidos mixtos desarrollar un mayor grado de cristalinidad, en consonancia con los resultados recogidos en la bibliografía [Othman *et al.*, 2006; Hutson, 2004]. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre el tratamiento térmico en mufla o en flujo de aire.

5.3.4. Caracterización morfológica

El área superficial, así como el tamaño de poro de los materiales sintetizados se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (Fig. 32). Todas ellas corresponden al Tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos. El análisis de los bucles de histéresis, asociados al llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar, revela la existencia de diferencias en la morfología superficial según las familias de muestras.

En el caso de las muestras cuya precipitación se llevó a cabo en condiciones de sobresaturación baja (Fig. 32 (a) y (c)) los bucles no presentan límite de adsorción a presiones relativas altas, lo cual es característico del tipo de histéresis H3, que se observa en agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija. En partículas laminares, como se comentó en el apartado 3.3, aunque el vaciado se verifica por evaporación capilar, el mecanismo de llenado consiste en formación de multicapa, y, por tanto, no tiene lugar condensación a presiones inferiores a la de saturación.

En el caso de las muestras cuya precipitación se llevó a cabo en condiciones de sobresaturación baja (Fig. 32 (a) y (c)) los bucles no presentan límite de adsorción a presiones relativas altas, lo cual es característico del tipo de histéresis H3, que se observa en agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija. En partículas laminares, como se comentó en el apartado 3.3, aunque el vaciado se verifica por evaporación capilar, el mecanismo de llenado consiste en formación de multicapa, y, por tanto, no tiene lugar condensación a presiones inferiores a la de saturación.

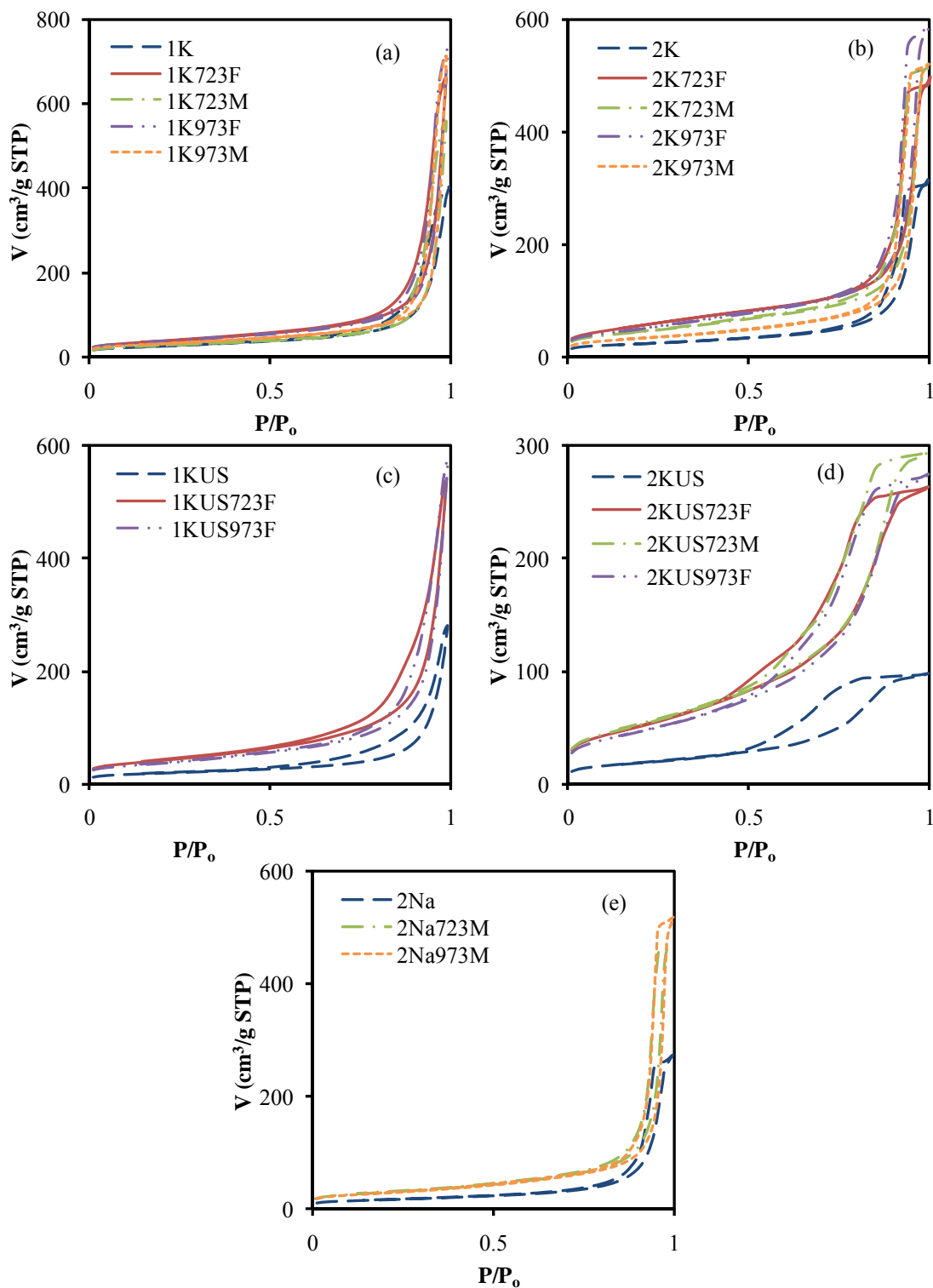


Fig. 32. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a la serie 1K (a), 2K (b), 1KUS (c), 2KUS (d) y 2Na (e)

Las isothermas obtenidas para las muestras preparadas mediante coprecipitación a sobresaturación alta (Fig. 32 (b), (d) y (e)) muestran un límite de adsorción a presiones relativas elevadas, fenómeno que se relaciona con el llenado total de los mesoporos por condensación capilar a una presión inferior a la de saturación, dada por la ecuación de

Kelvin (Ec. 10). Los bucles de histéresis de la Fig. 32 (b), y (e) podrían encuadrarse en el tipo H1, característico de materiales porosos que forman aglomerados (conjuntos de partículas rígidamente unidas entre sí) o estructuras compactas de esferas esencialmente uniformes y regularmente ordenadas que presentan, por tanto, una distribución estrecha de tamaños de poro. Los bucles de la Fig. 32 (d), en cambio, son más asimilables al tipo H2. Este tipo de histéresis es más difícil de interpretar y la distribución de tamaños de poro y su forma no están bien definidas, aunque suelen atribuirse a efectos de interconexión en la red porosa.

Las ramas de los bucles de histéresis de las muestras sintetizadas en ausencia de ultrasonidos (Fig. 32 (a), (b) y (e)) son más verticales y paralelas que aquellas en las que sí se emplearon (Fig. 32 (c) y (d)), que cierran a presiones relativas más bajas (en torno a 0.5), lo que indica que la distribución de tamaños de poro será menos estrecha en el segundo caso, lo que podría deberse al efecto disgregador de los ultrasonidos.

En la Tabla 7 se resumen las propiedades texturales de las muestras. El área superficial específica (S_{BET}) y el diámetro medio de poro (D_p) se determinaron según el método BET. V_p corresponde al volumen acumulativo de poros entre 17 y 3000 Å calculado por el método BJH a partir de la rama de desorción. Finalmente, el volumen de microporos (V_{micro}) se ha obtenido a partir del método t de Harkins y Jura.

Según los datos de la Tabla 7, en contra de lo que cabría esperar, el tratamiento con ultrasonidos durante la coprecipitación no llevó a un incremento en el área superficial de las hidrotalcitas correspondientes. Sin embargo, el tratamiento térmico de los precursores supuso un aumento considerable del área superficial, que fue más acusado en el caso de las muestras tratadas con ultrasonidos.

En lo referente a la modalidad de tratamiento térmico, puede establecerse que el uso del reactor de flujo condujo a mayores áreas superficiales, tanto a 723 como a 973 K, que la mufla. Dado que durante la descomposición térmica se liberan agua y CO₂ resultado de la deshidroxilación y descarbonatación, respectivamente, el flujo de aire a través de la muestra ayudaría a la evacuación de los gases, obteniéndose así mejores resultados. Respecto a la temperatura de calcinación, en el reactor de flujo, las mayores áreas superficiales se obtuvieron a 723 K. Este dato concuerda con los resultados de DRX, según los cuales a 973 K se desarrollaron mayores tamaños de cristalita. Los datos obtenidos a partir de las hidrotalcitas tratadas en mufla no mostraron una tendencia definida, indicando una menor reproducibilidad por parte de este método.

De la Tabla 7 se tiene, asimismo, que el tratamiento térmico de las hidrotalcitas produjo un considerable aumento del volumen de mesoporos. En cuanto al diámetro de los poros, la tendencia no es clara. Hay que tener en cuenta que se está hablando de

diámetros medios y, en algunos casos, la distribución de tamaños de poro puede ser compleja, por lo que más representativo que el diámetro medio suele ser la distribución de tamaños de poro. En cualquier caso, el diámetro medio de poro interparticular de las muestras se encuentra entre 9.3 y 30.4 nm, por lo que la difusión molecular en los poros no debería de ser la etapa limitante para la adsorción de CO₂ [Wang *et al.* 2008].

Tabla 7. Propiedades texturales de hidrotalcitas y óxidos mixtos

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
1K	86	24.4	0.611	0.006
1K723F	137	24.9	1.007	0.011
1K723M	94	30.4	0.865	0.008
1K973F	131	26.6	1.113	0.011
1K973M	116	29.3	1.103	0.012
2K	82	23.3	0.477	0.009
2K723F	190	15.8	0.757	-
2K723M	151	20.8	0.793	0.006
2K973F	172	20.7	0.888	0.003
2K973M	114	27.7	0.797	0.008
1KUS	64	22.9	0.420	0.005
1KUS723F	142	19.3	0.816	0.009
1KUS973F	124	23.4	0.870	0.010
2KUS	65	9.30	0.151	0.001
2KUS723F	174	9.30	0.410	-
2KUS723M	180	10.1	0.457	0.002
2KUS973F	159	10.5	0.424	0.002
2Na	62	26.5	0.410	0.009
2Na723M	100	27.6	0.728	0.005
2Na973M	102	28.9	0.790	0.009

En las distribuciones de tamaños de poro (Fig. 33 – Fig. 37) se observa un aumento del tamaño de los picos al calcinar las hidrotalcitas, siendo este aumento más pronunciado, en general, para el tratamiento a 973 K. Asimismo, el máximo de los picos tiende a desplazarse ligeramente hacia tamaños mayores de poro tras el tratamiento térmico. Este hecho no es tan claro en el caso de la serie 1KUS (Fig. 35), pues las curvas no presentan un pico bien definido, si no varios solapados.

Por otro lado, en las muestras 1K (Fig. 33), 2K (Fig. 34) y 2Na (Fig. 37) se aprecia la aparición de pequeños picos en torno a 3 nm al calcinar. Estos poros podrían haber sido originados al liberarse el vapor de agua y el CO₂. Reichle *et al.* (1986) propusieron un mecanismo de descomposición térmica según el cual la morfología del

crystal no cambiaría, ni se produciría exfoliación de la estructura laminar, como ocurre en la vermiculita o en la mica, pues en ese caso el área superficial tendría que incrementarse según un factor de 5-10, lejos de los incrementos observados. En su lugar, numerosos poros de pequeño tamaño (2 – 4 nm) se formarían perpendiculares a la superficie del cristal al escapar los gases, siendo esta la causa del aumento de la superficie específica y del volumen de poros. No obstante, esta teoría del “cratering” no logra explicar el aumento del área superficial y del volumen de poros en el presente caso, pues el volumen de los poros generados al salir los gases es prácticamente despreciable respecto al de los poros de mayor tamaño ya existentes antes de la calcinación.

Belloto *et al.* (1996) propusieron otro mecanismo para la descomposición térmica, según el cual al calentar hasta unos 473 K la hidrotalcita se deshidrata, pero mantiene la estructura laminar. A su vez, tiene lugar una reordenación de las capas octaédricas de tipo brucita con la migración de los cationes trivalentes fuera de la lámina, hasta los huecos tetraédricos interlaminares. Al seguir calentando hasta unos 673 K, los aniones interlaminares se descomponen y el material se deshidroxila completamente. Se forma una estructura tridimensional constituida por un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno y una distribución desordenada de cationes en los intersticios. Esta distribución de los cationes deriva de la del compuesto intermedio deshidratado, con los cationes divalentes en coordinación octaédrica y los trivalentes en tetraédrica. Las tensiones asociadas a la formación de la estructura tridimensional y a la compresión-expansión de la capa octaédrica dan lugar a un aumento significativo del área superficial. La liberación de gases en esta etapa de descomposición actuaría, probablemente, de forma sinérgica.

Finalmente, según los datos recogidos en la Tabla 7, la contribución de los microporos al volumen total resulta muy pequeña, en torno al 1%.

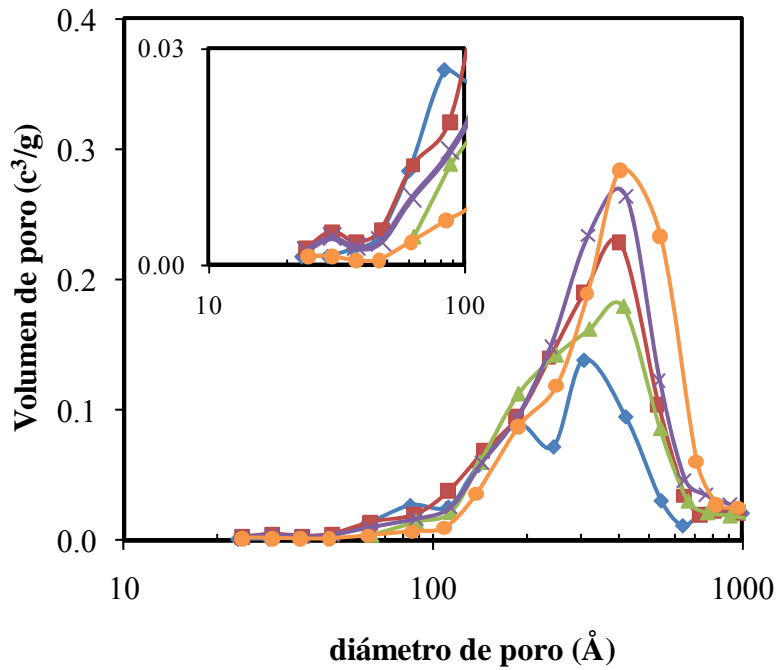


Fig. 33. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 1K: 1K (\diamond), 1K723F (\blacksquare), 1K723M (\blacktriangle), 1K973F (\times) y 1K973M

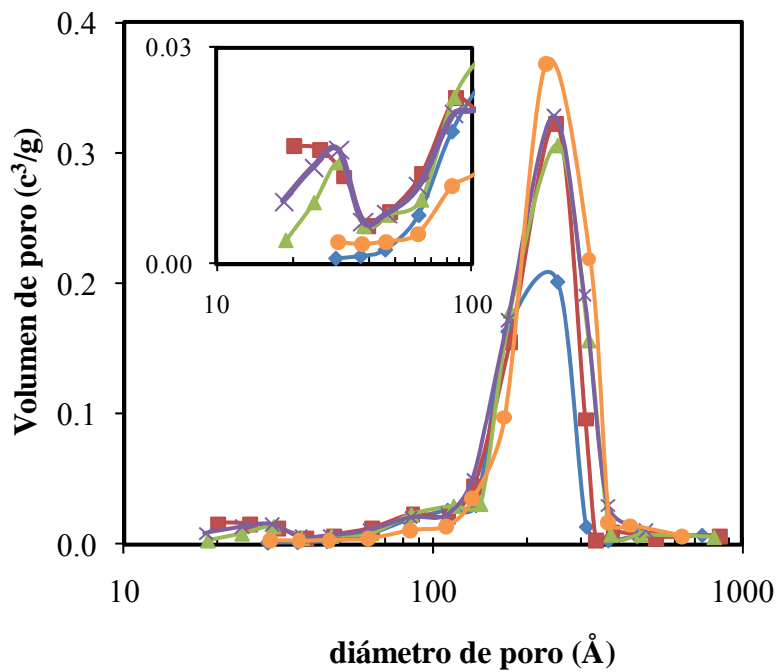


Fig. 34. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2K: 2K (\diamond), 2K723F (\blacksquare), 2K723M (\blacktriangle), 2K973F (\times) y 2K973M (\bullet)

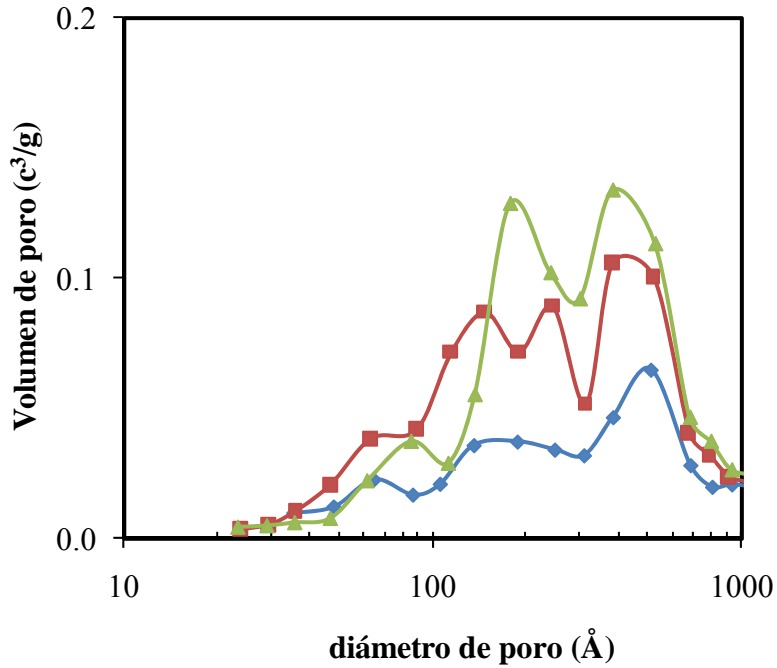


Fig. 35. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 1KUS: 1KUS (◆), 1KUS723F (■) y 1KUS973F (▲)

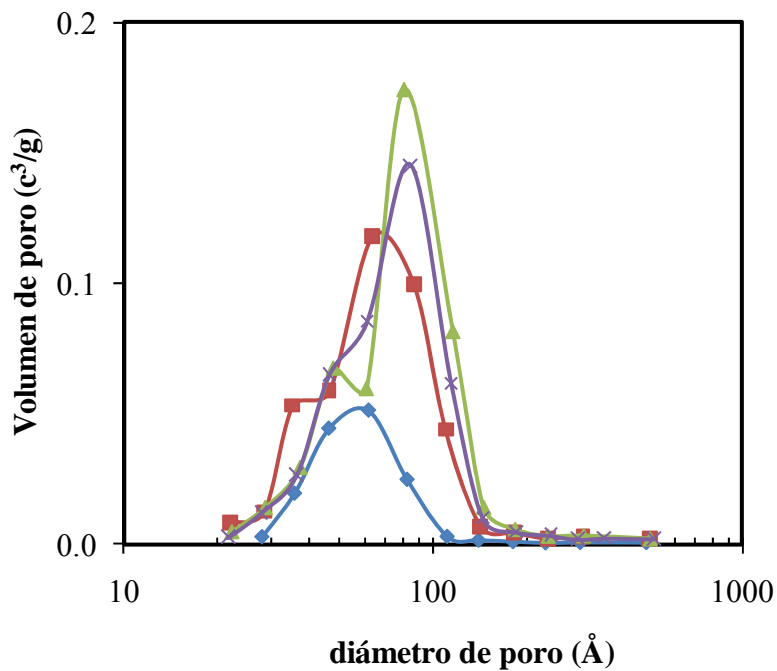


Fig. 36. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2KUS: 2KUS (◆), 2KUS723F (■), 2KUS723M (▲) y 1K973M (×)

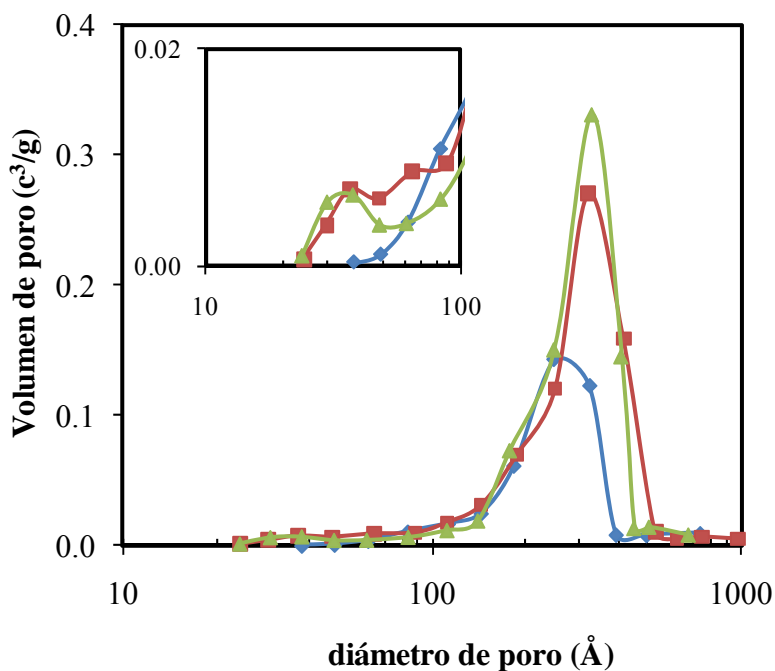


Fig. 37. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a la serie 2Na: 2Na (◆), 2Na723M (■) y 2Na973M (▲)

5.4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ SOBRE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Al

5.4.1. Revisión de los diferentes óxidos mixtos como adsorbentes de CO₂

En la Fig. 38 se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ para los distintos óxidos mixtos considerados. Los experimentos se llevaron a cabo en termobalanza a 323 K y 100 kPa, empleando una corriente de CO₂ puro. En todos los casos se observa una primera región de adsorción rápida, seguida de una segunda de cinética lenta, lo que concuerda con los resultados presentados en la bibliografía para este tipo de materiales [Ebner *et al.*, 2006 y 2007]. Asimismo, se registraron las isothermas a 373 K, que mostraron una forma análoga, aunque la adsorción se vio disminuida con la temperatura, como era de esperar al tratarse de un proceso exotérmico (Tabla 8).

Las diferencias en la capacidad de adsorción pueden venir motivadas tanto por diferencias en el área superficial como en la química superficial de los materiales. La comparación de los valores de adsorción por unidad de masa y por unidad de área superficial puede ayudar a dilucidar los mecanismos de adsorción (Tabla 8). Así, se tiene que en el caso de los óxidos mixtos preparados empleando carbonato sódico, la

menor capacidad de adsorción por unidad de masa está originada fundamentalmente por su menor área superficial, dado que los valores de adsorción por unidad de área son elevados comparados con otros de los adsorbentes. Sin embargo, en lo referente a las muestras sometidas a irradiación con ultrasonidos durante la coprecipitación, su mayor capacidad de adsorción por unidad de masa no se correlaciona con una mayor área superficial, lo que sugiere cambios químicos en la superficie del material.

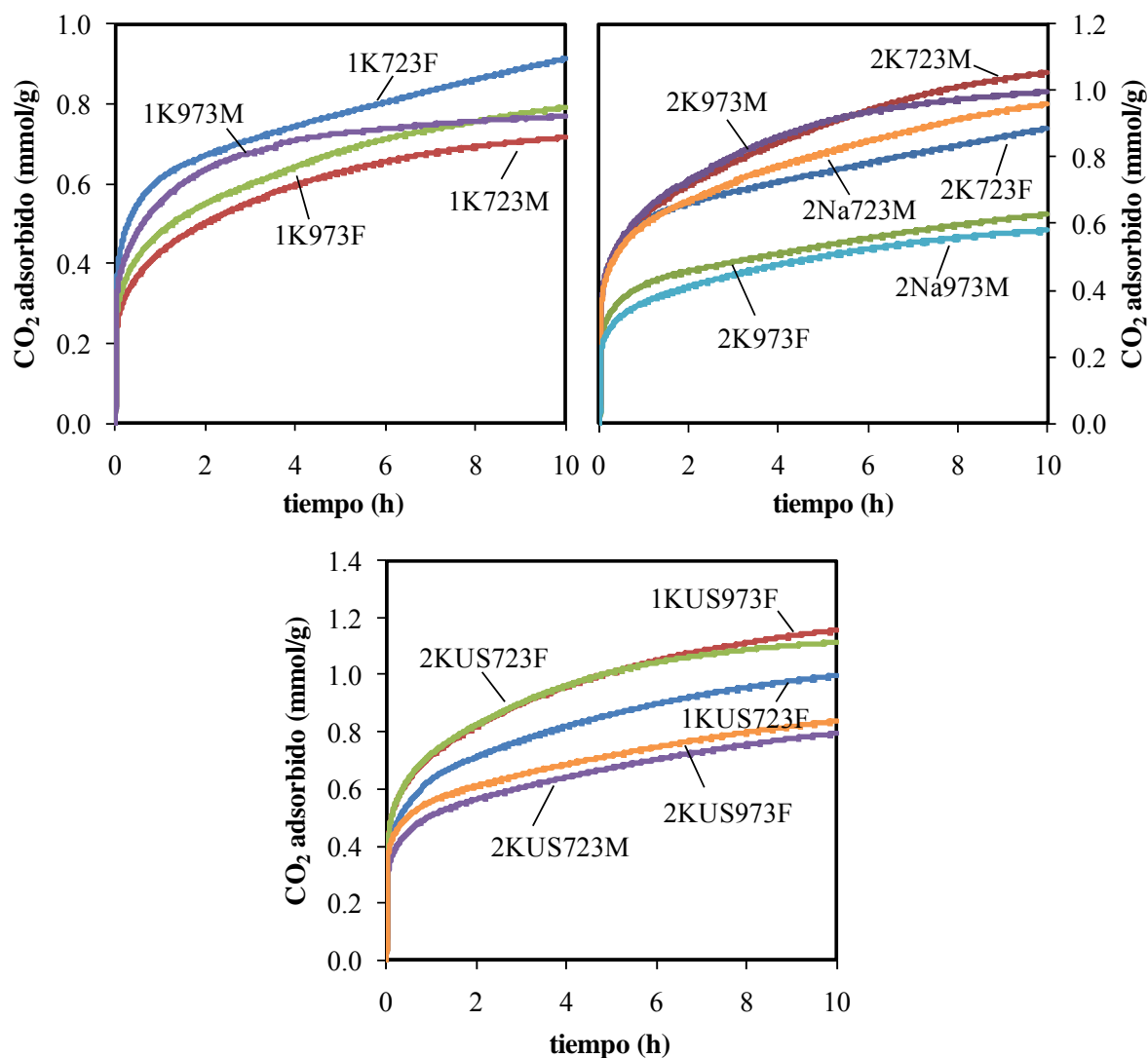


Fig. 38. Isothermas de adsorción de CO_2 para los óxidos mixtos de Mg-Al a 323 K y 100 kPa, medidas por termogravimetría

El efecto de las distintas variables, en cuanto a la preparación de las hidrotalcitas y su posterior conversión térmica, sobre la capacidad de adsorción de CO_2 de los óxidos mixtos derivados resulta complejo de evaluar, por la interrelación que existe entre ellas. En general, se observa que las mayores capacidades de adsorción se alcanzan con los óxidos mixtos obtenidos por tratamiento térmico en el reactor de flujo a 723 K. Por lo tanto, en las siguientes secciones se profundizará en el estudio de esta familia de

adsorbentes de cara a determinar el efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades superficiales de los materiales y su influencia en la captura de CO₂.

Tabla 8. Capacidades de adsorción de CO₂ determinadas por termogravimetría a 100 kPa para los óxidos mixtos de Mg-Al

	mmol/g		μmol/m ²	
	323 K	373 K	323 K	373 K
1K723F	0.90	0.72	6.59	5.25
2K723F	0.87	0.67	4.59	3.53
1KUS723F	0.99	0.84	7.00	5.94
2KUS723F	1.11	0.72	6.37	4.14
1K723M	0.71	0.61	7.59	6.49
2K723M	1.04	0.61	6.88	4.03
2KUS723M	0.79	0.57	4.39	3.16
2Na723M	0.96	0.50	9.56	5.00
1K973F	0.78	0.78	5.98	5.96
2K973F	0.62	0.58	3.61	3.37
1KUS973F	1.15	0.83	9.28	6.69
2KUS973F	0.83	0.54	5.21	3.39
1K973M	0.77	0.45	6.59	3.88
2K973M	0.98	0.61	8.56	5.33
2Na973M	0.58	0.40	5.69	3.92

5.4.2. Estudios detallados de adsorción combinando termogravimetría y calorimetría

Como ya se indicado anteriormente, además de la capacidad de adsorción, la reversibilidad del proceso es un factor clave que ha de ser tenido en cuenta. Con el fin de estudiar la reversibilidad de la interacción entre el CO₂ y los materiales, se llevaron a cabo experimentos adicionales de termogravimetría y de calorimetría.

Mediante termogravimetría, las muestras se sometieron a dos ciclos consecutivos de adsorción-desorción. Las etapas de adsorción se registraron a 323 y 373 K, a presión atmosférica y, adicionalmente, a 323 K y presión baja (6.7 kPa, trabajando con una mezcla CO₂-He), condiciones estas últimas análogas a las de los experimentos de calorimetría. Las etapas de desorción o regeneración de los adsorbentes consistieron en un aumento de la temperatura a razón de 5 K/min hasta 723 K en flujo de N₂.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 9, donde la regenerabilidad (R), se ha expresado como la relación, en tanto por ciento, entre la capacidad de adsorción en el segundo ciclo y el primero. Se observa que, comparando los métodos de adición de los precursores, los valores de regenerabilidad son ligeramente superiores para los óxidos mixtos sintetizados por el método de coprecipitación en condiciones de sobresaturación baja. Así, este método no sólo presenta, en general, mayores capacidades de adsorción, sino que además muestra mejoras de cara a su uso en ciclos sucesivos. Respecto a la influencia de los ultrasonidos, las muestras en las que fueron empleados presentaron menor capacidad de regeneración. Sin embargo, su capacidad de adsorción de CO₂ resultó más elevada, tanto en el primero como en el segundo ciclo.

Tabla 9. Regenerabilidad, capacidad total de adsorción de CO₂ y componente reversible e irreversible

Muestra	R _{100kPa,323K} (%)	R _{100kPa,373K} (%)	R _{6.7kPa,323K} (%)	V _{tot} (mmol/g)	V _{irr} (mmol/g)	V _{rev} (%)
1K723F	83	78	95	1.020	0.142	86.1
1KUS723F	76	79	91	0.479	0.160	66.6
2K723F	80	80	90	0.806	0.143	82.2
2KUS723F	73	78	87	0.569	0.189	66.7

La correlación entre la temperatura de adsorción y la regenerabilidad no presenta una tendencia clara. En el caso de las muestras preparadas empleando ultrasonidos la regeneración de los materiales fue más efectiva en los experimentos realizados a mayor temperatura. No obstante, para los otros adsorbentes la tendencia fue esencialmente la contraria. Finalmente, la comparación de los experimentos llevados a cabo a ambas temperaturas resultó en un aumento de la regenerabilidad a presiones bajas, lo que sugiere que la concentración local de adsorbato juega un papel primordial en la formación de la fracción adsorbida de forma irreversible.

Las isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K obtenidas por calorimetría se muestran en la Fig. 39. En primer lugar, se determinó la isoterma combinada de fisisorción y quimisorción. A continuación, se evacuó la celda, con lo que se eliminó la fracción de CO₂ adsorbida de forma reversible. Finalmente, se volvió a dosificar CO₂, obteniéndose así una isoterma de fisisorción. Por diferencia entre la primera y la segunda isotermas registradas se determinó la fracción adsorbida de forma irreversible. En la Tabla 9 se recogen los valores de adsorción total en cada una de las muestras (V_{tot}), la fracción adsorbida irreversible (V_{irr}) y el porcentaje reversible de la adsorción (V_{rev}). Se observa que las muestras preparadas en presencia de ultrasonidos presentan una mayor contribución de adsorción irreversible, así como aquellas en que la coprecipitación se realizó en condiciones de sobresaturación alta, lo que podría influir en una mayor dificultad para su regeneración, como se obtuvo por termogravimetría.

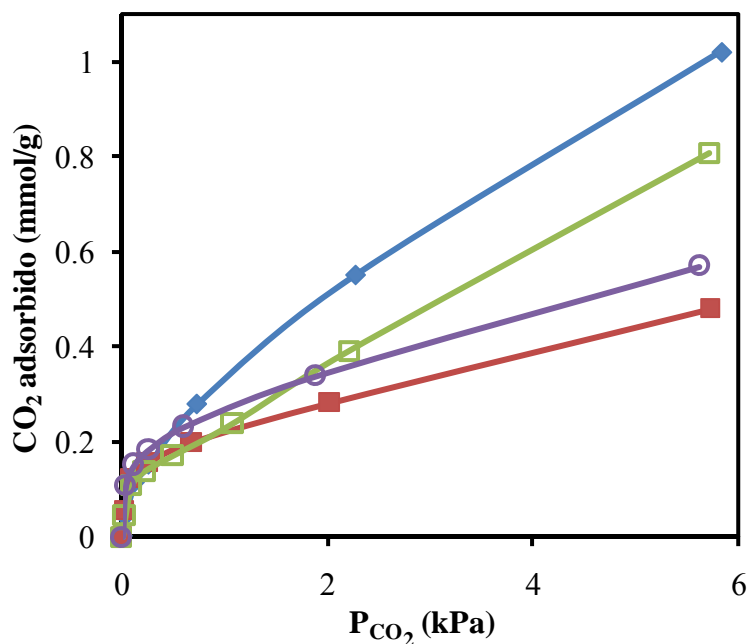


Fig. 39. Isotermas de adsorción de CO₂ obtenidas por calorimetría a 323 K para: 1K723F (◆), 1KUS723F (■), 2K723F (□) y 2KUS723F (○)

La microcalorimetría de adsorción de CO₂ es una potente técnica para la caracterización de las propiedades básicas superficiales de los sólidos, ya que proporciona información tanto sobre la concentración de centros como sobre su distribución de fuerzas [Auroux, 1997]. La entalpía de adsorción del CO₂ puede tomarse como una medida de la fuerza básica y, por tanto, la distribución de centros básicos se puede obtener del calor diferencial de adsorción en función del recubrimiento (Fig. 40). Se comprueba que el aumento en la cantidad de CO₂ adsorbida va acompañado de una disminución continua en el calor diferencial de adsorción, desde valores comprendidos entre 95 y 160 kJ/mol, según las muestras, hasta valores bajos (< 25 kJ/mol), lo que pone de manifiesto la heterogeneidad de los centros básicos superficiales. El límite de interacción débil que puede ser razonablemente atribuido a fisisorción para la adsorción de CO₂, y por tanto no incluido en el cálculo de la concentración de centros básicos, es 25 kJ/mol, [Atkins, 2000]. Por su parte, los centros responsables de la quimisorción suelen dividirse en: fuertes ($Q > 150$ kJ/mol), medios ($90 < Q < 150$ kJ/mol) y débiles ($Q < 90$ kJ/mol) [Auroux *et al.*, 2001; Meloni *et al.* 2008].

En la Fig. 40 se muestra también la distribución de fuerzas de los centros básicos. En los cuatro casos únicamente se detectaron centros medios y débiles, lo cual es positivo desde el punto de vista de la utilización de estos materiales como adsorbentes, puesto que cuanto mayor sea la interacción del CO₂ con la superficie, más difícil será la regeneración del adsorbente. De acuerdo con este análisis, las muestras preparadas con ultrasonidos desarrollaron una mayor concentración de centros básicos,

tanto medios como débiles. Comparando los dos métodos de coprecipitación entre sí, el número total de centros resultó mayor cuando la precipitación se llevó a cabo en condiciones de sobresaturación alta, pero mientras que la proporción de centros débiles fue mayor, la de medios fue ligeramente inferior.

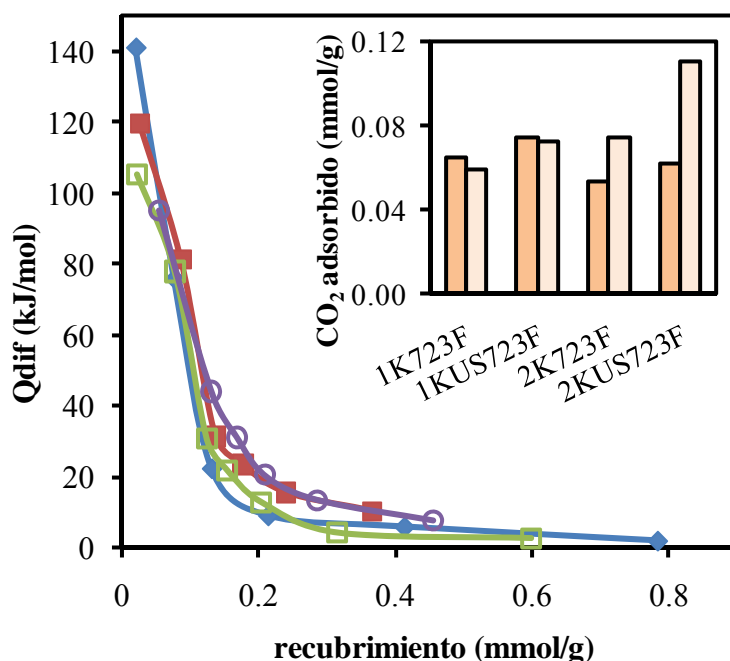


Fig. 40. Calores diferenciales de adsorción de CO₂ en función del recubrimiento a 323 K sobre: 1K723F (◆), 1KUS723F (■), 2K723F (□) y 2KUS723F (○). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: 90 kJ/mol < Q < 150 kJ/mol (■) y Q < 90 kJ/mol (□)

5.4.3. Caracterización espectroscópica de las especies adsorbidas (FTIR)

Con el objetivo de profundizar en la caracterización de los centros básicos superficiales y de los mecanismos de adsorción de CO₂, la superficie de los óxidos mixtos tras adsorción de CO₂ y desorción a temperaturas crecientes se analizó por FTIR. El análisis de estos espectros puede arrojar una valiosa información sobre la naturaleza de las especies formadas como resultado de la adsorción de CO₂, complementando las conclusiones extraídas de los estudios calorimétricos acerca de la fuerza y concentración relativa de centros básicos. En la Fig. 41 se recogen los espectros de infrarrojos en la región 900-1900 cm⁻¹ tras adsorción de CO₂ a temperatura ambiente y subsecuente desorción a vacío a temperaturas hasta 673 K.

La formación de distintas especies radica en la presencia de diferentes tipos de centros (Esquema 1). Así, los bicarbonatos requieren grupos hidroxilo superficiales

(OH⁻, centros básicos débiles), mientras que los carbonatos se forman sobre átomos de oxígeno de diferente grado de coordinación, dando lugar a carbonatos unidentados y bidentados, quelantes o puente. Las especies unidentadas se forman en los iones de oxígeno de menor número de coordinación (O²⁻, centros básicos fuertes), mientras que para la formación de los carbonatos bidentados quelantes y puente es necesaria la participación de un catión adyacente (pares Mⁿ⁺-O²⁻, centros básicos medios) [Prinetto *et al.*, 2000].

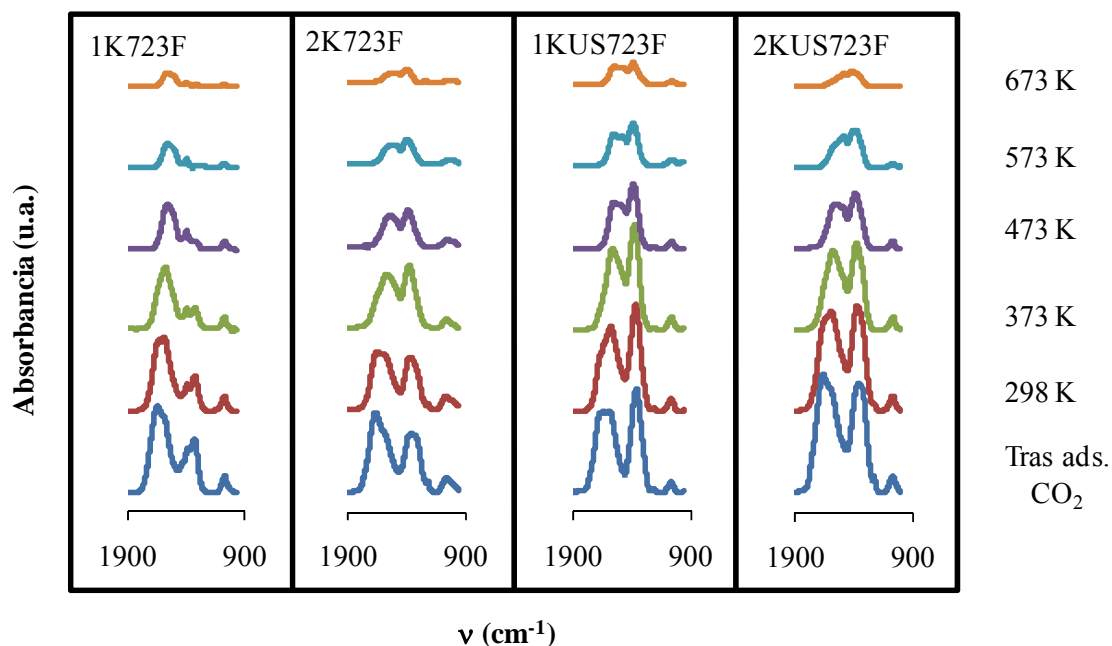


Fig. 41. Espectros FTIR de los óxidos mixtos de Mg-Al tras adsorción de CO₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K)

La descomposición de los espectros en picos individuales, la evaluación de la resistencia a la evacuación y el parámetro espectral $\Delta\nu_3$ se emplearon para llevar a cabo la asignación de los modos vibracionales correspondientes a las diferentes especies. El parámetro $\Delta\nu_3$ representa el desdoblamiento de la vibración de tensión asimétrica degenerada de los enlaces C-O del ion carbonato (a 1415 cm⁻¹ para el carbonato libre en sales inorgánicas) debido a la pérdida de la simetría D_{3h} cuando se encuentra adsorbido. En estado adsorbido, la simetría disminuye y las especies formadas generalmente presentan dos bandas a cada lado del número de onda 1415 cm⁻¹, dependiendo el desdoblamiento de la naturaleza del carbonato. El desdoblamiento, $\Delta\nu_3$, se puede considerar como una medida de la fuerza de los centros básicos: a menor desdoblamiento, mayor basicidad [Lavalley, 1996]. En general, se han propuesto valores para $\Delta\nu_3$ en torno a 100, 300 y 400 cm⁻¹ para los carbonatos unidentados, bidentados quelantes y puente, respectivamente [Ramis *et al.*, 1991].

En la Tabla 10 se resumen las bandas asignadas para cada especie en los cuatro óxidos mixtos considerados tras adsorción de CO₂ a temperatura ambiente, el área de los picos descompuestos correspondientes a cada especie, que se puede considerar proporcional a la concentración de cada tipo de centro, así como los valores de $\Delta\nu_3$. Las distintas especies se han etiquetado como “u” (carbonatos unidentados), “cb” (carbonatos bidentados quelantes), “bb” (carbonatos bidentados puente) y “h” (bicarbonatos).

Tabla 10. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO₂ (298 K) sobre los óxidos mixtos de Mg-Al

	bb	h	cb	u	u	u	u	bb/cb	h	u/bb/cb
			1650	1575	1505	1435	1385	1325		1065
1K723F			(55)	(12)	(10)	(6)	(9)	(18)		(4)
			[325]	[190]	[70]					
	1730	1685	1645	1590	1530	1410	1360	1305	1215	1070
1KUS723F	(7)	(19)	(13)	(26)	(18)	(10)	(39)	(5)	(0.3)	(2)
	[425]		[340]	[230]	[120]					
	1740	1690	1655	1590	1525	1400	1355	1300	1225	1050
2K723F	(5)	(14)	(19)	(17)	(10)	(6)	(28)	(5)	(1)	(6)
	[440]		[355]	[235]	[125]					
	1755	1690	1650	1590	1500	1385	1355	1310	1220	1070
2KUS723F	(3)	(36)	(14)	(52)	(22)	(16)	(43)	(18)	(2)	(3)
	[445]		[340]	[235]	[115]					

“u” (carbonatos unidentados), “cb” (carbonatos bidentados quelantes), “bb” (carbonatos bidentados puente) y “h” (bicarbonatos). En negrita (cm⁻¹): bandas de infrarrojo; entre paréntesis (u.a.): área de los picos individuales; entre corchetes (cm⁻¹): valores de $\Delta\nu_3$

Todas las especies mencionadas se identificaron en todas las muestras salvo en 1K723F, donde únicamente carbonatos unidentados y bidentados quelantes presentaron bandas apreciables. Las bandas en torno a 1690 y 1220 cm⁻¹ pueden ser asignadas a los modos vibracionales de tensión asimétrica O-C-O (ν_{asvCO}) y de flexión C-OH (δ_{COH}), respectivamente, del bicarbonato. Los pares de bandas a 1575-1590 (ν_{asvCO})/1355-1385 (ν_{svCO}) y 1500-1530 (ν_{asvCO})/1385-1435 (ν_{svCO}) cm⁻¹, con valores de $\Delta\nu_3$ en los intervalos 190-235 y 70-125 cm⁻¹, respectivamente, pueden relacionarse con distintas especies unidentadas. El primer valor de $\Delta\nu_3$ es superior al considerado típicamente para carbonatos unidentados, sin embargo, la similar estabilidad térmica mostrada por los dos pares de bandas sugiere que podrían estar originadas por especies análogas. Los picos en torno a 1645-1655 y 1730-1755 cm⁻¹ podrían corresponder a la vibración ν_{asvCO}

de carbonatos bidentados quelantes y puente, respectivamente, mientras que las bandas a $1300\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$, a sus modos ν_{CO} solapados. Los valores de $\Delta\nu_3$ para los carbonatos bidentados quelantes y puente, $312\text{-}379$ y $423\text{-}507\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, se encontraron razonablemente de acuerdo con los recogidos en la bibliografía. Finalmente, la banda a $1050\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ podría corresponder a contribuciones solapadas de los tres tipos de carbonatos.

En lo referente a la estabilidad térmica de las especies adsorbidas, los carbonatos bidentados puente y los bicarbonatos resultaron formarse en los centros básicos más débiles, ya que desaparecieron por encima de 323 y 373 K , respectivamente. Por su parte, los carbonatos bidentados quelantes desaparecieron por encima de 473 K , mientras que los unidentados resultaron de la adsorción del CO_2 en los centros más fuertes, puesto que una fracción resistió incluso a la evacuación a 673 K . En conclusión, los centros más fuertes, donde se formaron los carbonatos unidentados, podrían relacionarse con los centros más fuertes detectados por calorimetría (de fuerza media), mientras que los bicarbonatos y bidentados guardarían relación con los catalogados como débiles.

A partir de las áreas bajo los picos correspondientes a los modos de vibración altos, se puede establecer la siguiente gradación para la relación entre los centros más fuertes (asociados a los carbonatos unidentados) y los más débiles (bidentados y bicarbonatos): $1.4\text{ (2KUS723F)} > 1.1\text{ (1KUS723F)} > 0.7\text{ (2K723F)} > 0.4\text{ (1K723F)}$. Según esto, la síntesis en presencia de ultrasonidos por un lado, y la coprecipitación en condiciones de sobresaturación alta, por otro, tienden a generar una mayor proporción de centros básicos más fuertes frente a los más débiles. Este hecho se encuentra en consonancia con el mayor grado de irreversibilidad de la adsorción para esas muestras, obtenido de los experimentos calorimétricos, y con su menor capacidad de regeneración, según los resultados de termogravimetría.

5.5. MODELIZACIÓN CINÉTICA DE LA DESORCIÓN DE CO_2

Como se ha comentado en el apartado 4.1, la cinética de los procesos de adsorción-desorción juega un papel importante en el diseño de los procesos industriales. Por otra parte, los parámetros cinéticos de estos procesos, especialmente la desorción, proporcionan una información muy útil acerca de los mecanismos de adsorción, lo que es de utilidad para la optimización de formulaciones de adsorbentes.

Las técnicas de reacción/desorción a temperatura programada se han propuesto ampliamente para el estudio cinético de procesos en los que participan reactivos en

fases fluidas y en fases sólidas. Específicamente, las técnicas de desorción a temperatura programada son uno de los métodos más efectivos para la determinación de la energía de activación de desorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente, que generalmente está relacionada con la energía de adsorción [Niemantsverdriet, 2000]. Por lo tanto, además de la evaluación de adsorbentes o la estimación de las isothermas de adsorción [Park y Yang, 2005], por medio de moléculas sonda adecuadas, la desorción a temperatura programada puede ser utilizada para la caracterización de materiales sólidos, en términos de la concentración y la fuerza de sus centros activos superficiales [Auroux, 1997; Gorte, 1996; Karge y Dondur, 1990; Solinas y Ferino, 1998]. Si, además, se considera que las constantes cinéticas de este tipo de procesos van a seguir habitualmente dependencias con la temperatura de tipo Arrhenius, esto permite usar unos parámetros normalizados y de sentido físico ampliamente aceptado para la evaluación y comparación de materiales.

Una limitación importante que se presenta en la bibliografía y que este trabajo pretende abordar, es que este tipo de análisis es habitual en procesos sencillos, donde se da una reacción química o un proceso de adsorción sobre un único tipo de centros activos. Sin embargo, la aplicación de estas metodologías a procesos en los que se dan procesos de adsorción sobre distintos tipos de centros activos, no es tan habitual.

El denominado triplete cinético, es decir, los parámetros de Arrhenius (energía de activación y factor preexponencial) y el modelo cinético, para el proceso de desorción pueden calcularse llevando a cabo distintos experimentos de desorción a temperatura programada empleando diferentes velocidades de calentamiento en cada caso. En estos análisis, la velocidad de desorción, r , se expresa normalmente por una ecuación que relaciona la disminución del recubrimiento (fracción de la superficie del sólido ocupada por el adsorbato), θ , con el tiempo, t , con una función del recubrimiento:

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = k f(\theta) \quad (22)$$

Generalmente se asume que la constante cinética, k , está regida por la ecuación de Arrhenius. Así, para una velocidad de calentamiento constante, $\beta = dT/dt$, la Ec. 22 resulta:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\theta) \quad (23)$$

Donde A es el factor preexponencial; E_a , la energía de activación de la desorción; R , la constante de los gases; y T , la temperatura a tiempo t .

En procesos de desorción, $f(\theta)$ normalmente describe una cinética de primer o segundo orden (n) y la readsorción generalmente puede ser despreciada [Spinicci, 1997], resultando:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \theta^n \quad (24)$$

La velocidad máxima de desorción se alcanzará a una temperatura T_m y para un recubrimiento θ_m cuando $d(-d\theta/dt)/dt = 0$. Diferenciando la Ec. 24, igualando a cero y reordenando, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} n \theta_m^{n-1} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (25)$$

La Ec. 25, conocida como ecuación de Kissinger [Kissinger, 1957], se puede linealizar independientemente del orden cinético:

$$R \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = R \ln\left(\frac{E_a}{R A n \theta_m^{n-1}}\right) + \frac{E_a}{T_m} \quad (26)$$

Por tanto, llevando a cabo experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, la energía de activación de la desorción se puede obtener de la pendiente de la representación de $R \ln(T_m^2/\beta)$ en función de $1/T_m$, mientras que el factor preexponencial se puede calcular a partir de la ordenada en el origen, b , como sigue:

$$A = \frac{E_a}{R n \theta^{n-1}} \exp\left(-\frac{b}{R}\right) \quad (27)$$

Sin embargo, la mayor parte de los sistemas reales consisten en superficies heterogéneas, lo cual se manifiesta en las curvas de desorción a través de picos múltiples a menudo superpuestos [Kowalczyk *et al.*, 2005]. Cada pico puede relacionarse con un tipo distinto de centro, caracterizado por una energía de activación diferente, por lo que la variación de T_m con β ha de ser considerada de forma independiente para cada pico. Esta metodología únicamente proporcionará una determinación fiable de los parámetros si las curvas de termodesorción presentan picos bien definidos, con valores de T_m claramente detectables. Además, la simplificación asumida en la selección del modelo cinético podría añadir incertidumbre a los parámetros calculados dependiendo de los sistemas o de las condiciones de operación. Por tanto, para solventar estos inconvenientes, se propone una alternativa basada en los denominados métodos isoconversionales, cuyo uso se está extendiendo últimamente en estudios cinéticos de reacciones gas-sólido. Los métodos isoconversionales permiten la estimación de la energía de activación para progresivos grados de conversión, de forma

independiente del modelo cinético, a partir de varios experimentos a diferentes velocidades de calentamiento [Khawam y Flanagan, 2005; Simon, 2004; Vyazovkin y Wight, 1999].

En el caso de experimentos de desorción a temperatura programada llevados a cabo por termogravimetría como los que se describen en este trabajo, el recubrimiento se puede expresar en función de la pérdida de masa:

$$\theta = \frac{w_t - w_f}{w_0 - w_f} \quad (28)$$

Siendo w_0 , w_f y w_t los valores registrados de masa al principio de la curva de termodesorción (TG), al final y a tiempo t , respectivamente. De modo que la velocidad de desorción se puede relacionar con la derivada de la señal de TG (dTG) a partir de la expresión:

$$-\frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{w_0 - w_f} \frac{dw_t}{dt} = \frac{-dTG}{w_0 - w_f} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\theta) \quad (29)$$

La Ec. 29 se puede expresar en forma linealizada bajo la única suposición de que los parámetros del modelo son independientes de la velocidad de calentamiento:

$$-R \ln \left(\frac{-dTG}{w_0 - w_f} \right) = -R \ln [A f(\theta)] + \frac{E_a}{T} \quad (30)$$

Por tanto, representando $-R \ln[-dTG/(w_0 - w_f)]$ en función de $1/T$ para el mismo recubrimiento y diferentes velocidades de calentamiento, la energía de activación viene dada por la pendiente de la recta obtenida.

Los termogramas de desorción de CO₂, expresados en función del recubrimiento, para los óxidos mixtos de Mg-Al obtenidos a distintas velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min) se recogen en la Fig. 42. Estas curvas sigmoidales presentan una dependencia considerable con la velocidad de calentamiento, encontrándose desplazadas hacia temperaturas más altas para velocidades de calentamiento mayores, como norma general. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que para mayores valores de la velocidad de calentamiento las muestras permanecen durante un periodo de tiempo menor a una temperatura dada, lo que lleva a una desorción ligeramente más limitada [Gervasini *et al.*, 2005]. Por otro lado, se encuentra ampliamente aceptado que tanto para valores altos (>0.9) como bajos (<0.1) de recubrimiento, los datos experimentales se pueden desviar de los esperados [López-Fonseca *et al.*, 2007]. Al comienzo del programa de desorción no ha habido tiempo suficiente para que las curvas se distingan, mientras que en la parte final las curvas se

entrecruzan y la tendencia se invierte, lo que podría deberse a una contribución apreciable de los fenómenos de readsorción, favorecidos a recubrimientos bajos.

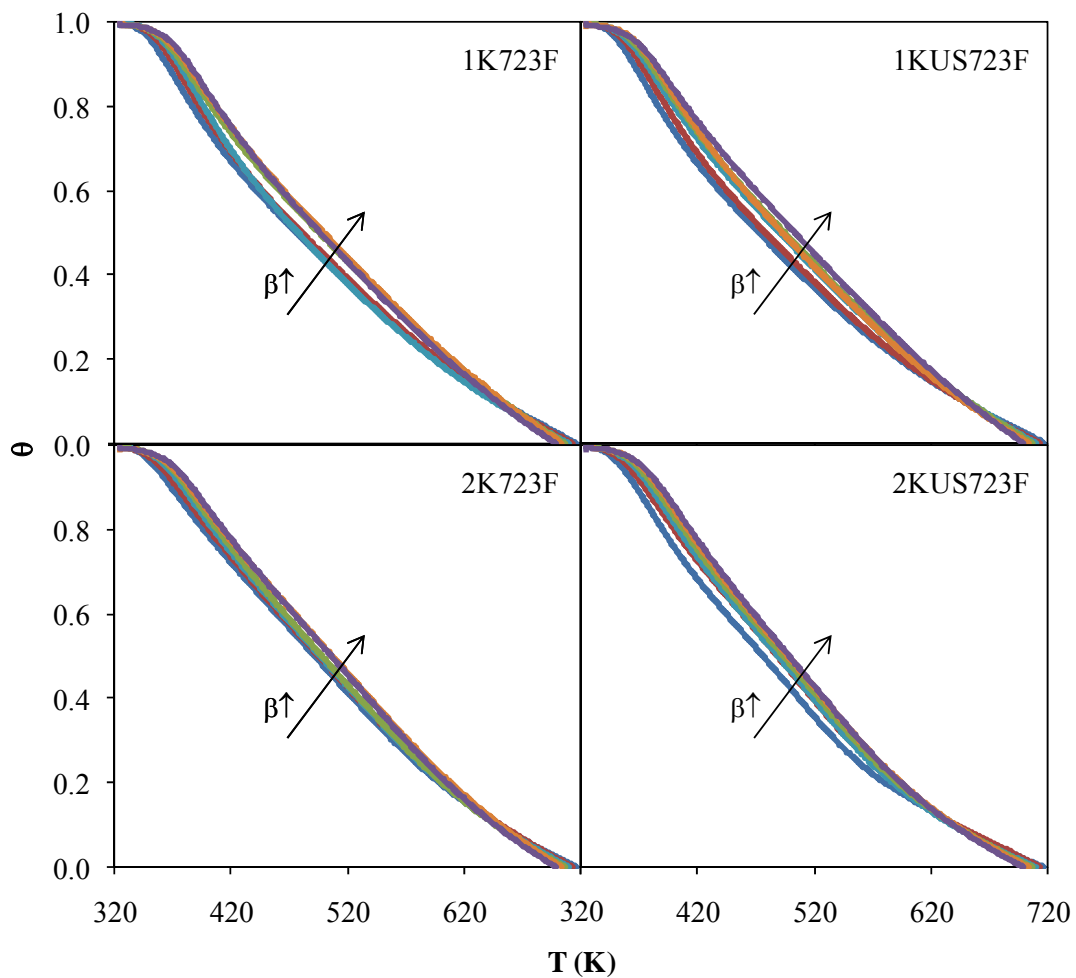


Fig. 42. Termogramas de desorción de CO_2 (θ vs. T) correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Al para $\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min

Las curvas de velocidad de desorción en función de la temperatura para los óxidos mixtos de Mg-Al y varias velocidades de calentamiento se muestran en la Fig. 43. Los puntos de inflexión en las curvas de θ vs. T dan lugar a máximos en las de velocidad de desorción, desplazados hacia temperaturas superiores al aumentar la velocidad de calentamiento. Así, las curvas de la Fig. 43 presentan picos bien definidos en torno a 365–395 K, junto con otro más ancho a temperaturas superiores. Se llevó a cabo la descomposición matemática de estas curvas en picos elementales, cada uno de ellos correspondiente a un tipo distinto de centros superficiales, y se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a cada uno de ellos mediante la Ec. 26.

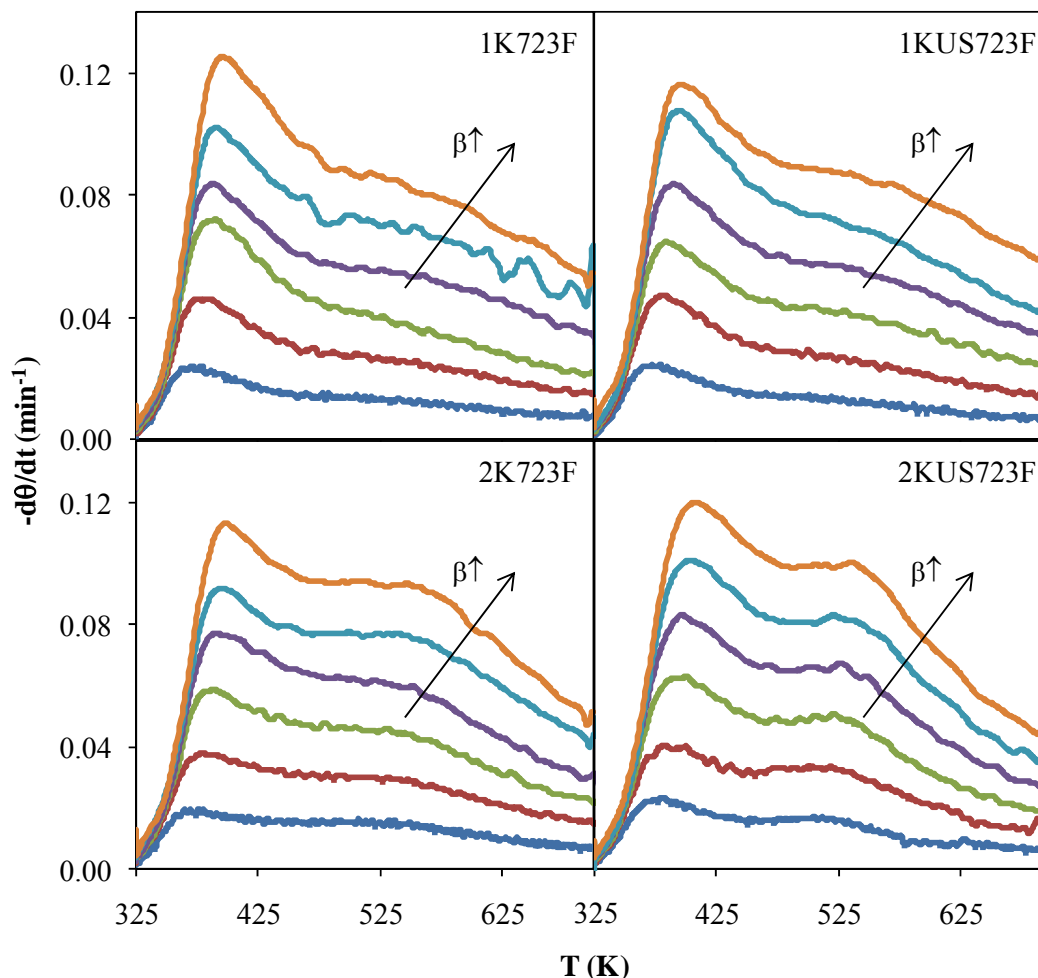


Fig. 43. Curvas de velocidad de desorción de CO₂ en función de la temperatura correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Al para $\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min

En los cuatro casos, el mejor ajuste se obtuvo considerando dos picos. En la Fig. 44 se incluyen las representaciones $R \ln(T_m^2/\beta)$ vs. $1/T_m$, así como los ajustes lineales correspondientes. En todos los casos se obtuvo una buena correlación para el pico de baja temperatura; sin embargo, fue ligeramente peor para el segundo pico, lo que era de esperar debido a su peor definición. Teniendo en cuenta la suposición generalmente aceptada de cinética de primer orden para el proceso de desorción [Li *et al.*, 2007], se determinó el factor preexponencial para cada muestra a partir de la Ec. 27. Asimismo, se calculó la cantidad de CO₂ asociada a cada tipo de pico (q) a partir de la cantidad total desorbida, ponderándola con el área relativa bajo la curva correspondiente a dicho pico (se tomó el valor medio de las seis curvas a distintas velocidades de calentamiento). Los valores de energía de activación, factor preexponencial y CO₂ asociado a cada pico se resumen en la Tabla 11.

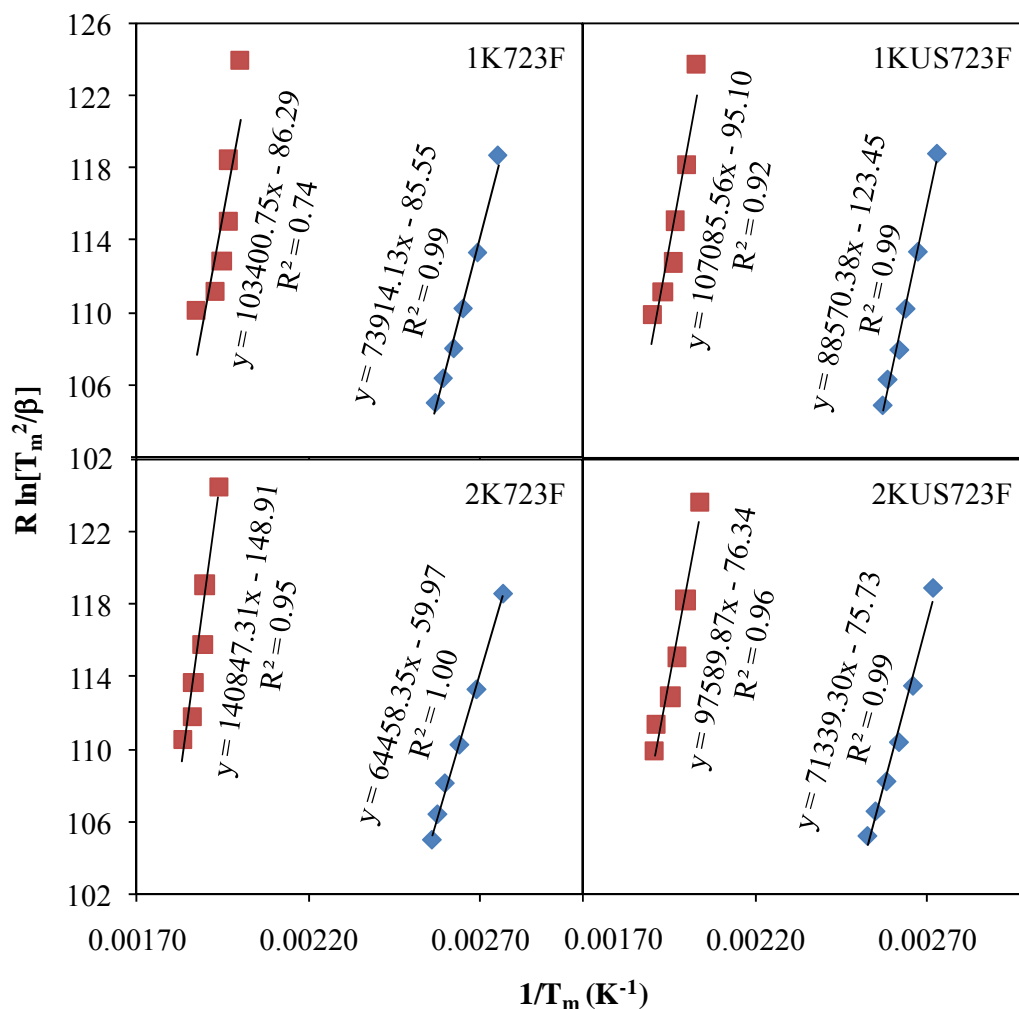


Fig. 44. $R \ln(T_m^2/\beta)$ vs. $1/T_m$ para el primer (◆) y segundo (■) picos para los óxidos mixtos de Mg-Al

Los resultados presentados, además de permitir la modelización de la cinética del proceso de desorción, constituyen una valiosa información relativa a la caracterización superficial de las muestras, en términos de cantidad (q) y fuerza de los centros básicos (E_a). En este sentido, se puede establecer una comparación con los resultados obtenidos por calorimetría, donde el mapa energético de la superficie se hizo en términos de entalpías de adsorción. Se ha propuesto [Niemantsverdriet, 2000] que la energía de adsorción es generalmente igual a la energía de activación de la desorción. Sin embargo, hay que tener presente que las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los estudios de calorimetría y de desorción a temperatura programada fueron distintas. En el primer caso, a temperatura constante y presión subatmosférica, mientras que en el segundo se efectuó la desorción por incremento de temperatura en flujo de inerte, partiendo de una muestra saturada en CO₂ a presión atmosférica. Por tanto, los valores numéricos cabe esperar que difieran en ambos casos, aunque en líneas generales se demostró una buena concordancia, según se muestra a continuación.

En el estudio calorimétrico, los centros básicos se dividieron en tres grupos según su fuerza, resultando que las cuatro muestras tan sólo presentaron dos de ellos. Del mismo modo, en los perfiles de termodesorción, se identificaron dos tipos de centros claramente diferenciados. No obstante, por el método aplicado, se asignó un valor único de energía a cada tipo de centros en lugar de un intervalo, como parece más acertado en función de la heterogeneidad manifestada por las muestras según los estudios de calorimetría. En este sentido, los métodos isoconversionales permiten describir la heterogeneidad superficial con la estimación de energías de activación a progresivos grados de desorción.

Para cada muestra, la energía de activación de la desorción en función del recubrimiento se obtuvo, de acuerdo con la Ec. 30, como la pendiente de la recta resultante de la representación de $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para el mismo recubrimiento y diferentes velocidades de calentamiento (Figs. 45-48). Se observa que al disminuir el recubrimiento los cálculos llevan asociado más error, debido al solapamiento de las curvas θ vs. T . En la Fig. 49 se recogen los valores de energía de activación en función del recubrimiento. Al igual que por calorimetría, se aprecia una disminución progresiva de la energía con el recubrimiento, lo que da cuenta de la heterogeneidad de la superficie en cuanto a la basicidad de los centros.

Tabla 11. Parámetros cinéticos (E_a y A) obtenidos a partir del desplazamiento de los máximos de la velocidad de desorción con la velocidad de calentamiento y cantidad de CO₂ asociada a cada tipo de pico (q)

Muestra	E_a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	q (mmol/g)
1K723F	74 ± 3	$3 \cdot 10^8 \pm 3 \cdot 10^8$	0.51
	103 ± 30	$4 \cdot 10^8 \pm 3 \cdot 10^9$	0.41
1KUS723F	89 ± 4	$3 \cdot 10^{10} \pm 4 \cdot 10^{10}$	0.50
	107 ± 15	$1 \cdot 10^9 \pm 4 \cdot 10^9$	0.45
2K723F	64 ± 2	$1 \cdot 10^7 \pm 6 \cdot 10^6$	0.43
	141 ± 17	$1 \cdot 10^{12} \pm 4 \cdot 10^{12}$	0.40
2KUS723F	71 ± 4	$8 \cdot 10^7 \pm 1 \cdot 10^8$	0.42
	98 ± 10	$1 \cdot 10^8 \pm 3 \cdot 10^8$	0.63

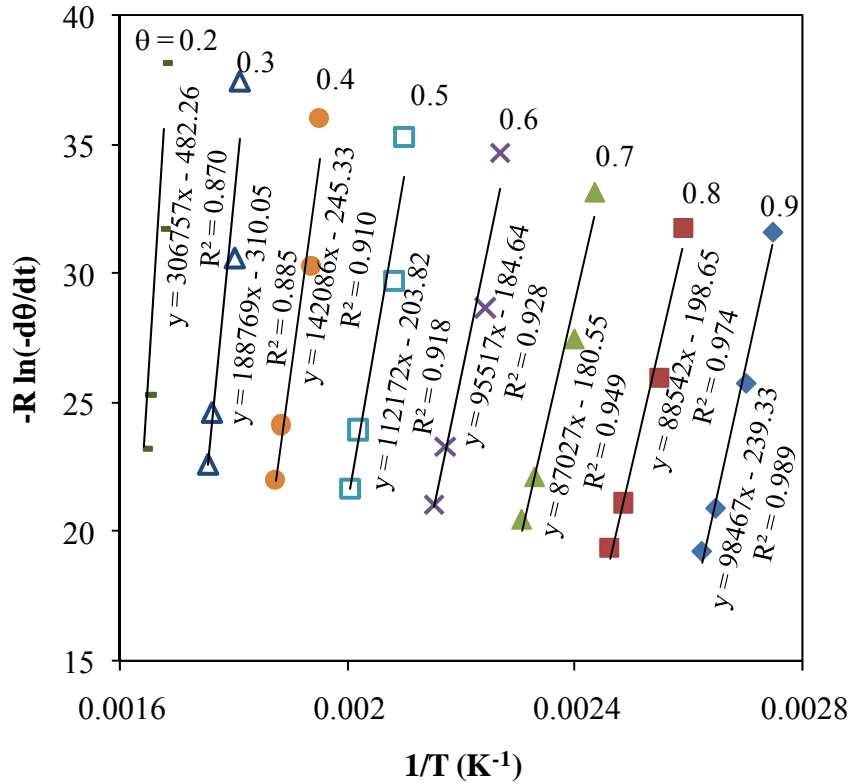


Fig. 45. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra 1K723F

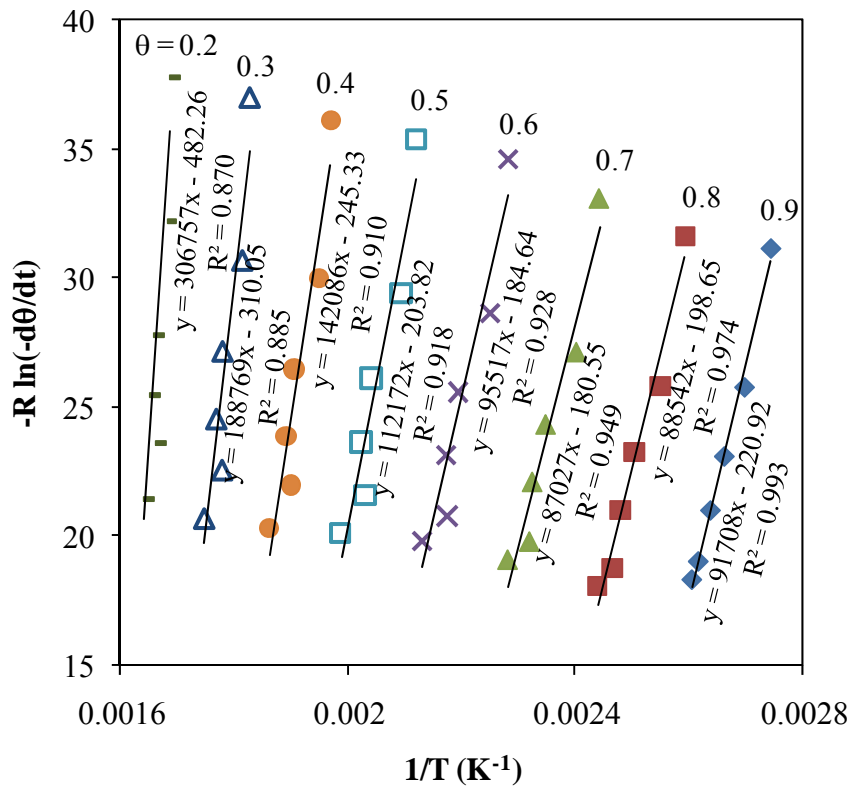


Fig. 46. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra 1KUS723F

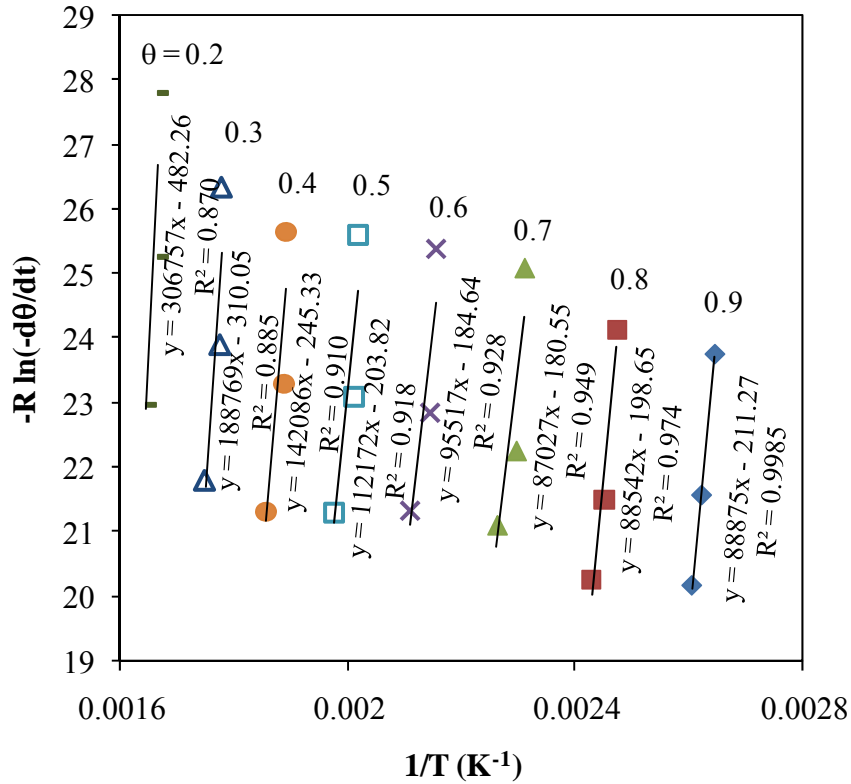


Fig. 47. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra 2K723F

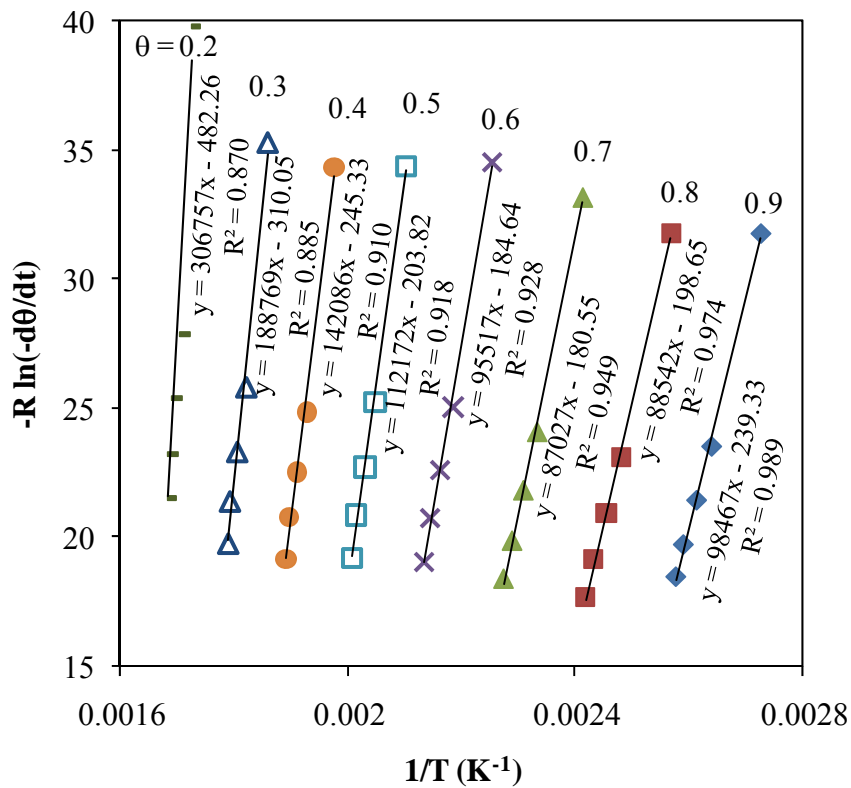


Fig. 48. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra 2KUS723F

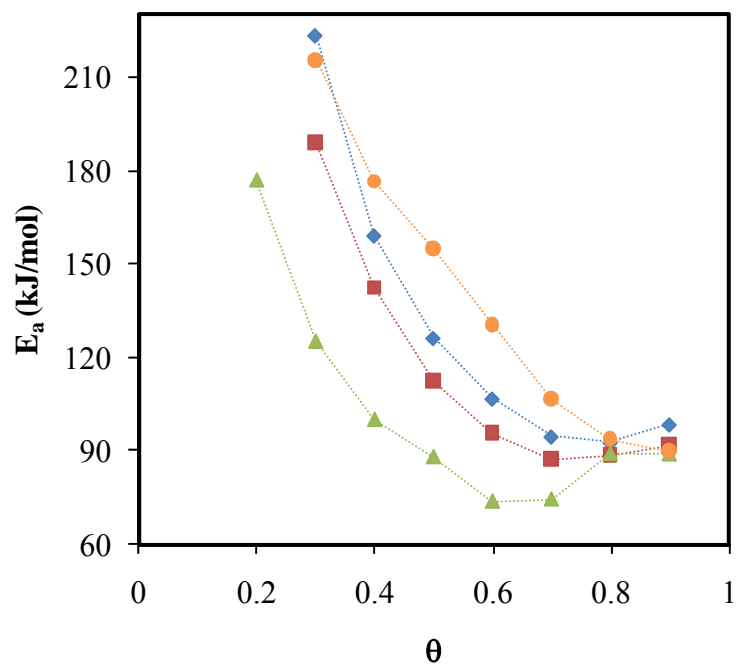


Fig. 49. Valores de la energía de activación de la desorción en función del recubrimiento para las muestras 1K723F (\blacklozenge), 2K723F (\blacksquare), 1KUS723F (\blacktriangle) y 2KUS723F (\bullet)

***6. Adsorción de CO₂ sobre
óxidos de magnesio de alta
superficie***

6.1. LOS ÓXIDOS DE MAGNESIO COMO ADSORBENTES PARA LA CAPTURA DE CO₂

El óxido de magnesio ha de ser considerado como un candidato destacado para procesos de adsorción de CO₂, teniendo en cuenta sus propiedades básicas y la amplia disponibilidad de sus precursores. En principio, cabría esperar que se pudiesen adsorber cantidades estequiométricas, teniendo en cuenta la reacción global de carbonatación ($\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$). Sin embargo, debido a su, en general, baja relación superficie-volumen y a la formación de una capa terminal de carbonato superficial su capacidad se ve limitada (Florin y Harris, 2008). Por tanto, sería interesante incrementar el área superficial del óxido de magnesio para exponer así más centros activos.

En este sentido, Bhagiyalakshmi *et al.* (2010) plantearon un método para sintetizar óxidos de magnesio mesoporosos a partir de óxido de magnesio comercial capaz de aumentar el área superficial del material de partida hasta valores de 250 m²/g, lo que supuso un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ de 0.45 a 2.3 mmol/g a 373 K, siendo este valor el mayor de los encontrados en la bibliografía para óxidos de magnesio. El inconveniente de este método de preparación radica de su complejidad, ya que requiere la síntesis de SBA-15 y CMK-13, lo cual implica etapas de pirolisis a 1173 K y el uso de ácidos como el sulfúrico o el fluorhídrico.

De cara a su uso como catalizador o soporte para catalizadores, se han planteado varios métodos para incrementar el área superficial del óxido de magnesio. El más convencional es el método sol-gel [Roggenbuck y Tiemann, 2005; Utamapanya *et al.*, 1991], consistente en un proceso de descomposición en varias etapas en presencia de caras plantillas. Con estos métodos se han alcanzado áreas entre 250 y 650 m²/g [Gulková *et al.*, 2004], sin embargo también plantean la desventaja de la necesidad de eliminar las plantillas. En un intento por evitar el uso de plantillas y disolventes tóxicos, Bian *et al.* (2010) describieron un procedimiento para sintetizar óxido de magnesio mesoporoso con una red nanocrystalina a partir de la descomposición térmica del acetato de magnesio, obteniendo áreas superficiales en torno a 120-136 m²/g. Otra importante ruta sintética para la preparación de óxidos de magnesio de área superficial elevada implica el tratamiento térmico de hidróxido de magnesio, obtenido por precipitación o por hidratación de óxido de magnesio. En este caso han resultado áreas superficiales de 100-300 m²/g [Gulková *et al.*, 2004]. Este método destaca por su simplicidad y coste reducido, lo que podría convertir al óxido de magnesio en un excepcional candidato como adsorbente para la separación de CO₂ de mezclas de gases ligeros.

Por tanto, persiguiendo un compromiso entre la mejora del área superficial y la idoneidad medioambiental, el último método será considerado en el presente estudio y llevará a cabo una optimización del tratamiento de descomposición térmica

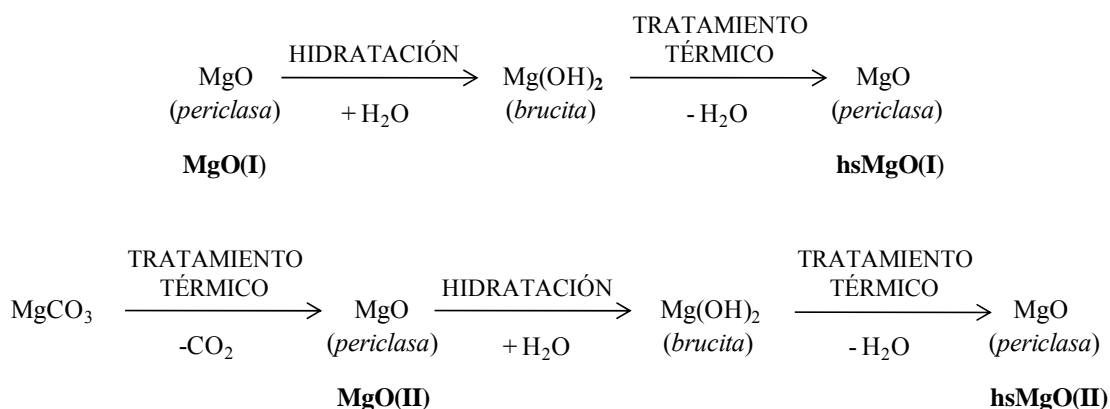
(temperatura y tiempo) en función de la capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras obtenidas.

6.2. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DE MAGNESIO

Los óxidos de magnesio de alta superficie se prepararon a partir de dos precursores distintos, a saber, óxido de magnesio comercial (Panreac) y carbonato de magnesio (Fluka). El carbonato de magnesio se descompuso en primer lugar en óxido de magnesio por tratamiento térmico en un reactor tubular (23 mm diámetro interno) de lecho fijo con flujo de aire a su través. El programa de temperatura consistió en una rampa de 5 K/min desde temperatura ambiente hasta 973 K, seguida de una isoterma de 3 h a la temperatura final.

Tanto el óxido de magnesio comercial como el obtenido a partir del carbonato, se convirtieron en hidróxido de magnesio por adición lenta de agua destilada a temperatura ambiente bajo agitación, en proporción de 10 mL de agua por cada gramo de óxido de magnesio, de acuerdo con el procedimiento descrito por Di Cosimo *et al.* (1996). A continuación, los matraces se introdujeron en un baño con agitación a 353 K durante 4 h. Finalmente, el precipitado se secó durante la noche en estufa a 358 K. A partir de los hidróxidos de magnesio así preparados se obtuvieron nuevamente óxidos de magnesio por descomposición térmica en el reactor de flujo descrito anteriormente en dos etapas. En primer lugar, las muestras fueron sometidas a 623 K durante 5 h y, a continuación, a 773 K durante 8 h. Este programa de temperaturas se optimizó en función de la capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras resultantes, llevando a cabo experimentos de descomposición seguidos de adsorción de CO₂ en el equipo TG-DSC, como se detallará en el apartado 6.3.1.

Las muestras consideradas en este estudio se designaron como sigue: MgO(I) para el óxido de magnesio comercial, MgO(II) para el óxido de magnesio obtenido por descomposición térmica del carbonato, y hsMgO(I) y hsMgO(II) para las muestras resultantes tras la hidratación y tratamiento térmico a partir de MgO(I) y MgO(II), respectivamente (Esquema 2).



Esquema 2. Etapas de preparación, fases cristalinas (cursiva) y nomenclatura (negrita) de las especies consideradas en el presente estudio

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE MAGNESIO

6.3.1. Optimización del programa de descomposición del Mg(OH)₂

Con el objetivo de optimizar el tratamiento térmico conducente a la obtención del óxido de magnesio a partir de su correspondiente hidróxido, se llevaron a cabo por termogravimetría experimentos de descomposición del hidróxido de magnesio seguidos de una etapa de adsorción de CO₂ sobre el óxido resultante. Las isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K obtenidas tras diferentes tratamientos, en cuanto a temperatura y tiempo de cada etapa, se muestran en la Fig. 50. Los mejores resultados se obtuvieron con el tratamiento consistente en una etapa de 5 h a 623 K seguida de una segunda de 8 h a 773 K, por lo que este fue el programa seleccionado para la preparación de los óxidos de magnesio de alta superficie.

6.3.2. Caracterización cristalográfica

El estudio de la estructura cristalina de los óxidos de magnesio se llevó a cabo por DRX. Asimismo, la transformación del hidróxido de magnesio en óxido de magnesio, puesta de manifiesto con la transición de los picos correspondientes a la fase cristalina brucita en picos característicos de la periclasa, se siguió por DRX a temperatura programada. Las muestras de hidróxido de magnesio se sometieron a un programa de temperatura desde 298 hasta 773 K con una velocidad de calentamiento de 5 K/min, siendo registrados 25 difractogramas consecutivos. Una vez determinada la temperatura de transición, la evolución de la estructura con el tiempo a esa temperatura constante se estudió a través de 30 difractogramas consecutivos partiendo de muestra de hidróxido de magnesio fresca.

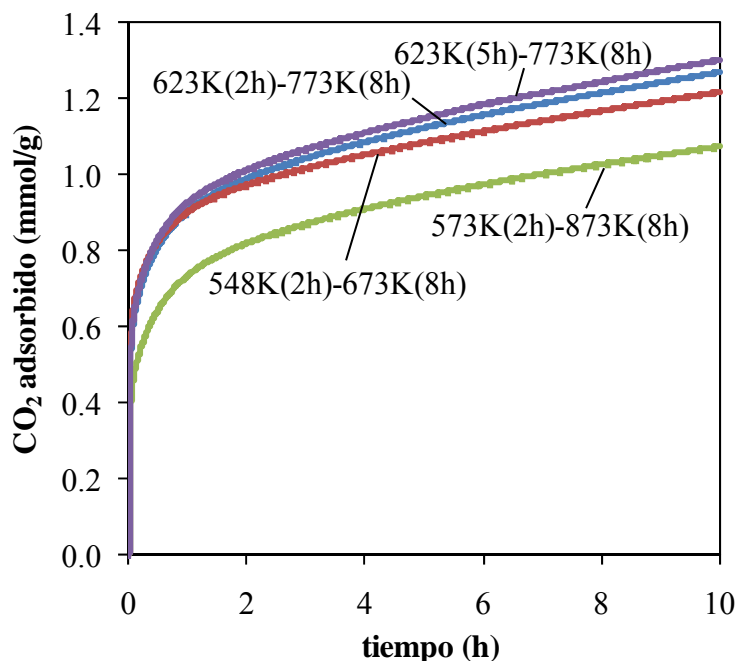


Fig. 50. Isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K sobre el óxido de magnesio obtenido tras diferentes tratamientos térmicos del hidróxido de magnesio derivado de MgO(I)

Los difractogramas de rayos X obtenidos para los óxidos de magnesio (Fig. 51), mostraron el patrón típico de la periclasa (JCPDS 45-946), con picos a $\sim 37^\circ$, 43° , 62° , 75° and 79° , que se atribuyen a las difracciones de los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Cabe destacar que la muestra MgO(I) , correspondiente al óxido de magnesio comercial, presentó picos significativamente más intensos y estrechos, lo que da cuenta de una cristalinidad notablemente más desarrollada que en el resto de muestras y que se traducirá en una menor área superficial. Los tamaños de cristalita de los óxidos de magnesio, calculados a partir del plano (200) mediante la ecuación de Debye-Scherrer [Jenkins y Snyder, 1996], se incluyen en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades texturales de los óxidos de magnesio

Muestra	L_{002} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)
MgO(I)	57	25.8	15.1	0.166
MgO(II)	7.2	69.9	7.1	0.189
hs MgO(I)	11	221	13.8	1.147
hs MgO(II)	8.7	87.2	17.6	0.530

Con objeto de estudiar en mayor profundidad la transformación experimentada por los hidróxidos de magnesio durante el tratamiento térmico, se llevaron a cabo una serie de experimentos de difracción de rayos X a temperatura programada. En la Fig. 52

se puede observar la evolución de la estructura cristalina de las muestras con la temperatura.

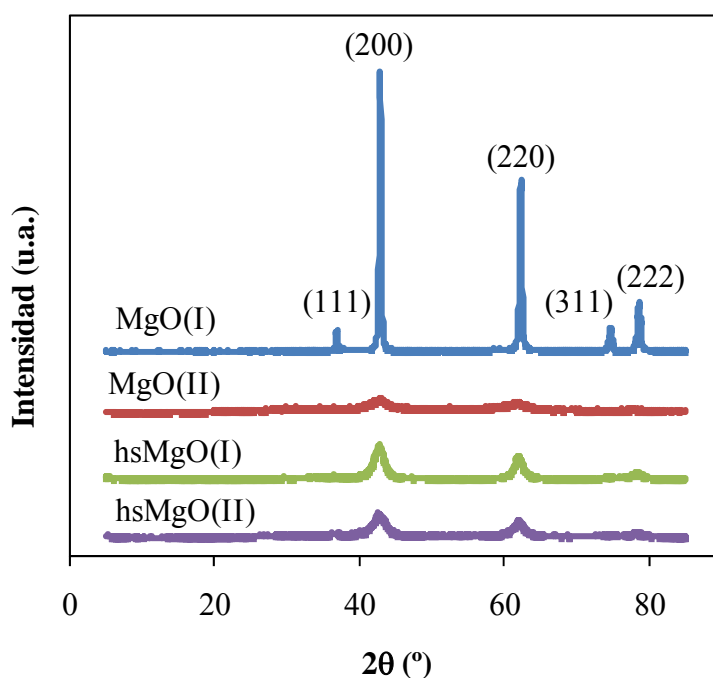


Fig. 51. Difractogramas de rayos X de los óxidos de magnesio

Los difractogramas registrados a 298 K corresponden a los hidróxidos de magnesio obtenidos a partir de los precursores. En el caso del hidróxido de magnesio resultante de la muestra MgO(I) (Fig. 52 (a)), los picos a $\sim 19^\circ$, 33° , 38° , 51° , 59° , 62° , 68° , 72° y 81° son característicos de la fase brucita (JCPDS 7-239) y se relacionan con los planos (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103), (201) y (202), respectivamente. Sin embargo, en los difractogramas relativos a la muestra obtenida por hidratación del MgO(II) (Fig. 52 (b)), existen evidencias de la existencia de una segunda fase además de la brucita. Estos picos, a $\sim 10^\circ$, 14° , 15° , 20° , 21° , 23° , 25° , 27° , 28° , 31° , 33° , 36° , 41° , 42° y 45° , pueden ser atribuidos a las difracciones de los planos (100), (-110), (011), (020), (-102), (002), (012), (-221), (211), (310), (-321), (230), (023), (113) y (-423), respectivamente, de la hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 25-513), previsiblemente remanente del carbonato de magnesio usado como precursor.

Según los difractogramas de la Fig. 52 (b), la hidromagnesita desaparece por encima de 566 K, dando paso a un compuesto consistente en una única fase detectable de brucita. En ambas muestras, la transición de la fase brucita a la periclusa se hizo patente a 608 K.

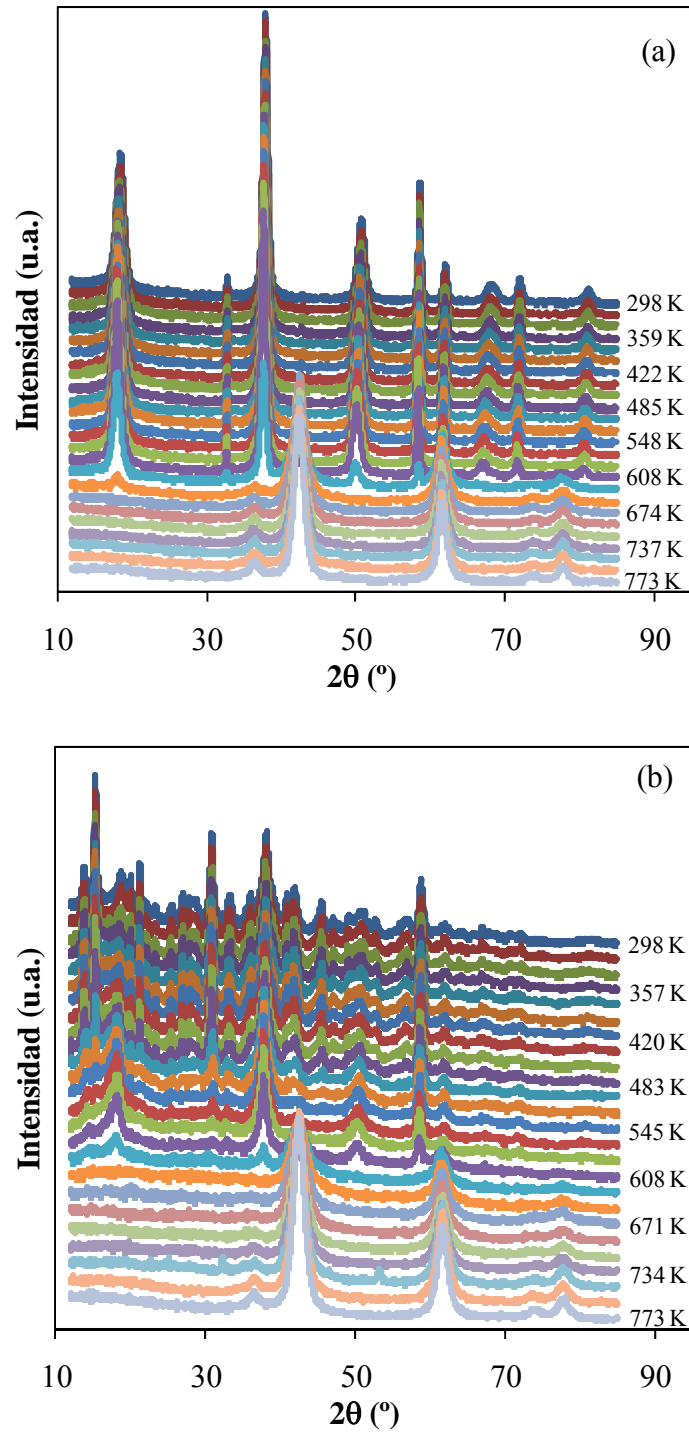


Fig. 52. Difractogramas de rayos X correspondientes a la transformación térmica del hidróxido de magnesio (preparado a partir de MgO(I) (a) y MgO(II) (b)) en óxido de magnesio

Partiendo de los correspondientes hidróxidos de magnesio, se registraron en cada caso 30 difractogramas consecutivos, a la temperatura de transición (608 K) con el propósito de estudiar la cinética de cambio de fase brucita-periclusa (Fig. 53).

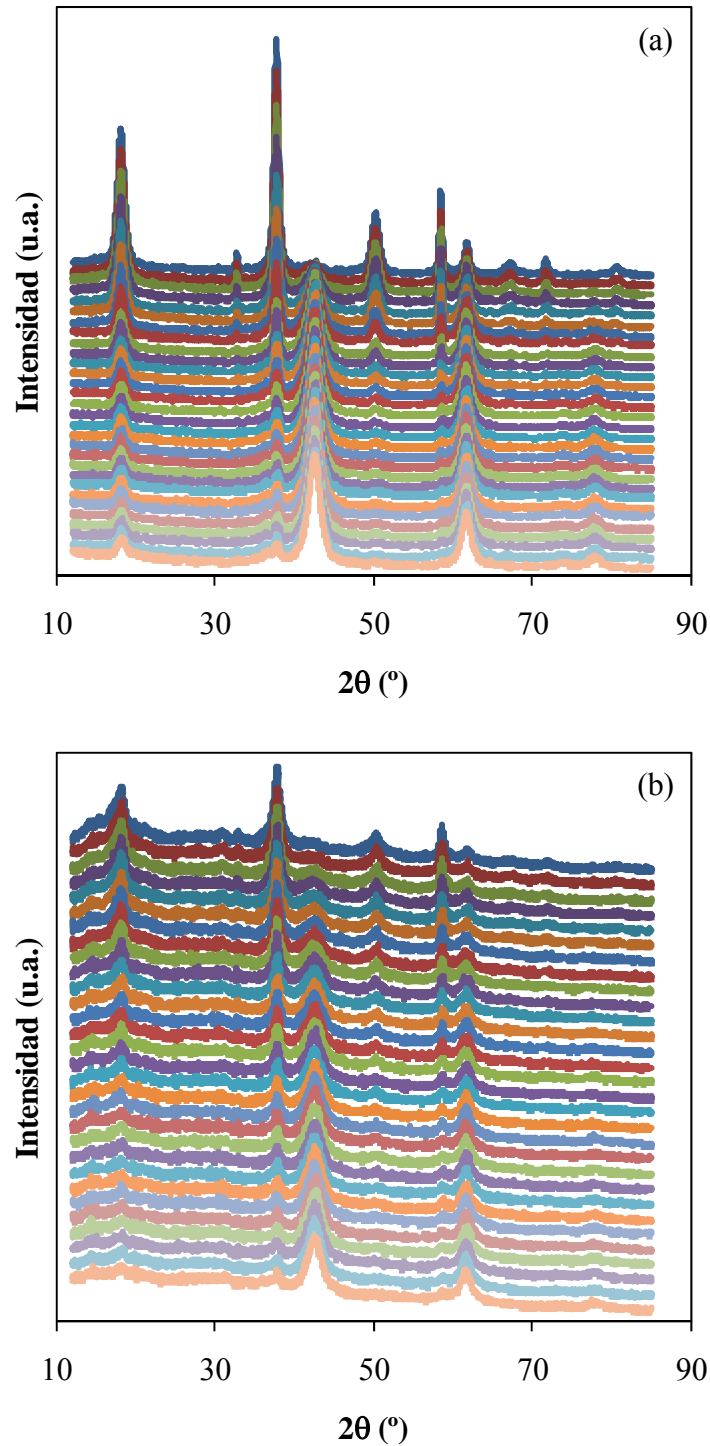


Fig. 53. Difractogramas de rayos X correspondientes a la transformación brucita-periclasa a 608 K (muestras preparado a partir de MgO(I) (a) y MgO(II) (b))

Se comprobó que los datos de disminución, en función del tiempo, del área bajo el pico a 38° de la brucita, que se puede considerar proporcional a la concentración de la fase brucita en la muestra, pueden correlacionarse con una cinética de primer orden. Siendo A_b el área bajo el pico a 38° de la brucita correspondiente al difractograma

tomado a tiempo t , y k_b la constante cinética del proceso, para una cinética de primer orden se tiene que:

$$-\frac{dA_b}{dt} = k_b A_b \quad (31)$$

Separando variables e integrando desde el primer difractograma, a tiempo cero y área A_{b0} , hasta un difractograma tomado a tiempo t :

$$-\ln \frac{A_b}{A_{b0}} = k_b t \quad (32)$$

Por tanto, la representación del logaritmo neperiano de la relación entre el área bajo el pico a un tiempo dado y el área del pico inicial en función del tiempo, debería ser una recta de pendiente la constante cinética del proceso. De acuerdo con las gráficas presentadas en la Fig. 54 y los coeficientes de correlación obtenidos ($R^2 > 0.99$), se puede asumir un comportamiento cinético de primer orden, con constantes $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para las muestras obtenidas a partir de MgO(I) y MgO(II), respectivamente.

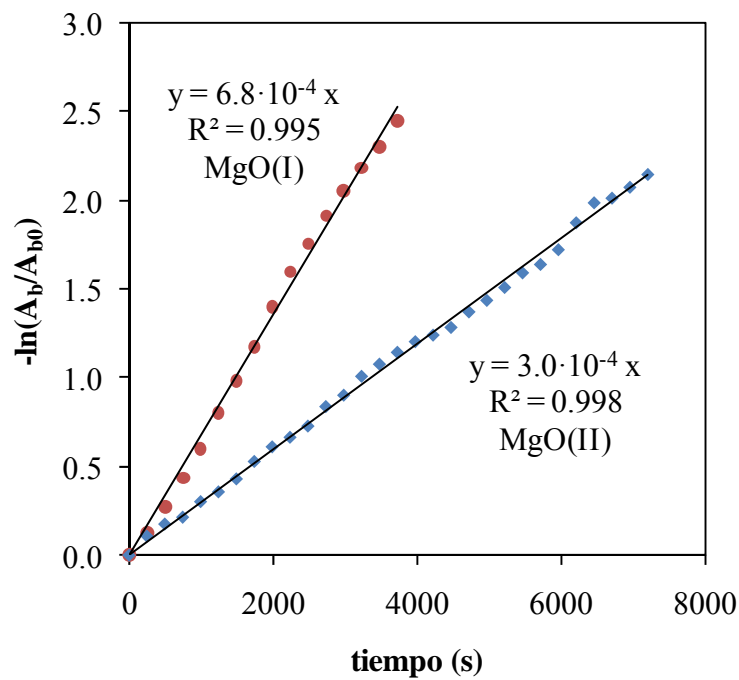


Fig. 54. Correlación cinética correspondiente a la transformación brucita-periclasa a 608 K

En el primer caso, el comportamiento lineal se verificó únicamente en los dieciséis primeros difractogramas, a partir de los cuales comenzó una tendencia asintótica, al concluir la transformación. Para completar la transformación en el segundo caso fue necesario el doble de tiempo, en consonancia con el hecho de que la constante

cinética calculada resultó ser del orden de la mitad que en la otra muestra. Con esto, se tiene que el proceso de deshidroxilación se ve favorecido por el uso como precursor de óxido de magnesio comercial.

6.3.3. Caracterización morfológica

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, así como las distribuciones de tamaños de poro para los óxidos de magnesio considerados en el presente trabajo se recogen en las Figs. 55 y 56, respectivamente, mientras que las propiedades texturales calculadas para los mismos se resumen en la Tabla 12.

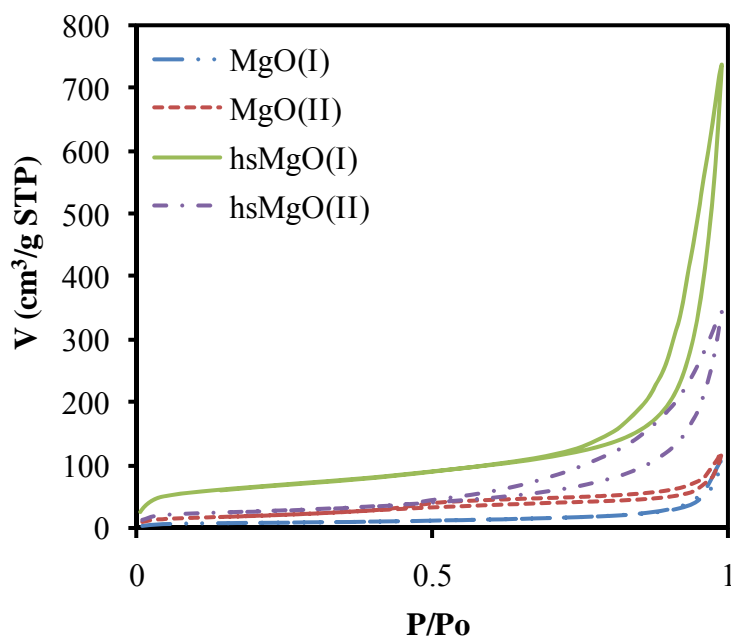


Fig. 55. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K correspondientes a los óxidos de magnesio

Todas las isotermas corresponden al tipo IV, características de sólidos mesoporosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. En cuanto a los bucles de histéresis, no presentan límite de adsorción a presiones relativas altas, por lo que pueden relacionarse con el tipo H3, que se observa en agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija.

Comparando las muestras obtenidas tras hidratación y tratamiento térmico con sus respectivos precursores, se aprecia un importante aumento tanto en el área superficial específica, como en el volumen de poros, siendo el aumento especialmente

significativo en el caso de la muestra de partida comercial (Tabla 12). En este caso, el tratamiento supuso un aumento en el área BET de 25.8 a 221 m²/g y en el volumen de poros de 0.166 a 1.147 cm³/g. En cuanto al tamaño medio de poros, los valores oscilaron entre 7.1 y 17.6 nm, por lo que en todos los casos cabría esperar que la difusión en poros no fuese limitante en el proceso de adsorción de CO₂ [Yu *et al.*, 2006]. Sin embargo, más revelador que el tamaño medio de poro, es su distribución de tamaños. Los óxidos de magnesio precursoras presentaron una distribución bimodal, con picos en torno a 3.5 y 50 nm. Por su parte, las muestras tratadas mostraron una distribución mucho más amplia, especialmente la muestra hsMgO(II), centrada en posiciones intermedias.

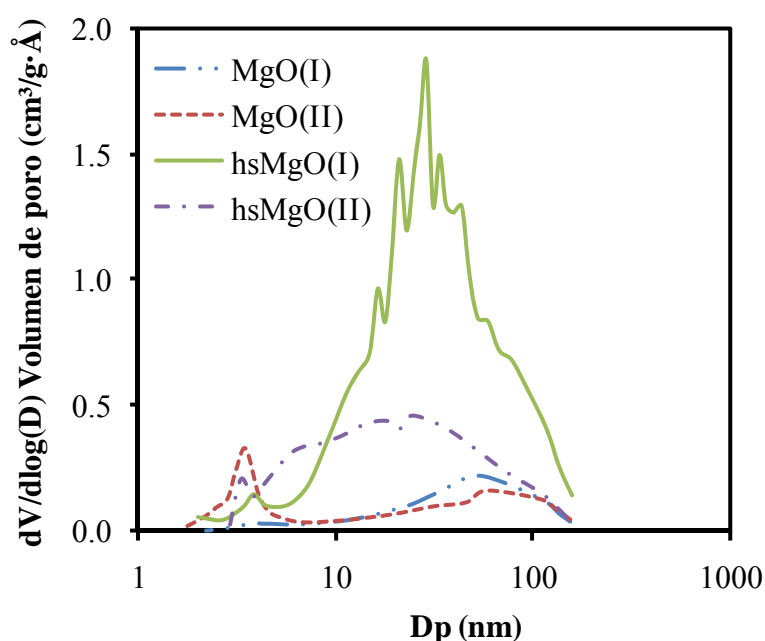


Fig. 56. Distribuciones de tamaños de poro correspondientes a los óxidos de magnesio

El análisis por SEM (Fig. 57) corroboró el carácter laminar de las partículas de los óxidos de magnesio pronosticado por los bucles de histéresis de las isotermas. Se observa que las muestras MgO(I) y MgO(II), en especial la primera, presentan un aspecto más compacto que las muestras tratadas, más porosas, de ahí el mayor área superficial de las últimas. Este fenómeno es más acusado en la muestra hsMgO(I), constituida por finas escamas.

El considerable aumento del área superficial de hsMgO(I) respecto de su precursor, podría relacionarse con la transformación cristalográfica sufrida durante el tratamiento, ya que la mayor velocidad de deshidroxilación habría conducido a una mayor generación de defectos cristalinos y, por tanto, a una mayor área superficial que en el caso de hsMgO(II).

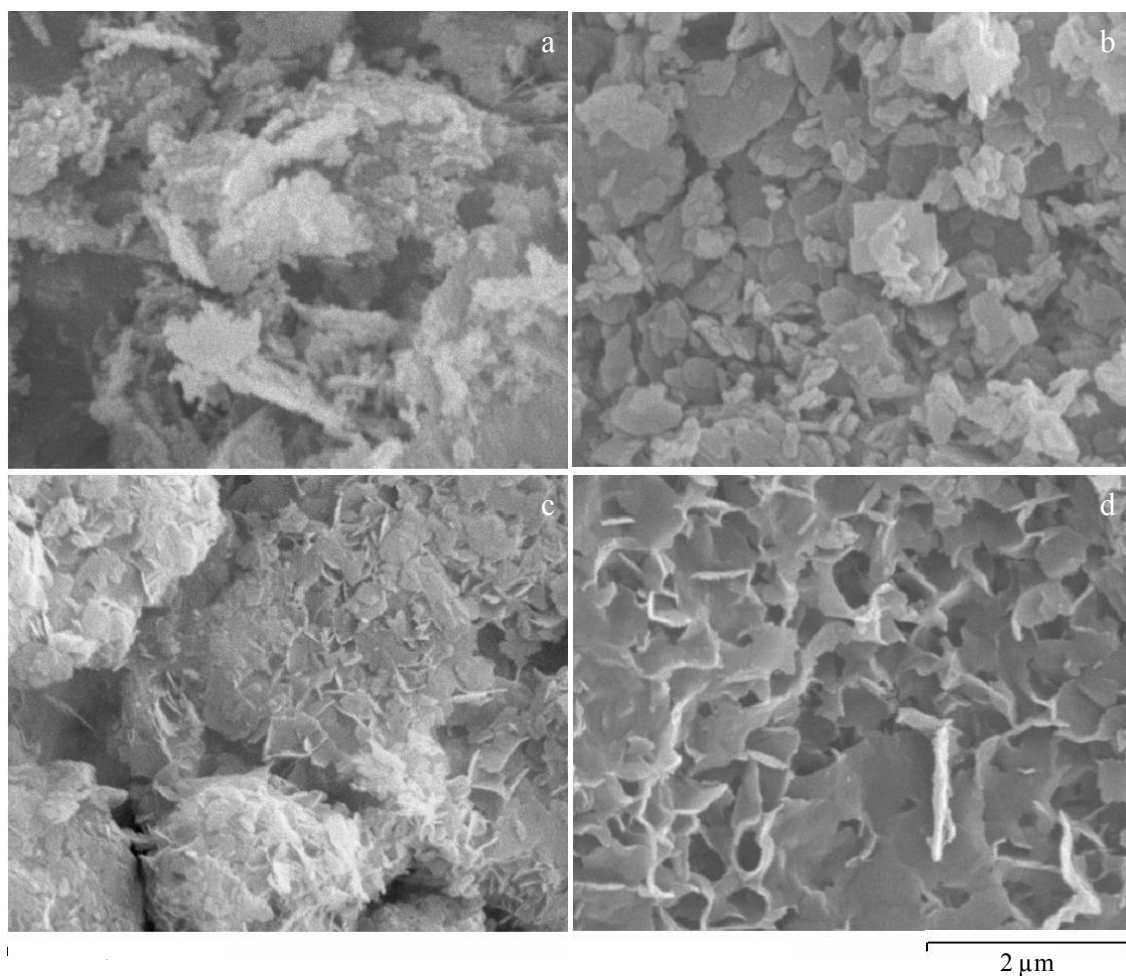


Fig. 57. Imágenes de SEM de las muestras MgO(I) (a), MgO(II) (b), hsMgO(I) (c) y hsMgO(II) (d)

6.4. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ SOBRE LOS ÓXIDOS DE MAGNESIO

6.4.1. Estudio calorimétrico de la adsorción de CO₂

A la vista de las isotermas de adsorción obtenidas por microcalorimetría (Fig. 58), el tratamiento propuesto para los óxidos de magnesio condujo a la obtención de materiales con un notable incremento en su capacidad de adsorción de CO₂, en particular en el caso de hsMgO(I), que triplicó la capacidad de adsorción de su correspondiente precursor.

El análisis de los distintos tipos de centros superficiales presentes en los adsorbentes, en cuanto a su fuerza básica, determinada a partir de las entalpías de adsorción, se recoge en la Fig. 59. La representación del calor diferencial de adsorción

en función del recubrimiento refleja la distribución de los centros básicos. Se observa que al aumentar el recubrimiento se produce una disminución continua en el calor diferencial de adsorción, desde valores iniciales comprendidos entre 133 y 187 kJ/mol hasta valores por debajo de 25 kJ/mol, lo que indica la heterogeneidad de los centros básicos superficiales. En el caso de adsorción de CO_2 , suele tomarse el valor de 25 kJ/mol como límite entre los fenómenos de interacción por quimisorción y fisorción [Atkins, 2000]. Así, la fracción de CO_2 adsorbida con calores diferenciales inferiores a 25 kJ/mol no se incluye en el cálculo de la concentración de centros básicos, al considerarse como CO_2 fisorbido.

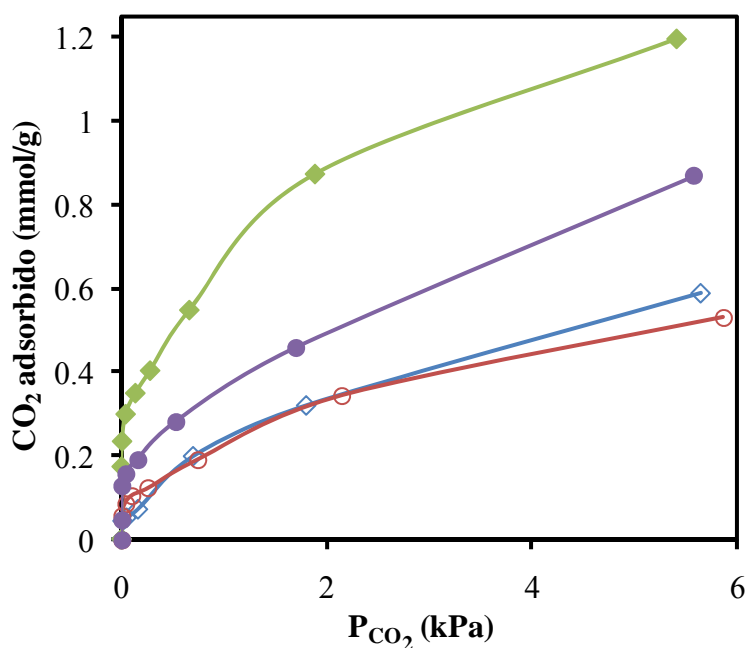


Fig. 58. Isotermas de adsorción de CO_2 obtenidas por calorimetría a 323 K para: MgO(I) (○), MgO(II) (◇), hsMgO(I) (●) y hsMgO(I) (◆)

Los centros responsables de la quimisorción, suelen agruparse, según su fortaleza, en fuertes ($Q > 150$ kJ/mol), medios (90 kJ/mol $< Q < 150$ kJ/mol) y débiles ($Q < 90$ kJ/mol) [Auroux *et al.*, 2001; Meloni *et al.*, 2008], como se muestra en el diagrama de barras de la Fig. 59. Es destacable que, al contrario que las muestras obtenidas a partir de carbonato de magnesio, MgO(I) y hsMgO(I) no presentan centros fuertes, sino únicamente medios y débiles, lo cual es positivo desde el punto de vista de la regeneración de los adsorbentes.

Por tanto, según los resultados obtenidos por calorimetría, la muestra hsMgO(I) posee excelentes cualidades para su uso como adsorbente de CO_2 : importante capacidad de adsorción y fuerza moderada de los centros básicos.

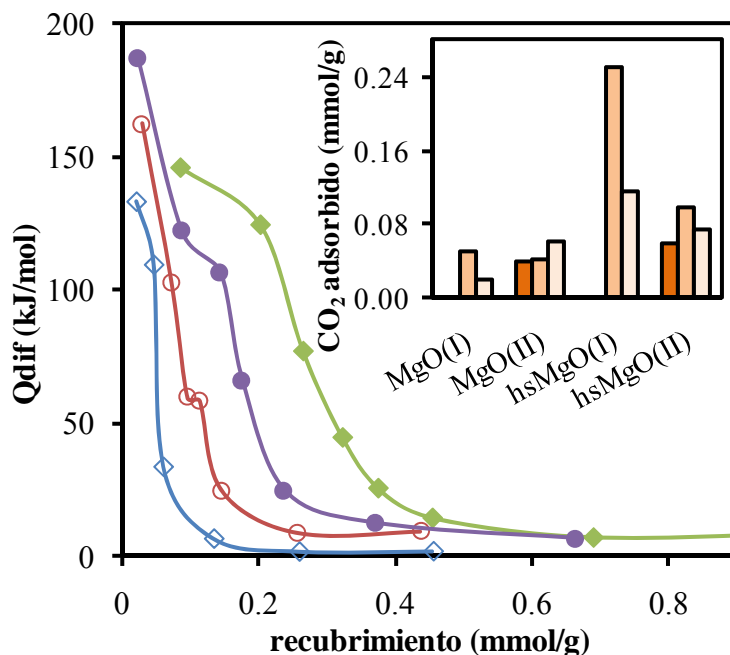


Fig. 59. Calores diferenciales de adsorción del CO_2 en función del recubrimiento a 323 K para: MgO(I) (\circ), MgO(II) (\diamond), hsMgO(I) (\bullet) y hsMgO(II) (\blacklozenge). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: $Q > 150$ kJ/mol (\blacksquare), 90 kJ/mol $< Q < 150$ kJ/mol (\square) y $Q < 90$ kJ/mol (\square)

6.4.2. Caracterización espectroscópica de las especies adsorbidas (FTIR)

Con el objetivo de profundizar en la caracterización de los centros básicos superficiales y de los mecanismos de adsorción de CO_2 , se analizó por FTIR la naturaleza de las especies resultantes de la adsorción de CO_2 sobre los óxidos de magnesio. En la Fig. 60 se recogen, para las distintas muestras, los espectros de infrarrojos en la región $900\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ tras adsorción de CO_2 a temperatura ambiente y subsecuente desorción a vacío a temperaturas crecientes hasta 673 K.

En la Tabla 13 se resumen las bandas asignadas para cada especie en los cuatro óxidos de magnesio tras adsorción de CO_2 a temperatura ambiente, el área de los picos descompuestos correspondientes a cada especie, que se puede considerar proporcional a la concentración de cada tipo de centro, así como los valores de $\Delta\nu_3$. Las distintas especies se han etiquetado como “u” (carbonatos unidentados), “cb” (carbonatos bidentados quelantes), “bb” (carbonatos bidentados puente) y “h” (bicarbonatos).

Tabla 13. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO₂ sobre los óxidos de magnesio

	bb	bb	h/cb	cb	u	u	u	h	u	u	u	u	cb	cb	bb	h/bb
	1706	1685	1662	1635	1594	1517	1432	1409	1382	1349	1306	1220				
MgO(I)	(4)	(4)	(3)	(6)	(9)	(9)	(5)	(6)	(2)	(4)	(8)	(1)				
		[379]	[313]	[254]	[184]	[85]										
	1726	1706	1686	1665	1640	1603	1541	1458	1422	1386	1349	1289	1220			
MgO(II)	(10)	(16)	(18)	(13)	(32)	(31)	(41)	(9)	(22)	(23)	(25)	(21)	(10)			
	[507]	[417]	[375]	[316]	[254]	[119]										
	1731	1704	1683	1662	1633	1591	1538	1457	1429	1406	1383	1347	1306	1277	1218	
hsMgO(I)	(7)	(11)	(13)	(10)	(30)	(18)	(14)	(5)	(5)	(4)	(12)	(6)	(5)			
	[513]	[427]	[377]	[314]	[250]	[184]	[109]									
	1727	1706	1685	1661	1635	1590	1515	1456	1428	1406	1381	1349	1311	1283	1220	
hsMgO(II)	(10)	(7)	(20)	(15)	(23)	(42)	(25)	(13)	(13)	(13)	(22)	(10)	(20)	(11)	(8)	
	[507]	[423]	[374]	[312]	[254]	[184]	[87]									

En negrita (cm⁻¹): bandas de infrarrojo tras adsorción de CO₂ a temperatura ambiente

Entre paréntesis (u.a.): área de los picos individuales

Entre corchetes (cm⁻¹): valores de Δv₃

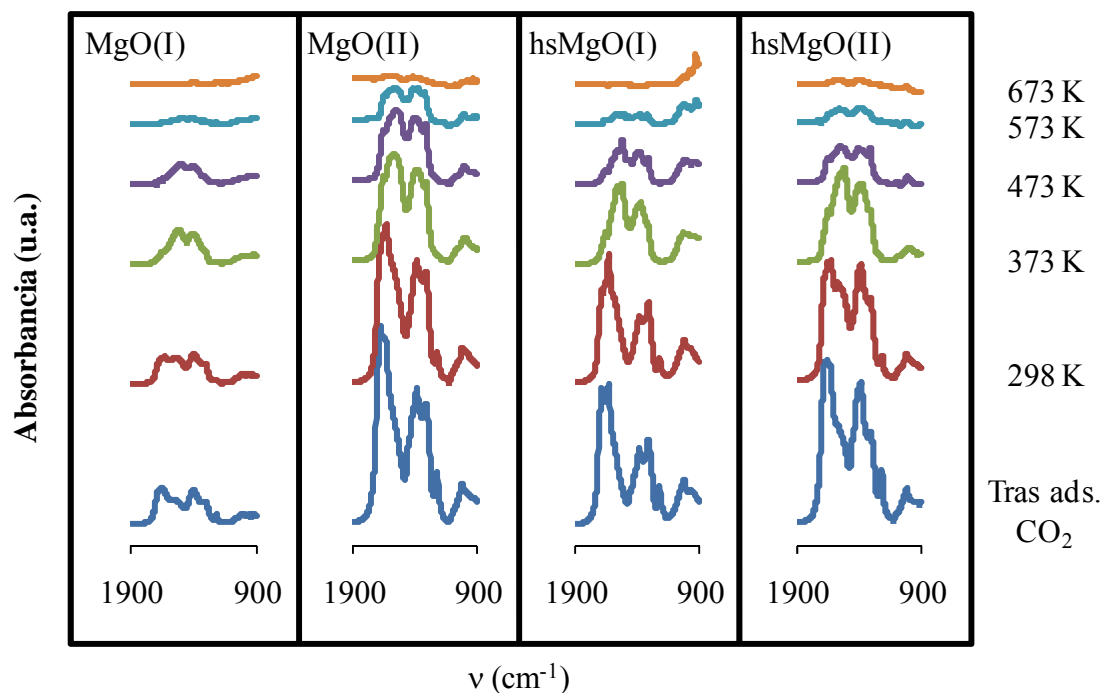


Fig. 60. Espectros FTIR de los óxidos de magnesio tras adsorción de CO₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K)

Las bandas alrededor de 1685, 1460 y 1220 cm⁻¹ se pueden asignar a los modos vibracionales de tensión asimétrica O-C-O (asv_{CO}), de tensión simétrica O-C-O (sv_{CO}) y de flexión C-OH (δ_{COH}), respectivamente, del bicarbonato. Los pares de bandas a 1633-1640 (asv_{CO})/1381-1386 (sv_{CO}), 1590-1603 (asv_{CO})/1406-1409 (sv_{CO}) y 1515-1541 (asv_{CO})/1422-1432 (sv_{CO}) cm⁻¹, con Δv₃ de 250-254, 184 y 85-119 cm⁻¹, respectivamente, pueden relacionarse con distintas especies unidentadas. El primer valor de Δv₃ es superior al considerado típicamente para carbonatos unidentados, sin embargo, la similar estabilidad térmica mostrada por los tres pares de bandas sugiere que podrían estar originadas por especies análogas. Los picos en torno a 1685-1660 cm⁻¹ podrían corresponder a la vibración asv_{CO} de carbonatos bidentados quelantes, mientras que las bandas a 1310-1350 cm⁻¹, a la sv_{CO} de los mismos. Finalmente, se podría considerar la asignación de las bandas a 1730-1705 y 1220-1280 cm⁻¹ a los modos vibracionales asv_{CO} y sv_{CO}, respectivamente, de carbonatos bidentados puente. En función de la adjudicación realizada, los valores de Δv₃ para los carbonatos bidentados quelantes y puente serían 312-379 y 423-507 cm⁻¹, respectivamente, lo cual se encuentra razonablemente de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía, expuestos anteriormente.

En lo referente a la estabilidad térmica de las especies adsorbidas, los carbonatos bidentados puente y los bicarbonatos resultaron formarse en los centros básicos más débiles, ya que desaparecieron por encima de 323 y 373 K, respectivamente. Por su parte, los carbonatos bidentados quelantes y los unidentados, permanecieron tras

evacuación a 573 K. Sin embargo, mientras que las muestras MgO(I) y hsMgO(I) no presentaron picos apreciables en el último espectro, en el caso de MgO(II) y hsMgO(II), una pequeña fracción de carbonatos unidentados resistieron a la evacuación a 673 K. Este hecho se encuentra en consonancia con los resultados obtenidos por calorimetría, donde se determinó la existencia de una fracción de centros más fuertes en las muestras obtenidas a partir del carbonato de magnesio como precursor.

6.4.3. Análisis termogravimétrico de la adsorción de CO₂

En la Fig. 61 se exponen las isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K y presión atmosférica de los óxidos de magnesio considerados. Como se obtuvo del análisis por calorimetría, el tratamiento llevado a cabo sobre los precursores condujo a un incremento significativo en su capacidad de adsorción de CO₂, especialmente en el caso de hsMgO(I).

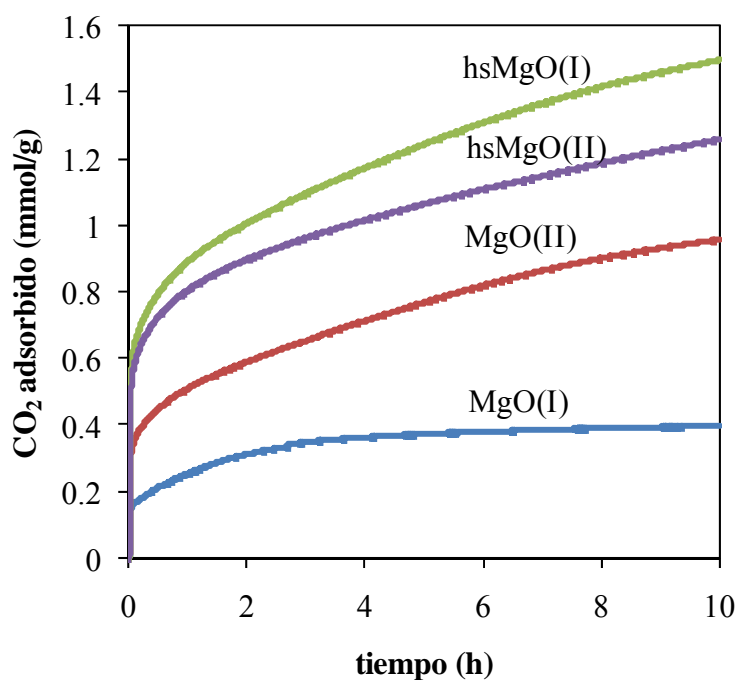
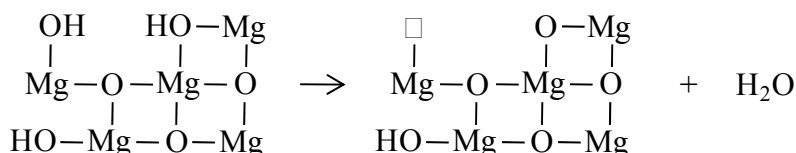


Fig. 61. Isotermas de adsorción de CO₂ a 323 K y 100 kPa obtenidas por termogravimetría sobre los óxidos mixtos

El tratamiento al que se sometieron los óxidos de magnesio de partida supuso cambios de la estructura cúbica de la periclusa a la hexagonal de la brucita y, nuevamente, a la cúbica de las muestras finales. Estos cambios conllevarían tensiones que darían lugar a defectos estructurales y pérdida de cristalinidad y, como consecuencia, aumento en el área superficial, lo que repercutió positivamente en la

capacidad de adsorción de las muestras. Por otro lado, el proceso de deshidroxilación implica la pérdida de una molécula de agua a partir de dos hidroxilos de capas adyacentes, lo que conduce a la creación de vacantes de oxígeno y de iones de oxígeno coordinadamente insaturados, es decir, a la creación de centros ácidos y básicos, respectivamente (Esquema 3) [Wang *et al.*, 1998]. Por tanto, el tratamiento propuesto induce el aumento del área superficial, así como del número de centros básicos responsables de la adsorción del CO₂.



Esquema 3. Creación de defectos durante el proceso de deshidroxilación del Mg(OH)₂ (□: vacante de oxígeno)

Sin embargo, mientras que para la muestra MgO(II) el aumento del área superficial y de la capacidad de adsorción de CO₂ fueron parejos, en el caso de MgO(I) la capacidad de adsorción no aumentó en la misma medida que el área superficial, como se deduce de los datos de capacidad de adsorción por unidad de área superficial presentados en la Tabla 14.

Tabla 14. Capacidad de adsorción de CO₂, expresada en mmol/g y μmol/m², para el primer y segundo ciclos determinados por TG a 323 K y 100 kPa

	mmol/g		μmol/m ²	
	Isoterma 1	Isoterma 2	Isoterma 1	Isoterma 2
MgO(I)	0.40	0.31	15.5	12.2
MgO(II)	0.96	0.99	13.7	14.1
hsMgO(I)	1.50	1.03	6.8	4.6
hsMgO(II)	1.26	1.03	14.7	11.9

Una vez completadas las isotermas, las muestras se sometieron a una etapa de regeneración por incremento de la temperatura hasta 723 K en flujo de nitrógeno. Tras enfriar nuevamente hasta 323 K, se llevó a cabo una segunda etapa de adsorción, constatándose una disminución de la capacidad de adsorción de los adsorbentes tras la regeneración (Tabla 14). Esta disminución fue más significativa para las muestras MgO(I) y hsMgO(I) que para MgO(II) (en este caso la capacidad de adsorción se mantuvo constante) y hsMgO(II). Este hecho podría estar relacionado con que las muestras MgO(II) y hsMgO(II) presentan una mayor fracción de grupos OH⁻, según las bandas de infrarrojos correspondientes a la formación de bicarbonatos (Tabla 13). Así,

durante la etapa de regeneración térmica se podrían producir deshidroxilaciones y transformaciones estructurales que supondrían la creación de centros adicionales que compensarían en cierto modo la pérdida de capacidad.

Para profundizar en el estudio de su comportamiento cíclico, la muestra hsMgO(I) se sometió a sucesivos ciclos de adsorción-regeneración. De las isothermas registradas (Fig. 62) se desprende que tras la disminución acusada en el segundo ciclo, la capacidad de adsorción se estabilizó en los siguientes, manteniéndose en valores que aún suponen una importante capacidad de adsorción de CO₂.

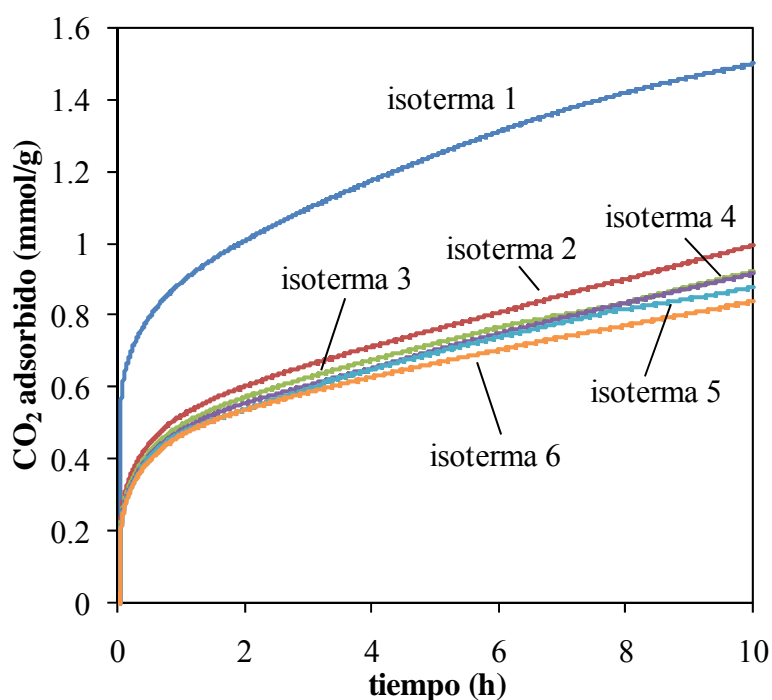


Fig. 62. Isothermas de adsorción de CO₂ a 323 K y 100 kPa para la muestra hsMgO(I) correspondientes a seis ciclos de adsorción-desorción

Finalmente, se abordó el estudio de la influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los óxidos de magnesio. Para la muestra hsMgO(I) se llevaron a cabo experimentos adicionales de adsorción a 373, 473, 573 y 673 K, en cada caso consistentes en seis ciclos consecutivos (Tabla 15). Como cabría esperar al tratarse de un proceso exotérmico, la capacidad de adsorción disminuyó al aumentar la temperatura de 323 a 673 K. Por otro lado, se encontró que la disminución de la adsorción con el número de ciclos es menos acusada a temperaturas elevadas, lo que podría indicar que el efecto negativo de los ciclos influye en mayor medida sobre los centros responsables de la fisisorción que sobre los implicados en la quimisorción.

Tabla 15. Capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) para la muestra hsMgO(I). Influencia del número de ciclos y de la temperatura

	323 K	373 K	473 K	573 K	673 K
Isoterma 1	1.50	1.33	0.87	0.47	0.11
Isoterma 2	1.00	1.04	0.75	0.38	0.14
Isoterma 3	0.92	0.99	0.72	0.36	0.12
Isoterma 4	0.92	0.96	0.69	0.33	0.12
Isoterma 5	0.88	0.93	0.70	0.34	0.11
Isoterma 6	0.84	0.90	0.65	0.31	0.11

6.5. MODELIZACIÓN CINÉTICA DE LA DESORCIÓN DE CO₂

Los termogramas de desorción de CO₂, expresados en función del recubrimiento, para los óxidos de magnesio de alta superficie registrados a distintas velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min) se recogen en la Fig. 63.

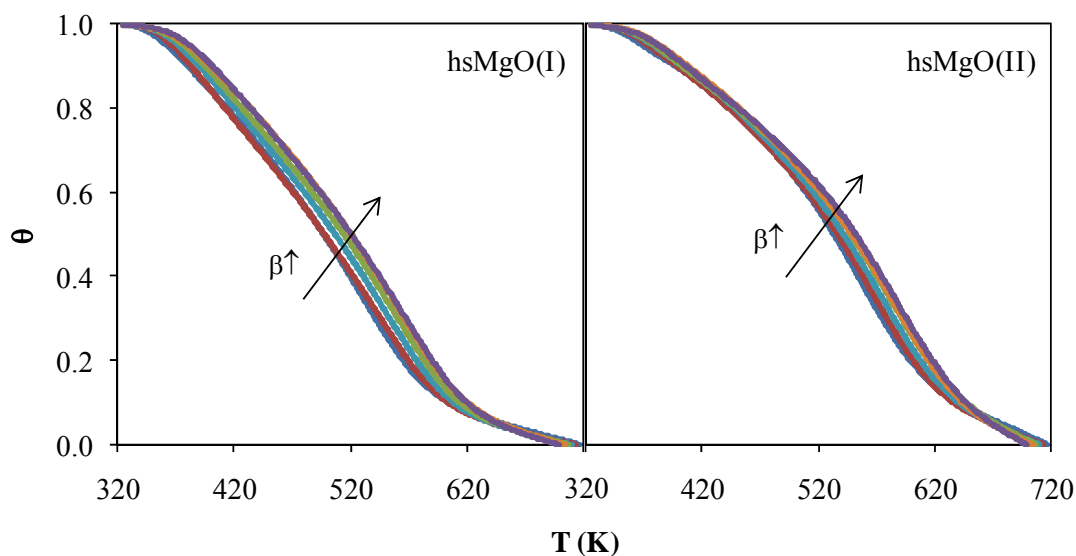


Fig. 63. Termogramas de desorción de CO₂ (θ vs. T) correspondientes a los óxidos de magnesio de alta superficie para $\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min

Las curvas de velocidad de desorción, por su parte, en la Fig. 64. Al contrario que en el caso de los óxidos mixtos, para los óxidos de magnesio el pico mayor es el de alta temperatura, indicando en este caso una mayor proporción de los centros básicos más fuertes. Además, mientras que la muestra hsMgO(I) se descompuso en dos picos, al igual que los óxidos mixtos, el mejor ajuste para hsMgO(II) consistió en tres picos. Este hecho se puede relacionar con los resultados obtenidos por calorimetría, donde

hsMgO(II) fue la única muestra en la que se detectaron los tres tipos de centros, débiles, medios y fuertes.

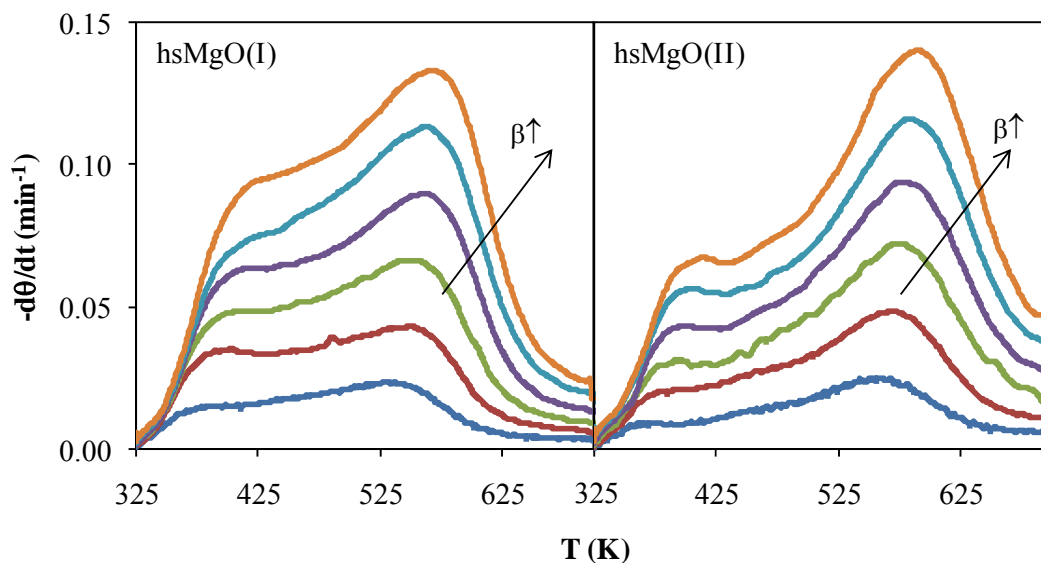


Fig. 64. Curvas de velocidad de desorción de CO_2 en función de la temperatura para los óxidos de magnesio de alta superficie ($\beta = 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 K/min)

Los ajustes para la estimación de los parámetros cinéticos a partir del desplazamiento de los máximos de los picos con la velocidad de calentamiento se presentan en la Fig. 65. Los valores de energía de activación, factor preexponencial (asumiendo cinética de primer orden, como se expuso en 5.5) y CO_2 asociado a cada pico se resumen en la Tabla 16.

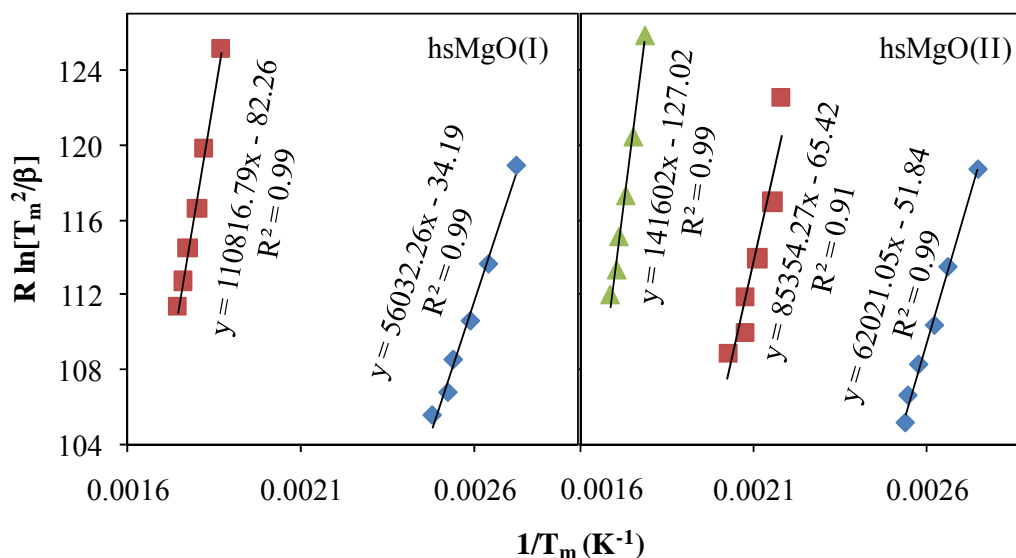


Fig. 65. $R \ln(T_m^2/\beta)$ vs. $1/T_m$ para el primer (◆), segundo (■) y tercer (▲) picos para los óxidos de magnesio de alta superficie

Tabla 16. Parámetros cinéticos (E_a y A) obtenidos a partir del desplazamiento de los máximos de la velocidad de desorción con la velocidad de calentamiento, y cantidad de CO₂ asociada a cada tipo de pico (q)

Muestra	E_a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	q (mmol/g)
hsMgO(I)	56 ± 3	$4 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^5$	0.42
	111 ± 4	$3 \cdot 10^8 \pm 2 \cdot 10^8$	1.04
hsMgO(II)	62 ± 3	$4 \cdot 10^6 \pm 3 \cdot 10^6$	0.14
	85 ± 13	$3 \cdot 10^7 \pm 9 \cdot 10^7$	0.56
	142 ± 7	$7 \cdot 10^{10} \pm 1 \cdot 10^{11}$	0.75

En cuanto a la aplicación del método isoconvensional, las representaciones $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ se muestran en las Figs. 66 y 67, y los valores de energía de activación en función del recubrimiento en la Fig. 68. Al igual que por calorimetría, se aprecia una disminución progresiva de la energía con el recubrimiento, presentando mayores valores de energía la muestra hsMgO(II).

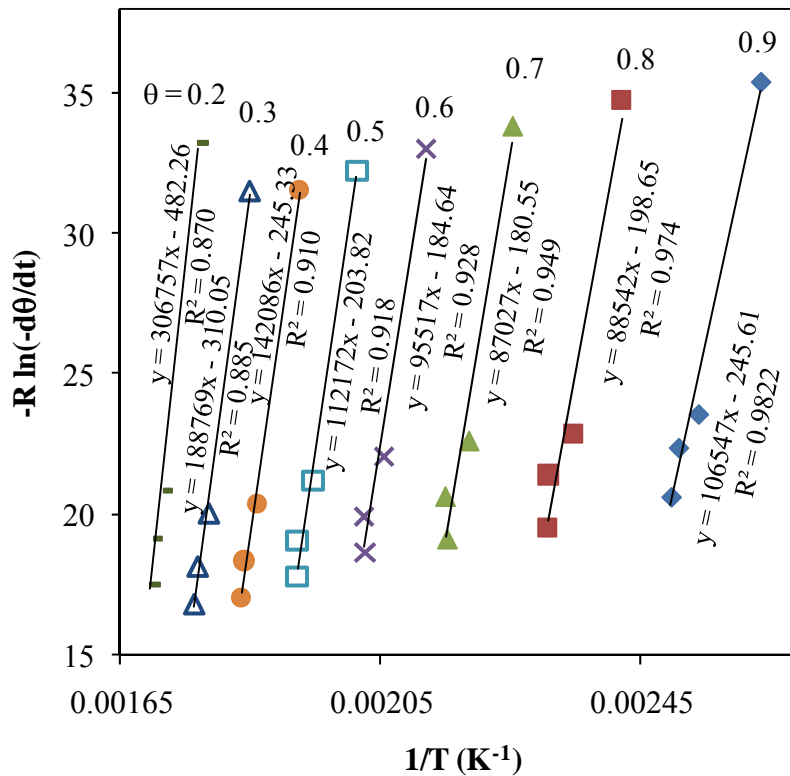


Fig. 66. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra hsMgO(I)

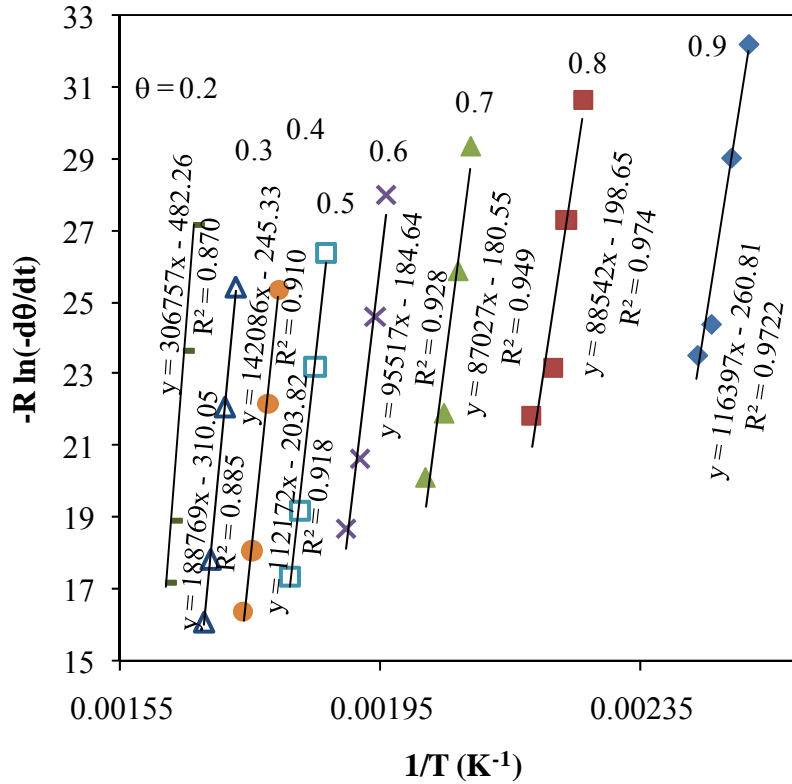


Fig. 67. Representación $-R \ln(-d\theta/dt)$ vs. $1/T$ para la muestra hsMgO(II)

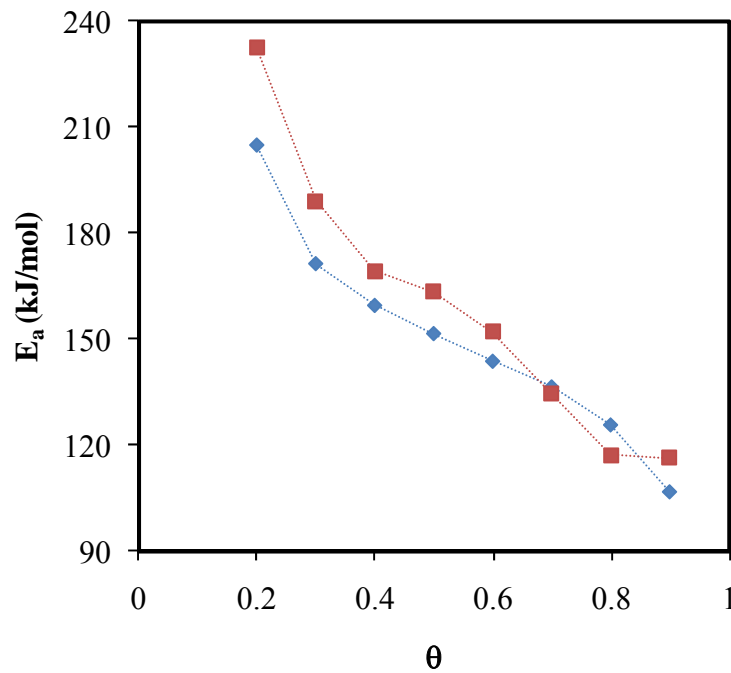


Fig. 68. Valores de la energía de activación de la desorción en función del recubrimiento para las muestras hsMgO(I) (◆) yhsMgO(II) (■)

***7. Condensación catalítica de
etanol sobre óxidos mixtos de
Mg y Al***

7.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

La transformación catalítica del etanol en productos de mayor valor añadido se ha venido investigando desde hace décadas [Franckaerts y Froment, 1964; Peloso *et al.*, 1979]. Sin embargo, el interés por este proceso ha aumentado en los últimos años con el auge del bioetanol, dado el carácter renovable del mismo. El bioetanol puede obtenerse por fermentación de diferentes tipos de biomasa, dando lugar a un producto de características similares a las del etanol petroquímico. El bioetanol de la denominada primera generación se producía a partir de los azúcares contenidos en las plantas o el almidón de las semillas de los cereales [Hashem *et al.*, 2010]. Sin embargo, debido a la competencia con los cultivos alimentarios (aumento del precio de alimentos de primera necesidad) y a los requerimientos de terreno para la extensión de los cultivos (deforestación), en la actualidad la tendencia es hacia una segunda generación, que se nutre de residuos agrícolas y forestales. En este último caso, el bioetanol se plantea como una materia prima competitiva para la producción de hidrógeno por reformado con vapor [Ndou *et al.*, 2003], para la síntesis de olefinas [Tsuchida *et al.*, 2008] y para la preparación de biodiesel de elevada calidad [Di Cosimo *et al.*, 1998].

Por otra parte, hay una gran cantidad de compuestos orgánicos de cuatro carbonos y de utilidad industrial, tales como el butanol (utilizado en síntesis química y como disolvente), o el butadieno (punto de partida para la síntesis de cauchos). Aunque actualmente todos estos compuestos se obtienen por la vía petroquímica de una forma más o menos directa, la posibilidad de obtenerlos a través de biomasa renovable, ha despertado un gran interés en los últimos años [Tsuchida *et al.*, 2006].

Un importante proceso industrial usado para aumentar el número de átomos de carbono en alcoholes es la reacción de Guerbet. En esta reacción, un alcohol primario o secundario reacciona con un alcohol de su mismo tipo o distinto para dar lugar a un alcohol superior [Ndou *et al.*, 2003]. En general se acepta que la reacción de Guerbet transcurre a través de las siguientes tres etapas: deshidrogenación de los alcoholes hacia el correspondiente aldehído, condensación aldólica de los aldehídos resultantes e hidrogenación de los productos de condensación insaturados para dar lugar a alcoholes superiores [Carlini *et al.*, 2004].

En particular, se ha descrito la obtención de 1-butanol a partir de etanol empleando distintos catalizadores, tales como óxidos de metales alcalinotérreos y MgO modificado [Ndou *et al.*, 2003], hidroxiapatitas con distintas relaciones Ca/P [Tsuchida *et al.*, 2006, 2008], u óxidos mixtos de Mg y Al [Di Cosimo *et al.*, 1998]. El 1-butanol es una importante materia prima que se usa como bloque estructural para la producción de ácido acrílico y ésteres acrílicos, además de como disolvente [Di Cosimo *et al.*,

2000; Gines e Iglesia, 1998; Hilmen *et al.*, 1998]. Encuentra también aplicación como aditivo en gasolinas [Kirk y Othmer, 1997].

El etanol se emplea, también, como materia prima para la síntesis de 1,3-butadieno (monómero para la producción de caucho sintético) a través del proceso de Levedev, donde el etanol es deshidrogenado, deshidratado y dimerizado en una etapa sobre catalizadores MgO/SiO₂ [Weissermel y Arpe, 1978]. Este es un proceso tradicional aún utilizado en determinadas partes de mundo, aunque el 1,3-butadieno se produce fundamentalmente como subproducto en el craqueo con vapor de hidrocarburos para producir etileno. En la actualidad, la síntesis de Levedev podría recobrar interés como un proceso competitivo para la producción de 1,3-butadieno a partir de bioetanol, lo que debería estar impulsado por la investigación sobre potenciales catalizadores. Tsuchida *et al.* Han descrito la síntesis de 1,3-butadieno a partir de etanol mediante hidroxiapatitos, centrándose en la influencia de la distribución de centros ácidos y básicos superficiales sobre la conversión y la selectividad [Tsuchida *et al.*, 2006, 2008]. Sin embargo, hasta la fecha, escasean en la bibliografía trabajos sobre esta reacción.

Los óxidos mixtos de Mg y Al derivados de hidrotalcitas han recibido una creciente atención en la búsqueda de catalizadores respetuosos con el medio ambiente gracias a cualidades como son su elevada área superficial, sus propiedades ácido-base y su estabilidad estructural [Cavani *et al.*, 1991], así como por su síntesis relativamente sencilla y económica [Carlini *et al.*, 2004]. Estos materiales contienen los componentes metálicos bien dispersados y en contacto íntimo, por lo tanto son capaces de promover complejas reacciones bifuncionales, que requieren un contacto a escala atómica entre los centros catalíticos [Díez *et al.*, 2003]. Así, los óxidos mixtos de Mg y Al se han estudiado como catalizadores en numerosas transformaciones orgánicas tales como condensaciones aldólicas, condensación de Claisen-Schmidt, condensación de Knoevenagel, isomerización de olefinas, alquilación de dicetonas o epoxidación de olefinas activadas con peróxido de hidrógeno [Sharma *et al.*, 2007].

Las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos de Mg y Al, determinantes en cuanto a la actividad catalítica y la selectividad hacia los distintos productos de reacción, se encuentran enormemente influenciadas por su composición química y el método de preparación de los materiales [Constantino *et al.*, 1995; Prinetto *et al.*, 2000]. Para un óxido mixto con una composición química dada, el número de centros activos puede controlarse modificando el área superficial del sólido, mientras que la fuerza de los centros se puede ajustar modificando el número de defectos cristalinos, es decir, el número de átomos de oxígeno asociados a cationes en menor cantidad que el número de coordinación teórico. A este respecto, se ha publicado que el tratamiento con ultrasonidos durante la etapa de coprecipitación conlleva tanto un aumento en el área

superficial como en el número de defectos y la proporción de los centros básicos de mayor fuerza en los óxidos mixtos [Climent *et al.*, 2004].

Con esto, en el presente trabajo se estudiará la influencia del método de preparación (coprecipitación en condiciones de sobresaturación alta o baja, irradiación o no con ultrasonidos) sobre las propiedades ácido-base superficiales de los óxidos mixtos de Mg y Al derivados de hidrotalcitas, y se correlacionará con sus propiedades catalíticas, en términos de actividad y selectividad hacia los diferentes productos.

7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Como catalizadores en la reacción de condensación de etanol se han empleado cuatro de los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas utilizados en la parte de adsorción de CO₂: 1K723F, 1KUS723F, 2K723F y 2KUS723F, cuyo procedimiento de síntesis se encuentra detallado en el apartado 5.2.

El análisis químico, morfológico y de la basicidad superficial de las muestras llevado a cabo en las secciones 5.3 y 5.4, se completó, de cara a su uso como catalizadores, con la caracterización de los centros ácidos superficiales mediante desorción a temperatura programada de NH₃ preadsorbido, así como mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol. Este test catalítico permite evaluar cualitativamente qué tipo de centros activos con propiedades ácido-base tiene el sólido en función de los productos de reacción detectados: propileno, acetona o éter isopropílico.

7.2.1. Estudio de la acidez superficial mediante desorción de amoníaco a temperatura programada

Los perfiles de TPD-NH₃ para las muestras se presentan en la Fig. 69, donde también se incluyen los valores de la temperatura en el máximo del pico (T_m) y del área bajo el mismo, relativa a la de la muestra 2K723F (A_r). El área bajo las curvas es proporcional al NH₃ desorbido y, por tanto, a la concentración de centros ácidos. Por su parte, T_m se puede tomar como una medida de la fuerza de los centros, ya que cuanto mayor sea la acidez, mayor temperatura será necesaria para verificar la desorción. Similares consideraciones pueden ser extraídas de todos los catalizadores en cuando a su acidez superficial, a excepción de 2K723F, que presentó tanto una mayor densidad de centros ácidos como una mayor fuerza promedio de los mismos.

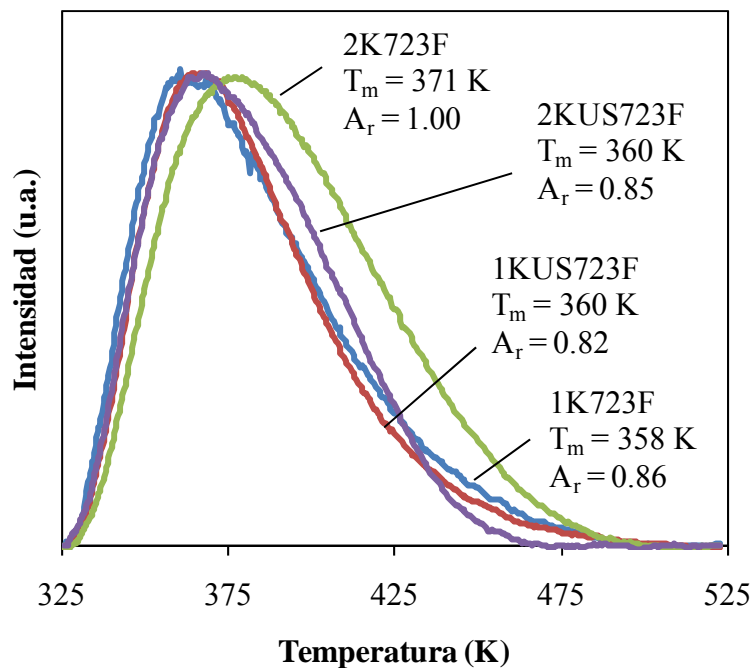


Fig. 69. Perfiles de TPD-NH₃ para los óxidos mixtos (T_m : temperatura en el máximo del pico; A_r : área bajo el pico, relativa a la de la muestra 2K723F)

7.2.2. Estudio de la acidez superficial mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol

A parte de las medidas directas de la acidez, consistentes en la adsorción de moléculas sonda gaseosas como el NH₃, reacciones catalíticas como la de descomposición del isopropanol se han aplicado como caracterización indirecta de la acidez de los catalizadores en condiciones de reacción [Ai, 1975; Gervasini y Auroux, 1991]. Dependiendo de las propiedades ácido-base superficiales del catalizador en cuestión, el isopropanol puede experimentar tres tipos de reacciones competitivas, a saber: deshidrogenación, con formación de acetona; deshidratación intramolecular hacia propeno; y deshidratación intermolecular, dando lugar a diisopropil éter [Aramendía *et al.*, 1996]. Mientras que la reacción de deshidrogenación hacia acetona requiere centros básicos de fuerza intermedia [Díez *et al.*, 2000], la formación de propeno puede transcurrir por diferentes mecanismos. En sólidos con centros ácidos fuertes, el isopropanol tiende a sufrir deshidratación a través de un mecanismo E₁ en el que sólo intervienen centros ácidos. Sin embargo, en óxidos anfóteros la reacción ocurre a través de un mecanismo concertado E₂, involucrando pares ácido-base de fuerza similar. Por último, la deshidratación intramolecular puede transcurrir también en catalizadores con pares ácido débil-base fuerte mediante un mecanismo E_{1CB}. Por su

parte, siguiendo un mecanismo E₂, se puede formar asimismo diisopropil éter [Tsuchida *et al.*, 2008].

El test catalítico de descomposición del isopropanol se realizó en un reactor de cuarzo en forma de “U” de 4 mm diámetro interno alojado en el interior de horno eléctrico. La muestra (100 mg) se colocó sobre un tapón de lana de cuarzo y se introdujo un termopar en el lecho catalítico para controlar la temperatura de reacción. La alimentación (30 mL/min) consistió en una corriente de isopropanol (Prolabo, 99.7 %) al 2.8 % (en volumen) en nitrógeno. Con anterioridad a la reacción, las muestras fueron pretratadas a 723 K durante 1 h en flujo de nitrógeno. Los gases de salida del reactor se analizaron en línea mediante espectroscopía de masas.

Las reacciones llevadas a cabo condujeron a acetona como producto principal para los cuatro catalizadores ensayados. En ningún caso se detectó diisopropil éter, mientras que sólo en dos casos se formó propeno: con la muestra 2K723F, mostrando una selectividad máxima del 35 % a 633 K, y con 1KUS723F, con selectividad máxima del 10.5 % a la misma temperatura. Puesto que, según los ensayos de TPD-NH₃, la muestra 2K723F mostró un mayor carácter ácido que el resto, la reacción de deshidratación en este caso podría haber transcurrido principalmente por un mecanismo E₂. Por su parte, en la muestra 1KUS723F no se detectaron diferencias significativas con las dos restantes en cuanto a su acidez, lo que sugiere que el mecanismo responsable de la formación de propeno en este caso podría haber sido diferente. Sin embargo, a la vista de los resultados y dada la concomitancia de mecanismos de reacción hacia la formación de propeno, este test catalítico no resulta demasiado esclarecedor.

7.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los experimentos de conversión del etanol en fase gas se llevaron a cabo entre 473 y 723 K en el mismo dispositivo que el descrito anteriormente para la reacción del isopropanol. El catalizador (100 mg, tamaño de partícula entre 100 y 250 μm) se pretrató en flujo de He durante 1 h antes de la reacción. El etanol (Panreac, 99.5 %) se vaporizó en He y la corriente resultante, con un 5.5 % en volumen de etanol, se alimentó al reactor con un flujo de 30 mL/min ($W/F_{A0} = 24.7 \text{ g}\cdot\text{h/mol}$; $WHSV = 0.215 \text{ h}^{-1}$). Los gases de salida del reactor se analizaron en línea mediante un espectrómetro de masas (Pfeiffer Vacuum-300), previamente calibrado para la respuesta de los productos de reacción. Asimismo, la identificación de los productos se corroboró mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS, Shimadzu QP-2010).

Para descartar la influencia tanto de limitaciones de transferencia de masa externa como de difusión interna, se replicaron los experimentos con el más activo de los catalizadores (2KUS723F) empleando mayores tamaños de partícula (350-500 μm) y trabajando con la mitad del flujo total (misma concentración de etanol) y de masa de catalizador. Los resultados obtenidos en los dos experimentos adicionales fueron similares a los del original, lo que sugiere la ausencia de efectos limitantes ocasionados por la transferencia de masa tanto interna como externa.

Los resultados obtenidos para la conversión alcanzada a temperaturas crecientes se reflejan en la Fig. 70, mientras que las selectividades alcanzadas por los principales productos de reacción se recogen en Fig. 71 – Fig. 74. La conversión se calculó como la relación entre el flujo molar de etanol reaccionado y el flujo molar de etanol introducido, mientras que la selectividad hacia cada producto se estableció como los moles formados de dicho producto por cada mol de etanol reaccionado, multiplicado por dos en el caso de los compuestos de cuatro carbonos, de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

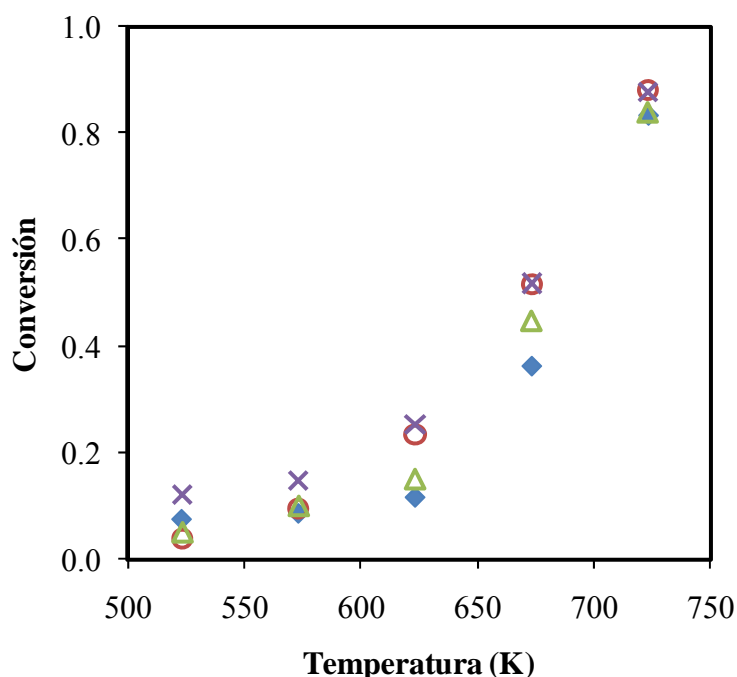


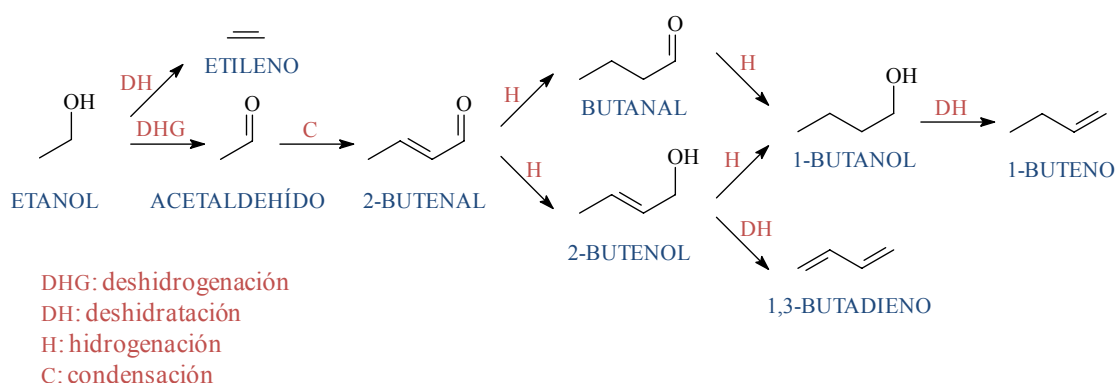
Fig. 70. Evolución de la conversión con la temperatura sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (◆), 1KUS723F (○), 2K723F (△) y 2KUS723F (×)

Se observa que la tendencia seguida por las distintas muestras en cuanto a la conversión es muy similar, encontrándose las mayores diferencias para valores más bajos de conversión. En esta zona, la muestra 2KUS723F fue la que proporcionó los mayores valores de conversión, lo que se puede relacionar con su mayor concentración de centros básicos, según se determinó por los estudios de adsorción de CO_2 (mayor

valor de la cantidad adsorbida de forma irreversible, Tabla 9). Con el aumento de la temperatura se produce una competición entre las reacciones catalizadas por centros ácidos y básicos, dando lugar a menores diferencias entre los catalizadores, en términos de conversión global.

Los balances al carbono, considerando la cantidad de etanol introducido como reactivo y la concentración de etanol a la salida, junto con la de todos los productos identificados, presentaron cierres superiores al 95 % en todos los experimentos realizados. No podría descartarse la presencia de pequeñas cantidades de productos de condensación más pesados, de acuerdo con lo expuesto por otros autores para esta reacción [Tsuchida *et al.*, 2006, 2008]. Con el objetivo de descartar la posibilidad de desactivación rápida por parte de los compuestos de condensación más pesados, se llevaron a cabo experimentos de reacción adicionales con los distintos catalizadores, a 675 K durante 8 h. En todos los casos, tanto las conversiones como las selectividades permanecieron prácticamente inalteradas (la disminución de la conversión fue inferior al 6 % en el peor de los casos). Teniendo en cuenta que el tiempo total de los experimentos de reacción propuestos fue de aproximadamente 10 h y que durante la mayor parte del mismo la temperatura de trabajo fue inferior, se puede concluir que la desactivación no afectó a la actividad de los catalizadores durante los experimentos realizados.

A partir de los resultados obtenidos, se puede plantear el mecanismo general de reacción que se muestra en el Esquema 4. En términos generales, se obtuvieron dos productos primarios a partir del etanol: etileno y acetaldehído. El etileno se forma por deshidratación de etanol sobre centros ácidos, aunque, como se discutirá más adelante, también pueden tener lugar mecanismos que involucran centros básicos fuertes. El etileno formado no reacciona posteriormente; el acetaldehído, en cambio, sigue sucesivas reacciones, como indica la continua disminución de la selectividad hacia este compuesto a medida que aumenta la conversión del etanol (Fig. 71).



Esquema 4. Mecanismo general para la conversión de etanol sobre los óxidos mixtos

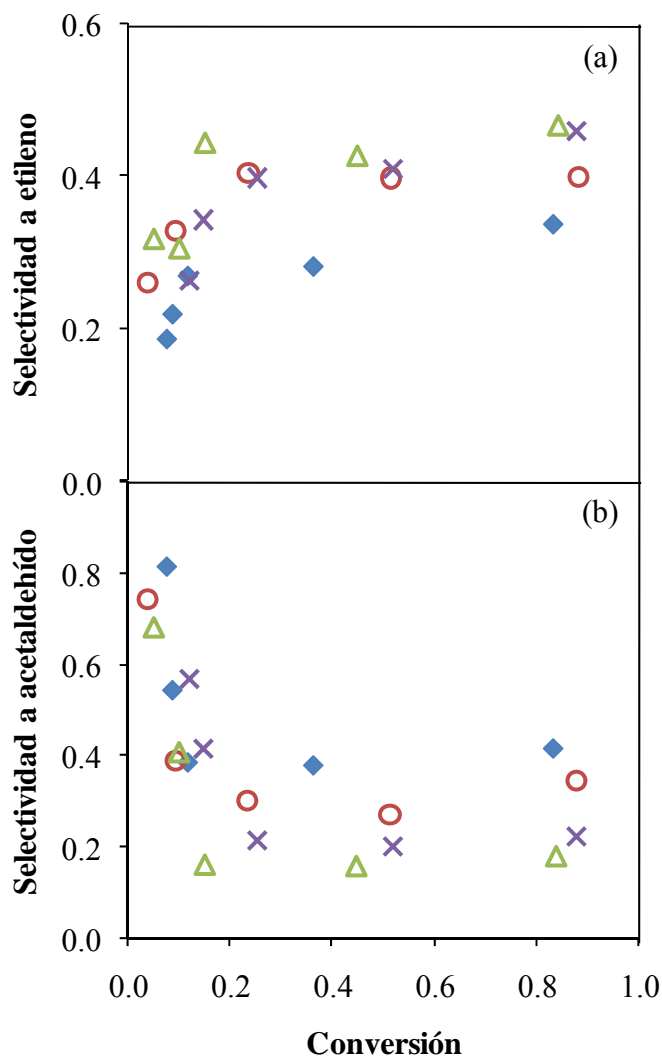


Fig. 71. Curvas selectividad-conversión para los dos productos primarios, etileno (a) y acetaldehído (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (◆), 1KUS723F (○), 2K723F (△) y 2KUS723F (×)

Aunque algunos autores [Ndou *et al.*, 2003] han postulado la posibilidad de una condensación directa entre dos moléculas de etanol (por sustracción de un protón del carbono β y el ataque nucleofílico a la segunda molécula de etanol), dando lugar a una molécula de 1-butanol, los resultados extraídos del presente estudio sugieren la prevalencia de un mecanismo alternativo, debido fundamentalmente a dos factores: el perfil del acetaldehído observado, que sugiere que este participa en subsecuentes reacciones, y la presencia de cantidades significativas de 1,3-butadieno, que no puede formarse a partir del 1-butanol. Como productos primarios, la selectividad hacia etileno y acetaldehído es significativamente superior a la del resto de productos.

El producto primario de condensación detectado es el 2-butenal (Fig. 72). Según el mecanismo aceptado para la condensación aldólica por catálisis básica, el producto

primario sería el 3-hidroxiбутanal, sin embargo este compuesto se deshidrata fácilmente sobre pares ácido-base fuerte para formar 2-butenal. Este compuesto puede seguir a continuación dos caminos de reacción alternativos basados en reacciones de hidrogenación, dando lugar a butanal (hidrogenación del doble enlace) o 2-buten-1-ol (hidrogenación del grupo carbonilo). Estas hidrogenaciones puede transcurrir involucrando átomos de hidrógeno superficiales (protones e hidruros) resultantes de la deshidrogenación del etanol.

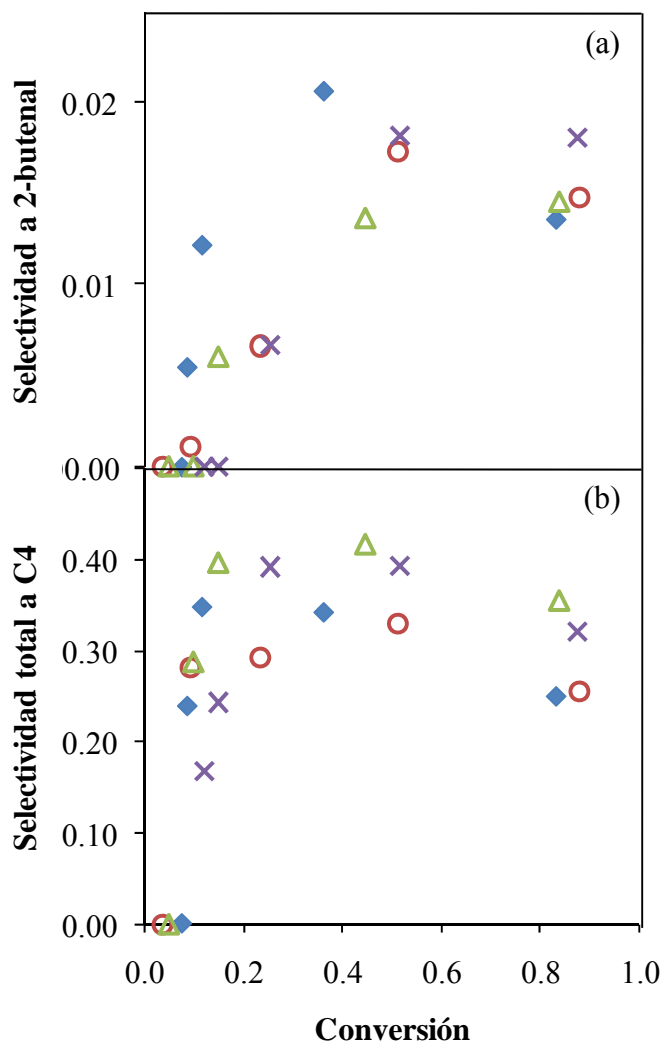
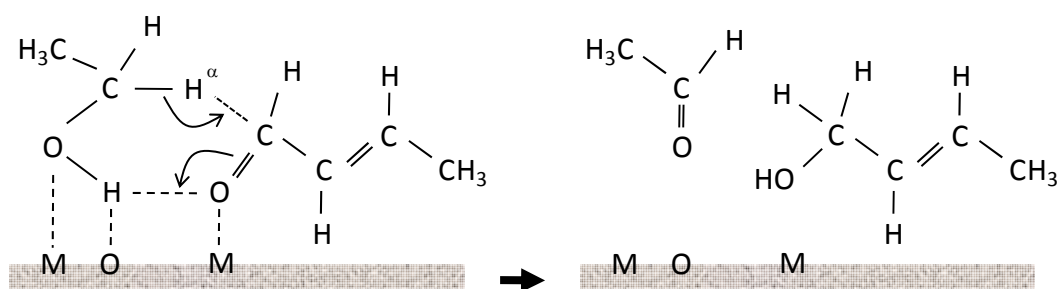


Fig. 72. Curvas selectividad-conversión para el producto de condensación primario, 2-butenal (a) y para el conjunto de C4s (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (◆), 1KUS723F (○), 2K723F (△) y 2KUS723F (×)

Normalmente, la hidrogenación de enlaces C=C y C=O se entiende en presencia de hidrógeno y de catalizadores metálicos, sin embargo, Di Cosimo *et al.* (1998) y Tsuchida *et al.* (2008) establecieron la posibilidad de que la hidrogenación de aldehídos saturados o α,β -insaturados se lleve a cabo por reacción con especies de hidrógeno procedentes de la adsorción disociativa de alcoholes dando lugar a especies aldehídicas.

Además, la reducción del enlace C=O podría proceder también por el mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), a través de un intermedio cíclico de seis miembros formado por moléculas adyacentes de aldehído y etanol, que resulta en la transferencia de un hidruro (hidrógeno α) sin la participación de fragmentos H superficiales, como se muestra en el Esquema 5 [Di Cosimo *et al.*, 2004]. Mecanismos análogos se podrían postular para la hidrogenación del butanal a 1-butanol.



Esquema 5. Reducción del enlace C=O por el mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)

En lo referente a las olefinas C₄, cabría esperar que los dos compuestos observados (1-buteno y 1,3-butadieno) se formasen por deshidratación del 1-butanol y el 2-buten-1-ol respectivamente, mediante un mecanismo similar al propuesto para la formación de etileno a partir de etanol. De acuerdo con esto, la evolución de la selectividad con la conversión para ambos alcoholes (especialmente para el 1-butanol) mostró la evolución típica de un producto de reacción secundario experimentando reacciones posteriores, mientras que las olefinas manifestaron el comportamiento de productos de reacción secundarios que no sufren reacciones adicionales (Fig. 74).

Las tendencias en cuanto a actividad y selectividad de los catalizadores estudiados pueden explicarse en términos de la concentración y fuerza de sus centros ácidos y básicos, descritos con anterioridad. Así, la deshidratación del etanol a etileno tuvo lugar preferentemente en los catalizadores sintetizados por el método de coprecipitación en condiciones de sobresaturación alta; mientras que el catalizador preparado a sobresaturación baja sin ultrasonidos, con menor acidez, tanto en términos de concentración como de fuerza, presentó la menor selectividad hacia la formación de etileno (Fig. 71 (a)). La relativamente elevada actividad de la muestra 2K723F hacia la deshidratación podría estar relacionada con su mayor carácter ácido. La presencia de una elevada densidad de centros Al³⁺-O²⁻ junto con centros básicos de fuerza moderada favorece la formación de etileno vía eliminación E₂. Este es un mecanismo concertado que requiere pares ácido-base de fuerzas similares y transcurre sin formación de especies iónicas intermedias [Di Cosimo *et al.*, 1998].

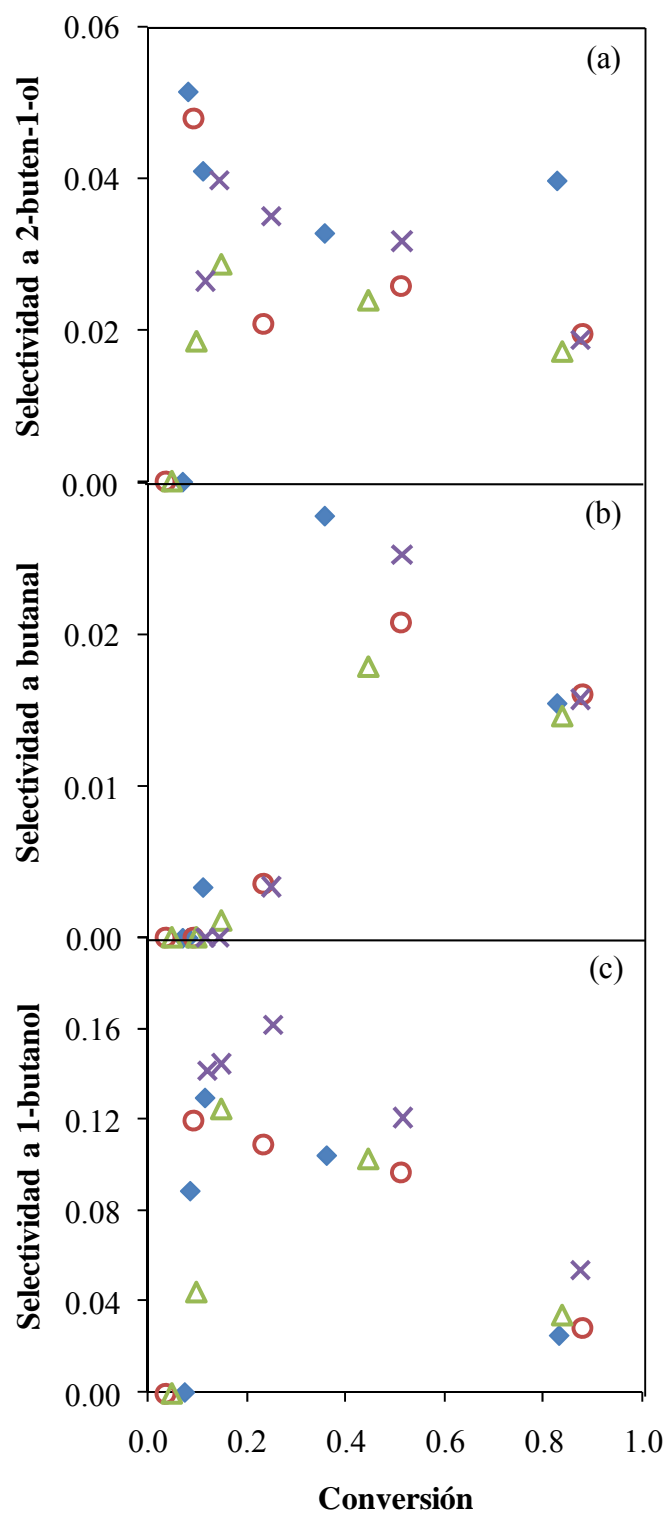


Fig. 73. Curvas selectividad-conversión para los C4s parcial o totalmente hidrogenados: 2-buten-1-ol (a), butanal (b) y 1-butanol, sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (◆), 1KUS723F (○), 2K723F (△) y 2KUS723F (×)

La selectividad hacia etileno desarrollada por la muestra 2KUS723F es cercana a la del 2K723F, a pesar de que sus propiedades ácidas son más similares a las de los catalizadores preparados a sobresaturación baja. La explicación podría encontrarse en

que la muestra preparada con ultrasonidos contiene una mayor proporción de los centros básicos más fuertes, como se evaluó por FTIR, lo que podría permitir que la deshidratación tuviese lugar preferentemente a través del mecanismo alternativo E_{1cB} [Di Cosimo *et al.*, 1998]. Este mecanismo supone la adsorción disociativa de una molécula de etanol en un par ácido-base fuerte dando lugar a un etóxido intermedio. A continuación, se produce la sustracción de un hidrógeno β del etóxido por parte de una base fuerte, formando un carbanion y, finalmente, el par electrónico expelle el oxígeno y se forma el doble enlace.

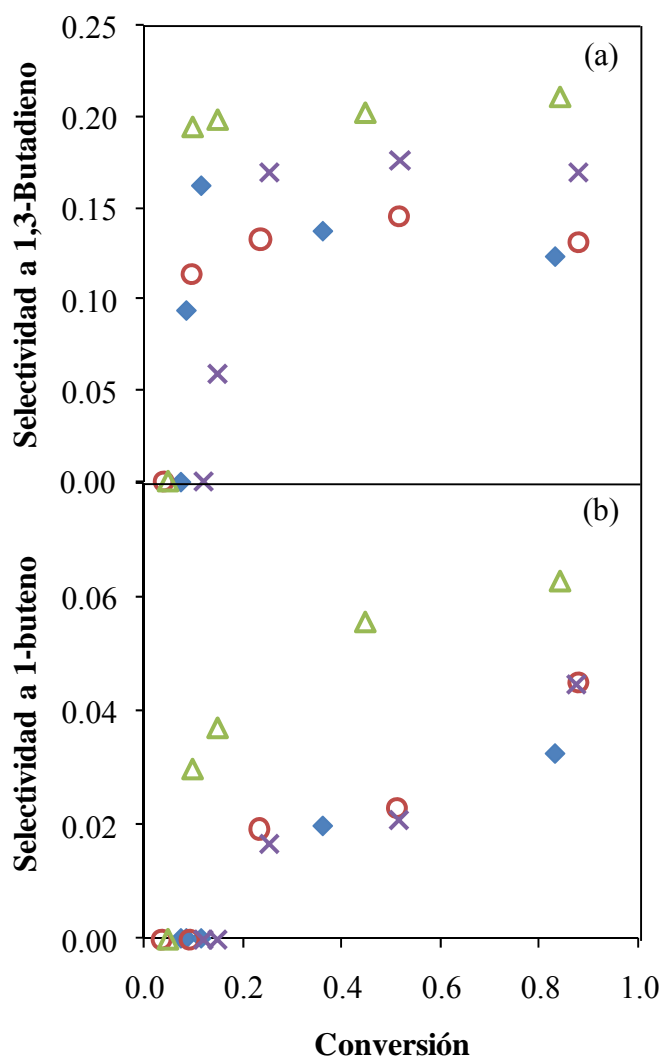
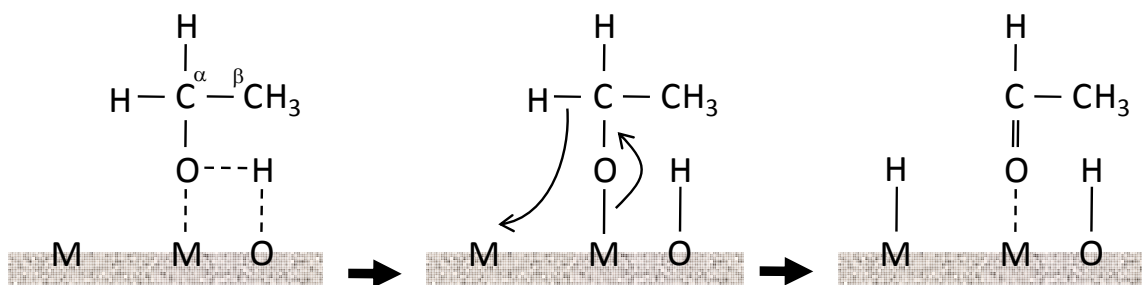


Fig. 74. Curvas selectividad-conversión para las olefinas C4s: 1,3-butadieno (a) y 1-buteno (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Al: 1K723F (◆), 1KUS723F (○), 2K723F (△) y 2KUS723F (×)

La conversión de etanol en acetaldehído, teniendo en cuenta tanto el acetaldehído detectado como el reaccionado, fue especialmente importante en la muestra 1K723F y presentó valores similares para los tres catalizadores restantes (Fig.

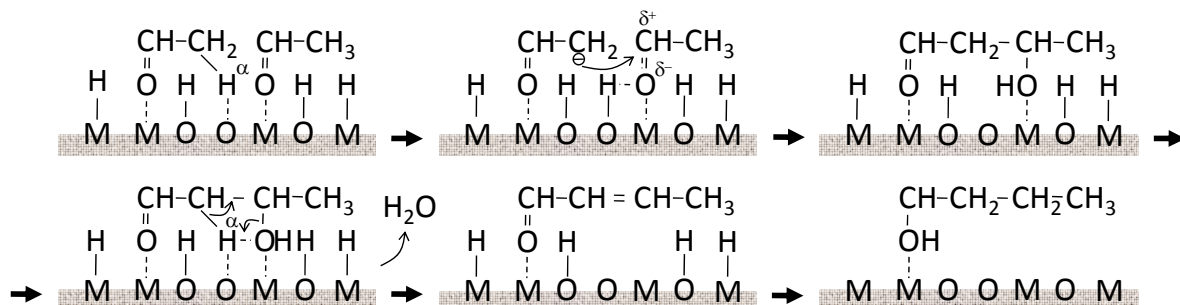
71 (b)). Asimismo, la concentración de centros básicos responsables de la adsorción de CO_2 en forma de carbonatos bidentados quelantes sobresalió para la muestra 1K723F respecto al resto (Tabla 10). Estos centros pueden relacionarse con centros básicos de fuerza media, $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$, lo que sería consistente con el mecanismo de reacción planteado en el Esquema 6. En la primera etapa, el etanol procedente de la fase gas se adsorbe sobre un par $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$. A continuación, la pérdida del hidrógeno adsorbido conduce a un intermedio etóxido que se disocia en acetaldehído e hidruro involucrando un centro ácido adyacente [Tsuchida *et al.*, 2008].



Esquema 6. Mecanismo de conversión de etanol en acetaldehído

En cuanto a la reacción de condensación, los resultados deben discutirse teniendo en cuenta tanto la selectividad al producto de condensación primario (2-butenal) como la selectividad total a los productos C4 (Fig. 72). En términos generales, 1K723F es el catalizador más selectivo a conversiones bajas, lo cual puede venir motivado porque es el más selectivo también para la formación de acetaldehído y, por lo tanto, la concentración superficial de acetaldehído sería mayor, facilitando su reacción. A conversiones mayores la tendencia se invierte, siendo los catalizadores preparados en condiciones de sobresaturación alta los más selectivos. Para encontrar la explicación a este comportamiento, ha de tenerse en cuenta que la condensación aldólica necesita tanto centros básicos fuertes como pares ácido-base [Di Cosimo *et al.*, 1998]. Como se sintetiza en el Esquema 7, la reacción tiene lugar entre dos moléculas de acetaldehído adsorbidas, comenzando con la sustracción de un hidrógeno α de una de las moléculas de acetaldehído. Los hidrógenos α de compuestos carbonílicos tienen un carácter ligeramente ácido, ya que la carga negativa resultante tras su pérdida es compartida por el átomo de oxígeno, electronegativo, y el ion enolato es estabilizado por la resonancia entre ambas formas. No obstante, la acidez de este hidrógeno es inferior a la del hidrógeno del grupo hidroxilo del etanol ($\text{pK}_{\text{a,etanol}} = 16$; $\text{pK}_{\text{a,acetaldehído}} = 17$) [McMurry, 2000], por lo que se requiere mayor basicidad para la sustracción del mismo. El carbanión resultante (enolato) ataca al carbono electrofílico del aldehído adyacente, para formar un aldol. Un aldehído α,β -insaturado (2-butenal) se forma a continuación por deshidratación del aldol. Es frecuente en este tipo de reacciones que el intermedio β -hidroxicarbonílico no se aisle, lo que está relacionado con que el aldehído α,β -

insaturado formado se trata de una enona conjugada, que goza de una estabilidad especial por la interacción entre los electrones pi del enlace C=C y los electrones pi del grupo carbonilo, lo que conduce a una deslocalización parcial de los electrones entre los cuatro centros atómicos.



Esquema 7. Mecanismo de reacción para la condensación aldólica entre moléculas de acetaldehído adsorbidas

Respecto a la reacción posterior del 2-butenal, las hidrogenaciones de los dobles enlaces C=O y C=C para dar 2-buten-1-ol y butanal, respectivamente, parecen verse más favorecidas por los catalizadores 1K723F y 2KUS723F (Fig. 73 (a) y (b)), lo que podría estar relacionado con que estas dos muestras presentan la densidad más elevada de centros básicos de fuerza moderada (los correspondientes a la formación de carbonatos bidentados, tanto quelantes como puente, y bicarbonatos tras adsorción de CO₂, como se recoge en la Tabla 10). En el caso del 1-butanol, el catalizador 2KUS723F mostró una capacidad notablemente superior para su obtención, lo que se encuentra en consonancia con su mayor carácter básico (Fig. 73 (c)).

En lo concerniente a la formación de olefinas C₄, el 1,3-butadieno resultó ser la predominante (Fig. 74). En este caso, los óxidos mixtos preparados en condiciones de sobresaturación alta presentaron las mayores selectividades, en especial el preparado sin ultrasonidos. Al igual que en la formación de etileno a partir de etanol discutida anteriormente, la deshidratación a 1,3-butadieno a partir de 2-buten-1-ol sobre la muestra 2K723F parece estar íntimamente relacionada con la mayor acidez superficial de este material. Similares resultados han sido expuestos por Tsuchida *et al.* (2008), quienes observaron una correlación directa entre la acidez de las hidroxapatitas usadas como catalizadores para esta reacción y la selectividad a 1,3-butadieno.

A la vista de los resultados obtenidos, el método de síntesis más favorable para la preparación de los óxidos mixtos de cara a uso como catalizadores para la reacción de condensación de etanol, en cuanto a producción de compuestos de cuatro carbonos, es el de coprecipitación en condiciones de sobresaturación alta. La selectividad total hacia compuestos C₄ fue superior para las muestras 2K723F y 2KUS723F que para

catalizadores de MgO ensayados en condiciones similares [Ndou *et al.*, 2003], así como para otros óxidos mixtos de Mg y Al recogidos en la bibliografía [Di Cosimo *et al.*, 1998]. La selectividad hacia 1-butanol no alcanzó en este caso valores tan altos como los referidos para una formulación optimizada de la hidroxiapatita [Tsuchida *et al.*, 2006]. Sin embargo, la selectividad hacia 1,3-butadieno sobre el catalizador 2KUS723F y, en especial, sobre el 2K723F fue sustancialmente mejor a las encontradas en la bibliografía.

***8. Condensación catalítica de
etanol sobre óxidos mixtos de
Mg, Fe y Al***

8.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

Como se ha observado en el apartado anterior, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas Mg-Al son catalizadores que presentan una actividad y una selectividad hacia la fracción C4 mayor que la de otros materiales descritos en la bibliografía. Sin embargo, sería deseable la minimización de la formación de etileno para hacer más atractivo este proceso.

Aunque los óxidos mixtos de Mg y Al son materiales esencialmente básicos, la existencia de cierta cantidad de centros ácidos tiende a promover reacciones de deshidratación, indeseables si el objetivo final es la condensación hacia moléculas C4. La modificación de estos catalizadores encaminada a reducir la acidez de los mismos sin variar significativamente sus propiedades básicas constituye un aspecto fundamental de cara al diseño de catalizadores eficientes. Entre las distintas alternativas posibles, la sustitución del catión trivalente se plantea como una de las más interesantes, dada la amplia disponibilidad de alternativas, como sería el hierro (III). Aunque (hasta donde nos consta) no se encuentran publicados estudios sistemáticos correlacionando las propiedades ácidas con el intercambio de cationes, varios trabajos sugieren que la sustitución de Al por Fe en los óxidos mixtos promueve los caminos de reacción que involucran centros básicos (deshidrogenaciones, condensaciones) e inhibe aquellos que requieren centros ácidos (craqueado, deshidratación). Así, Kumbhar *et al.* Y Ohishi *et al.* Han destacado el excelente comportamiento de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas que contienen Fe en la reducción de compuestos y la deshidrogenación de etilbenceno, respectivamente [Kumbhar *et al.*, 2000; Ohishi *et al.*, 2005].

Ante estas reflexiones, en este capítulo se abordará el estudio del efecto de la sustitución parcial o total de Al por Fe en la actividad catalítica de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas en la reacción de condensación del etanol.

8.2. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Fe-Al

Se prepararon dos óxidos mixtos en los que el Al se sustituyó parcial (50 %) o totalmente por Fe, mediante el método de coprecipitación en condiciones de sobresaturación baja y con irradiación de ultrasonidos. La síntesis se realizó de manera análoga a la descrita en el apartado 5.2, siendo la sal de hierro empleada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98 %). Brevemente, 150 mL de la disolución que contiene los iones metálicos (Mg, Fe y Al) en concentración total 1 mol/L se añadió gota a gota a 100 mL de K_2CO_3 (Panreac, 99%) 0.2 mol/L bajo agitación vigorosa e irradiación con ultrasonidos a temperatura ambiente, mientras el pH se mantuvo constante en un

valor en torno a 10 mediante adición de NaOH (Prolabo, 98 %) 1.6 mol/L. El precipitado se separó y lavó por centrifugación y se secó en horno a 373 K durante 24 h. Los óxidos mixtos se obtuvieron de las hidrotalcitas resultantes por tratamiento térmico a 723 K en flujo de aire durante 7 h. La nomenclatura adjudica fue “cHT-MgFeAl” y “cHT-MgFe”, para los óxidos mixtos con sustitución parcial (50 %) o total del Al por Fe, respectivamente, y omitiendo la “c” inicial en el caso de las hidrotalcitas precursoras.

8.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al se sometieron a un proceso de caracterización análogo al descrito para el resto de muestras. Así, la formación de los óxidos mixtos a partir de las hidrotalcitas precursoras se siguió por análisis termogravimétrico. Por su parte, el análisis químico de las muestras se llevó a cabo por ICP-MS y su análisis morfológico, por DRX y adsorción de N₂ a 77 K. La basicidad superficial se estudió por microcalorimetría de adsorción de CO₂ y por FTIR del CO₂ previamente adsorbido y, en cuanto a la acidez, mediante desorción a temperatura programada del NH₃ preadsorbido, así como mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol. De forma adicional, en el caso de los óxidos mixtos con Fe, la caracterización se completó con experimentos de reducción a temperatura programada y espectroscopía Mössbauer.

Con el fin de establecer una comparación más directa entre los óxidos mixtos con Fe en su estructura entre sí y con las óxidos mixtos de Mg-Al, los resultados concernientes a la caracterización y al estudio de la reactividad de las muestras de Mg-Fe-Al se expondrán conjuntamente con su equivalente sin Fe, es decir, la muestra 1KUS723F.

8.3.1. Estudio de la descomposición térmica de las hidrotalcitas precursoras

Los perfiles TG-DSC correspondientes a la descomposición térmica de las hidrotalcitas en óxidos mixtos presentaron una forma análoga a los de las muestras sin Fe (Fig. 29). Se observaron las cuatro regiones características correspondientes a, en orden creciente de temperatura, la pérdida progresiva de agua débilmente unida en el espacio interlaminar, la liberación de los grupos OH⁻ de las láminas de tipo brucita asociados a cationes M³⁺, la de los grupos OH⁻ asociados a los cationes M²⁺ y,

finalmente, la etapa de descarbonatación. Los intervalos concretos de temperatura de las distintas etapas, así como la pérdida porcentual de masa asociada a cada una de ellas se resumen en la Tabla 17. Se aprecia un ligero desplazamiento hacia temperaturas inferiores en las distintas etapas en el caso de las muestras con Fe, especialmente cuando la sustitución de Al por Fe es completa. Este fenómeno podría estar relacionado con una menor estabilidad del cristal en las muestras con Fe, como resultado de la distorsión causada por el mayor radio iónico de los cationes Fe^{3+} (67 pm), respecto a los Al^{3+} (53 pm).

Tabla 17. Descomposición térmica de las hidrotalcitas de Mg-Fe-Al: intervalos y pérdida de masa (entre paréntesis)

1KUS	HT-MgFeAl	HT-MgFe
323 – 448 K (9.1 %)	323-424 K (6.5 %)	323-415 K (5.8 %)
448 – 501 K (4.8 %)	424-491 K (7.6 %)	415-481 K (6.0 %)
501 – 704 K (26 %)	491-685 K (23.8 %)	481-650 K (20.1 %)
704 – 973 K (11 %)	685-963 K (8.9 %)	650-943 K (9.8 %)

8.3.2. Análisis elemental

La relación molar entre los cationes (Mg/Fe/Al) en los óxidos mixtos, como se refleja en la Tabla 18 coincide con la de las disoluciones de partida, lo que indica una correcta incorporación de los mismos en la estructura durante el proceso de síntesis.

Tabla 18. Propiedades químicas y morfológicas de las hidrotalcitas y óxidos mixtos de Mg-Fe-Al

Muestra	Mg/Fe/Al (mol)	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
1KUS	3.0/1.0/-	64	22.9	0.420	0.005
HT-MgFeAl	3.0/0.5/0.5	68	18.5	0.494	0.006
HT-MgFe	2.9/-/1.1	65	16.9	0.509	0.006
1KUS723F	3.0/1.0/-	142	19.3	0.816	0.009
cHT-MgFeAl	3.0/0.5/0.5	174	14.8	0.900	0.004
cHT-MgFe	2.9/-/1.1	90	15.3	0.667	0.007

8.3.3. Caracterización cristalográfica

Las hidrotalcitas precursoras con Fe, al igual que las de Mg-Al, presentaron el difractograma típico de la estructura cristalina de hidrotalcita (JCPDS 41-191). Sin embargo, la cristalinidad de los materiales disminuyó con la incorporación de Fe, en mayor medida cuanto más acusada la sustitución de Al por Fe, como se deduce de la menor intensidad de los picos (Fig. 75).

En cuanto a los óxidos mixtos (Fig. 76), los difractogramas revelan que la estructura laminar se colapsó por completo como resultado del tratamiento térmico, desarrollándose una estructura de tipo periclusa (MgO, JCPDS 45-946). No se detectaron fases correspondientes al Fe o al Al, lo que indica que los cationes trivalentes se encuentran muy dispersos o en una fase amorfa [Carriazo *et al.*, 2007]. En este caso también se observa una disminución de la cristalinidad con la incorporación de Fe, lo que podría estar relacionado con la distorsión producida en el cristal por el mayor tamaño de los cationes Fe^{3+} .

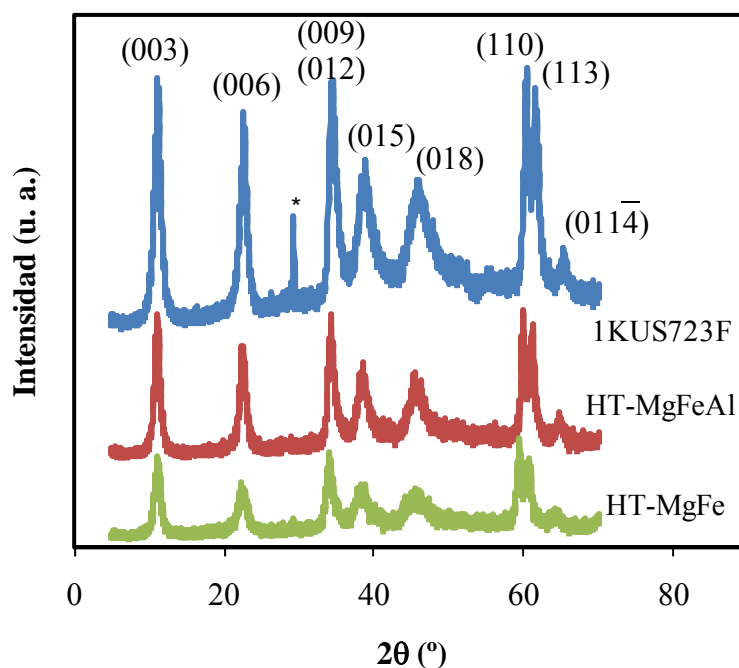


Fig. 75. Difractogramas de rayos X correspondientes a las hidrotalcitas de Mg-Fe-Al

8.3.4. Caracterización morfológica

Como se observa en la Fig. 77, las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, tanto para las hidrotalcitas precursoras (a) como para los óxidos mixtos (b), corresponden al tipo IV (sólidos mesoporosos), según la clasificación de la IUPAC. En cuanto a la forma de los bucles de histéresis, es la característica del tipo H3, típica de

agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija. En la Tabla 18 se resumen las propiedades texturales de las muestras. El área superficial específica (S_{BET}) y el diámetro medio de poro (D_p) se determinaron según el método BET, mientras que V_p corresponde al volumen acumulativo de poros entre 17 y 3000 Å calculado por el método BJH a partir de la rama de desorción. Finalmente, el volumen de microporos (V_{micro}) se obtuvo a partir del método t de Harkins y Jura.

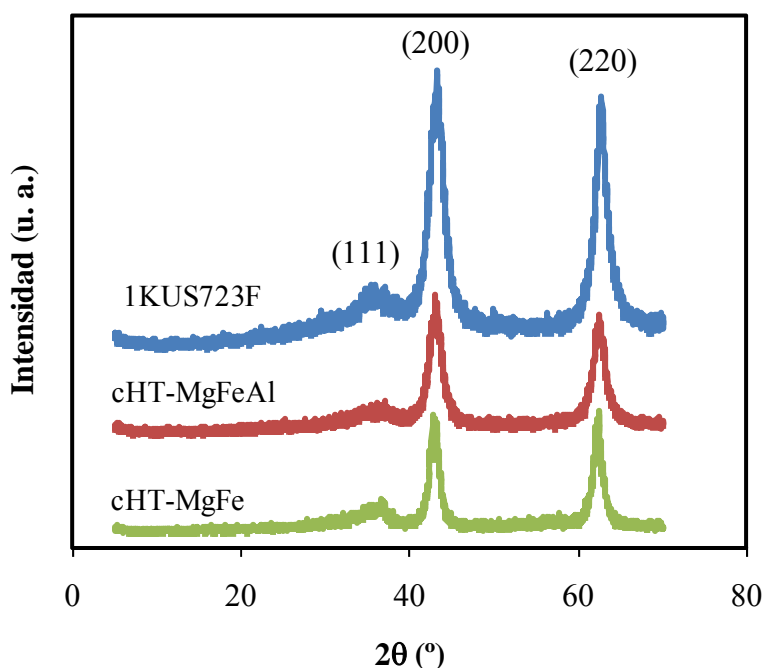


Fig. 76. Difractogramas de rayos X correspondientes a los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al

Las hidrotalcitas precursoras presentaron en los tres casos valores similares de área superficial. Sin embargo, el tratamiento térmico, además de un importante aumento en la misma, conllevó una notable diferenciación de los óxidos mixtos en cuanto a su área superficial. La muestra cHT-MgFeAl fue la que experimentó un desarrollo más significativo de la misma, mientras que en el caso de cHT-MgFe fue mucho menos acusado. Este hecho podría estar relacionado con los diferentes tamaños de los cationes presentes en la estructura. Así, la muestra HT-MgFeAl, con tres tipos de cationes, debería llevar asociadas más tensiones en la red cristalina, por lo que sería más irregular y resultaría en un mayor desarrollo del área superficial. En el extremo opuesto, la muestra HT-MgFe no sólo tiene únicamente dos tipos de cationes, si no que además el radio de los mismos es más cercano (67 y 72 pm para el Fe y Mg, respectivamente).

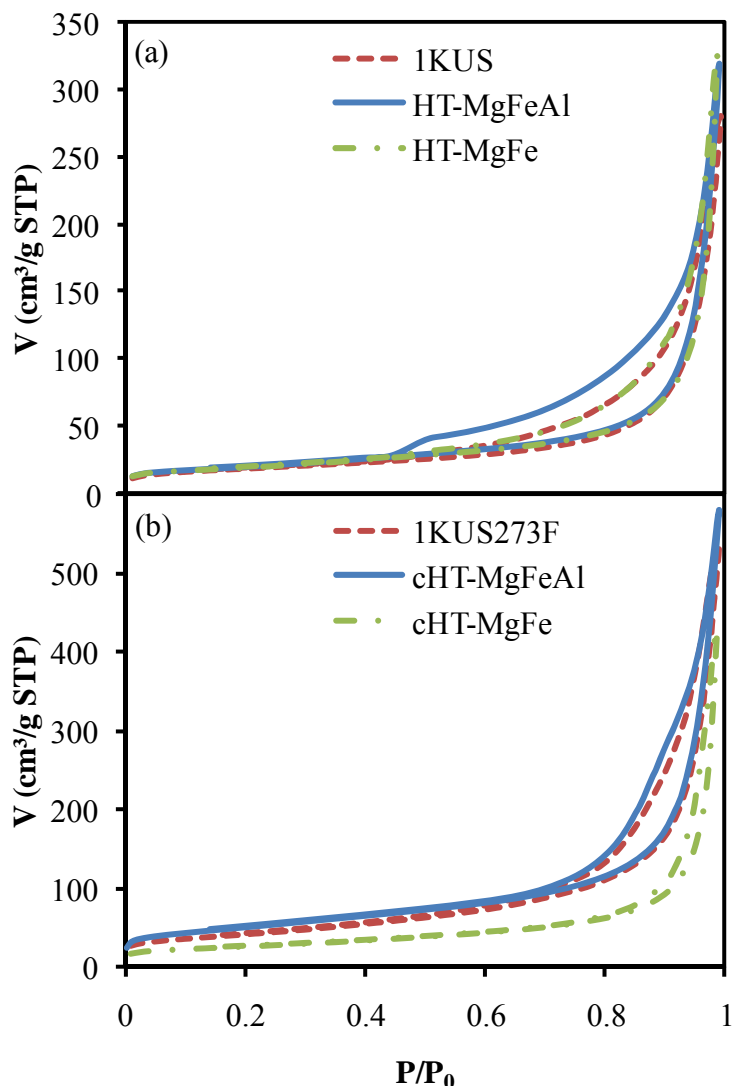


Fig. 77. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K correspondientes a las hidrotalcitas (a) y los óxidos mixtos (b) de Mg-Fe-Al

8.3.5. Estudio de la basicidad superficial mediante calorimetría de adsorción de CO_2

En la Fig. 78 se muestran las isotermas de adsorción de CO_2 a 323 K obtenidas por calorimetría. Estas isotermas suponen la suma de los fenómenos de quimisorción y fisorción. Mediante evacuación de la celda calorimétrica se eliminó la fracción de CO_2 adsorbida de forma reversible y, a continuación, se volvió a dosificar CO_2 , obteniéndose así una isoterma de fisorción. Por diferencia entre la primera y la segunda isotermas registradas se determinó la fracción adsorbida de forma irreversible, que tomó valores de 0.160 mmol/g para 1KUS723F, 0.196 mmol/g para cHT-MgFeAl y 0.096 mmol/g para cHT-MgFe. La cantidad de CO_2 quimisorbida suele tomarse como medida de la

densidad de centros básicos superficiales, por lo que puede concluirse que la sustitución parcial de Al por Fe en la estructura supuso un aumento de la concentración de centros básicos superficiales, mientras que la sustitución total llevó a una disminución de la misma. No obstante, en los tres casos la cantidad de CO₂ adsorbida por unidad de área superficial fue 1.1 μmol/m², lo que indica que el aumento de la concentración de centros básicos estuvo inducido por el aumento en área superficial de las muestras.

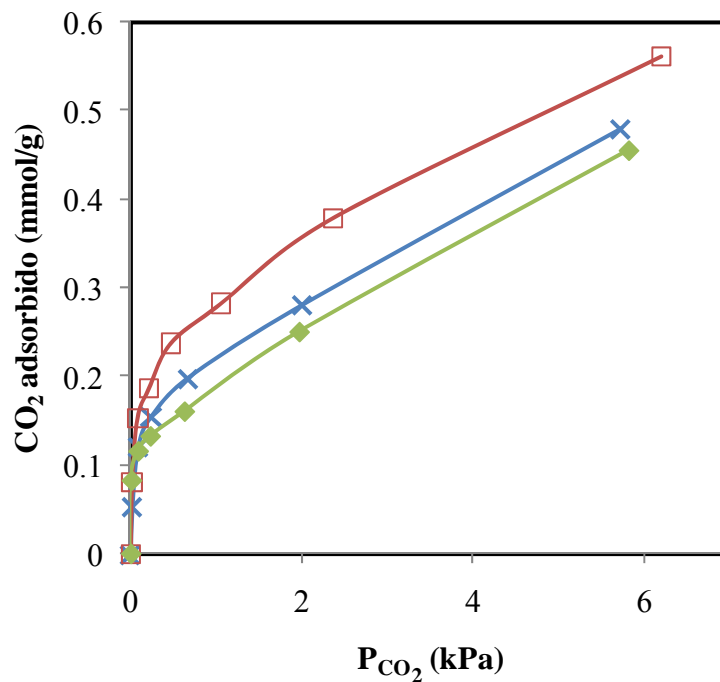


Fig. 78. Isotermas de adsorción de CO₂ obtenidas por calorimetría a 323 K para: 1KUS273F (×), cHT-MgFeAl (□) y cHT-MgFe (◆)

Por otro lado, la fuerza básica de los centros se estudió a partir de las entalpías de adsorción del CO₂. La curva que representa el calor diferencial de adsorción en función del recubrimiento (Fig. 79) pone de manifiesto la heterogeneidad de los centros, pues decrece de forma continua desde valores próximos a 120 kJ/mol hasta valores inferiores a 25 kJ/mol, valor límite, como se ha comentado con anterioridad, entre quimisorción y fisorción. La fracción de CO₂ adsorbido por debajo de este límite, por tanto, no se contabiliza a efectos de densidad de centros básicos. Según la división que suele hacerse para los centros básicos en este tipo de muestras en fuertes (Q>150 kJ/mol), medios (90 kJ/mol<Q<150 kJ/mol) y débiles (Q<90 kJ/mol) [Auroux *et al.*, 2001; Meloni *et al.*, 2008], los óxidos mixtos preparados presentaron únicamente centros de los dos últimos tipos, como se pone de manifiesto en los histogramas de la Fig. 79. Se aprecia que la sustitución de Al por Fe conlleva una disminución en la concentración de los centros más débiles, que es más evidente en el caso de sustitución total. Por el contrario, la concentración de los centros más fuertes aumentó de forma notable en la muestra cHT-MgFeAl.

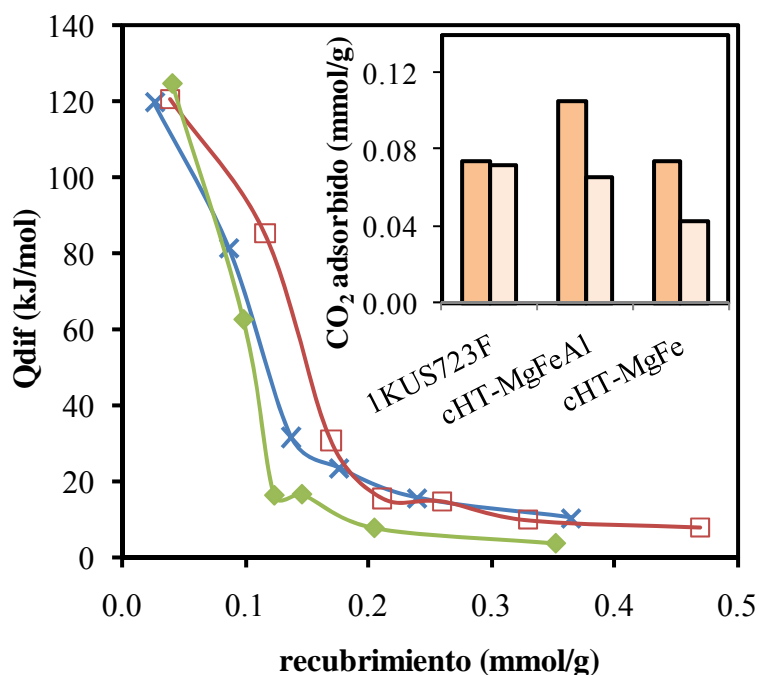


Fig. 79. Calores diferenciales de adsorción del CO_2 en función del recubrimiento a 323 K para: 1KUS723F (\times), cHT-MgFeAl (\square) y cHT-MgFe (\blacklozenge). Interior: cuantificación de los centros en función de su fortaleza: $90 \text{ kJ/mol} < Q < 150 \text{ kJ/mol}$ (\blacksquare) y $Q < 90 \text{ kJ/mol}$ (\square)

8.3.6. Estudio de la basicidad superficial mediante FTIR

Los espectros obtenidos por infrarrojos tras adsorción de CO_2 a temperatura ambiente y evacuación a temperaturas crecientes hasta 673 K, para las muestras con Fe se recogen en la Fig. 80, junto con los de la muestra equivalente sin Fe, a modo de comparación. Asimismo, los resultados de la descomposición de los espectros tomados tras adsorción de CO_2 en bandas individuales correspondientes a los diferentes modos vibracionales, junto con sus áreas respectivas, proporcionales a concentración de las distintas especies, y los valores del desdoblamiento $\Delta\nu_3$, medida de la fuerza de los centros (mayor basicidad cuanto menor $\Delta\nu_3$), se resumen en la Tabla 19.

Por último, la estabilidad térmica de las especies formadas, relacionada con la fortaleza de los centros correspondientes, resultó análoga a la de los óxidos mixtos de Mg-Al. Los carbonatos bidentados puente y los bicarbonatos resultaron formarse en los centros básicos más débiles, ya que desaparecieron por encima de 323 y 373 K, respectivamente. Por su parte, los carbonatos bidentados quelantes desaparecieron por encima de 473 K, mientras que los unidentados resultaron de la adsorción del CO_2 en los centros más fuertes, puesto que una fracción resistió incluso a la evacuación a 673 K.

Tabla 19. Bandas de FTIR de las especies formadas tras la adsorción de CO₂ (298 K) sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al

	bb	h	cb	u	u	u	u	bb/cb	h	u/bb/cb
	1730	1685	1645	1590	1530	1410	1360	1305	1215	1070
1KUS723F	(7)	(19)	(13)	(26)	(18)	(10)	(39)	(5)	(0.3)	(2)
	[425]		[340]	[230]	[120]					
cHT-MgFeAl	1730	1685	1645	1590	1530	1390	1345	1305	1225	1050
	(5)	(12)	(15)	(23)	(18)	(17)	(17)	(15)	(2)	(4)
	[425]		[340]	[245]	[140]					
cHT-MgFe	1755	1690	1650	1590	1500	1385	1355	1310	1220	1070
	(19)	(20)	(20)	(12)	(18)	(22)	(12)	(2)	(5)	(19)
	[445]		[335]	[235]	[125]					

“u” (carbonatos unidentados), “cb” (carbonatos bidentados quelantes), “bb” (carbonatos bidentados puente) y “h” (bicarbonatos). En negrita (cm⁻¹): bandas de infrarrojo; entre paréntesis (u.a.): área de los picos individuales; entre corchetes (cm⁻¹): valores de Δv₃

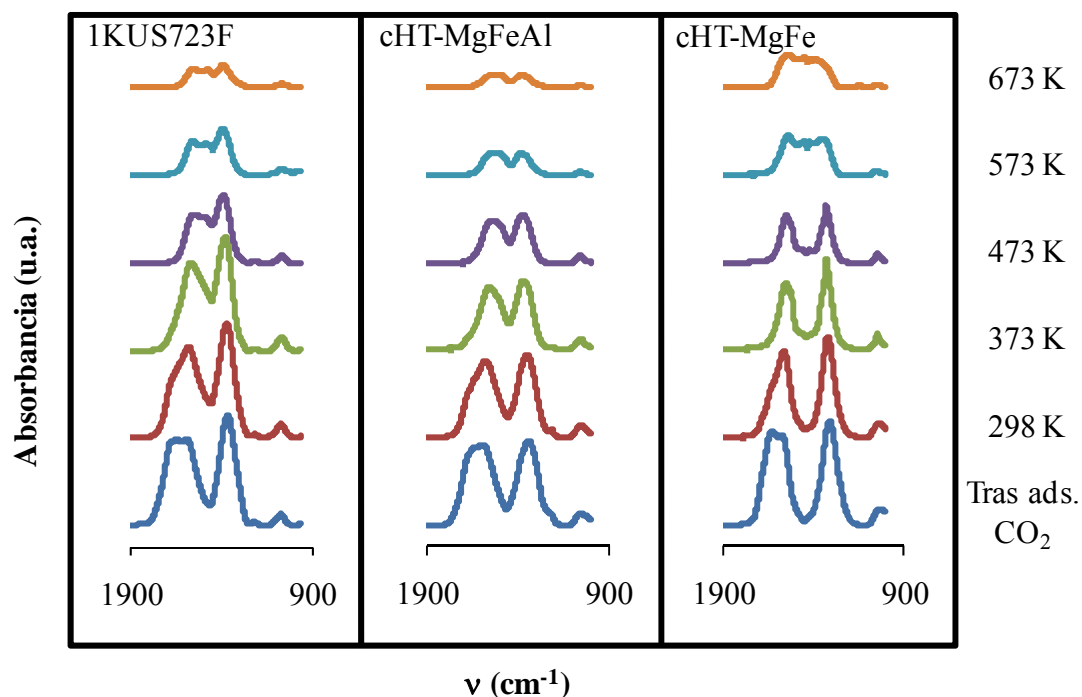


Fig. 80. Espectros FTIR de los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al tras adsorción de CO₂ y evacuación a temperaturas crecientes (298 K-673 K)

8.3.7. Estudio de la acidez superficial mediante desorción de amoníaco a temperatura programada

A partir de los perfiles de TPD-NH₃ presentados en la Fig. 81, se puede concluir que la sustitución de Al por Fe en las muestras condujo a una acusada disminución de la acidez superficial. La muestra cHT-MgFe mostró una adsorción de NH₃ despreciable, mientras que la de cHT-MgFeAl fue en torno al 10 % de la de la muestra sin Fe, de acuerdo con el área bajo los picos de desorción de NH₃. En cuanto a la fuerza de los centros, la muestra 1KUS723F presentó una acidez ligeramente superior, a juzgar por los máximos de los picos.

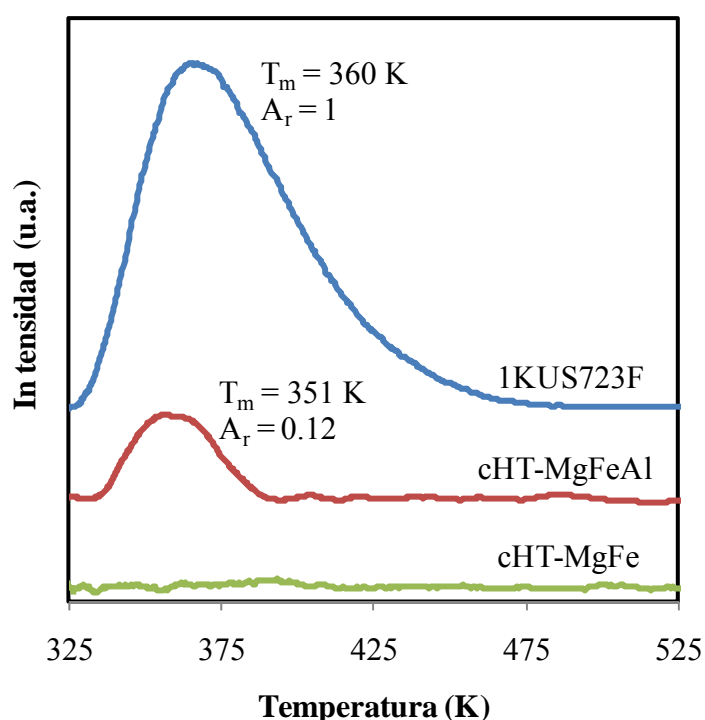


Fig. 81. Perfiles de TPD-NH₃ para los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al (T_m : temperatura en el máximo del pico; A_r : área bajo el pico, relativa a la de la muestra 1KUS723F)

Las diferencias sustanciales en cuanto a la acidez de las muestras con sustitución de Al por Fe pueden entenderse teniendo en cuenta las teorías expuestas en la bibliografía para explicar la acidez de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas. Crocellà *et al.* (2010), mediante FTIR de diferentes bases preadsorbidas, indicaron que la principal fuente de acidez en estos materiales es la presencia de cationes trivalentes tetraédricamente coordinados en la estructura cristalina. Se ha propuesto [Belloto *et al.*, 1996] que durante la transformación térmica de las hidrotalcitas en óxidos mixtos, se produce una migración de parte de los cationes Al³⁺ desde las posiciones octaédricas de las láminas tipo brucita hasta posiciones tetraédricas en la red tridimensional resultante.

Sin embargo, el mayor tamaño de los cationes Fe^{3+} podría limitar la migración, no desarrollándose, por tanto, la acidez en la misma medida.

8.3.8. Estudio de la acidez superficial mediante el test catalítico de descomposición del isopropanol

La reacción de descomposición del isopropanol llevada a cabo sobre los óxidos mixtos con Fe dio acetona como único producto. Por su parte, como se presentó anteriormente, al utilizar como catalizador la muestra 1KUS723F se obtuvo una pequeña cantidad de propeno (selectividad máxima del 10.5 % a 633 K). Puesto que la formación de acetona requiere centros básicos y la de propeno tiende a transcurrir vía catálisis ácida, se deduce que el papel de los centros básicos es más relevante en todas las muestras y que la incorporación de Fe suprime los centros ácidos necesarios para llevar a cabo de forma apreciable la reacción de deshidratación.

8.3.9. Experimentos de reducción a temperatura programada

De los perfiles de TPR obtenidos para las muestras con Fe y su comparación con Fe_2O_3 puro (Fig. 82), se obtuvo que el esquema de reducción del Fe^{3+} se vio alterado por la introducción del Fe en el óxido mixto. En términos generales, la primera etapa de reducción (correspondiente a la reducción a Fe^{2+}), tuvo lugar a temperaturas inferiores que en el Fe_2O_3 , mientras que la segunda reducción (formación de Fe elemental) se desplazó hacia temperaturas superiores, en el caso de cHT-MgFe. Por otro lado, la cuantificación del hidrógeno consumido (área bajo los picos) en cada uno de los casos, teniendo en cuenta la estequiometría, corroboró que todo el Fe incorporado en los óxidos mixtos se encuentra como trivalente.

Sin embargo, debe considerarse que los perfiles de reducción son significativamente diferentes en el caso de los óxidos mixtos, lo que es debido al efecto de los distintos grados de coordinación del ión Fe^{3+} en su estructura. Así, en el caso de cHT-MgFe se observa una reducción en dos etapas, típica del perfil de reducción de especies de Fe (III), pero en el caso de cHT-MgFeAl, se observan más de dos picos de reducción, lo que puede ser interpretado como que el Fe^{3+} está en distintos entornos de coordinación (tetraédrico y octaédrico), y por ello presenta desdoblamientos en la reducción.

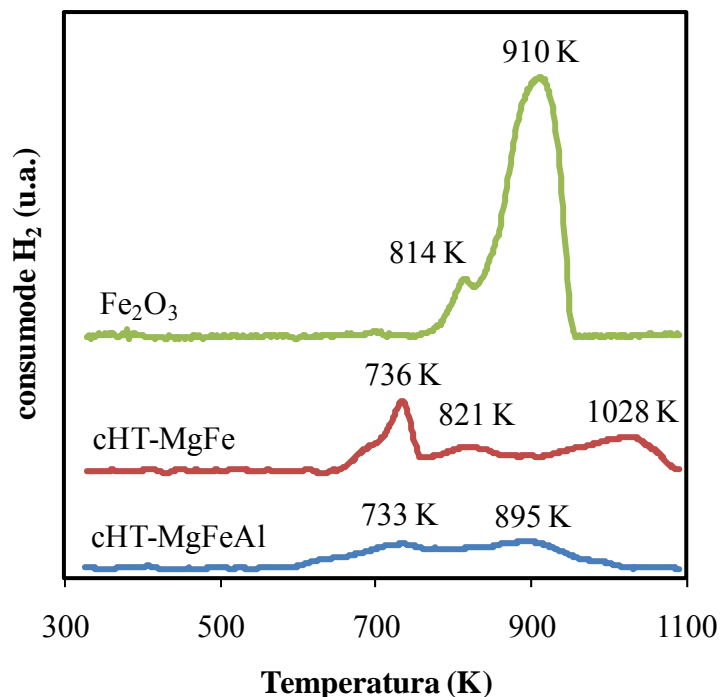


Fig. 82. Perfiles de TPR para los óxidos mixtos con Fe y Fe₂O₃ puro

8.3.10. Caracterización de las fases de hierro por espectroscopía Mössbauer

Las especies de hierro presentes en los óxidos mixtos se estudiaron por espectroscopía Mössbauer. En todos los casos las especies detectadas correspondieron a cationes Fe³⁺. Los espectros registrados a 298 K para ambas muestras (Fig. 83) consistieron en un doblete, cuyos parámetros de ajuste se resumen en la Tabla 20.

En cuanto a los espectros a baja temperatura, para la muestra cHT-MgFeAl el espectro a 4.2 K se puede ajustar con un doblete y un sextete (Fig. 84). Por los parámetros del sextete, éste se puede atribuir a ferrihidrita (Fe₅HO₈·4H₂O) o a partículas nanométricas de hierro. El hecho de que a temperatura ambiente esta fase magnética se observe como un doblete se debe al comportamiento superparamagnético relativo al pequeño tamaño de las partículas. El 70% restante de las especies de Fe se caracterizan por un doblete, cuyos parámetros indican que se encuentran en forma de partículas con un diámetro inferior a aproximadamente 3 nm.

Tabla 20. Parámetros Mössbauer para los óxidos mixtos con Fe

Muestra	T (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H (T)	contribución espectral (%)	ajuste
cHT-MgFeAl	298	0.33	0.76			doblete
	4.2	0.40	0.90		70	doblete
		0.34	0.06	45.6	30	sextete
cHT-MgFe	298	0.34	0.82			doblete
	4.2	0.30	-0.03	47.0	100	sextete
		0.34	0.90		5	doblete
	25	0.32	-0.05	45.2	95	sextete
		0.32	0.82		89	doblete
	40	0.25	-0.06	45.0	11	sextete
		0.32	0.77		96	doblete
60	0.30	0.00	45.0	4	sextete	

Temperatura del espectro (T), desplazamiento isomérico referido al α -Fe (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ), campo magnético interno (H)

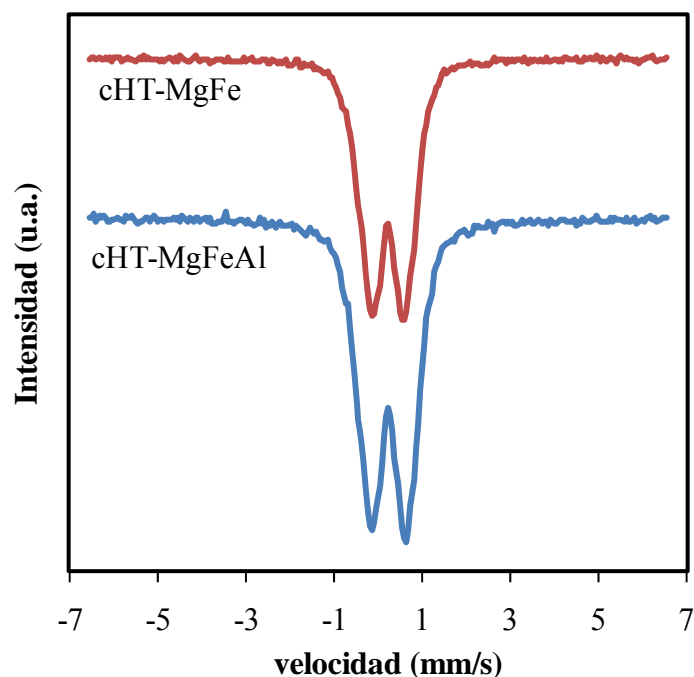


Fig. 83. Espectros Mössbauer para los óxidos mixtos con Fe registrados a 298 K

Para la muestra cHT-MgFe (Fig. 85), en el espectro a 4.2 K se observa un sextete que puede ser ajustado con una distribución de campos magnéticos internos centrada a 47 T y que puede atribuirse a las mismas especies observadas en la muestra cHT-MgFeAl. En el espectro no se observa doblete, lo que se puede explicar por la presencia de partículas mayores que en el caso anterior. Para esta muestra se registraron espectros a otras tres temperaturas bajas: 25, 40 y 60 K. Al aumentar la temperatura aparece un doblete y el sextete va desapareciendo. La temperatura de bloqueo,

correspondiente al ordenamiento magnético en el sólido se encuentra en torno a 33K, lo que indica un tamaño medio de 7 nm para las partículas de ferrihidrita en este caso.

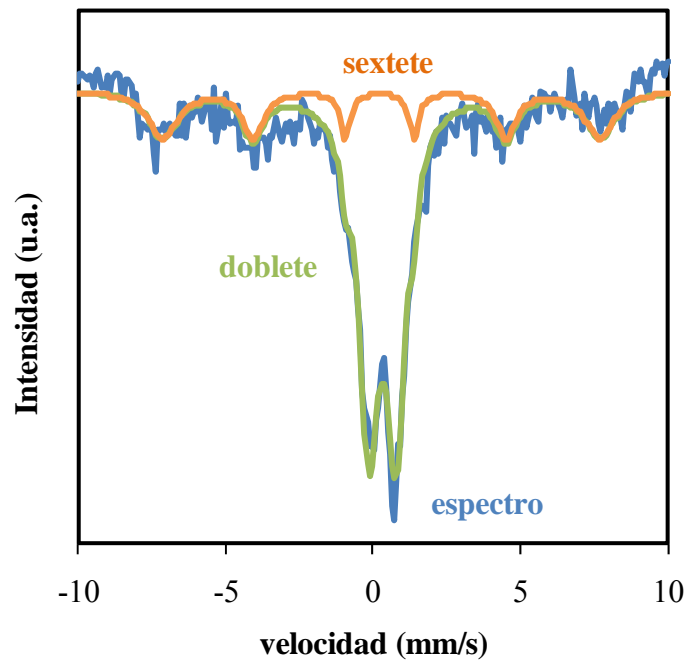


Fig. 84. Espectro Mössbauer y su descomposición, correspondiente a la muestra cHT-MgFeAl, registrado a 4.2 K

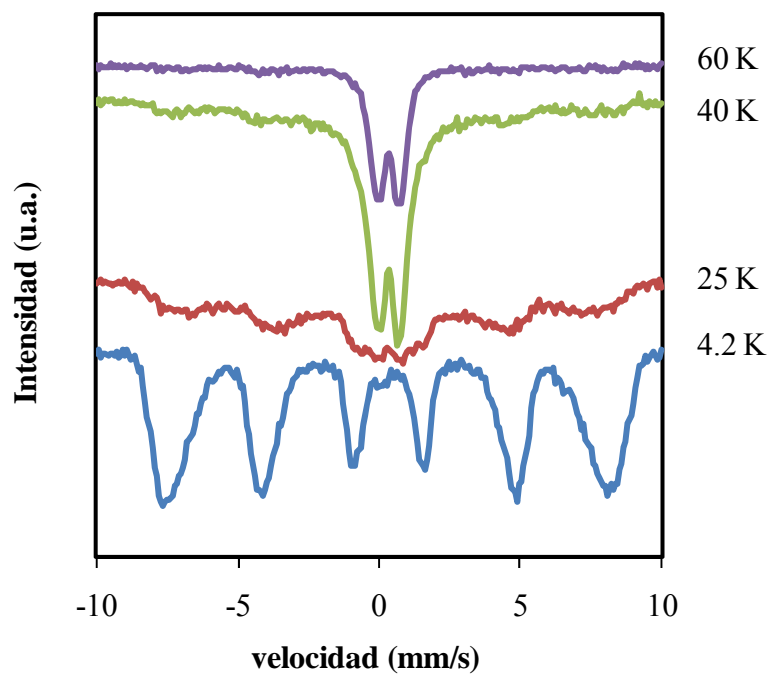


Fig. 85. Espectros Mössbauer correspondientes a la muestra cHT-MgFe, registrados a 4.2, 25, 40 y 60 K

8.4. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los experimentos de conversión del etanol con los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al se llevaron a cabo en condiciones análoga a las descritas para las muestras de Mg-Al en la sección 7.3. Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 86 (conversión en función de la temperatura), Fig. 87 (selectividad hacia los principales productos C2) y Fig. 88 (selectividad hacia los principales productos C4). Las selectividades, definidas como los moles de etanol transformados en cada reactivo, se representaron frente a la conversión con el objetivo de obtener información cualitativa sobre los mecanismos de reacción. En estas gráficas se incluyen también los resultados de la muestra 1KUS723F, preparada de forma análoga a las anteriores pero incluyendo únicamente Mg y Al, con el fin de realizar una comparación más directa y analizar la influencia de la incorporación de Fe sobre la actividad catalítica de las muestras.

En general, aunque la conversión alcanzada con los tres catalizadores fue bastante similar (1KUS723F resultó ligeramente menos activa a todas las temperaturas estudiadas), la distribución de productos presentó fuertes discrepancias según los catalizadores.

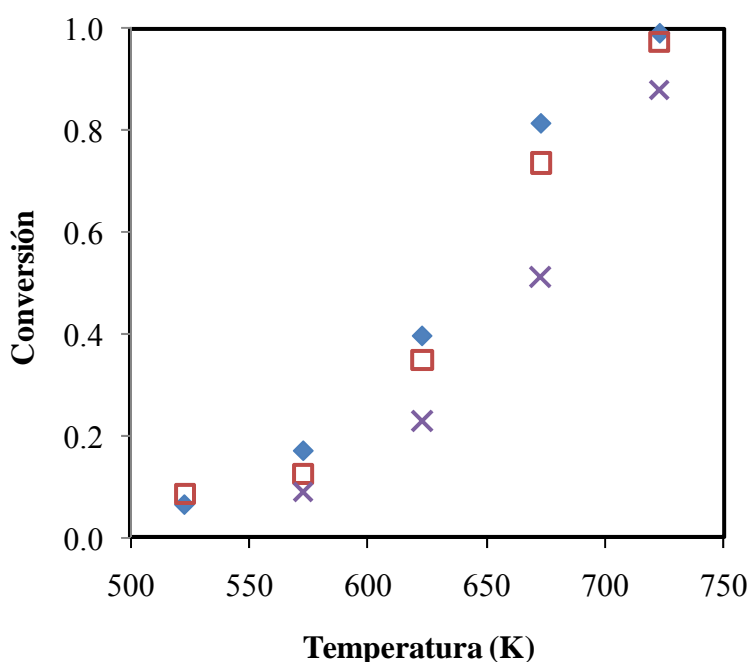


Fig. 86. Evolución de la conversión con la temperatura sobre los óxido mixtos de Mg-Fe-A: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×)

Al igual que en la reacción catalizada por óxidos mixtos de Mg-Al, los dos productos de reacción primarios fueron el etileno (producto de deshidratación) y el acetaldehído (producto de deshidrogenación). En la Fig. 87 se observa claramente que

los patrones de formación de ambos compuestos son totalmente diferentes. En el caso del acetaldehído, el perfil selectividad-conversión corresponde a un producto de reacción primario que experimenta reacciones secundarias. La selectividad hacia acetaldehído es notablemente superior con el catalizador cHT-MgFe. Por su parte, cHT-MgFeAl y 1KUS723F siguieron tendencias similares. En lo referente al etileno, la forma de la curva para cHT-MgFe es muy distinta a la de los otros dos óxidos mixtos. Para estos últimos, la extrapolación de la curva de selectividad a conversión cero, lleva a un valor elevado, lo que sugiere que el etileno es un producto primario, mientras que para conversiones altas la selectividad tiende asintóticamente a un valor constante, lo que indica que el etileno no sufre reacción posterior. En el caso de cHT-MgFe, la selectividad a etileno es sustancialmente menor, siendo incluso despreciable a conversiones bajas.

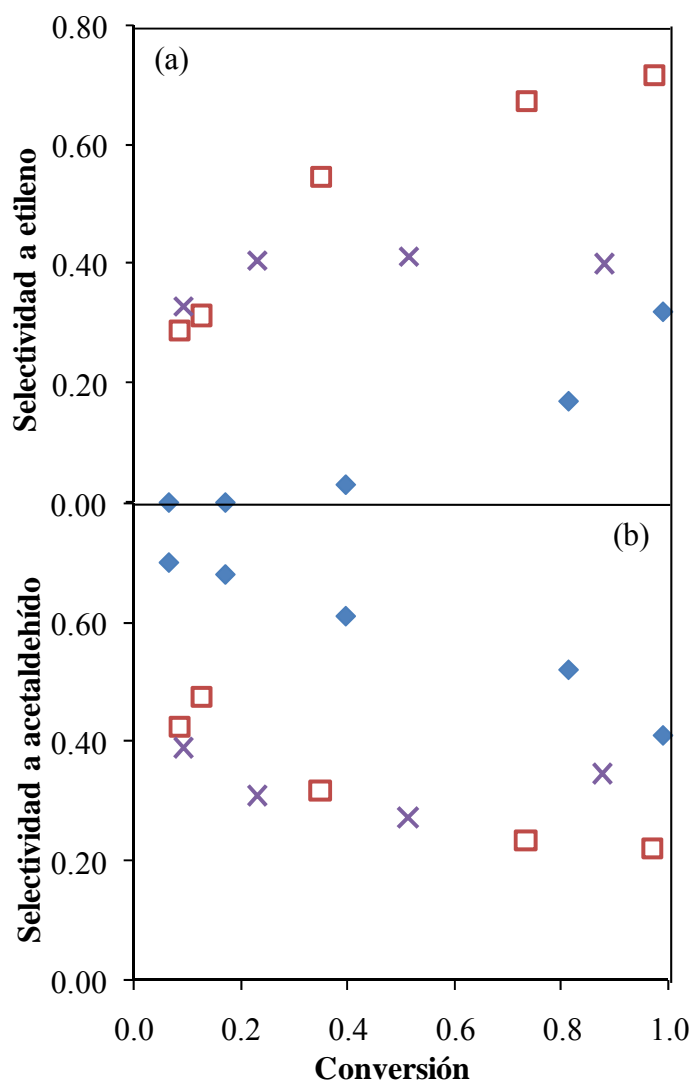


Fig. 87. Curvas selectividad-conversión para los dos productos primarios, etileno (a) y acetaldehído (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (♦), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×)

Si se considera, como se propuso para la reacción en los óxidos mixtos de Mg-Al y se detallará más adelante para este caso, que todos los compuestos C4 se formaron a partir del acetaldehído, es posible estimar la energía de activación para ambas reacciones. Las cinéticas de ambas reacciones pueden considerarse de primer orden trabajando a concentraciones de etanol bajas y temperaturas elevadas [Rioux y Vannice, 2003; Tesser *et al.*, 2004]. Suponiendo, además, reactor integral y ausencia de limitaciones de transferencia de masa y calor, se tiene para la velocidad de reacción, $-r_e$:

$$-r_e = k_e y_{e0} (1-X_e) \quad (33)$$

Donde k_e es la constante cinética global de la reacción de conversión del etanol; y_{e0} , la fracción molar de etanol a la entrada del reactor; y X_e , la conversión de etanol. Sea τ el tiempo espacial, entonces la ecuación de diseño del reactor, en el caso considerado, puede expresarse como:

$$k_e = -\frac{\ln(1-X_e)}{\tau} \quad (34)$$

La constante cinética global, k_e , se puede expresar como suma de las constantes cinéticas correspondientes a los procesos de deshidrogenación y deshidratación que, de acuerdo al Esquema 4, se pueden considerar como reacciones en paralelo. Estas constantes deben ser ponderadas con las selectividades hacia acetaldehído y etileno, respectivamente. No obstante, en el caso de la deshidrogenación es preciso considerar una selectividad corregida, teniendo en cuenta tanto el acetaldehído detectado como el reaccionado, es decir, la suma de las selectividades hacia acetaldehído y hacia los compuestos de cuatro carbonos. Con esto, se puede plantear la ecuación de Arrhenius para cada uno de los procesos como:

$$\ln k_i = \ln A_i - \frac{E_a^i}{RT} \quad (35)$$

Siendo k_i la constante cinética ponderada con la selectividad del proceso de deshidrogenación o deshidratación, según el caso; A_i , el factor preexponencial; E_a^i , la energía de activación; R , la constante de los gases; y T , la temperatura absoluta. La representación de $\ln k_i$ frente a $1/RT$, permite obtener el valor de A_i a partir de la ordenada en el origen y de E_a^e a partir de la pendiente de la recta.

Las representaciones de Arrhenius se muestran en la Fig. 89. Para la formación de acetaldehído se obtuvieron con los tres catalizadores energías de activación similares (Tabla 21), siendo cHT-MgFe el catalizador con mayores valores para las constantes

cinéticas en el intervalo de temperatura considerado. En el caso de la formación de etileno, los catalizadores presentaron mayores diferencias en cuanto a sus energías de activación, pero en todos los casos fueron mayores que para la formación de acetaldehído. Se observa que la energía de activación aumentó con el contenido en Fe de los catalizadores.

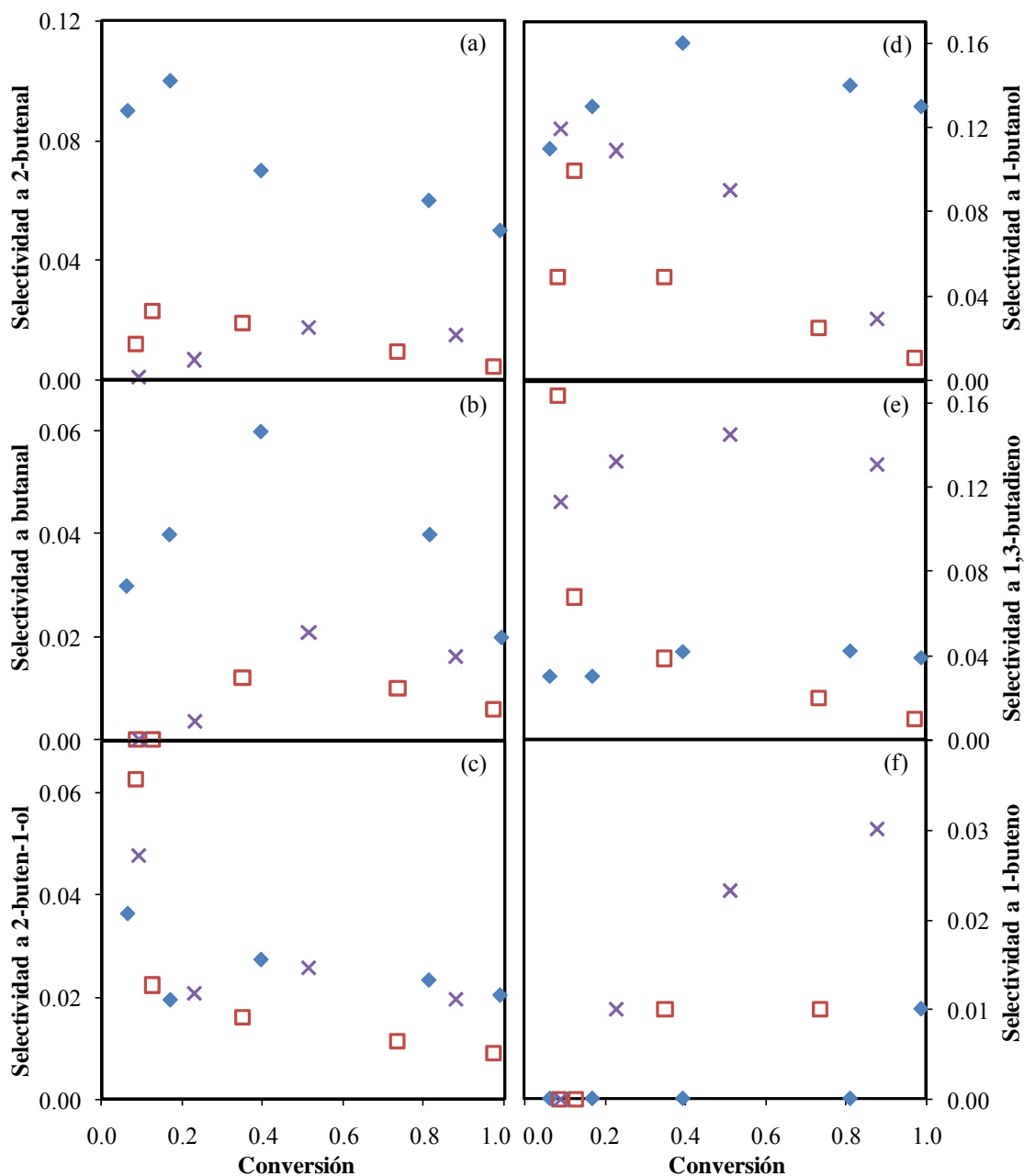


Fig. 88. Curvas selectividad-conversión para los principales C4, 2-butenal (a), butanal (b), 2-buten-1-ol (c), 1-butanol (d), 1,3-butadieno (e) y 1-buteno (f), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×)

De acuerdo con la asunción general de que las etapas de deshidrogenación son catalizadas por centros básicos y las de deshidratación por centros ácidos, los resultados

expuestos sugieren que la sustitución de Al por Fe en los óxidos mixtos juega un papel más importante en cuanto a modificación de las propiedades ácidas de los catalizadores que de las básicas, lo cual está de acuerdo con las medidas de adsorción de CO_2 y NH_3 obtenidas. Por otro lado, aunque la presencia de especies reducibles Fe^{3+} podría contribuir a la oxidación de etanol a acetaldehído, esta posibilidad parece no tener especial repercusión, ya que las energías de activación para esta reacción tomaron valores similares.

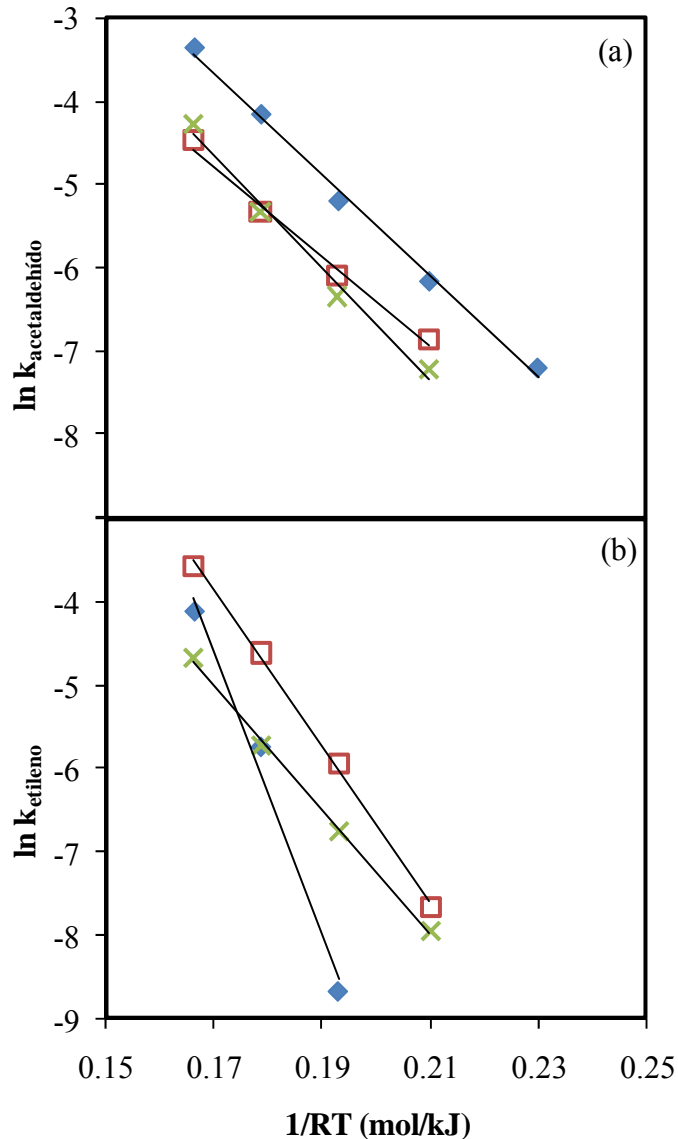


Fig. 89. Representaciones de Arrhenius para la formación de acetaldehído (a) y etileno (b), sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al: 1KUS723F (◆), cHT-Mg-Fe-Al (□) y cHT-Mg-Fe (×)

En cuanto al diferente comportamiento mostrado por la muestra cHT-MgFe relativo a la formación de etileno, puede explicarse teniendo en cuenta los distintos

mecanismos posibles para la deshidratación sobre óxidos mixtos, como se comentó para las muestras de Mg-Al. Recapitulando, estos serían el mecanismo denominado E₂, que involucra pares ácido-base de fuerza similar, y el E_{1cB}, que requiere centros básicos fuertes, pero los centros ácidos débiles resultan suficientes para estabilizar las especies etóxido. Estos centros ácidos débiles también intervienen en la formación del acetaldehído, lo que sugiere que están presentes en todas las muestras consideradas, mientras que los centros ácidos observados por TPD-NH₃ corresponden a centros más fuertes. Por tanto, puede establecerse que los centros ácidos más fuertes serían los responsables de la formación de etileno sobre los catalizadores 1KUS723F y cHT-MgFeAl (con similar patrón de formación de etileno), mientras que en el caso de cHT-MgFe el etileno se forma exclusivamente vía mecanismo E_{1cB}, con cinética más lenta.

Tabla 21. Parámetros de Arrhenius para la formación de acetaldehído y etileno sobre los óxidos mixtos de Mg-Fe-Al

	acetaldehído			etileno		
	E _a ¹ (kJ)	A _i (mmol/g/s)	R ²	E _a ¹ (kJ)	A _i (mmol/g/s)	R ²
1KUS723F	60.9	8.1·10 ²	0.995	171.9	5.3·10 ¹⁰	0.985
cHT-MgFeAl	54.3	8.1·10 ¹	0.991	94.3	2.0·10 ⁵	0.998
cHT-MgFe	65.0	5.4·10 ²	0.992	78.2	4.4·10 ³	0.994

Respecto a la reacción de condensación, los productos detectados fueron los mismos que para las muestras sin Fe. Los balances al carbono, considerando la cantidad de etanol introducido como reactivo y la concentración de etanol a la salida, junto con la de todos los productos identificados, presentaron cierres superiores al 95 %. No podría descartarse la presencia de pequeñas cantidades de productos de condensación más pesados, de acuerdo con lo expuesto por otros autores para esta reacción [Tsuchida *et al.*, 2006, 2008].

A la vista de los resultados obtenidos, se puede proponer para la reacción el mismo mecanismo general que para las muestras sin Fe (Esquema 4). El producto de condensación primaria detectado es el 2-butenal, que experimenta posteriores reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Consecuentemente, para todos los catalizadores la curva de selectividad presenta un máximo. Sin embargo, los valores de selectividad fueron significativamente superiores para la muestra cHT-MgFe que para las otras dos, lo que puede relacionarse con las mayores concentraciones de acetaldehído encontradas para este material. Al igual que en la deshidrogenación del etanol, la reacción de condensación requiere la presencia de centros básicos fuertes y de centros ácidos débiles, siendo la concentración de estos últimos el factor controlante [Di Cosimo *et al.*, 1998]. En este caso, la mayor selectividad observada para cHT-MgFe

parece estar ocasionada por la mayor disponibilidad superficial de acetaldehído, más que por la presencia de reacción secundarias.

De la misma forma que en las reacciones catalizadas por los óxidos mixtos de Mg-Al, el 2-butenal puede seguir a continuación dos caminos de reacción alternativos basados en reacciones de hidrogenación, dando lugar a butanal (hidrogenación del doble enlace) o 2-buten-1-ol (hidrogenación del grupo carbonilo). Para ambos productos, las concentraciones obtenidas fueron relativamente bajas, lo que indica que las reacciones posteriores de hidrogenación hacia 1-butanol o de deshidratación hacia 1,3-butadieno (sólo en el caso del 2-buten-1-ol) se vieron favorecidas. Finalmente, el 1-butanol también tiende a experimentar una reacción posterior de deshidratación hacia 1-buteno. Es de esperar que las reacciones de deshidratación hacia las olefinas C4 transcurran por un mecanismo análogo al propuesto para formación de etileno a partir de etanol, lo que explica que en el caso de cHT-MgFe, la selectividad hacia 1-butanol sea notablemente superior a la de 1,3-butadieno.

9. Conclusiones

En la presente tesis se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de varios materiales básicos y el estudio de la influencia de distintos métodos de preparación sobre sus propiedades ácido-base superficiales y, por tanto, en su comportamiento como adsorbentes y catalizadores básicos. Las conclusiones extraídas de los resultados experimentales obtenidos se exponen a continuación.

9.1. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE CO₂

En primer lugar, se realizó una revisión de materiales con el objetivo de evaluar su aptitud como adsorbentes para el CO₂, en términos de su capacidad de adsorción y de la reversibilidad de la misma. Estos materiales incluyeron zeolitas (NaX, NaX-h y CsX-h), materiales carbonosos (HGSA 300 y HGSA 300 pirolizado), MOFs (IRMOF-1, IRMOF-8 e IRMOF-10), óxidos metálicos (MgO y ZrO₂), óxidos metálicos dopados (Cs-ZrO₂, Ru-ZrO₂ y Cs-Ru-ZrO₂), óxidos mixtos (Mg-Al, Mg-Fe, Mg-Ca-Al, Mg-Zr y Ca-Zr) y óxidos mixtos soportados sobre materiales carbonosos (Mg-Zr/CNF, Mg-Zr/HSAG 300). A partir de las isothermas de CO₂ registradas por TG-DSC a 323 K y 100 kPa, los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas y los óxidos de magnesio destacaron como los más prometedores para su uso en técnicas de captura de CO₂.

Las hidrotalcitas de Mg-Al (3:1) se sintetizaron por dos métodos de coprecipitación: a sobresaturación baja (pH = 10, constante) y alta (pH variable). Además, se preparó una familia de muestras análogas a las anteriores, pero llevando a cabo la precipitación en presencia de ultrasonidos. Por último, se consideraron diferentes tratamientos térmicos para la descomposición de las hidrotalcitas en los óxidos mixtos: en atmósfera estática en mufla y con flujo de aire a través de la muestra en un reactor tubular. En ambos casos se evaluó la influencia de la temperatura del tratamiento térmico llevando a cabo la descomposición a 723 y 973 K. Los óxidos mixtos así preparados se sometieron a estudios termogravimétricos y calorimétricos, así como al análisis por FTIR, para determinar su capacidad de adsorción de CO₂ y entender los mecanismos de adsorción, con el fin de establecer una correlación con la indeseable adsorción irreversible.

En términos generales, de acuerdo con las isothermas termogravimétricas registradas a 323 K y 100 kPa, se concluyó que los óxidos mixtos obtenidos por tratamiento térmico en flujo de aire a 723 K mostraron las mayores capacidades de adsorción de CO₂. En cuanto a las condiciones de coprecipitación, los métodos a sobresaturación baja llevaron a muestras que presentaron una mayor capacidad de adsorción que sus equivalentes a sobresaturación alta. Por otro lado, se apreció una

mejora en la capacidad de adsorción en el caso de los óxidos mixtos preparados con ultrasonidos.

La capacidad de regeneración de los adsorbentes se evaluó a partir de una segunda isoterma de adsorción registrada tras un tratamiento térmico con flujo de gas inerte. Las capacidades de adsorción del segundo ciclo fueron ligeramente inferiores a las del primero, fenómeno que resultó más acusado en el caso de muestras preparadas con ultrasonidos y por coprecipitación a sobresaturación alta. De las medidas de calorimetría y FTIR, se estableció una relación entre la irreversibilidad y la formación de carbonatos unidentados sobre los centros básicos más fuertes. De acuerdo con la tendencia de regenerabilidad obtenida por termogravimetría, el tratamiento con ultrasonidos y la coprecipitación a sobresaturación alta favorecieron el desarrollo de los centros básicos más fuertes.

Finalmente, se llevó a cabo la modelización del proceso de desorción de CO₂ a partir de las curvas de termodesorción registradas por TGA a diferentes velocidades de calentamiento (5-30 K/min). Las curvas presentaron dos picos, originados por la existencia de centros básicos de distinta fuerza. Los parámetros cinéticos correspondientes a los distintos tipos de centros superficiales se evaluaron en función del desplazamiento de la temperatura máxima de los picos con la velocidad de calentamiento. Además, se calcularon las energías de activación de la desorción en función del recubrimiento a partir de valores de dTG (derivada de la curva de termodesorción) para el mismo grado de desorción y diferentes velocidades de calentamiento (método isoconversional). Teniendo en cuenta que la energía de activación de la desorción se puede aproximar a la energía de adsorción, se estableció una buena correlación entre calorimetría y desorción térmica en cuanto al orden de basicidad superficial de las muestras.

En cuanto al óxido de magnesio, en principio cabría esperar que se pudiesen adsorber cantidades estequiométricas, teniendo en cuenta la reacción global de carbonatación ($\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$). Sin embargo, debido a su baja relación superficie-volumen y a la formación de una capa terminal de carbonato superficial su capacidad se ve limitada. Por tanto, en este estudio se desarrolló un método para incrementar el área superficial del óxido de magnesio. El método, consistente en la hidratación de óxido de magnesio de baja área superficial para formar hidróxido de magnesio, y su subsiguiente descomposición térmica en el óxido de magnesio final, se optimizó teniendo en cuenta la capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras obtenidas. Así, el tratamiento más adecuado, consistió en una etapa de 5 h a 623 K seguida de una segunda de 8 h a 773 K. Se obtuvieron dos óxidos de magnesio de alta superficie, partiendo de dos precursores distintos: óxido de magnesio comercial y carbonato de magnesio.

Es de destacar que, en el mejor de los casos, al usar óxido de magnesio comercial como precursor, se obtuvo un incremento en el área superficial desde 26 hasta 221 m²/g, a la par que la capacidad de adsorción de CO₂ aumentó de 0.40 a 1.50 mmol/g. Los óxidos de magnesio de alta superficie alcanzaron mayores valores de adsorción que los óxidos mixtos (1.11 mmol/g en el mejor de los casos). Sin embargo, su capacidad de regeneración fue ligeramente inferior, especialmente para la muestra preparada a partir de óxido de magnesio comercial.

Al contrario que los óxidos mixtos, los óxidos de magnesio preparados a partir de carbonato de magnesio presentaron los centros básicos más fuertes, pero su regeneración fue mejor. Tras llevar a cabo experimentos de adsorción a temperaturas de hasta 673 K y con seis ciclos de adsorción-desorción, se encontró que la pérdida de capacidad con los ciclos disminuyó con la temperatura, sugiriendo que, en el caso de los óxidos de magnesio, el proceso de regeneración podría afectar más negativamente a los centros responsables de la fisisorción que a los relacionados con la quimisorción.

En concordancia con los experimentos de calorimetría, la curva de termodesorción para la modelización del óxido de magnesio obtenido del carbonato de magnesio presentó tres picos, correspondiendo a centros de carácter básico débil, medio y fuerte, a diferencia que el resto de muestras en las que no se detectaron centros básicos fuertes.

9.2. REACCIÓN CATALÍTICA DE CONDENSACIÓN DEL ETANOL

Los óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas anteriores fueron probados como catalizadores para la reacción de condensación de etanol. Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo a 100 kPa, WHSV= 0.215 h⁻¹ y 473–723 K. La caracterización de los materiales se completó con TPD-NH₃ y el test catalítico de descomposición del isopropanol, con el objetivo de estudiar sus propiedades ácidas superficiales.

Los catalizadores estudiados resultaron ser activos tanto para la reacción de deshidratación hacia etileno (por la presencia de centros ácidos) como para la deshidrogenación a acetaldehído (catalizada por centros básicos de fuerza media), reactivo clave para la reacción de condensación, originando 2-butenal como producto de condensación primario (catalizada por los centros básicos más fuertes). Este aldehído insaturado sufrió sucesivas reacciones de transferencia de hidrógeno y/o

deshidrataciones dando lugar a diferentes compuestos de cuatro carbonos: 2-buten-1-ol, butanal, 1-butanol, 1,3-butadieno y 1-buteno.

Aunque la conversión total obtenida por los distintos materiales fue bastante similar, se observaron importantes diferencias en las selectividades. Los materiales con las mayores concentraciones y fuerza de los centros básicos (los preparados en condiciones de sobresaturación alta) resultaron más selectivos hacia las fracciones C₄, mientras que la presencia de centros ácidos promovió la deshidratación del etanol, con la consiguiente disminución de la eficiencia para las reacciones de condensación.

Con el fin de disminuir la acidez de los materiales sin variar significativamente sus propiedades básicas (y por tanto minimizar la deshidratación del etanol), se preparó una nueva serie de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita en los que el Al se sustituyó total o parcialmente por Fe. Estos materiales se sometieron a caracterización morfológica y al estudio de las propiedades ácido-base superficiales de forma similar que las muestras anteriores, junto con experimentos de TPR y espectroscopía Mössbauer.

Se pudo concluir que la sustitución de Al por Fe en la estructura llevó a una ligera disminución de los centros básicos y a una acentuada disminución en la concentración y fuerza de los centros ácidos, siendo la concentración de estos últimos despreciable en el caso de sustitución completa del Al por Fe. Como consecuencia, el óxido mixto de Mg-Fe fue el catalizador más selectivo para la formación de compuestos de cuatro carbonos, especialmente 1-butanol. La eliminación prácticamente total de centros ácidos en este material disminuyó en gran medida la selectividad hacia la deshidratación del etanol, dando lugar al aumento de la formación del producto de deshidrogenación (acetaldehído), reactivo clave para las reacciones de condensación. En definitiva, se concluye que las propiedades ácido-base de estos catalizadores se pueden ajustar mediante una apropiada selección de los iones trivalentes. Por otro lado, la presencia en el óxido mixto de cationes trivalentes con propiedades redox no promovió reacciones secundarias, ni pareció alterar significativamente a la distribución de productos obtenida en la reacción de condensación del etanol.

10. Conclusions

The synthesis and characterization of different basic materials, as well as the study of the influence of their preparation methods on their surface basic properties and, therefore, in their performance as adsorbents and catalyst has been studied in this PhD Thesis. The conclusions obtained from the obtained experimental results are summarised below.

10.1. CO₂ ADSORPTION STUDIES

A screening of materials was carried out in order to evaluate their potential for CO₂ adsorption. These materials included zeolites (NaX, NaX-h, CsX-h), carbonaceous materials (HGSA 300 and pyrolyzed HGSA 300), metal-organic frameworks (IRMOF-1, IRMOF-8 and IRMOF-10), oxides (MgO and ZrO₂), doped oxides (Cs-ZrO₂, Ru-ZrO₂ and Cs-Ru-ZrO₂), mixed oxides (Mg-Al, Mg-Fe-Al, Mg-Ca-Al, Mg-Zr and Ca-Zr), mixed oxides supported on carbonaceous materials (Mg-Zr/CNF and Mg-Zr/HSAG 300). From the adsorption isotherms of CO₂ performed by TG-DSC at 323 K and 100 kPa, Mg-Al hydrotalcite-derived mixed oxides and magnesium oxide were found to be the most promising adsorbents for CO₂ capture techniques.

Mg-Al 3:1 hydrotalcites were synthesized by two co-precipitation methods: at low (constant pH = 10) and at high (variable pH) supersaturation conditions. In addition, a new set of samples was prepared by carrying out both precipitations under ultrasound irradiation of the mixtures. Different calcining procedures of the hydrotalcites were also considered: under static atmosphere in a furnace and under air flow in a tubular reactor. In both cases, the influence of the thermal treatment temperature was evaluated by performing the decompositions at 723 and 973 K. Thermogravimetric and calorimetric studies, as well as FTIR analysis, were used to determine the adsorption capacity of CO₂ as well as for understanding the adsorption mechanisms in order to understand the causes of the undesirable irreversible adsorption.

In general terms, according to the thermogravimetric isotherms recorded at 323 K and 100 kPa, mixed oxides obtained upon thermal treatment under air flow in a tubular reactor at 723 K exhibited the highest adsorption capacities. Regarding the coprecipitation conditions, low supersaturation methods led to samples displaying greater adsorption capacities than their equivalents at high supersaturation. Furthermore, an improvement on the adsorption capacity was reached when the samples were treated by ultrasound irradiation during the coprecipitation step.

The ability for regeneration of the adsorbents was tested by heating the samples under inert gas flow and recording a subsequent adsorption isotherm. Slightly lower

capacities were achieved in the second cycle, which was more noticeable in the case of samples prepared with ultrasounds and by coprecipitation at high supersaturation. From calorimetric and FTIR measurements, a correlation between irreversibility and formation of unidentate carbonates on the strongest base sites was established. In agreement with the trend in regenerability obtained by thermogravimetry, a larger proportion of the strongest base sites was favoured by ultrasonic treatment and coprecipitation under high supersaturation conditions.

Finally, modelling of the CO₂ desorption was carried out from thermodesorption curves recorded at different heating rates (5-30 K/min) by thermogravimetric analysis. The curves presented two distinguished peaks, originated from the existence of basic sites with different strengths. Kinetic parameters corresponding to each type of site were evaluated from the shift in the maximum temperature in the desorption peaks with the heating rate. In addition, activation energies of desorption as a function of the coverage were obtained from values of temperature and dTG (derivative of the thermodesorption curve) measured at the same degree of desorption and different heating rates (isoconversional method). Taking into account that the activation energy of desorption can be approximated to the adsorption energy, an acceptably good agreement between calorimetry and thermal desorption was obtained regarding the order of basic strength on the surface of the samples.

Concerning magnesium oxide, stoichiometric amounts of CO₂ could be expected to be taken up, considering the overall carbonation reaction ($\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$). However, its low surface area-to-volume ratio and the consequent formation of a terminal layer of carbonate on the surface, hindering further reaction, means an important limitation. Thus, in this study, a method for increasing the surface area and, hence, the CO₂ adsorption capacity has been developed. The method, consisting of the hydration of low surface area magnesium oxide to form magnesium hydroxide, and its subsequent thermal decomposition into the final magnesium oxide, was optimized taking into account the CO₂ adsorption capacity of the obtained samples. Thus, the most suitable treatment consisted of a 5 h step at 623 K followed by a 8 h second one at 773 K. Two enhanced surface area magnesium oxides were obtained using as precursors commercial magnesium oxide and magnesium carbonate.

It is remarkable to note that, in the best case, when using the commercial magnesium oxide precursor, the surface area was improved from 26 to 221 m²/g, whereas the CO₂ adsorption capacity was enhanced from 0.40 to 1.50 mmol/g. High surface area magnesium oxides reached greater values of adsorption capacity than the mixed oxides (1.11 mmol/g in the best case). However, their regeneration ability was slightly lower, especially for the one prepared from the commercial magnesium oxide.

Contrary to the mixed oxides, the magnesium oxide prepared from magnesium carbonate presented the strongest sites, but was regenerated to a greater extent. After performing adsorption experiments at temperatures up to 673 K and with six adsorption-desorption cycles, it was found that the loss of capacity with cycles decreased with temperature, suggesting that, in the case of high surface area magnesium oxides, the regeneration process could affect more negatively to the sites responsible for the physisorption rather than chemisorption ones.

In agreement with the calorimetric test, thermodesorption curves for the modelling of the magnesium oxide obtained from the magnesium carbonate showed three different peaks, corresponding to sites of weak, medium and strong basic character, unlike the rest of the samples where no strong sites were detected.

10.2. CATALYTIC CONDENSATION OF ETHANOL

The above mentioned Mg-Al hydrotalcite derived mixed were tested as catalyst for the condensation of ethanol. Reactions were performed in a fixed bed reactor at 0.1 Mpa, WHSV= 0.215 h^{-1} and 473–723 K. The characterization of the materials was complemented with TPD-NH₃ and the catalytic test of isopropanol decomposition, in order to study their surface acid properties.

The studied catalysts were found to be active for both dehydration reaction yielding ethylene (because of the presence of acid sites) and hydrogenation reactions yielding acetaldehyde (catalysed by medium-strength basic sites). Acetaldehyde was the key reactant for condensation reaction, yielding 2-butenal as primary condensation product. This reaction was catalysed by the strongest basic sites. This unsaturated aldehyde underwent successive hydrogen transfer reactions and/or dehydrations yielding different C₄ chemicals: 2-buten-1-ol, butanal, 1-butanol, 1,3-butadiene and 1-butene.

Although the total conversion obtained for the different materials was rather similar, important differences were observed in the selectivities. Materials with the highest concentration and strength of the basic sites (ones prepared at high supersaturation conditions) were more selective for C₄ fractions, whereas the presence of acid sites promoted ethanol dehydration, decreasing the efficiency for condensation reactions.

In order to decrease the acidity of the materials without significantly varying their basic properties and therefore minimize ethanol dehydration, a new series of

hydrotalcite-derived mixed oxides were prepared consisting in the total or partial substitution of Al by Fe. Morphological characterization and studies of the base and acid surface properties of these materials were carried out in a similar way as previous ones, together with TPR experiments and Mössbauer spectroscopy.

It was concluded that substitution of Al^{3+} by Fe^{3+} in the structure of the resulting mixed oxides led to a slight decrease in the basic sites and a more marked decrease in the concentration of acid sites, being the concentration of these last sites negligible when the Al^{3+} cation was completely replaced by Fe^{3+} . Accordingly, Mg–Fe mixed oxide was the most selective catalyst for the formation of C4 compounds, especially 1-butanol. The almost total abatement of the acid sites of this material largely decreased the selectivity for ethanol dehydration, resulting in an increase of the formation of the dehydrogenation product (acetaldehyde), key reactant for condensation reactions. Therefore, the acid-base properties of these basic mixed oxides can be tuned by an appropriate selection of the trivalent ion. On the other hand, the presence of trivalent cations with redox activity on the mixed oxide structure neither promoted side reactions, nor seemed to significantly alter the product distribution obtained in the ethanol condensation.

11. Bibliografía

1. Abanades, J. C.; Álvarez, D.; *Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime*. Energy & Fuels 17, 308–315 (2003)
2. Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Pérez-Ramírez, J.; Rodríguez, X.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; *Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations*. Applied catalysis. A, General, 281, 191-198 (2005)
3. Ahmadpour, A.; Do, D. D.; *The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*. Carbon, 34, 471-479 (1996)
4. Ai, M.; *The oxidation activity and acid-base properties of SnO₂-based binary catalysts : I. The SnO₂---V₂O₅ system*. Journal of Catalysis, 40, 318-326 (1975)
5. Allmann, R.; *Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen [Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)₂]ⁿ⁺*. Chimia, 24, 99–108 (1970)
6. An, J.; Rosi, N. L.; *Tuning MOF CO₂ adsorption properties via cation exchange*. Journal of the American Chemical Society, 132, 5578- (2010)
7. Anastas P. T.; Warner J. C.; *Green Chemistry: theory and practice*. Oxford University Press, Oxford (1998)
8. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano. F. J., *Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes: Study of the Dehydrogenation–Dehydration of 2-Propanol*. Journal of Catalysis, 161, 829-838 (1996a)
9. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano. F. J.; *Synthesis and characterization of various MgO and related systems*. Journal of Materials Chemistry, 6, 1943-1949 (1996b)
10. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J.; *Comparative study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol–gel method*. Journal of Solid State Chemistry, 168 (1), 156-161 (2002)
11. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Navío, J. A.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J.; *Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia–titania and magnesia–zirconia catalysts*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 234, 17–25 (2004a)
12. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J.; *Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base*

- characterization by carbon dioxide TPD–MS and test reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 218, 81–90 (2004b)
13. Arrhenius, S. A. ; *Recherches sur la conduicibilité galvanique des électrolithes*, Ph.D. Thesis, University of Uppsala, Uppsala, Sweden, (1884). Arrhenius, S. A.; *Über die Dissociation der in Wasser gelösten stoffe*. Z. Phys. Chem, 1, 631–648 (1887)
 14. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*. 6^a ed. Oxford University Press, Oxford (2000)
 15. Audus, H.; *Greenhouse gas mitigation technology: an overview of the CO₂ capture and sequestration studies and further activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme*. Energy, 22, 217-221 (1997)
 16. Auroux, A.; *Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity*. Topics in Catalysis, 4, 71–89 (1997)
 17. Auroux, A.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V.; Sorrentino, A.; Santacesaria, E.; *Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques*. Thermochemica Acta, 379, 227– 231 (2001)
 18. Auroux, A.; Thermal methods: calorimetry, differential thermal analysis, and thermogravimetry. En: Imelik, B.; Védrine, J. C. (Eds.); *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*. Plenum Press, New York, pp. 611-650 (1994)
 19. Barker, R.; *The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$* . Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 23, 733-742 (1973)
 20. Barker, R.; *The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 24, 221-227 (1974)
 21. Barrett, E. P.; Joyner, E. G.; Halenda, P. P.; *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 73, 373-380 (1951)
 22. Barthomeuf, D.; *Conjugate acid-base pairs in zeolites*. Journal of Physical Chemistry, 88, 42-45 (1984)
 23. Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E.; *Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides*. Journal of Physical Chemistry, 100, 8535-8542 (1996)

24. Bertsch, L.; Habgood, H. W.; *An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X*. Journal of Physical Chemistry, 67, 1621-1628 (1963)
25. Beruto, D.; Botter, R.; Searcy, A. W.; *Thermodynamics of two, two-dimensional phases formed by carbon dioxide chemisorption on magnesium oxide*. Journal of Physical Chemistry, 91, 3578-3581 (1987)
26. Berzelius, J. J.; *Considerations respecting a new power which acts in the formation of organic bodies*. Edinburgh New Philosophical Journal, 21 (1836) 223-228.
27. Bhagiyalakshmi, M.; Lee, J. Y.; Jang, H. T.; *Synthesis of mesoporous magnesium oxide: its application to CO₂ chemisorption*. International Journal of Greenhouse Gas Control. 4, 51-56 (2010)
28. Bhatia, S. K.; Perlmutter, D. D.; *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 29, 79-86 (1983)
29. Bian, S. W.; Baltrusaitis, J.; Galhotra, P.; Grassian, V. H.; *A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide*. Journal of Materials Chemistry, 20, 8705–8710 (2010)
30. Birbara, P. J.; Filburn, T. P.; Michels, H.; Nalette, T. A.; *Sorbent system and method for absorbing carbon dioxide from the atmosphere of a closed habitable environment*. Patente US6364938 (2002)
31. Blunt, M.; Fayers, F. J.; Orr, F. M., *Carbon dioxide in enhanced oil recovery*. Energy Conversion and Management, 34, 1197-1204 (1993)
32. Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Ferey, G.; *Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47*. Journal of the American Chemical Society, 127, 13519- 13521 (2005)
33. Bowker, M.; *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford (1998)
34. Brønsted, J. N; *Some remarks on the concept of acids and bases*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 42, 718–728 (1923)

35. Bröcker, F. J.; Kainer, L.; (BASF AG), *Catalysts and catalysts carriers having very finely divided active components and their preparation*. GBPatent 1342020 (1971)
36. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E., Teller, E.; *On a theory of the Van der Waals adsorption gases*. Journal of the American Chemical Society, 62, 1723-1732 (1940)
37. Carlini, C.; Flego, C.; Marchionna, M.; Noviello, M; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G.; Basile, F.; Vaccari, A.; *Guerbet condensation of methanol with n-propanol to isobutyl alcohol over heterogeneous copper chromite/Mg–Al mixed oxides catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 220, 215-220 (2004)
38. Carriazo, D.; del Arco, M.; Martín, C.; Rives, V.; *A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr (VI)*. Applied Clay Science, 37, 231-239 (2007)
39. Cavani, F.; Trifiro, E.; Vaccari, A.: *Hydrotalcite-type anionic clays – preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 11, 173-301 (1991)
40. Chaffee, A. L.; Knowles, G. P.; Liang, Z.; Zhang, J.; Xiao, P.; Webley, P. A.; *CO₂ capture by adsorption: materials and process development*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, 11-18 (2007)
41. Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. ChemSusChem, 2, 796 – 854 (2009)
42. Chou, C. T.; Chen, C. Y.; *Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption*. Separation Purification Technology, 39, 51-65 (2004)
43. Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Reddy, C. R. V.; Rao, K. K.; Figueras, F.; *The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 146, 279–284 (1999)
44. Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T.; *Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by Pressure Swing Adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 591-598 (1995)
45. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A.; *Designing the adequate base solid catalyst with Lewis or Bronsted basic sites or with acid–base pairs*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 182–183, 327-342 (2002)

46. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Velty, A.; *Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures*. Journal of Catalysis, 225, 316-326 (2004)
47. Coluccia, S.; Tench, A. J.; *Proceedings of 7th International Congress for Catalysis*, Tokyo, 1157 (1980)
48. Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J.; *Basic properties of Mg_{2+1-x}Al_{3+x} layered 207ehavi hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions*. Inorganic Chemistry, 34, 883-892 (1995)
49. Corma, A.; Iborra, S.; *Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions*. Advances in Catalysis, 49, 239–302 (2006)
50. Crocellà, V.; Cerrato, G.; Magnacca, G.; Morterra, C.; Cavani, F.; Cocchi, S.; Passeri, S.; Scagliarini, D.; Flego, C.; Perego, C.; *The balance of acid, basic and redox sites in Mg/Me-mixed oxides: The effect on catalytic performance in the gas-phase alkylation of m-cresol with methanol*. Journal of Catalysis, 270, 125–135 (2010)
51. Cuervo, M. R.; Asedegbega-Nieto, E.; Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Dongil, A. B.; Rodríguez-Ramos, I.; *Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups*. Carbon, 46, 2096-2106 (2008)
52. D/Sensys-1A. Manual: *Sensys DSC and TG DSC. Putting into service*
53. Dąbrowski, A.; *Adsorption – from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224 (2001)
54. Datye, A. K.; Hansen, P. L.; Helveg, S.; *Electron Microscopy Techniques*. En: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.); *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, pp. 895-912 (2008)
55. Davini, P.; *Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash*. Carbon, 40, 1973-1979 (2002)
56. de Saussure, T.; *Beobachtungen über die absorption der gasarten durch verschiedene körper*. Annalen der Physik, 47, 113-183 (1814)
57. Delgado, J. A.; Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Ruiz, B.; *Fixed-bed adsorption of carbon dioxide–helium, nitrogen–helium and carbon dioxide–nitrogen mixtures onto silicalite pellets*. Separation and Purification Technology, 49, 91-100 (2006)

58. Di Cosimo, J. I., Díez, V.K., Apesteguía, C. R.; *Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone*. Applied Catalysis A: General, 137, 149-166 (1996)
59. Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R.; *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. Journal of Catalysis, 178, 499-510 (1998)
60. Di Cosimo, J. I.; Apesteguía, C. R.; Ginés, M. J. L. Iglesia, E.; *Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts*. Journal of Catalysis, 190, 261-275 (2000)
61. Di Cosimo, J. I.; Acosta, A.; Apesteguía, C.R.; *Gas-phase hydrogen transfer reduction of α,β -unsaturated ketones on Mg-based catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 222, 87-96 (2004)
62. Díaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S.; *Enhancement of the CO_2 retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments*. Chemosphere, 70, 1375-1382 (2008^a)
63. Díaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S.; *Enhancement of the CO_2 retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 412-418 (2008b)
64. Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I.; *Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts*. Catalysis Today, 63, 53-62 (2000)
65. Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I.; *Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions*. Journal of Catalysis, 215, 220-233 (2003)
66. Ding, Y.; Alpay, E.; *Equilibria and kinetics of CO_2 adsorption on hydrotalcite adsorbent*. Chemical Engineering Science, 55, 3461-3474 (2000)
67. Dubinin, M. M.; Serpinsky, V. V.; *Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents*. Carbon, 19, 402–403 (1981)
68. Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A.; *Understanding the adsorption and desorption behaviour of CO_2 on a K-promoted hydrotalcitelike compound (HTlc) through nonequilibrium dynamic isotherms*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 6387–6392 (2006)

69. Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A.; *Nonequilibrium kinetic model that describes the reversible adsorption and desorption behaviour of CO₂ in a K-promoted hydrotalcite-like compound*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 1737–1744 (2007)
70. EnCana, *Addressing greenhouse gas emissions through CO₂ storage underground*. <http://www.encana.com/responsibility/reporting/operatingresponsibly/climate/co2/index.htm> (2007)
71. Feng, B.; An, H.; Tan, E.; *Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems*. Energy & Fuels, 21, 426-434 (2007)
72. Ficicilar, B.; Dogu, T.; *Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash*. Catalysis Today 115, 274–278 (2006)
73. Florin, N. H.; Harris, A. T.; *Screening CaO-based sorbents for CO₂ capture in biomass gasifiers*. Energy & Fuels 22, 2734–2742 (2008)
74. Folleto Setaram Sensys 05-06
75. Fontana, F.; *Memorie di Matematica e Fisica della Società Italiana*, 1, 679 (1777)
76. Franckaerts, J.; Froment, G. F.; *Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol*. Chemical Engineering Science, 19, 807-818 (1964)
77. Garrone, E.; Stone, F. S.; *8th International Congress Catalysis*, Berlin, Verlag Chemie III, 441 (1984)
78. Gervasini, A.; Auroux, A.; *Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol*. Journal of Catalysis, 131, 190-198 (1991)
79. Gervasini, A.; Carniti, P.; Auroux, A. *Surface acidity of catalytic solids studied by base desorption: experimental and theoretical approaches*. Thermochemica Acta, 434, 42–49 (2005)
80. Gines, M. J. L.; Iglesia, E.; *Bifunctional Condensation Reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium*. Journal of Catalysis, 176, 155-172 (1998)
81. Gorte, R. J.; *Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts*. Catalysis Today 28, 405-414 (1996)

82. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*. Pergamon Press, Oxford (1984)
83. Gregg, S. J.; Ramsay, J. D.; *Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 2784-2787 (1970)
84. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, Londres (1982)
85. Gulková, D.; Šolcová, O.; Zdražil, M.; *Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form*. Microporous and Mesoporous Materials, 76, 137–149 (2004)
86. Guzman-Velderrain, V.; Delgado-Vigil, D.; Collins-Martinez, V.; Ortiz, A. L.; *Synthesis, Characterization and Evaluation of Sodium Doped Lithium Zirconate as a High Temperature CO₂ Absorbent*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 11, 131-136 (2008)
87. Harkins, W. D., Jura, G.; *A new adsorption isotherm which is valid over a very wide range of pressure*, Journal of Chemical Physics, 11, 430-431 (1943)
88. Harlick, P.; Tezel, F. H.; *An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂*. Microporous Mesoporous Materials, 76, 71-79 (2004)
89. Hashem, M.; Darwish, S. M. I.; *Production of bioethanol and associated by-products from potato starch residue stream by Saccharomyces cerevisiae*. Biomass and Bioenergy, 34 (7), 953-959 (2010)
90. Hattori, H.; *Heterogeneous basic catalysis*. Chemical Reviews, 95, 537-558 (1995)
91. He, J.; Wei, M.; Li, B.; Kang, Y.; Evans, D. G.; and Xue Duan, X.; *Preparation of Layered Double Hydroxides*. En: *Layered Double Hydroxides*, Springer Berlin / Heidelberg (2006)
92. Herein, D.; *X-Ray Powder Diffraction*. En: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.); *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, pp. 765-774 (2008)
93. Hernandez-Huesca, R.; Diaz, L.; Aguilar-Armenta, G.; *Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites*. Separation and purification reviews, 15, 163-173 (1999)

94. Hibino, T.; Tsunashima, A.; *Calcination and rehydration 211behaviour of Mg-Fe-CO₃ hydrotalcite-like compounds*. Journal of materials science letters, 19, 1403–1405 (2000)
95. Hickey, L.; Kloprogge, J. T.; Frost, R. L.; *The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites*. Journal of Materials Science, 35 (17), 4347-4355 (2000)
96. Hilmen, A. M.; Xu, M.; Gines, M. J. L.; Iglesia, E.; *Synthesis of higher alcohols on copper catalysts supported on alkali-promoted basic oxides*. Applied Catalysis A: General, 169, 355-372 (1998)
97. Hochstetter, C.; *Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien*. Journal für Praktische Chemie, 27, 375-378 (1842)
98. Hornebecq, V.; Knöfel, C.; Boulet, P.; Kuchta, B.; Llewellyn, P. L.; *Adsorption of carbon dioxide on mesoporous zirconia: microcalorimetric measurements, adsorption isotherm modeling, and density functional theory calculations*. Journal of Physical Chemistry C, 115, 10097-10103 (2011)
99. Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A.; *Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite*. Chemistry of Materials, 16, 4135-4143 (2004)
100. Hutson, N. D.; *Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite*. Chemistry of materials, 16, 4135-4143 (2004)
101. Ida, J.; Lin, Y. S.; *Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate*. Environmental Science & Technology, 37, 1999-2004 (2003)
102. Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S.; *Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate*. Separation and Purification Technology, 36, 41-51 (2004)
103. IEA, en *CO₂ emissions from fuel combustion*. International Energy Agency (IEA), Paris (2006)
104. Inui, T.; Okugawa, Y.; Yasuda, M.; *Relationship between properties of various zeolites and their CO₂-adsorption behaviours in pressure swing adsorption operation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 27, 1103–1109 (1988)
105. IPCC. En: Houghton, J. T.; Ding, Y.; Griggs, D. J.; Noguer, M.; van der Linden, P. J.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C. A. (Eds.); *Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report*

- of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York (2001)
106. IPCC. En: Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H. C.; Loos, M.; Meyer, L. A.; (Eds.); *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Contribution of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York (2005)
107. IPCC. En: Solomon, S. D.; Qin, M.; Manning, Z.; Chen, M.; Marquis, K. B.; Averyt, M.; Tignor H. L.; Miller (Eds.); *Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York (2007a)
108. IPCC, en *Climate Change 2007: mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York (2007b)
109. Jenkins, R.; Snyder, R.L.; *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc, New York (1996)
110. Karge, H. G. ; Dondur, V.; *Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. I. Dealuminated mordenites*. Journal of Physical Chemistry, 94, 765-772 (1990)
111. Kayser, H.; *Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur*. Annalen der Physik, 248, 526-537 (1881)
112. Keller, G. E.; Anderson, R. A.; Yon, C. M.; *Adsorption*. En: Rousseau, R. W. (Ed); *Handbook of Separation Process Technology*. Wiley Interscience, New York, Capítulo 12, pp 644-696 (1987)
113. Khawam, A.; Flanagan, D. R.; *Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. isothermal kinetic studies*. Thermochemica Acta, 429, 93-102 (2005)
114. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, 4^a Ed., John Wiley & Sons Inc., New York (1997)
115. Kissinger, H. E.; *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 29, 1702-1706 (1957)

116. Knözinger, H.; *Temperature-Programmed Reduction and Oxidation*. En: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.); *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, pp. 765-774 (2008)
117. Kowalczyk, P.; Kaneko, K.; Terzyk, A. P.; Tanaka, H.; Kanoh, H.; Gauden, P. A.; *New approach to determination of surface heterogeneity of adsorbents and catalysts from the temperature programmed desorption (TPD) technique: One step beyond the condensation approximation (CA) method*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 334–344 (2005)
118. Kuramoto, K.; Fujimoto, S.; Morita, A.; Shibano, S.; Suzuki, Y.; Hatano, H.; Shi-Ying, L.; Harada, M.; Takarada, Y.; *Repetitive carbonation–calcination reactions of 213e-based sorbents for efficient CO₂ sorption at elevated temperatures and pressures*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 975–981 (2003)
119. Lavalley, J. C.; *Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*. *Catalysis Today*, 27, 377–401 (1996)
120. Lee, K. B.; Verdooren, A.; Caram, H. S.; Sircar, S.; *Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 30–39 (2007)
121. Lee, K. B.; Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S.; *Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 8048-8062 (2008)
122. Lewis, G. N.; *Valency and Structure of Atoms and Molecules*. Wiley, New York (1923)
123. Li, J. R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C. ; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H. K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. C.; *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1791–1823 (2011)
124. Li, X. ; Li, Z. ; Xia, Q. ; Xi, H.; *Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour*. *Applied Thermal Engineering*, 27, 869–876 (2007)
125. Liu, S.; Ma, J.; Guan, L.; Li, J.; Wei, W.; Sun, Y.; *Mesoporous CaO–ZrO₂ nano-oxides: A novel solid base with high activity and stability*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 466–471 (2009)

126. López-Fonseca, R.; Landa, I.; Elizundia, U.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; González-Velasco, J. R.; *A kinetic study of the combustion of porous synthetic soot*. Chemical Engineering Journal, 129, 41–49 (2007)
127. Lowry, T. M.; *The uniqueness of hydrogen*. Journal of the Society of Chemical Industry, 42, 43–47 (1923)
128. Mackenzie, R. C.; *Nomenclature in Thermal Analysis-IV*. Thermochemica Acta, 28, 1 (1979)
129. Marchetti, C.; *On geoengineering and the CO₂ problem*. Climatic Change, 1, 59–68 (1997)
130. McMurry, J.; *Química Orgánica*. 5^a ed. Thomson International (2000)
131. Meis, N. N. A. H.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P.; *Support and size effects of activated hydrotalcites for precombustion CO₂ capture*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 1229–1235 (2010)
132. Meisen, A.; Shuai, X. S.; *Research and development issues in CO₂ capture*. Energy Conversion and Management, 38, S37-S42 (1997)
133. Meloni, D.; Monaci, R.; Solinas, V.; Auroux, A.; Dumitriu, E.; *Characterisation of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by 214ehavichemical and catalytic techniques*. Applied Catalysis A: General, 350, 86–95 (2008)
134. Millward, A. R.; Yaghi, O. M.; *Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature*. Journal of the American Chemical Society, 127, 17998–17999 (2005)
135. Miyata, S.; *The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻*. Clays and Clay Minerals, 23, 369–375 (1975)
136. Miyata, S.; *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 31, 305–311 (1983)
137. MMA, Ministerio de Medio Ambiente, *Inventario de gases de efecto invernadero en España. Edición 2007 (serie 1990-2005). Sumario de resultados*.

138. Na, B. K.; Koo, K. K.; Eum, H. M.; Lee, H. H.; Song, K.; *CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon*. Korean Journal of Chemical Engineering, 18, 220-227 (2001)
139. Nair, B. N. ; Yamaguchi, T. ; Kawamura, H. ; Nakao, S.; *Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders*. Journal of the American Ceramic Society, 87, 68-74 (2004)
140. Nakagawa, K.; Ohashi, T.; *A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate*. Electrochemistry, 67, 618-621 (1999)
141. Nakashima, M.; Shimada, S.; Inagaki, M.; Centeno, T. A.; *On the adsorption of CO₂ by molecular sieve carbons-Volumetric and gravimetric studies*. Carbon, 33, 1301-1306 (1995)
142. Ndou, A. S. ; Plint, N. ; Coville, N. J.; *Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts*, Applied Catalysis. A, General, 251, 337-345 (2003)
143. Niemantsverdriet, H.; Butz, T.; *Gamma Spectroscopies*. En: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.); *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 895-912 (2008)
144. Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in Catalysis, an Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim (2007)
145. Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2000)
146. Niswander, R. H.; Edwards, D. J.; Dupart, M. S.; Tse, J. P.; *A more energy-efficient product for carbon dioxide separation*. Separation Science and Technology, 28, 565-578 (1993)
147. Ochoa-Fernandez, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Ronning, M.; Holmen, A.; Chen, D.; *Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation*. Catalysis Today, 106, 41-46 (2005)
148. Ohishi, Y.; Kawabata, T.; Shishido, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Nomura, K.; Takehira, K.; *Mg-Fe-Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 288, 220- 231 (2005)

149. Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E.; *CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures*. Separation and Purification Technology, 62, 137-147 (2008)
150. Ono, Y.; Baba, T.; *Selective reactions over solid base catalysts*. Catalysis Today, 38, 321-337 (1997)
151. Othman, M. R.; Rasid, R. M.; Fernando, W. J. N.; *Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption*. Chemical Engineering Science, 61, 1555-1560 (2006)
152. Pan, L.; Adams, K. M.; Hernandez, H. E.; Wang, X. T.; Zheng, C.; Hattori, Y.; Kaneko, K.; *Porous lanthanide-organic frameworks: synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties*. Journal of the American Chemical Society, 125, 3062-3067 (2003)
153. Park, J. H.; Yang, R. T.; *Predicting adsorption isotherms of low-volatile compounds by temperature programmed desorption: Iodine on carbon*. Langmuir, 21, 5055–5060 (2005)
154. Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schürmann, K.; Allmann, R.; *Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 34 (5), 507-510 (1986)
155. Pedrero, C.; Waku, T.; Iglesia, E.; *Oxidation of CO in H₂–CO mixtures catalyzed by platinum: alkali effects on rates and selectivity*. Journal of Catalysis, 233, 242–255 (2005)
156. Peloso, A.; Moresi, M.; Mustachi, C.; Soracco, B.; *Kinetics of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on unsupported catalysts*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 57, 159-164, (1979)
157. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; *CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons*. Fuel, 86, 2204-2212 (2007)
158. Prescott, H. A.; Li, Z.; Kemnitz, E.; Trunschke, A.; Deutsch, J.; Lieske, H.; Auroux, A.; *Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid–base properties*. Journal of Catalysis, 234, 119-130 (2005)
159. Prinetto, F., Ghiotti, G., Durand, R., Tichit, D.; *Investigation of acid–base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides*. Journal of Physical Chemistry B, 104, 11117-11126 (2000)

160. Przepiorski, M.; Skrodzewicz, M.; Morawski, A. W.; *High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption*. Applied Surface Science, 225, 235-242 (2004)
161. Ram Reddy, M. K.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q. M.; Diniz da Costa, J. C.; *Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 45, 7504-7509 (2006)
162. Ram Reddy, M. K.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q. M.; Diniz da Costa, J. C.; *Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 47, 2630-2635 (2008)
163. Ramis, G., Busca, G., Lorenzelli, V.; *Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species*. Materials Chemistry and Physics, 29, 425-435 (1991)
164. Rao, K. K.; Gravelle, M.; Sánchez Valente, J.; Figueras, F.; *Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions*. Journal of Catalysis, 173, 115–121 (1998)
165. Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A.; *Sorbents for air prepurification in air separation*. Chemical Engineering Science, 55, 4827-4838 (2000)
166. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral*. Journal of catalysis, 101, 352-359 (1986)
167. Rioux, R. M.; Vannice, M. A.; *Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts*. Journal of Catalysis, 216, 362-376 (2003)
168. Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*. Coordination Chemistry Reviews, 181, 61–120 (1999)
169. Rocha, J.; del Arco, M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study*. Journal of Materials Chemistry, 9, 2499–2503 (1999)
170. Roggenbuck, J.; Tiemann, M.; *Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon*. Journal of the American Chemical Society, 127, 1096–1097 (2005)

171. Ruthven, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; Wiley, New York (1984)
172. Sanchez Valente, J.; Figueras, F.; Gravelle, M; Kumbhar, P.; Lopez, J.; Besse, J. P.; *Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions*. *Journal of Catalysis*, 189, 370-381 (2000)
173. Scheele, C.W.; *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer* (1773)
174. Sharma, S. B.; *Characterization of catalyst acidity by microcalorimetry and temperature-programmed desorption*. Meyers, B. L; Chen, D. T.; Miller, J.; Dumesic, J. A.; *Applied Catalysis A: General*, 102, 253-265 (1993)
175. Sharma, S. K.; Kushwaha, P. K.; Srivastava, V. K.; Bhatt, S. B.; Jasra, R. V.; *Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 4856-4865 (2007)
176. Shen, J.; Tu, M.; Hu, C.; *Structural and Surface acid/base properties of hydrotalcite-derived MgAlO oxides calcined at varying temperatures*. *Journal of Solid State Chemistry*, 137, 295-301 (1998)
177. Simon, P.; *Isoconversional methods*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 123–132 (2004)
178. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619 (1985)
179. Sircar, S.; Anand, M.; Carvill, B. T.; Hufton, J. R.; Mayorga, S.; Miller, B.; *Sorption enhanced reaction process*. *Proc. US DOE Hydrogen Program, Rev.*, 1, 815-832 (1995)
180. Sircar, S.; *Gas Separation and Storage by Activated Carbons*. En: Bottani, E; Tascon, J. (Eds); *Adsorption by Carbons*. Elsevier, New York, Capítulo 22, pp 565-592 (2008)
181. Sircar, S.; Golden, C. M. A.; *PSA process for removal of bulk CO₂ from a wet, high temperature gas*. US Patent 6,322,612 (2001)
182. Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B.; *Activated carbon for gas separation and storage*. *Carbon*, 34, 1-12 (1996)

183. Sircar, S.; Myers, A. L.; *Gas Separation by Zeolites*. En: Aurbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. (Eds); *Handbook of Zeolites Science and Technology*. Dekker, New York, Capítulo 22, pp 1063-1105 (2003)
184. Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; *Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures*. *Energy & Fuels*, 19, 1153-1159 (2005)
185. Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A.; *Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon*. *Energy & Fuels*, 15, 279-284 (2001)
186. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, Madrid (2001)
187. Skovholt, O.; *CO₂ transportation system*. *Energy Conversion and Management*, 34, 1095-1103 (1993)
188. Solinas, V.; Ferino, I.; *Microcalorimetric behaviour of acid–basic catalysts*. *Catalysis Today*, 41, 179-189 (1998)
189. Spinicci, R. *A procedure for the kinetic processing of multiple peaks in temperature programmed desorption*, *Thermochimica Acta*, 296, 87-94 (1997)
190. Tesser, R.; Maradei, V.; Di Serio, M.; Santacesarea, E.; *Kinetics of the oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂–SiO₂ catalysts prepared by grafting*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1623-1633 (2004)
191. Tichit, D.; Bennani, M. N.; Figueras, F.; Ruiz, J. R. *Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl⁻ and CO₃²⁻ hydrotalcites*. *Langmuir*, 14, 2086-2091 (1998)
192. Tsuchida, T.; Kubo, J.; Yoshioka, T.; Sakuma, S.; Takeguchi, T.; Ueda, W.; *Chiral cationic diamidophosphite: Novel effective ligand for Pd-catalysed enantioselective allylic substitution*, *Journal of Catalysis*, 259, 183-186 (2008)
193. Tsuchida, T.; Sakuma, S.; Takeguchi, T.; Ueda, W.; *Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 8634-8642 (2006)
194. Tswett, M. S.; *Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works*. Elis Horwood, New York (1990)
195. Utamapanya, S.; Klabunde, K. J.; Schlup, J. R.; *Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh*

- surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide*. Chemistry of Materials, 3, 175–181 (1991)
196. Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A.; *Corrosion behaviour of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 3917-3924 (1999)
197. Verma, S. K.; Walker Jr, P. L.; *Carbon molecular sieves with stable hydrophobic surfaces*. Carbon, 30, 837-844 (1992)
198. Vyazovkin, S.; Wight, C.A.; *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*. Thermochimica Acta, 340–341, 53-68 (1999)
199. Walton, K. S.; Abney, M. B.; LeVan, M. D.; *CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*. Microporous Mesoporous Materials, 91, 78-84 (2006)
200. Wang, J. A.; Novaro, O.; Bokhimi, X.; López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J.; Llanos, M. E.; López-Salinas, E.; *Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol–gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO*. Materials Letters, 35, 317-323 (1998)
201. Wang, X. P.; Yu, J. J.; Cheng, J.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P.; *High-temperature adsorption of carbon dioxide on mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds*. Environmental Science and Technology, 42 (2), 614-618 (2008)
202. Weissermel, K.; Arpe, H.J.; *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Berlin (1978)
203. Wu, S. F.; Beum, T. H.; Yang, J. I.; Kim, J. N.; *Properties of Ca-base CO₂ sorbent using Ca(OH)₂ as precursor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 7896–7899 (2007)
204. Yamasaki, A.; *An overview of CO₂ mitigation options for global warming – Emphasizing CO₂ sequestration options*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36, 361-375 (2003)
205. Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I.; *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. Journal of Environmental Sciences 20, 14-27 (2008)

-
206. Yang, W.; Kim, Y.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T.; *A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide*. Chemical Engineering Science, 57, 2945-2953 (2002)
207. Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E.; *Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLcs) at high temperatures*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 204-209 (2001)
208. Yu, J. J., Jiang, Z., Zhu, L., Hao, Z. P., Xu, Z. P.; *Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds*. Journal of Physical Chemistry B, 110, 4291-4300 (2006)
209. Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D.G.; Duan, X.; *Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps*. Chemistry of materials, 14 (10), 4286 -4291 (2002)
210. Zhao, Z.; Li, Z.; Lin, Y. S. *Adsorption and diffusion of carbon dioxide on metal-organic framework (MOF-5)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 10015–10020 (2009)

APÉNDICE I: LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS

A	factor preexponencial de Arrhenius (experimentos de TPD y de reacción)
A_b	área bajo el pico a 38° de la brucita
a, c	parámetros de celda
b	ordenada en el origen
bb	carbonatos bidentados puente
cb	carbonatos bidentados quelantes
d	distancia interplanar
D_p	diámetro de poro
E_a	energía de activación
h	bicarbonatos
H	campo magnético interno (espectroscopía Mössbauer)
K	factor de forma de la ecuación de Scherrer
k	constante cinética del proceso de desorción de CO ₂
k_b	constante cinética de la transición brucita-periclase
k_e	constante cinética global de la reacción de conversión del etanol
k_i	constante cinética ponderada con la selectividad del proceso de deshidrogenación o deshidratación
L	tamaño de cristalita
n	orden de reacción
P	presión
P_0	presión de atmosférica
q	cantidad de CO ₂ adsorbido por TG
Q _{dif}	calor diferencial de adsorción
R	regenerabilidad de las muestras en los procesos de adsorción de CO ₂
	constante de los gases
	coeficiente de correlación de los ajustes lineales
r	velocidad de desorción del CO ₂
- r_e	velocidad de reacción para el etanol
S_{BET}	área superficial determinada por el método BET
T_m	temperatura a la velocidad máxima de desorción (experimentos TPD)
u	carbonatos unidentados
V_{irr}	adsorción irreversible de CO ₂ (obtenida por calorimetría)
V_{micro}	volumen de microporos (método de Harkins y Jura)
V_p	volumen de mesoporos (17-3000 Å, método BJH)
V_{rev}	adsorción reversible de CO ₂ (obtenida por calorimetría)
V_{tot}	adsorción total de CO ₂ (obtenida por calorimetría)
w_0	masa inicial registrada por TG
w_f	masa final registrada por TG
w_t	masa a tiempo t registrada por TG
X_e	conversión de etanol

y_{e0} fracción molar de etanol a la entrada del reactor

SÍMBOLOS GRIEGOS

β	anchura del pico cristalográfico a la mitad del máximo (experimentos DRX) velocidad de calentamiento (experimentos TPD)
Δ	desdoblamiento cuadrupolar (espectroscopía Mössbauer)
ΔH_R	entalpía de reacción
Δv_3	desdoblamiento de la vibración de tensión asimétrica degenerada de los enlaces C-O del ion carbonato
δ	desplazamiento isomérico referido al α -Fe (espectroscopía Mössbauer)
θ	ángulo de incidencia de la radiación (experimentos de DRX) recubrimiento (fracción de la superficie cubierta por el CO ₂ en experimentos de TPD)
θ_m	recubrimiento a la velocidad máxima de desorción (experimentos TPD)
τ	tiempo espacial

ABREVIATURAS

BET	método de Brunauer, Emmet y Teller para el cálculo del área superficial
BJH	método de Barrett-Joyner-Halenda para el cálculo del volumen de mesoporos
CAC	captura y almacenamiento de CO ₂
CNF	nanofibra de carbono
DRX	difracción de rayos X
DSC	calorimetría diferencial de barrido
EPA	agencia de protección medioambiental
FTIR	espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
GC	cromatografía de gases
GEI	gas de efecto invernadero
HSAG	grafito de alta superficie
ICP	espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente
MOF	estructura metal-orgánico
MPV	mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley
MS	espectroscopía de masas
PSA	adsorción con oscilación de presión
SEM	microscopía electrónica de barrido
SER	reacción mejorada por sorción
SMR	reformado de metano con vapor
TGA	análisis termogravimétrico
TPD	desorción a temperatura programada
TPR	reducción a temperatura programada
TSA	adsorción con oscilación de temperatura
VSA	adsorción con regeneración a vacío
WGS	reacción de desplazamiento del gas de agua
WHSV	velocidad espacial en masa por hora

APÉNDICE II: PUBLICACIONES

Durante el desarrollo de la presente Tesis se han publicado los siguientes trabajos, que se incluyen a continuación:

- León, M.; Díaz, E.; Bennici, S.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Auroux, A.; *Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: Sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 49, 3663-3671 (2010)
- León, M.; Díaz, E.; Ordóñez, S.; *Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites*. Catalysis Today, 164, 436-442 (2011)
- León, M.; Díaz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Auroux, A.; *Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation*. Applied Catalysis B: Environmental, 102, 590-599 (2011)
- Ordóñez, S.; Díaz, E.; León, M.; Faba, L.; *Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials*. Catalysis Today, 167, 71-76 (2011)

Asimismo, han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a congresos:

- *Hidrotalcitas de Mg, Al y Fe como catalizadores básicos: síntesis y caracterización*. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT '09), Ciudad Real, junio-julio 2009. Comunicación oral.
- *Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials*. First Workshop of COST Action: Utilisation of Biomass for Sustainable Fuels and Chemicals, Córdoba, mayo 2010. Póster.
- *Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites*. TOCAT6 (“The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology”), Sapporo (Japón), julio 2010. Póster.

- *Multifunctional Catalytic Hollow Fibre Membrane Reactor: High purity H₂ production and CO₂ capture in a single step*. EuropaCat X, Glasgow (Escocia), agosto-septiembre 2011. Póster.

Además, se encuentran en fase de revisión el siguiente artículo y una patente:

- León, M.; Díaz, E.; Bennici, S.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Auroux, A.; *Enhancement of CO₂ adsorption capacity of magnesium oxide by hydration/dehydration procedures*. International Journal of Greenhouse Gas Control
- Ordóñez, S.; Vega, A.; Díaz, E.; León, M; *Método para la obtención de óxido de magnesio de alta superficie para adsorción de CO₂, óxido de magnesio de alta superficie y su uso* (P201100036)

Finalmente, se encuentra en fase de preparación el trabajo:

- León, M.; Díaz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S.; *A kinetic study of CO₂ desorption from basic materials: correlation adsorption properties*

Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility

Marta León,^{†,‡} Eva Díaz,[†] Simona Bennici,[‡] Aurelio Vega,[†] Salvador Ordóñez,^{*,‡} and Aline Auroux[‡]

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain, and Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS-Université Claude Bernard (UCB) Lyon 1, 2 Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

Magnesium–aluminum double oxides derived from the thermal treatment of layered hydroxides (hydrotalcites) have been tested for CO₂ adsorption. The effects of various preparation parameters, such as the incorporated cation (K or Na), the mode of addition of magnesium and aluminum precursors, the presence of sonication, and the calcination temperature, on the adsorption capacity under mild conditions were studied using thermogravimetry and calorimetry. Calorimetric and FTIR data were used to explain the adsorption mechanisms leading to the undesirable irreversible adsorption. This adsorption was related to the formation of unidentate CO₂-adsorbent species with the strongest adsorption sites, whereas bidentate and surface bicarbonates lead to highly reversible adsorption. In conclusion, preparation procedures that lead to an increase in the strength of basic sites do not lead to significant increases in the adsorption capacity, but rather lead to more difficult regeneration of the saturated support.

1. Introduction

Concern about carbon dioxide emissions and their safe control and disposal has sharply increased in the past few years because of increasing awareness of climate change. Among the different sequestration techniques, gas adsorption provides key advantages, such as its low energy requirements, low costs, and ease of applicability over a relatively wide range of temperatures and pressures.¹ However, none of the adsorbents currently used in these types of processes is completely satisfactory for CO₂ abatement. Therefore, activated carbons, and especially activated carbons with increased basic character, have been proposed for carbon dioxide adsorption because of their high surface areas and pore volumes.² However, such materials present important limitations because of their micropore structure and low thermal stability, losing their adsorption properties at temperatures higher than 523 K. Different inorganic materials have been proposed in the literature for overcoming these limitations. Among such inorganic materials, basic zeolites (obtained by desilication or doping with electropositive ions) have been tested for this purpose.^{3–7} The two main drawbacks of these materials are the high temperature sensibility of their adsorption equilibria and their poor performance in the presence of other polar gases (such as water or SO₂, often present in industrial off-gases).^{3–7}

Members of a new class of inorganic materials, layered double hydroxides (LDHs), have unique properties for CO₂ adsorption. These materials, also known as hydrotalcite-like compounds, consist of stacked layers of brucite [Mg(OH)₂] in which some of the divalent cations (Mg²⁺) have been substituted by trivalent cations (Al³⁺) at the centers of octahedral sites of the hydroxide sheets whose vertexes contain hydroxide ions that are shared by three octahedral cations and point toward the interlayer region. The excess positive charge of the brucite-like layers is compensated by anions (CO₃²⁻) in the interlayer space, where water molecules are also usually found. Reported works on hydrotalcites as CO₂ adsorbents have shown that their adsorption

capacities are somewhat lower than those of other sorbents (typically lower than 1.0 mmol/g), although it depends on the constituents of the framework.⁸ Likewise, the presence of water molecules has been reported to favorably influence the CO₂ adsorption of hydrotalcite-like materials.⁹

However, these materials are significantly more active for CO₂ removal after thermal decomposition,⁹ being transformed into basic mixed oxides.^{10,11} The basic properties of these types of materials have also been considered in the design of heterogeneous catalysts for base-catalyzed reactions, such as aldol condensations or Baeyer–Villiger reactions.¹² From these applications, the influence of different preparation variables (such as thermal decomposition temperature, nature and flow pattern of the sweep gas during thermal treatment, and presence or absence of ultrasonication treatments during preparation) on the catalytic properties has been studied. At this point, the ultrasonication of the preparation liquor has been demonstrated to have a positive effect on the surface area and catalytic activity for base-catalyzed reactions,¹³ although the resulting materials have not been tested as adsorbents. In the same way, the countercation of the carbonate precursor used in the preparation (Na or K) has a significant effect on the catalytic activity for base-catalyzed reactions,¹⁴ as some of these countercations remain in the resulting solid, providing different kinds of basic sites. Other aspects, such as the thermal decomposition method (static or under flowing gas), also have significant effects on the morphology and adsorption properties of the resulting material.

Other important points to be considered in the application of hydrotalcite-derived materials for CO₂ adsorption are the regenerability of the material (possibility of thermal regeneration of the saturated adsorbent) and the reversibility of the adsorption (possibility of desorption from the saturated adsorbent through a decrease in the adsorbate pressure). These aspects are critical for ensuring the efficient use of the adsorbent, as well as for designing industrial adsorption units (thermal desorption, pressure- and temperature-swing adsorption, etc.). Concerning regenerability, some discrepancies exist among different reported works. Some authors propose that a fraction of CO₂ is irreversibly chemisorbed on the material during the initial

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: sordonez@uniovi.es. Tel.: +34 985 103 437. Fax: + 34 985 103 434.

[†] University of Oviedo.

[‡] CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1.

adsorption/desorption cycles, when desorption occurs as a result of changes in the pressure at the same temperature.¹⁵ On the other hand, regeneration of the saturated adsorbent by a thermal treatment has indicated a high reversibility for hydrotalcites.^{9,16} However, all of these observations are based on gravimetric or volumetric adsorption measurements without an attempt to correlate the irreversibility of these adsorption processes with the chemical mechanism of the adsorption. At this point, infrared spectroscopy of chemisorbed species is a powerful technique for understanding adsorption mechanisms, allowing for discrimination between different adsorption sites and also providing information about the reversibility of the interaction.¹⁷

The present work was undertaken in an effort to fill some of the above-mentioned gaps in the literature on CO₂ adsorption on hydrotalcite-derived materials. Therefore, a systematic comparison of hydrotalcite-derived materials prepared by different methods and under different reaction conditions was made (all of them provided in the literature, but without systematic comparisons), correlating the adsorption properties with the morphological and chemical properties of the materials. In the second part of this work, the reversibility of the CO₂ adsorption in selected hydrotalcites was studied in more detail, using thermogravimetric, calorimetric, and IR-spectroscopic data to understand the different adsorption modes and their correlation with the adsorption reversibility.

2. Experimental Section

2.1. Synthesis of Mixed Oxides. Mg–Al LDHs with a Mg/Al ratio of 3 were synthesized by coprecipitation under conditions of low and high supersaturation. Both methods have been described in the literature for the preparation of this type of material.¹⁸ In general, it is accepted that low supersaturation usually leads to precipitates with higher crystallinity than those obtained under high supersaturation, because under the former conditions, the rate of crystal growth tends to be higher than the rate of nucleation.¹⁸

For coprecipitation at low supersaturation (constant pH), 1 M solutions of Mg(NO₃)₂·6H₂O (Fluka, >99%) and Al(NO₃)₃·9H₂O (Panreac, 98%) were mixed in a 3:1 molar ratio. A volume of 150 mL of this solution was added dropwise to 100 mL of 0.2 M K₂CO₃ (Panreac, 99%) under vigorous stirring at 333 K. The pH was kept at 10 through addition of appropriate quantities of 1.6 M NaOH (Prolabo, 98%) solution. For coprecipitation at high supersaturation (variable pH), 150 mL of the same 3:1 mixed Mg and Al solution was added to 200 mL of a base solution containing 1.6 M NaOH and 0.1 M Na₂CO₃ (Probus, 98%) under stirring. An analogous synthesis was carried out using K₂CO₃ instead of Na₂CO₃ to study the possible influence of the cation.

In all cases, the mixture was aged at 353 K for 24 h before centrifugation. The influence of ultrasound irradiation of the mixture was taken into account by preparing a new series of materials following both precipitations at low and high supersaturation under sonication. This procedure was carried out at room temperature, and the gels obtained were not aged.

The precipitate was then separated by high-speed centrifugation, washed in deionized water to remove the alkali metals and nitrate ions until pH 7 was reached, and dried in oven at 373 K for 24 h. The resulting hydrotalcites were calcined at 723 or 973 K for 7 h to obtain the mixed oxides. This heat treatment was applied in two different ways, namely, in a furnace or under an air flow, with the temperature raised at 5 K/min in both cases.

The samples are labeled using a number “1” or “2” depending on whether they were synthesized at low or high supersaturation, respectively, followed by “K” or “Na” in reference to the carbonate counteranion. In the case of samples prepared under sonication, “US” is added. For the calcined samples, the calcination temperature is included in kelvin (“723” or “973”), and finally, “M” or “F” indicates whether the calcination was carried out in a furnace or under flowing air, respectively.

2.2. Materials Characterization. Chemical analysis of Mg, Al, Na, and K in the synthesized samples was performed using an HP 7500c inductively coupled plasma mass spectrometer. The samples were dissolved in 1% HNO₃ (1:250), and Rh was used as the internal standard.

The textural properties of the samples were determined by N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K on a Micromeritics ASAP 2000 instrument. Prior to the analysis, the samples were outgassed in a vacuum (<10^{−3} kPa) at 403 K for 6 h. Separate thermogravimetry–mass spectrometry (TG–MS) analyses of samples outgassed under these conditions indicated the total removal of adsorbed water using this procedure. The surface areas (*S*_{BET}) and average pore diameters (*D*_p) were calculated according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, whereas the pore size distributions and total pore volumes (*V*_p), corresponding to the cumulative pore volumes between 170 and 30000 nm, were determined from the desorption branch using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. Finally, the micropore volumes (*V*_{micro}) were obtained using the Harkins and Jura *t* method.

The formation of the basic mixed oxides from the synthesized hydrotalcites was characterized by thermogravimetric analysis in a thermogravimetry–differential scanning calorimetry (TG–DSC) instrument (Setaram, Sensys). For this purpose, a sample of hydrotalcite (10 mg) and α-alumina as an inert reference material were heated in Pt crucibles at a heating rate of 5 K/min from 298 to 1073 K under a N₂ atmosphere at a flow rate of 20 mL/min. Temperature-programmed desorption (TPD) experiments were carried out in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus connected to an MS detector (Pfeiffer Vacuum-300). Samples were treated in an analogous way as in the thermogravimetric analysis with the aim of analyzing the decomposition gases.

The crystalline structure of the hydrotalcites and the derived mixed oxides was studied by X-ray diffraction (XRD) using a Philips X'Pert Pro powder diffractometer equipped with a Cu Kα radiation source (0.15418 nm) and operating in a 2θ range of 5–85° at a scanning rate of 0.02°/s. The X-ray tube voltage and current were set at 45 kV and 40 mA, respectively.

2.3. CO₂ Adsorption. Thermogravimetric adsorption of CO₂ (Praxair, >99.99%) on mixed oxide was measured using the above-mentioned TG–DSC instrument. Samples were pretreated in situ at 723 or 973 K in pure N₂ flowing at 20 mL/min before measurement of the CO₂ adsorption at 0.1 MPa and temperatures of 323 and 373 K. A constant flow of 20 mL/min was maintained during the CO₂ sorption experiments for 10 h, followed by desorption under a N₂ flow and thermal conditions (723 or 973 K, at 5 K/min). Finally, the sample was cooled to the initial adsorption temperature, and a second cycle was started. Similar experiments were carried out at a pressure of 6.7 kPa of CO₂ instead of at atmospheric pressure using a CO₂/He gas mixture. This experimental approach has been widely used in the literature for adsorption studies.^{9,19}

Calorimetric experiments were carried out in a Tian-Calvet microcalorimeter (C80, Setaram) linked to a volumetric line. The adsorption was executed by repeatedly sending small doses

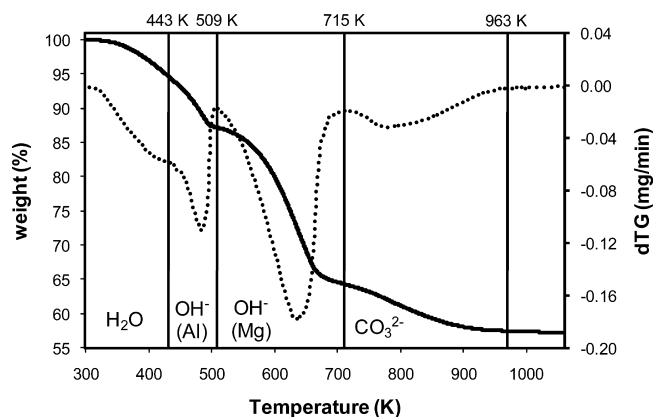


Figure 1. Thermogram for the formation of the mixed oxide from the 1K hydrotalcite precursor.

of gas onto the initially outgassed solid until a final equilibrium pressure of 6.7 kPa was reached. Before adsorption, about 80 mg of mixed oxide was outgassed overnight at 623 K under a vacuum (10^{-6} kPa). The equilibrium pressure was measured after each dose with a Barocel capacitance manometer (Data-metrics). The adsorption temperature was maintained at a constant value. Once the first adsorption cycle had completed, the system was evacuated to a pressure of 10^{-7} kPa to remove the physisorbed CO_2 , and a second adsorption cycle was performed. The difference between the primary and secondary isotherms is the irreversibly chemisorbed amount (V_{irr}).

To gain further understanding on the adsorption mechanisms, the chemical structure of the chemisorbed CO_2 was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Data were obtained using a Bruker Vector 22 FTIR spectrophotometer [deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector], in the 4000–400 cm^{-1} range, with a resolution of 2 cm^{-1} and using 100 scans. An inverted T-shaped Pyrex cell containing the sample pellet was used. The two ends of the short arm of the T were fitted with CaF_2 windows. The self-supporting wafer (20 mg, 18-mm diameter) was first activated in situ at 573 K in flowing oxygen overnight, then evacuated at the same temperature for 2 h, and finally exposed to CO_2 (1 kPa) at room temperature for 5 min. Spectra were recorded at room temperature after CO_2 adsorption and subsequent evacuation for 20 min at room temperature, 323, 373, 423, 473, 573, and 673 K. The background spectrum was measured before adsorption and used to correct the other spectra by absorbance subtraction.

3. Results and Discussion

3.1. Materials Characterization. 3.1.1. Study of the Thermal Degradation of the Hydrotalcite Precursors. The thermal evolution of the hydrotalcite structure into the mixed oxides is a key point because the resultant oxides are used for CO_2 adsorption in this study. The typical thermogravimetric–differential thermogravimetric (TG–DTG) profile of the hydrotalcite decomposition is shown in Figure 1. All of the prepared Mg–Al– CO_3 samples showed four decomposition steps leading to the corresponding mixed oxides. A first region showed water (mass 18) loss without associated peaks in the DSC curve. Most of the loosely held water in the interlayer space was lost before the materials reached 463 K. The second (443–530 K) and third (510–743 K) stages showed intense endothermic peaks. These peaks correspond to the loss of the OH^- groups bonded to Al^{3+} and to Mg^{2+} , respectively.^{20,21} Finally, decarbonation is observed between 700 and 970 K.^{20,21} There are no marked differences among the studied hydrotalcite

Table 1. Molar Ratios of the Metal Constituents of the Hydrotalcite-Derived Materials and Crystallite Sizes of the Resulting Materials

sample	Mg/Al	Na/Al	K/Al	K/Na	L_{200} (nm)
1K	3.0	0.20	0.05	0.24	
1K723F	2.9	0.26	0.03	0.11	5.1
1K723M	3.0	0.20	0.02	0.09	4.2
1K973F	2.9	0.26	0.02	0.08	5.5
1K973M	3.0	0.19	0.03	0.15	5.5
2K	3.0	0.06	0.01	0.23	
2K723F	2.9	0.13	0.01	0.07	4.4
2K723M	2.9	0.09	0.01	0.13	4.7
2K973F	2.9	0.09	0.01	0.07	5.2
2K973M	2.9	0.10	0.02	0.15	5.4
1KUS	3.0	0.46	0.03	0.07	
1KUS723F	3.0	0.25	0.02	0.07	4.1
1KUS973F	3.0	0.28	0.02	0.08	5.2
2KUS	3.0	0.11	0.01	0.07	
2KUS723F	3.0	0.11	0.01	0.05	4.4
2KUS723M	3.0	0.07	0.00	0.04	4.4
2KUS973F	3.0	0.07	0.00	0.02	5.2
2Na	2.9	0.12	0.00	0.00	
2Na723M	2.9	0.12	0.00	0.02	4.7
2Na973M	2.9	0.13	0.00	0.02	5.4

precursors, in either the peak temperatures or the weight loss, which is consistent with the literature in both cases.^{9,22} However, it was observed that the ultrasonication and the mixing of the reactants at low supersaturation led to higher incorporation of carbonates in the hydrotalcite structure.

Hence, two temperatures were chosen in this work for the decomposition of the hydrotalcites. Mixed oxides obtained upon treatment at 723 K should be in a completely dehydroxylated state, whereas the samples treated at 973 K should have even overcome the decarbonation stage to become an amorphous metastable, mixed solid solution.²¹ As mentioned before, the behavior observed during the calcinations is very similar to that reported in the literature. However, very different decomposition temperatures were chosen in the works reported in the literature, namely, 673,²³ 723,¹³ 823,^{19,20} and 973²³ K, without a systematic comparison between the resulting materials.

3.1.2. Elemental Analysis. The elemental composition of the hydrotalcites and mixed oxides synthesized is summarized in Table 1. The Mg/Al ratio matches with the theoretical value, corresponding to the Mg/Al ratio in the cation solution. Small amounts of Na and K could be detected, which might have come from some reagents trapped during the crystallization process.

3.1.3. Crystallographic Characterization. X-ray diffraction patterns of the raw materials (Figure 2) showed the typical diffractograms of hydrotalcite-like materials (JCPDS 14-191). The sharp and intense peaks at $2\theta \approx 11^\circ$, 23° , and 34° correspond to the (003), (006), and (009) planes, indicating a well-formed crystalline layered structure with a rhombohedral symmetry (3R). Assuming a 3R stacking sequence, an interlayer spacing, c , of around 2.34 nm and an average metal–metal distance, a , of 0.305 nm were obtained, both similar to the theoretical values for brucite layers.²⁴ In some of the diffractograms, NaNO_3 (JCPDS 36-1474) trapped in the hydrotalcite structure during the synthesis process was also detected.²⁵

Regarding the mixed oxides, the XRD patterns reveal that the layered structure was completely collapsed after heat treatment. Only weak, broad peaks reflections at $\sim 37^\circ$, 43° , and 62° were observed, which correspond to diffraction by the (111), (200), and (220) planes of periclase (MgO , JCPDS 45-946). The aluminum compounds should be well-dispersed or should form an amorphous phase.²⁶ The crystallite size of the mixed oxides was calculated from the plane (200) using the Debye–Scherrer equation;²⁷ values are included in Table 1.

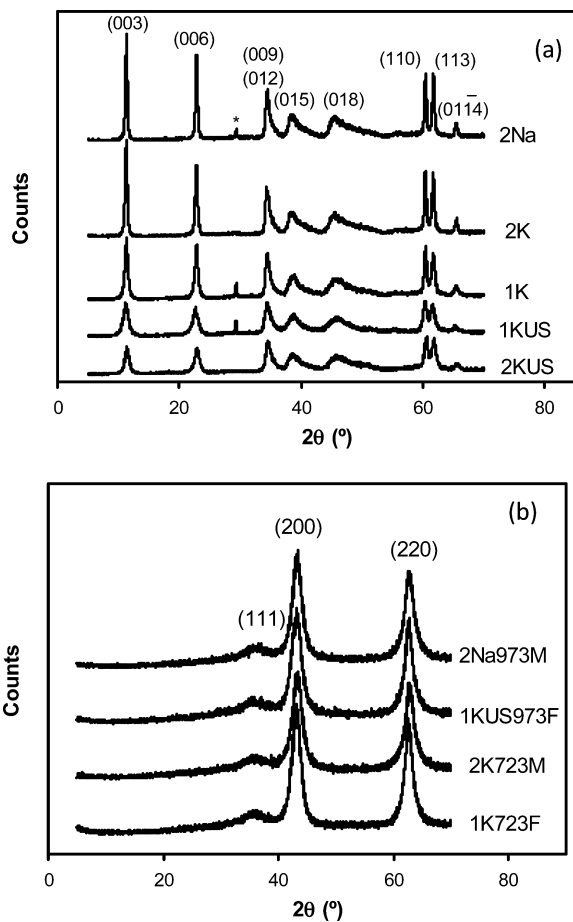


Figure 2. XRD patterns of the (a) as-prepared hydrotalcites and (b) several mixed oxides obtained by different methods.

Whereas, for the hydrotalcite samples, crystallinity increases with coprecipitation for the high-supersaturation method and for use of Na_2CO_3 instead of K_2CO_3 , no clear trends were found for the mixed oxides. The precursor seems to have only a limited effect on the crystallinity of the mixed oxides, with the calcination temperature being the main parameter affecting crystallinity. Therefore, the highest crystallinities were observed for the oxides calcined at 973 K, in good agreement with the literature findings,^{22,23} whereas no significant differences were observed between the heat treatment in a furnace or in flowing air. The sonication treatment was found to generally lead to slightly lower crystallinities, as a result of acoustic cavitation effects, which cause particle fragmentation.¹³ This effect is more marked for the hydrotalcites prepared using the high-supersaturation method, which is in good agreement with the higher relative ion concentrations in comparison with the other method.

3.1.4. Morphological Characterization. The surface areas and pore volumes of the materials were determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of both hydrotalcites and mixed oxides (Figure 3). All of the materials characterized clearly corresponded to type IV (mesoporous solids), according to the IUPAC classification. Analysis of the hysteresis loops indicates that samples synthesized by the low-supersaturation method, either under sonication or not (Figure 3, parts c and a, respectively), did not exhibit any limiting adsorption at high relative pressure, which is characteristic of type H3 hysteresis loops, corresponding to aggregates of platelike particles giving rise to slit-shaped pores. On the other hand, samples synthesized by the high-supersaturation method in the absence of ultrasound irradiation (Figure 3, parts b and e) present hysteresis loops

more similar to type H1, which is often associated with porous materials consisting of agglomerates or compacts of approximately uniform spheres in a fairly regular array and, hence, having narrow distributions of pore size. Finally, the family of samples prepared by the high-supersaturation method under sonication could be correlated with type H2 loops, corresponding to a complex and interconnected pore structure. In general, the porous structure patterns were maintained after the thermal decomposition, despite the observed increases in surface area.

The textural properties of the samples are summarized in Table 2. As expected, heat treatment of the samples enhanced their specific surface areas and mesopores volumes, especially at 973 K under air flow. With regard to the average pore diameters, the trend is not as clear, varying between 9.3 and 30.4 nm. In any case, these values ensure that the pore diffusion is not limiting with respect to the subsequent CO_2 adsorption studies.²⁸ According to Figure 1, at both treatment temperatures, the anions in the interlayer are decomposed, and the material is completely dehydroxylated, obtaining a three-dimensional structure constituted by a regular oxygen cubic close-packed network with a cation distribution in the interstices. The strains associated with the formation of this three-dimensional structure and with the compression–expansion of the octahedral layer are related to a significant increase in surface area.¹⁰ The contribution of the microporosity to the total volume is very small (around 1%).

Mixed oxides prepared under low-supersaturation conditions showed higher pore sizes and pore volumes. In this way, hydrotalcites synthesized by this method display type H3 hysteresis, which is usually associated with the presence of open large pores.²⁹ Concerning sonication, no relevant increase in either surface area or pore volume was detected by this method, although lower crystallite sizes were obtained in mixed oxides derived from sonicated samples. In agreement with the XRD results, the samples prepared using K_2CO_3 showed higher specific surface areas. Pore volume was also higher, although pore size was lower and no significant differences were observed for micropore volume.

3.2. Characterization of the CO_2 Adsorption over the Mixed Oxides. **3.2.1. Screening of the Different Prepared Mixed Oxides for CO_2 Adsorption.** Figure 4 shows the adsorption of carbon dioxide in pure/single CO_2 gas system on the different mixed oxides tested. After a rapid initial uptake of CO_2 at low pressures, all of the samples exhibited a region of slow adsorption kinetics. This slow kinetics was already reported in the literature for this type of material.^{30,31} No significant differences between different materials studied in this work were observed. The adsorption study was conducted at 323 and 373 K and 0.1 MPa. A decrease in the uptake as the adsorption temperature increased from 323 to 373 K was observed (Table 3), as expected for an exothermic adsorption process. The differences in adsorption capacity can be caused by differences in both surface area and surface chemistry. Comparison of the values of the adsorption capacities in millimoles per gram and micromoles per square meter shows that, in the case of the hydrotalcite-like materials prepared with sodium carbonate, the lower performance is mainly caused by their lower surface area. However, in the case of the sonicated samples, their better performance is not correlated with increases in the surface area, suggesting chemical changes on the material surface. The effects of the preparation procedure, temperature, and environment of the calcinations are extremely complex to evaluate, as they are interrelated. All of these facts suggest that

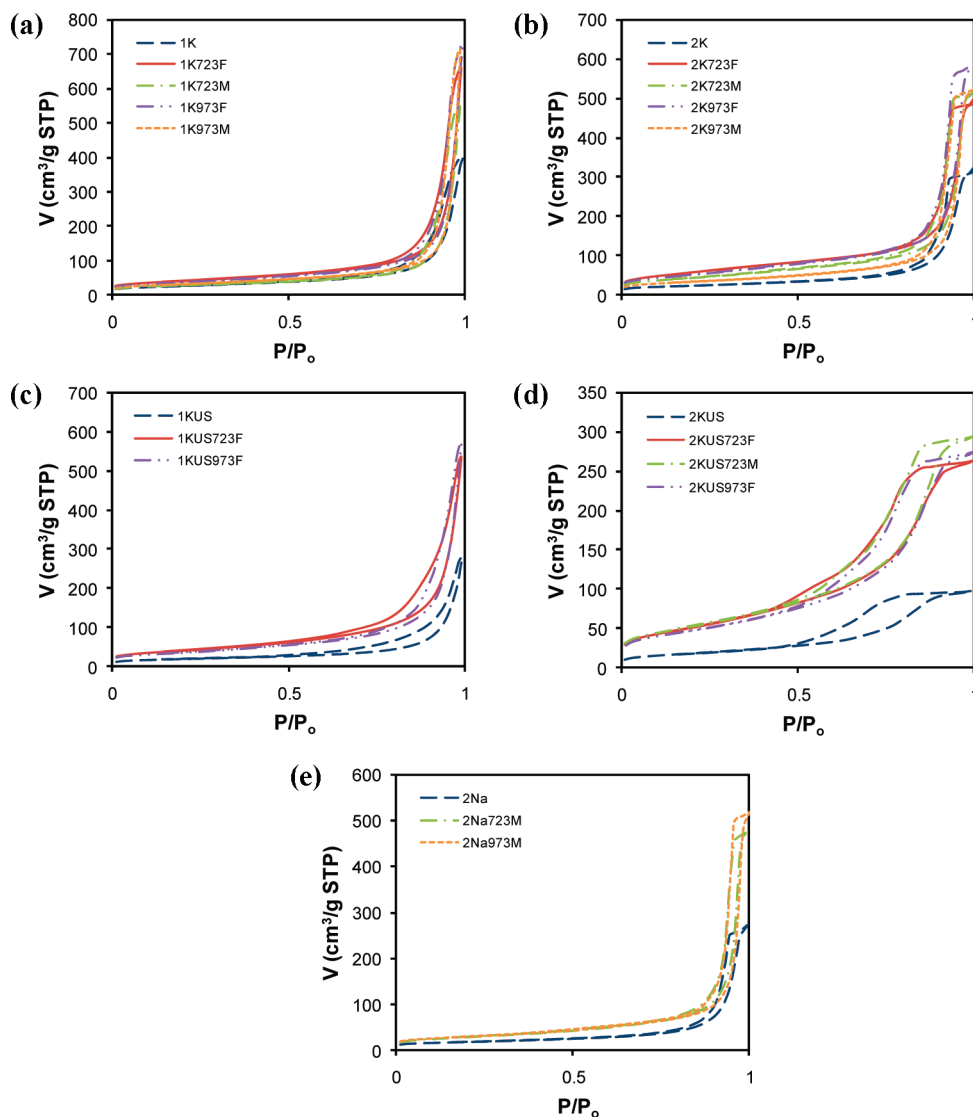


Figure 3. N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K for the hydrotalcite precursors and the resulting mixed oxides.

Table 2. Textural Properties of LDHs and Mixed Oxides

sample	S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
1K	86	24.4	0.611	0.006
1K723F	137	24.9	1.007	0.011
1K723M	94	30.4	0.865	0.008
1K973F	131	26.6	1.113	0.011
1K973M	116	29.3	1.103	0.012
2K	82	23.3	0.477	0.009
2K723F	190	15.8	0.757	–
2K723M	151	20.8	0.793	0.006
2K973F	172	20.7	0.888	0.003
2K973M	114	27.7	0.797	0.008
1KUS	64	22.9	0.420	0.005
1KUS723F	142	19.3	0.816	0.009
1KUS973F	124	23.4	0.870	0.010
2KUS	65	9.3	0.151	0.001
2KUS723F	174	9.3	0.410	–
2KUS723M	180	10.1	0.457	0.002
2KUS973F	159	10.5	0.424	0.002
2Na	62	26.5	0.410	0.009
2Na723M	100	27.6	0.728	0.005
2Na973M	102	28.9	0.790	0.009

the adsorption of CO_2 on these materials combines physisorption and chemisorption effects, as discussed more fully in subsequent sections.

To perform a systematic study of the process parameters, the family of the materials calcined at 723 K under flowing gas

and those prepared using K as the carbonate counteranion were used for further studies. This family of materials presents the highest average adsorption capacities, and their preparation is easy and reproducible.

3.2.2. Detailed Adsorption Studies Combining Thermogravimetry and Calorimetry. As stressed in the Introduction, not only the adsorption capacity is important in the selection of a given adsorbent, but also the reversibility of the adsorption. To gain further understanding of the reversibility of this interaction, different adsorption–desorption cycles were carried out in the TG instrument. To perform these studies at the same conditions as the calorimetric experiments, the TG experiments were also carried out at lower CO_2 pressures (6.7 kPa, working with CO_2 –He mixtures). In both cases, regeneration was measured by heating the sample after CO_2 adsorption from the adsorption temperature (323 K) to 723 at 5 K/min under a N_2 flow. After this, a second adsorption cycle was recorded.

The results are summarized in Table 4. Regenerability (R) is expressed as the percentage ratio between the adsorption capacities in the second and first cycles. At both adsorption pressures, it was observed that the regenerability of the mixed oxides synthesized by coprecipitation at low supersaturation was improved compared to those prepared by the other method. Thus, this coprecipitation method showed an increased capacity

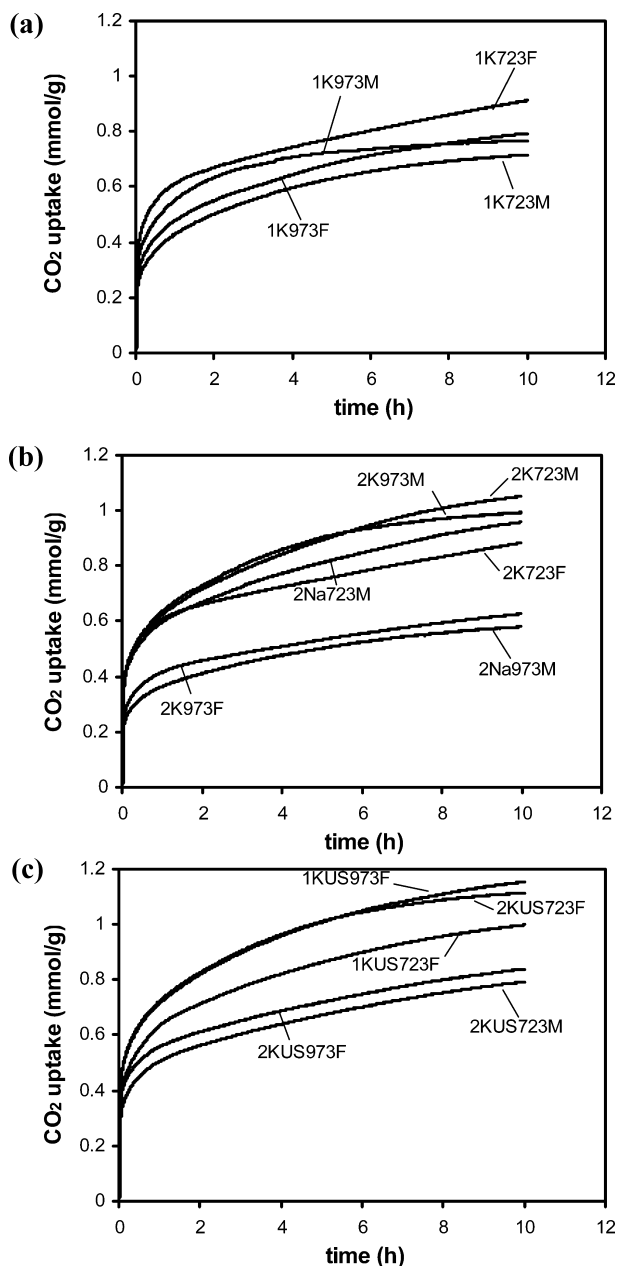


Figure 4. CO₂ uptake over the mixed oxides under study at 323 K and 0.1 MPa, measured by thermogravimetry.

of adsorption and regenerability, although the surface area and pore volume were lower than for the other method. Concerning the effect of temperature, it was observed that the regenerability of the adsorption increased as the temperature decreased—at least for nonsonicated samples—suggesting that the irreversibility was mainly caused by chemical reactions of the CO₂ with the basic sites of the adsorbent. Comparison of the experiments performed at both pressures indicates that the reversibility increased at lower pressures, which suggests that the local concentration of the adsorbate plays a key role in the formation of the irreversibly adsorbed compound.

As commented before, equilibrium adsorption isotherms at 6.7 kPa and 323 K of these mixed oxides were also recorded by microcalorimetry (Figure 5). The shape of these curves suggests the presence of combined chemisorption and physisorption (even multilayered). Therefore, a Langmuir transformation fit of the curves was found to provide good results at low coverages but not to fit the data at higher coverages, suggesting multilayer adsorption.

Table 3. CO₂ Adsorption Capacities, Expressed as mmol/g and $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, at Atmospheric Pressure for the Different Mixed Oxides Studied in This Work^a

sample	mmol/g		$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	
	323 K	373 K	323 K	373 K
1K723F	0.90	0.72	6.59	5.25
2K723F	0.87	0.67	4.59	3.53
1KUS723F	0.99	0.84	7.00	5.94
2KUS723F	1.11	0.72	6.37	4.14
1K723M	0.71	0.61	7.59	6.49
2K723M	1.04	0.61	6.88	4.03
2KUS723M	0.79	0.57	4.39	3.16
2Na723M	0.96	0.50	9.56	5.00
1K973F	0.78	0.78	5.98	5.96
2K973F	0.62	0.58	3.61	3.37
1KUS973F	1.15	0.83	9.28	6.69
2KUS973F	0.83	0.54	5.21	3.39
1K973M	0.77	0.45	6.59	3.88
2K973M	0.98	0.61	8.56	5.33
2Na973M	0.58	0.40	5.69	3.92

^a Adsorption capacities were determined by TG at 0.1 MPa and 323–373 K.

The combined physisorption and chemisorption isotherm was first determined, and the sample was then evacuated to remove only the reversibly adsorbed CO₂. The adsorption isotherm was then obtained again, yielding the reversibility of the adsorption. The irreversible adsorption was determined by the difference between the isotherms of the first and second adsorption cycles at the operating pressure. The results are summarized in Table 4.

In general, it is observed that the materials prepared in the presence of sonication presented both lower adsorption capacities and higher adsorption irreversibility. At first appearance, this first observation contradicts the highest adsorption capacity found for these materials at 0.1 MPa reported in Table 3. However this differential behavior can be understood by considering that, at 0.1 MPa, the contribution of physisorption is more important, as physisorption is mainly controlled by the external surface area, which is, in general terms, higher for the sonicated samples. Regarding the differences between the samples prepared at low and high supersaturation, there is a good agreement between the experiments carried out at low and high pressure. In both cases, the materials prepared by the low-supersaturation method presented the highest adsorption capacities and reversibilities.

Adsorption microcalorimetry is a powerful technique for the characterization of basic properties of solids because it gives the concentration of sites and their distribution.³² The heat of adsorption of CO₂ can be taken as a measurement of the basic strength of the adsorption sites, and therefore, the distribution of basic sites can be obtained using the differential heat of adsorption as a function of coverage (Figure 6). The increase in the CO₂ uptake is accompanied by a continuous decrease in the differential heat from initial values between 95 and 160 kJ/mol to low values (<25 kJ/mol), which indicates a heterogeneity of the strength of the basic sites. The limit of weak interaction, which can be reasonably attributed to physical adsorption and thus neglected in calculating the concentration of basic sites, is 25 kJ/mol for CO₂ adsorption.³³ The strongest sites can be separated into three groups according to their strength: strong ($Q > 150$ kJ/mol), medium ($120 < Q < 150$ kJ/mol) and weak ($Q < 90$ kJ/mol).^{29,34} Figure 6 also shows the distribution of the strength of the basic sites, where no strong sites were presented by the samples. The absence of these sites is positive from the point of view of the application of these materials as adsorbents, because these sites lead to surface carbonates

Table 4. Regenerability, Total CO₂ Adsorption Capacity, and Irreversible and Reversible Components

sample	$R_{100 \text{ kPa}, 323 \text{ K}}^a$ (%)	$R_{100 \text{ kPa}, 373 \text{ K}}^a$ (%)	$R_{6.7 \text{ kPa}, 323 \text{ K}}^a$ (%)	V_{tot}^b (mmol/g)	V_{irr}^c (mmol/g)	V_{rev}^d (%)
1K723F	83	78	95	1.020	0.142	86.1
1KUS723F	76	79	91	0.479	0.160	66.6
2K723F	80	80	90	0.806	0.143	82.2
2KUS723F	73	78	87	0.569	0.189	66.7

^a Regenerability, from thermogravimetric measurements. ^b Total amount of CO₂ adsorbed as determined by microcalorimetry. ^c Irreversibly adsorbed CO₂ (microcalorimetry). ^d Percentage of the reversible contribution to the total capacity (microcalorimetry).

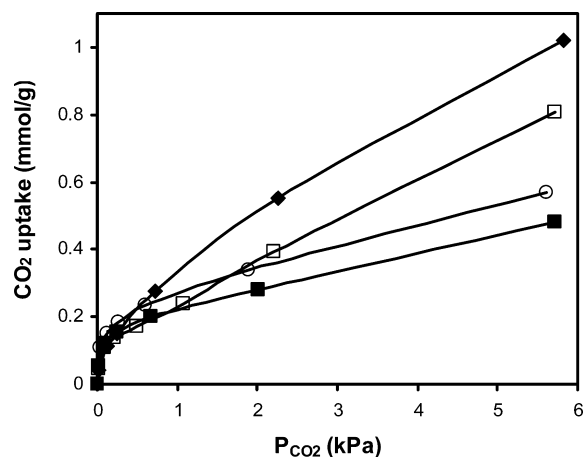


Figure 5. CO₂ adsorption isotherms at 323 K and 6.7 kPa, measured by microcalorimetry for (◆) 1K723F, (□) 2K723F, (■) 1KUS723F, and (○) 2KUS723F.

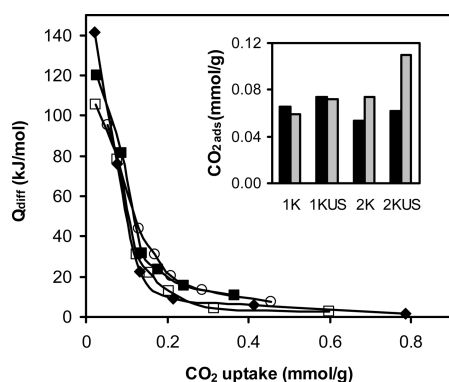


Figure 6. Differential heats of CO₂ adsorption vs coverage at 323 K on (◆) 1K723F, (□) 2K723F, (■) 1KUS723F, and (○) 2KUS723F. Distribution of interaction strengths of carbon dioxide adsorption on the mixed oxides: black, 150 > Q > 90 kJ/mol; gray, 90 > Q > 30 kJ/mol.

(irreversible adsorption). The sum of the weak and medium adsorption sites is higher for the ultrasonicated samples, suggesting that these adsorption sites are also responsible for irreversible adsorption phenomena. Comparing the two supersaturation procedures, it is observed that the low-supersaturation method led to the highest concentration of the medium-strength sites, whereas the other procedure showed the opposite trends.

3.2.3. Spectroscopic Characterization of the Adsorbed Species (FTIR Spectroscopy). To further characterize the basic sites of the mixed oxides, infrared spectroscopic studies of the surfaces of the mixed oxides after CO₂ adsorption and desorption at temperatures up to 673 K were determined. Analysis of the spectra provides useful information on the nature of the species formed upon CO₂ adsorption, complementing the conclusions drawn from microcalorimetry about the strengths and relative amounts of basic sites.

Figure 7 presents FTIR spectra in the 900–1900 cm⁻¹ range of the previously selected mixed oxides after CO₂ adsorption at room temperature and subsequent desorption under a vacuum

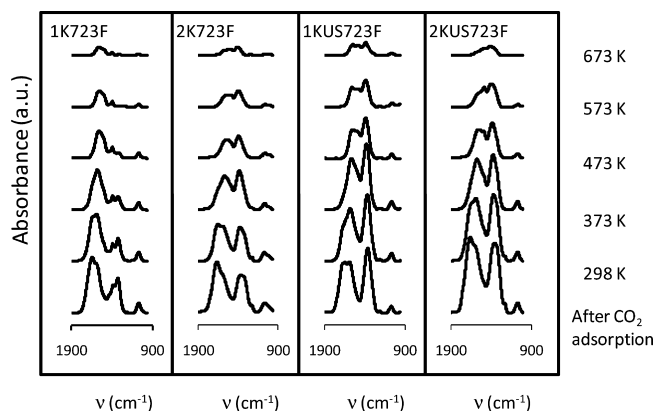
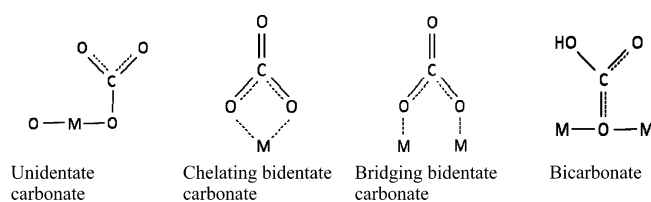


Figure 7. IR spectra of CO₂ adsorbed on mixed oxides after samples had been degassed at different temperatures: 323, 373, 423, 473, 573, and 673 K.

Scheme 1. Species Formed upon CO₂ Adsorption



at temperatures up to 673 K. The formation of the different species stems from the presence of sites with different basic strengths: bicarbonates require surface hydroxyl groups (OH, weak base sites), whereas carbonates are formed on surface oxygen atoms of different coordination degree, leading to unidentate and bidentate, chelating or bridging, carbonates. Unidentate species are formed on oxygen ions showing the lowest coordination number (O²⁻, strong base sites), whereas chelating and bridging bidentate carbonates require the participation of an adjacent cationic site (Mⁿ⁺-O²⁻ pairs, medium-strength base sites)³⁵ (Scheme 1).

Computer decomposition of the spectra and evaluation of the resistance to evacuation and the spectral parameter $\Delta\nu_3$ were used for the assignment of the species modes. $\Delta\nu_3$ represents the splitting of the degenerate asymmetric ν_{CO} vibration, ν_3 mode (at 1415 cm⁻¹ for the free carbonate ion in inorganic salts), due to the lower D_{3h} symmetry of the carbonate ion when it is adsorbed. In the adsorbed state, the symmetry is lowered, and the species formed generally present two ν_{CO} bands on either side of the wavenumber 1415 cm⁻¹ whose splitting depends on the nature of the carbonate.³⁶ The splitting, $\Delta\nu_3$, can be considered as a measure of the strength of the base sites: the lower the splitting, the stronger the basic site.³⁶ $\Delta\nu_3$ values of about 100, 300, and 400 cm⁻¹ are generally ascribed to unidentate, chelating bidentate, and bridging bidentate structures, respectively.³⁷

Table 5 summarizes the assigned bands for each species in the four samples after CO₂ adsorption at room temperature; the area of the decomposed peaks corresponding to each species,

Table 5. Bands of Species Formed upon CO₂ Adsorption on Mixed Oxides^a

sample	bb	h	cb	u	u	u	u	bb/cb	h	u/bb/cb
1K723F			1650 (55) [325]	1575 (12) [190]	1505 (10) [70]	1435 (6)	1385 (9)	1325 (18)		1065 (4)
1KUS723F	1730 (7) [425]	1685 (19)	1645 (13) [340]	1590 (26) [230]	1530 (18) [120]	1410 (10)	1360 (39)	1305 (5)	1215 (0.3)	1070 (2)
2K723F	1740 (5) [440]	1690 (14)	1655 (19) [355]	1590 (17) [235]	1525 (10) [125]	1400 (6)	1355 (28)	1300 (5)	1225 (1)	1050 (6)
2KUS723F	1755 (3) [445]	1690 (36)	1650 (14) [340]	1590 (52) [235]	1500 (22) [115]	1385 (16)	1355 (43)	1310 (18)	1220 (2)	1070 (3)

^a In bold, infrared bands (cm⁻¹) after CO₂ adsorption at room temperature; in parentheses, areas of the decomposed peaks; in square brackets, $\Delta\nu_3$ values (cm⁻¹).

which is proportional to the concentration of each type of basic site present in the samples; and the $\Delta\nu_3$ values. The different species have been labeled as u (unidentate carbonates), cb (chelating bidentate carbonates), bb (bridged bidentate carbonates), and h (bicarbonates). It should be noted that all of the previously mentioned species were present in samples 1KUS723F, 2K723F, and 2KUS723F, whereas no appreciable bands of bicarbonates or bridged bidentate carbonates were detected in the 1K723F sample. Bands at around 1690 and 1220 cm⁻¹ can be assigned to the asymmetric O–C–O stretching vibration (asym ν_{O-C-O}) and C–OH bending (δ_{COH}) modes, respectively, of bicarbonate. Pairs of bands at 1575–1590 cm⁻¹ (asym ν_{O-C-O})/1355–1385 cm⁻¹ (sym ν_{O-C-O}) and 1500–1530 cm⁻¹ (asym ν_{O-C-O})/1385–1435 cm⁻¹ (sym ν_{O-C-O}), with $\Delta\nu_3$ in the ranges 190–235 and 70–125 cm⁻¹, respectively, might correspond to two different unidentate structures. The first value of $\Delta\nu_3$ is higher than the above-reported value for unidentate species; nevertheless, the similar thermal stabilities displayed by the two pairs of bands suggest that they could originate from analogous species. Bands at 1645–1655 and 1730–1755 cm⁻¹ could belong to the asymmetric ν_{O-C-O} vibrations of chelating and bridging bidentate carbonates, respectively, whereas the band at 1300–1325 cm⁻¹ can be attributed to their overlapped sym ν_{O-C-O} modes. $\Delta\nu_3$ values of 325–355 and 425–445 cm⁻¹ displayed by chelating and bridging bidentate carbonates, respectively, are in good agreement with the above proposed assignments. Finally, the band at 1050–1070 cm⁻¹ should correspond to overlapping contributions of the three carbonate species.

Regarding the thermal stability of the adsorbed species, bridging bidentate carbonates are formed on the weakest basic sites, because they disappear above 323 K. Chelating bidentate and bicarbonates disappear above 373 and 473 K, respectively, whereas a fraction (between 9% for 2KUS723F and 30% for 1KUS723F) of unidentate carbonates remain even after evacuation at 673 K. In conclusion, unidentate carbonates correspond to the strongest sites determined in the calorimetric experiments, whereas bidentate and bicarbonate sites correspond to the weak sites or even the very weak sites not detected by calorimetry.

From the highest vibration modes of the spectra, a ratio between the strongest sites (unidentate carbonates) and weakest sites (bidentate carbonates and bicarbonates) can be obtained. On this basis, the decreasing order of basic sites strength is 1.4 (2KUS723F) > 1.1 (1KUS723F) > 0.7 (2K723F) > 0.4 (1K723F).

Therefore, there is a good correlation between this parameter and the reversibility/regenerability of the CO₂ adsorption. This result indicates that the strongest sites are correlated with unidentate modes of adsorption and are chiefly responsible for

the irreversibility of the adsorption. These modes, however, have no positive effect on adsorption capacity, which is mainly controlled by the weakest adsorption sites. Both sonicated samples and samples prepared at high-supersaturation conditions tend to have higher concentrations of these sites, leading to highly irreversible adsorption.

4. Conclusions

The effects of several parameters (incorporated cation, mode of addition of magnesium and aluminum precursors, presence of sonication, and calcination temperature) on the preparation of magnesium–aluminum double oxides has been studied for CO₂ adsorption, including adsorbent regeneration. Thermogravimetric and calorimetric studies, as well as FTIR analysis, were used to understand the adsorption mechanisms leading to the undesirable irreversible adsorption.

Adsorption was conducted at both 323 and 373 K. A decrease in the uptake was observed as the adsorption temperature increased from 323 to 373 K, with the differences in adsorption capacity being caused by differences in both surface area and surface chemistry. Regarding the reversibility, sonication and high-supersaturation conditions in the preparation of the mixed oxides were found to lead to materials with the strongest basic sites. The presence of these sites was found to be related to the formation of unidentate CO₂-adsorbent species. The weaker basic sites, where bidentate and surface bicarbonates formed, were found to lead to highly reversible adsorption.

Acknowledgment

This work was supported by the Spanish Government (Contracts CTQ2008-06839-C03-02 and HF2007-0061). M.L. thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

Literature Cited

- (1) Xu, X. C.; Song, C.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 29–45.
- (2) Przepiorski, M.; Skrodziewicz, M.; Morawski, A. W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *225*, 235–242.
- (3) Inui, T.; Okugawa, Y.; Yasuda, M. Relationship between properties of various zeolites and their CO₂-adsorption behaviors in pressure swing adsorption operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1103–1109.
- (4) Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A. Sorbents for air pre-purification in air separation. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 4827–4838.

- (5) Delgado, J. A.; Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Ruiz, B. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide–helium, nitrogen–helium and carbon dioxide–nitrogen mixtures onto silicalite pellets. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *49*, 91–100.
- (6) Díaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S. Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments. *Chemosphere* **2008**, *70*, 1375–1382.
- (7) Díaz, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S. Enhancement of the CO₂ retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatments: Effect of adsorption temperature and water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 412–418.
- (8) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796–854.
- (9) Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q.; da Costa, J. C. D. Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2630–2635.
- (10) Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8535–8542.
- (11) Tichit, D.; Bennani, M. N.; Figueras, F.; Ruiz, J. R. Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl⁻ and CO₃²⁻ hydrotalcites. *Langmuir* **1998**, *14*, 2086–2091.
- (12) Corma, A.; Iborra, S. Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions. *Adv. Catal.* **2006**, *49*, 239–302.
- (13) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Veltz, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *J. Catal.* **2004**, *225*, 316–326.
- (14) Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Pérez-Ramírez, J.; Rodríguez, X.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *Appl. Catal. A* **2005**, *281*, 191–198.
- (15) Sharma, S. K.; Kushwaha, P. K.; Srivastava, V. K.; Bhatt, S. D.; Jasra, R. V. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4856–4865.
- (16) Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q.; da Costa, J. C. D. Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7504–7509.
- (17) Prescott, H. A.; Li, Z.; Kemnitz, E.; Trunschke, A.; Deutsch, J.; Lieske, H.; Auroux, A. Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: An investigation of catalytic activity and acid–base properties. *J. Catal.* **2005**, *234*, 119–130.
- (18) Duan, X.; Evans, D. G. *Layered Double Hydroxides*; Springer: Berlin, 2006.
- (19) Wang, X. P.; Yu, J. J.; Cheng, J.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P. High-temperature adsorption of carbon dioxide on mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 614–618.
- (20) Ficicilar, B.; Dogu, T. Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. *Catal. Today* **2006**, *115*, 274–278.
- (21) Yang, W.; Kim, Y.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2945–2953.
- (22) Hutson, N. D. Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4135–4143.
- (23) Othman, M. R.; Rasid, N. M.; Fernando, W. J. N. Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 1555–1560.
- (24) Rives, V. *Layered Double Hydroxide: Present and Future*; Nova Science Publishers: New York, 2001.
- (25) Hickey, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L. The effects of various hydrothermal treatments on magnesium–aluminium hydrotalcites. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4347–4355.
- (26) Carriazo, D.; del Arco, M.; Martín, C.; Rives, V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). *Appl. Clay Sci.* **2007**, *37*, 231–239.
- (27) Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- (28) Yu, J. J.; Jiang, Z.; Zhu, L.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P. Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co–Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4291–4300.
- (29) Meloni, D.; Monaci, R.; Solinas, V.; Auroux, A.; Dumitriu, E. Characterisation of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. *Appl. Catal. A* **2008**, *350*, 86–95.
- (30) Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A. Understanding the adsorption and desorption behavior of CO₂ on a K-promoted hydrotalcite-like compound (HTlc) through nonequilibrium dynamic isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6387–6392.
- (31) Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A. Nonequilibrium kinetic model that describes the reversible adsorption and desorption behavior of CO₂ in a K-promoted hydrotalcite-like compound. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1737–1744.
- (32) Auroux, A. Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity. *Top. Catal.* **1997**, *4*, 71–89.
- (33) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 6th ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2000.
- (34) Auroux, A.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V.; Sorrentino, A.; Santacesaria, E. Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques. *Thermochim. Acta* **2001**, *379*, 227–231.
- (35) Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Durand, R.; Tichit, D. Investigation of acid–base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11117–11126.
- (36) Lavalley, J. C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **1996**, *27*, 377–401.
- (37) Ramis, G.; Busca, G.; Lorenzelli, V. Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: Spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species. *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 425–435.

Received for review December 30, 2009

Revised manuscript received February 17, 2010

Accepted February 22, 2010

IE902072A



Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites

Marta León, Eva Díaz*, Salvador Ordóñez

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 2 November 2010

Keywords:

Bioethanol upgrading
Base catalysis
Aldol condensation
Guerbet reaction
C4 alcohols
C4 olefins

ABSTRACT

Different Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites were prepared and tested for ethanol catalytic condensation. Different procedures for preparing the catalysts lead to different distributions of acid and basic sites, and therefore to different reactivity. The studied catalysts are active for both dehydration reaction yielding ethylene (because of the presence of acid sites) and hydrogenation reactions yielding acetaldehyde (catalysed by medium-strength basic sites). Acetaldehyde is the key reactant for condensation reaction, yielding 2-butenal as primary condensation product. This reaction is catalysed by the strongest basic sites. This unsaturated aldehyde undergoes successive hydrogen transfer reactions and/or dehydrations yielding different C4 chemicals: 2-buten-1-ol, butanal, 1-butanol, 1,3-butadiene and 1-butene.

Although the total conversion obtained with the different materials is rather similar, important differences are observed in the obtained selectivities. Those materials with higher concentration and strength of the basic sites are those more selective for C4 fractions, whereas the presence of acid sites promotes ethanol dehydration, decreasing the efficiency for condensation reactions.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Catalytic transformation of ethanol into higher added value products has been investigated for more than three decades [1,2], this interest being recently increased because of the renewable character of bioethanol (obtained from different biomass materials with similar qualities as petrochemical ethanol) as raw material [3]. Base-catalysed ethanol condensation leads to larger molecules, such as 1-butanol or 1,3-butadiene. The replacement of liquid bases by solid-base catalysts would facilitate the separation and recovery of the catalysts from the reaction products and would strongly decrease corrosion phenomena and environmental constraints [4–6]. In addition to the environmental advantages, the use of solid catalysts opens the possibility of preparing solid base materials with a different nature of active sites (Bronsted, Lewis or chiral sites), with a range of basic strengths, or even acid–base bifunctional catalysts [7].

An important industrial process that is used to increase the carbon number of alcohols is the Guerbet reaction. In this reaction, a primary or secondary alcohol reacts with itself or another alcohol to produce a higher alcohol [8]. It is generally accepted

that the Guerbet reaction consists of the following three steps: dehydrogenation of alcohols to the corresponding aldehydes, aldol condensation of the resulting aldehydes, and hydrogenation of the unsaturated condensation products to give the higher alcohols [9]. In particular, 1-butanol has been reported to be obtained from ethanol over a variety of solid catalyst, such as alkali earth metal oxides and modified MgO [8], hydroxyapatites with different Ca/P molar ratios [3,10], or Mg–Al mixed oxides [11]. 1-Butanol is an important chemical feedstock widely used as solvent and as a crucial building block for acrylic acid and acrylic esters [12–14], as well as having applications as an additive to gasoline [15].

Ethanol also serves as a raw material for the synthesis of 1,3-butadiene (raw material for the manufacture of SBR elastomers) through the Levedev process, where ethanol is dehydrogenated, dehydrated and dimerized in one step over a MgO/SiO₂ catalyst [16]. This is a traditional process still commercially used in certain parts of the world, although 1,3-butadiene is primarily produced as a by-product in the steam cracking of hydrocarbon streams to produce ethylene. Nowadays, Levedev synthesis could gain interest as a competitive process from bioethanol feedstock, which should be accompanied by further research concerning new catalysts. Surprisingly, the reaction of ethanol to generate 1,3-butadiene has been hardly reported in the literature. Thus, Tsuchida et al. described the synthesis of 1,3-butadiene from ethanol over hydroxyapatites, depending on the distribution of acid and basic sites on the catalyst surface [3,10].

* Corresponding author at: University of Oviedo, Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, C/Julián Clavería s/n, Facultad de Química, 33006 Oviedo, Asturias, Spain. Tel.: +34 985 102 914; fax: +34 985 103 434.

E-mail address: diazfeva@uniovi.es (E. Díaz).

Hydrotalcite-derived Mg–Al mixed oxides have received increasing attention in the search for environmentally benign catalysts due to their high surface area, acid–base properties, and structural stability [17], as well as because they can be easily and cheaply synthesized [9]. These materials contain the metal components highly dispersed and in intimate contact, thereby promoting complex bifunctional reactions, which require the catalyst functions to exist in mutual contact at molecular scale [18]. Indeed, Mg–Al mixed oxides have been reported to catalyze a variety of organic transformations such as aldol condensation, Claisen–Schmidt condensation, Knoevenagel condensation, olefin isomerization, alkylation of diketones, and epoxidation of activated olefins with hydrogen peroxide [19]. Acid–base properties in Mg–Al mixed oxides, which are generally known to be important for catalytic activity and selectivity, strongly depend on their chemical composition and preparation procedures [20,21]. For a mixed oxide with a given chemical composition, the number of active sites can be controlled by modifying the specific surface area of the solid, whereas the strength of the centres can be adjusted by modifying the number of defects in the framework. At this point, it has been reported [22] that ultrasonication during the coprecipitation step enhances not only the surface area but also the number of defects in the mixed oxides, leading to sites of higher basicity.

In the present work, hydrotalcite-derived Mg–Al mixed oxides with Mg/Al molar ratio of 3 were synthesized by coprecipitation under conditions of low and high supersaturation. It is generally accepted that low supersaturation leads to precipitates with higher crystallinity than those obtained under high supersaturation [23]. Furthermore, the influence of ultrasound irradiation of the mixture was taken into account by preparing a new series of materials following both precipitations at low and high supersaturation methods under sonication. The effect of the different preparation methods on the surface acid–base properties of the samples was correlated with their catalytic performance in the reaction of conversion of ethanol, in terms of activity and selectivity to the different products.

2. Experimental procedure

2.1. Catalysts preparation

Mg–Al hydrotalcites with Mg/Al molar ratio of 3 were synthesized by coprecipitation at low and high supersaturation conditions, respectively [24]. For co-precipitation at low supersaturation (constant pH), 1 M solutions of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98%) were mixed in 3/1 molar ratio. A volume of 150 mL of this solution was added drop-wise to 100 mL of K_2CO_3 (Panreac, 99%) 0.2 M under vigorous stirring at 333 K. The pH was kept at 10 by adding appropriate quantities of 1.6 M NaOH (Prolabo, 98%) solution. For coprecipitation at high supersaturation (variable pH), 150 mL of the Mg and Al solution in 3/1 ratio were added to 200 mL of a base solution containing 1.6 M NaOH and 0.1 M Na_2CO_3 (Probus, 98%) under stirring. In both cases, the mixture was aged at 353 K for 24 h before a centrifugation step. Two additional series of materials were prepared combining both precipitations, at low and high supersaturation, with sonication. This procedure was carried out at room temperature and the gels obtained were not aged.

The precipitate was separated in each case by high-speed centrifugation, washed in deionized water several times until pH 7 in order to remove the alkali metals and nitrate ions, and dried in oven at 373 K for 24 h. Mixed oxides were finally derived from the resulting hydrotalcites by heat treatment at 723 K in air flow. The temperature was raised at 5 K/min up to 723 K, where maintained for 8 h.

The samples were labelled as “HT1” or “HT2” depending on whether they have been synthesized by low or high supersaturation method, respectively, followed by “US” in the case of samples prepared under sonication. For the calcined samples, “c” was placed in front.

2.2. Catalysts characterization

Chemical analysis of the samples was determined in a HP 7500c inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The crystalline structure of the hydrotalcites and the derived mixed oxides was studied by XRD using a Philips X'Pert Pro powder diffractometer equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source (0.154 nm) and operating in a 2θ range of 5–85° at a scanning rate of 0.02°/s. The X-ray tube voltage and current were set at 45 kV and 40 mA, respectively. Textural properties of the materials, surface area (S_{BET}), average pore diameter (D_p) and total pore volume (V_p), were measured by N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K on a Micromeritics ASAP 2000.

Determination of the density of basic sites on the surface of the catalysts, along with their strength and nature was carried out by thermogravimetric adsorption of CO_2 and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) of chemisorbed CO_2 . Thermogravimetric adsorption of CO_2 (Praxair, >99.99%) on mixed oxides was measured using a thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) instrument (Setaram, Sensys). Samples were pretreated in situ at 723 K in pure N_2 flowing at 20 mL/min before measuring the CO_2 adsorption at 0.1 MPa and 323 K. A constant flow of 20 mL/min was maintained during the CO_2 sorption experiments for 10 h, followed by desorption under N_2 flow for 2 h and, subsequently, under thermal conditions (723 K, at 5 K/min). The procedures used for the characterization of the basicity of these materials have been optimized in a previous work [24].

The surface acid properties of the catalysts were studied by temperature programmed desorption of preadsorbed NH_3 and, additionally, by the catalytic test of isopropanol decomposition. TPD- NH_3 experiments were carried out in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus. Samples (100 mg) were pretreated overnight in He at 723 K prior to saturation with NH_3 (5% in He) at 323 K for 0.3 h. Weakly adsorbed NH_3 was removed by flushing with He at the same temperature for 1 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min up to 723 K while NH_3 evolution was monitored by mass spectrometry (Pfeiffer Vacuum-300). Catalytic decomposition of isopropanol was carried out in order to gain further understanding about the balance between basic and acid sites [10], and was performed in a U-shaped quartz reactor (4 mm i.d.) housed in an electric furnace controlled by PID. The sample (100 mg) was placed on a plug of quartz wool and a thermocouple was placed inside the catalyst bed. Feed (30 mL STP/min) consisted of 2.8 vol.% of isopropanol (Prolabo, 99.7%) gas diluted with nitrogen. Prior to the reaction, the samples were pretreated at 723 K for 1 h in nitrogen flow. Outgoing gases were analysed on-line by mass spectrometry.

2.3. Reaction studies

Ethanol conversion experiments were performed between 473 and 723 K in the same experimental setup described above for the isopropanol reaction. The catalysts (100 mg, with a particle size of 100–250 μm) were pretreated at 723 K for 1 h in helium flow before the reaction. Ethanol (Panreac, 99.5%) was vaporized in helium and the resulting stream, with 5.5 vol.% of ethanol, was fed to the reactor at 30 mL STP/min. ($W/F_{\text{A}0} = 24.7 \text{ g h/mol}$; $\text{WHSV} = 0.215 \text{ h}^{-1}$). Outgoing gases were analysed on-line through a mass spectrometer, previously calibrated for the reaction products response. Additionally, products identification was confirmed

Table 1
Chemical and morphological properties of the mixed oxides used as condensation catalysts in this work.

Sample	Mg/Al (mol)	L200 (nm)	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
cHT1	2.9	5.1	137	24.9	1.007
cHT1US	3.0	4.1	142	19.3	0.816
cHT2	2.9	4.4	190	15.8	0.757
cHT2US	3.0	4.4	174	9.3	0.410

by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS, Shimadzu QP-2010).

In order to discard the presence of both internal and external mass transfer effects, experiments performed with the most active catalyst (cHT2US) were replicated with other particle sizes (350–500 μm) and working with the one half of the total flow rate and catalyst weight (and the same concentration of ethanol). Results obtained in these two experiments were similar to the obtained in the parent experiment, suggesting the absence of both external and internal mass transfer effects.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

Results concerning the chemical and morphological characterization of the catalyst are summarized in Table 1, further details being described in our previous work [24]. Chemical analysis confirmed the correct incorporation of Mg and Al cations from the precursor solutions, since molar ratios Mg/Al = 3 were determined for all the samples. X-ray diffraction patterns of raw materials showed the typical diffractograms of hydroxalite-like materials (JCPDS 14-191) [24]. Regarding the mixed oxides, XRD patterns revealed that the layered structure was completely collapsed after heat treatment. Only weak, broad peaks reflections at ~37°, 43° and 62° were observed, which corresponds to diffraction by planes (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) of the periclase (MgO, JCPDS 45-946). No aluminium phases were discerned in the diffractograms, suggesting that aluminium compounds should be well dispersed or forming an amorphous phase [25]. The crystallite size of the mixed oxides was calculated from the plane (2 0 0) using the Debye–Scherrer equation [26] and their values are included in Table 1. Sonication treatment generally leads to slightly lower crystallinities, caused by acoustic cavitation effects, which induces particle fragmentation [22]. This effect is more marked in the mixed oxides prepared by low supersaturation method, however no differences were found between catalysts synthesized at high supersaturation conditions. Nitrogen adsorption–desorption isotherms determined at 77 K correspond to a type IV isotherm (mesoporous solids) according to the IUPAC classification. From the values exposed in Table 1, precipitation at high supersaturation conditions gave rise to mixed oxides displaying larger specific surface areas, although smaller pore sizes and pore volumes.

The combined physisorption and chemisorption isotherms of CO₂ at 323 K were determined by TG–DSC. After desorption under N₂ flow at the same temperature, the weakly bonded physisorbed CO₂ was removed, remaining merely the chemisorbed fraction,

which can be correlated with the density of basic sites on the surface of the catalysts. From the first column in Table 2 (amount of chemisorbed CO₂ expressed in mmol per gram of sample), it can be concluded that ultrasound treatment during the coprecipitation step markedly enhanced the surface basicity on the catalysts. Furthermore, high supersaturation method also benefited the generation of basic sites, compared to low supersaturation method.

To further characterize the basic sites, infrared spectroscopic studies of the surface of the mixed oxides after CO₂ adsorption and desorption at temperatures up to 673 K were determined in our previous work [24]. Experimental results showed that bridging bidentate carbonates were formed on the weakest basic sites, since they disappear above 323 K. Bicarbonates and chelating bidentate disappeared above 373 and 473 K, respectively, whereas a fraction of unidentate carbonates remained even after evacuation at 673 K. The values of the assigned infrared bands corresponding to the highest vibration modes of the spectra obtained after CO₂ adsorption at room temperature, as well as the area of the decomposed peaks corresponding to each species, which is proportional to the concentration of each type of basic site present in the samples, are summarized in Table 2. According to these results, ultrasound treatment not only increased the total number of basic sites, but also the proportion of the stronger ones, which is consistent with the remarks reported by Climent et al., 2004 [22]. Regarding the precipitation method, high supersaturation conditions increased the density of strong base sites.

Main results of the integration of TPD–NH₃ profiles are reported in the last column of Table 2. Similar considerations can be drawn for all the catalyst regarding their surface acid properties, except for cHT2. This sample presented the largest amount of adsorbed ammonia, along with the highest temperature for the maximum, which can be correlated with a greater density and average strength of the surface acid sites, respectively.

Besides direct measurements of acidity adsorbing gaseous probe molecules as NH₃, catalytic test reactions, such as decomposition of isopropanol, have been used for indirect characterization of the catalysts acidity in reaction conditions [27,28]. Depending on the acid–base properties of the catalyst, isopropanol can undergo three types of competitive reactions, namely: dehydrogenation, which gives rise to acetone and hydrogen; intramolecular dehydration, which yields propene and water; and intermolecular dehydration to isopropyl ether [29]. It has been reported that dehydrogenation to acetone involves intermediate-strength base sites [30]. Nevertheless, propene formation can proceed via different mechanisms. On strongly acid solids, isopropanol dehydrates through an E₁ mechanism in which only the acidic sites take part, whereas on amphoteric oxides the reaction occurs via a concerted

Table 2
Surface acid–base properties of the mixed oxides studied in this work.

	Chem. CO ₂ (mmol/g)	Unidentate carbonates	Chelating bidentate carbonates	Bicarbonates	Bridged bidentate carbonates	TPD–NH ₃
cHT1	0.67	<i>1575, 1505 (23)</i>	<i>1650 (55)</i>			85 [4.1 × 10 ⁻¹¹]
cHT1US	0.79	<i>1590, 1530 (44)</i>	<i>1645 (13)</i>	<i>1685 (19)</i>	<i>1730 (7)</i>	87 [4.5 × 10 ⁻¹¹]
cHT2	0.68	<i>1590, 1525 (27)</i>	<i>1655 (19)</i>	<i>1690 (14)</i>	<i>1740 (5)</i>	98 [5.6 × 10 ⁻¹¹]
cHT2US	0.90	<i>1590, 1500 (74)</i>	<i>1650 (14)</i>	<i>1690(36)</i>	<i>1755 (3)</i>	87 [4.8 × 10 ⁻¹¹]

In italics (cm⁻¹): infrared bands after CO₂ adsorption at room temperature. In brackets (a.u.): area of the decomposed FT-IR peaks. In bold (°C): temperature of the maximum of the TPD–NH₃ desorption peak. In square brackets (a.u.): area under the TPD–NH₃ peaks.

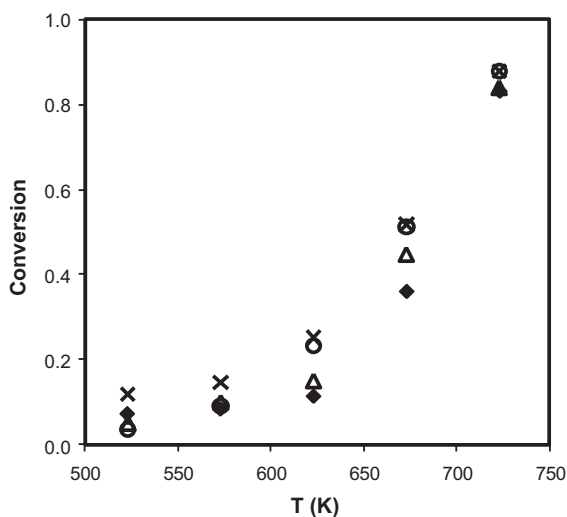


Fig. 1. Evolution of conversion with temperature over the tested catalysts: cHT1 (◆), cHT1US (○), cHT2 (△) and cHT2US (×).

E_2 mechanism implying acid–base pairs. Additionally, dehydration can take place on strongly basic catalyst containing acid–base pairs of imbalanced strength through an E_{1cB} mechanism. Finally, the E_2 mechanism also leads to isopropyl ether formation [10]. Reactions carried out in the present work yielded acetone as the main product for the four catalysts tested. Isopropyl ether was not detected in any case, whilst propene was only appreciable with two of the catalysts: cHT2, reaching a maximum selectivity of 35% at 633 K, and cHT1US, 10.5% at the same temperature. Sample cHT2 showed the greater acid character according to TPD- NH_3 experiments, which, together with the fact that no outstanding base properties were evidenced from FT-IR measurements, suggests that dehydration on this catalyst could occur mainly through an E_2 mechanism. On the other hand, the pathway responsible for the formation of propene on sample cHT1US should be different, since no significant differences in its acidic properties were found compared to the rest of the samples. In conclusion, this reaction is not appropriate for the quantification of surface acid/base properties because of the concomitance of the reaction pathways to the propene formation.

3.2. Catalytic reaction

Fig. 1 shows the typical pattern of the reaction, whereas selectivities to the main reaction products are summarized in Figs. 2–5. It is observed that conversion trends are very similar, being the differences lower at low conversions, at which the cHT2US material provides the highest conversions, which is in a good agreement with its highest concentration of basic sites. As temperature increases, there is a competition between acid- and basic-sites catalyzed reactions leading to lower differences between tested catalysts in terms of global conversion.

Carbon balances, considering the amount of ethanol used as reactant, and the concentration of ethanol and all the identified reaction products, present closures higher than 90% in all the reported experiments. The presence of lower amounts of heavier condensation products cannot be discarded, in agreement with the findings of other authors for this reaction [3,10]. In order to rule out the presence of fast deactivation caused by these heavy condensation products, separate deactivation experiments were performed with all the catalysts at 675 K for 8 h. In all the cases, conversion and selectivity trends remain almost unaltered (conversion decreases lower than 6% in the worst case). Considering that the total time of the reported experiments was about 10 h, and working at lower

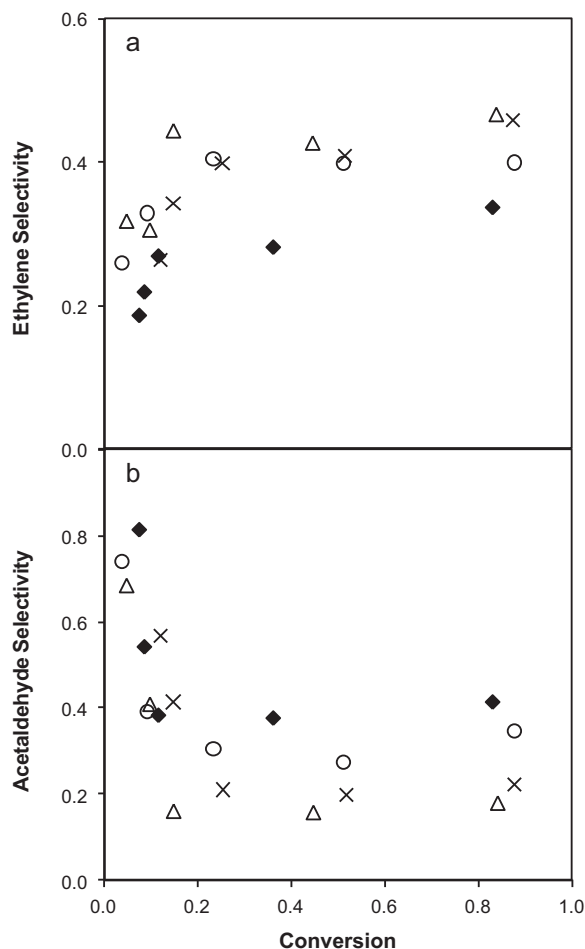
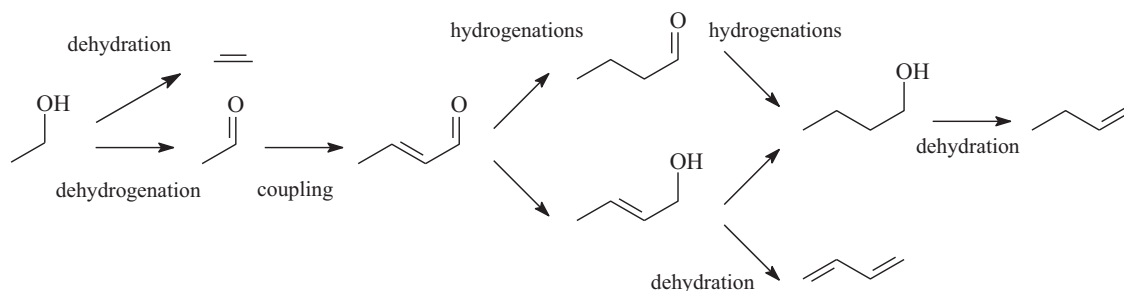


Fig. 2. Selectivity-conversion curves for the two primary products, ethylene (a) and acetaldehyde (b) over the tested catalysts: cHT1 (◆), cHT1US (○), cHT2 (△) and cHT2US (×).

temperatures in most of the cases, it can be concluded that catalyst deactivation is not affecting the catalyst performance in the reported experiments.

From the obtained results, the reaction mechanism depicted in Scheme 1 can be proposed. In general terms, two primary products were obtained from ethanol: ethylene and acetaldehyde. Ethylene is mainly formed by direct dehydration of the ethanol over the acid sites, although mechanisms involving strong basic sites can be not ruled out, as will be discussed later. Ethylene formed during this reaction does not react, whereas acetaldehyde follows successive condensations, as indicated by the continuous decrease of the acetaldehyde selectivity as ethanol conversion increases. Although there are also authors [8] claiming that it is possible the direct condensation of two ethanol molecules (involving proton abstraction from the β -carbon, and the nucleophilic attack to the second ethanol molecule) yielding a molecule of 1-butanol, we consider that this mechanism is not relevant in our case by two reasons: the observed acetaldehyde selectivity profile (suggesting that acetaldehyde participate in subsequent reactions), and the presence of significant amounts of butadiene (which can be not formed from 1-butanol). As primary products, the selectivity for these compounds is markedly higher than the corresponding to the other products. It should be noted that acetaldehyde selectivity decreases with temperature because it undergoes further condensation reactions.

The primary condensation product detected is 2-butenal. According to the accepted base-catalyzed aldol condensation mechanism, the primary product will be the 3-hydroxybutanal,



Scheme 1. Overall mechanism for ethanol conversion over Mg–Al mixed oxides.

but this compound is easily dehydrated to form the 2-butenal over acid-strong basic pairs. This compound follows two alternative reaction pathways based on hydrogenation reactions, yielding either butanal (hydrogenation of the double bond) or 2-buten-1-ol (hydrogenation of the carbonyl group). Hydrogenation of the unsaturated compounds could occur involving surface hydrogen atoms (proton- and hydride-like) resulting from ethanol dehydrogenation [10], although reduction of the C=O bond could also proceed via a Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) mechanism, through a cyclic six-membered intermediate between adjacent adsorbed aldehyde and ethanol, which results in hydride transfer (α -hydrogen) without participation of surface H fragments [31]. According to this,

it is expected that this reaction could be connected with the transformation of ethanol into acetaldehyde. Concerning to the hydrogenation of the double bond of the 2-butenal yielding butanal, as well as the hydrogenation of the 2-buten-1-ol yielding 1-butanol, these reactions are well established in presence of hydrogen and metal catalysts, but can be unexpected in absence of these factors. However, Tsuchida et al. [10] and Di Cosimo et al. [11] reported the hydrogenation of saturated aldehydes, and α,β -unsaturated aldehydes by reaction with hydrogen species coming from the dissociative adsorption of alcohols yielding acetaldehydic species. Similar mechanism can be applied to the formation of 1-butanol by hydrogenation of butanal.

Concerning to the C₄ olefins, it is expected that both observed compounds (1-butene and 1,3-butadiene) are formed by dehydration of 1-butanol and 2-buten-1-ol, respectively, with a similar mechanism that the proposed for the formation of ethylene from ethanol. In good agreement with this conclusion, selectivity vs. conversion shows for both alcohols (more markedly for 1-butanol) the typical behaviour of a secondary product undertaking further reactions, whereas the olefins show the pattern of a secondary product not suffering further reactions.

Activity and selectivity trends observed for the different catalysts can be explained in terms of the concentration and strength of their acid and basic centres previously described. Therefore, ethanol dehydration to ethylene seemed to occur preferably in the catalysts synthesized by the two high supersaturation methods, whereas the catalyst prepared at low supersaturation conditions and without ultrasonication, presented the lowest acidity (both in terms of concentration of acid sites and strength) and the lowest selectivity for ethylene formation. Regarding sample cHT2, its high dehydration activity may be related to its more noticeable acid character. The presence of a higher density of Al³⁺–O²⁻ sites together with moderate-strength basic sites favours the formation of ethylene via E₂ elimination. This mechanism consists of a concerted-step requiring Lewis acid and basic sites of balanced strength so that no formation of ionic intermediates takes place [11]. Similar selectivity to ethylene was reached by sample cHT2US, in spite of exhibiting acid properties more similar to catalyst prepared at low supersaturation conditions than to cHT2. The explanation could be found in the considerably greater concentration of the strongest basic sites available in cHT2US catalyst, which would allow the dehydration to take place preferably through alternative E_{1CB} mechanism [11]. This pathway involves dissociative adsorption of an ethanol molecule on an acid-strong base pair site leading to an ethoxy intermediate. Then, a β -hydrogen in the ethoxy group is abstracted by a strong basic site forming a carbanion and, finally, the electron pair expels the oxygen and the double bond is formed.

Conversion of ethanol to acetaldehyde, taking into account outgoing acetaldehyde as well as condensed into heavier compounds, was especially important on c1HT catalyst and presented practically equal values of selectivity for the other three samples.

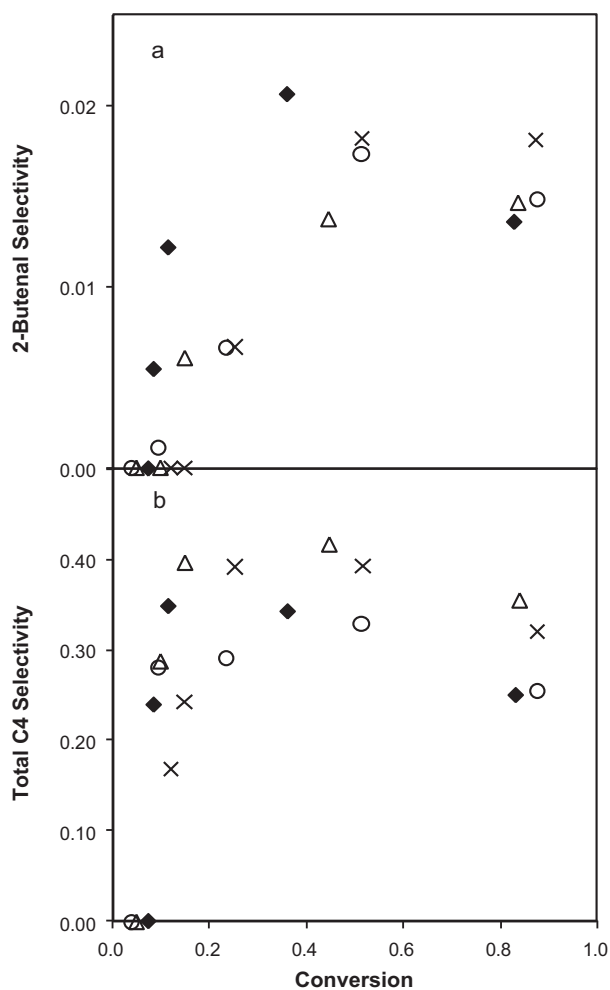
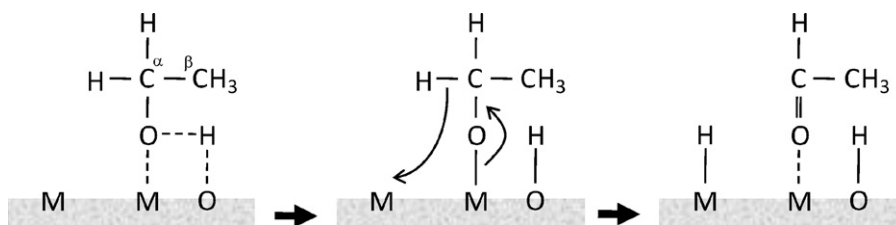


Fig. 3. Selectivity-conversion curves for the primary condensation product, 2-butenal, (a) and overall C₄ products (b) over the tested catalysts: cHT1 (◆), cHT1US (○), cHT2 (△) and cHT2US (×).



Scheme 2. Acetaldehyde formation mechanism in ethanol conversion reaction.

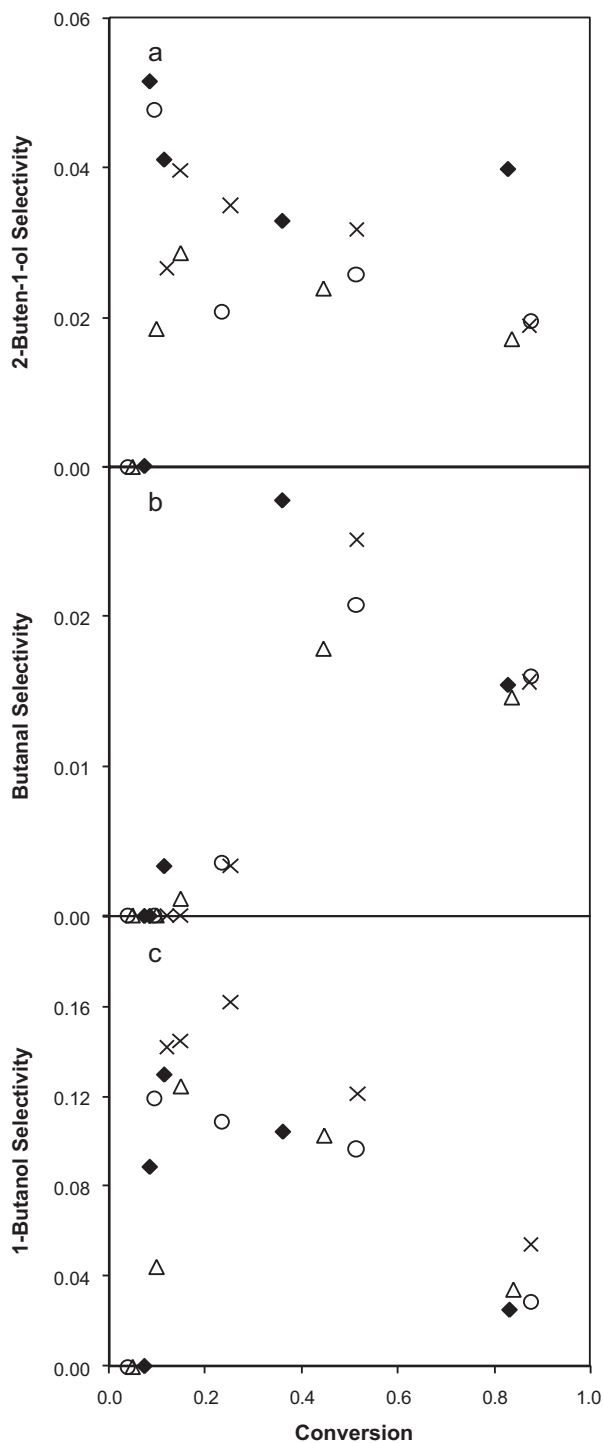


Fig. 4. Selectivity-conversion curves for partial or totally hydrogenated C4s: 2-buten-1-ol (a), butanal (b) and 1-butanol (c) over the tested catalysts: cHT1 (◆), cHT1US (○), cHT2 (Δ) and cHT2US (×).

Likewise, concentration of medium strength basic sites, corresponding to $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ pairs, in c1HT sample stands out from the remaining catalysts (see Table 2), which is consistent with the proposed reaction mechanism sketched in Scheme 2. In the first step, ethanol from gas phase is adsorbed on a $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ pair. Then, abstraction of the adsorbed hydrogen leads to a surface ethoxy intermediate that undergoes dissociation into aldehyde intermediate and hydride-like hydrogen involving a neighbouring acid site [10].

Concerning the condensation reactions, results must be discussed considering both the selectivity for the primary condensation product (2-butenal) and also the total selectivity for C4 products. Both selectivities are represented in Fig. 3a and b, respectively. In general trends, cHT1 material is the most selective at low conversions, probably because this material is the most selective for acetaldehyde formation, therefore being higher the surface concentrations of acetaldehyde in the surface. At higher conversion, this trend is reversed; being the catalysts prepared at high supersaturation conditions the most selective. For explaining this behaviour, it must be considered that the aldol condensation needs both the

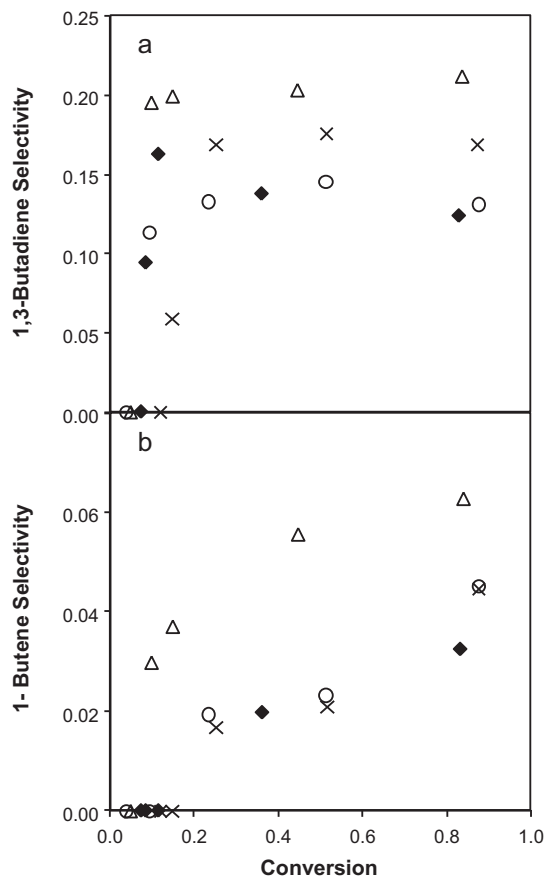
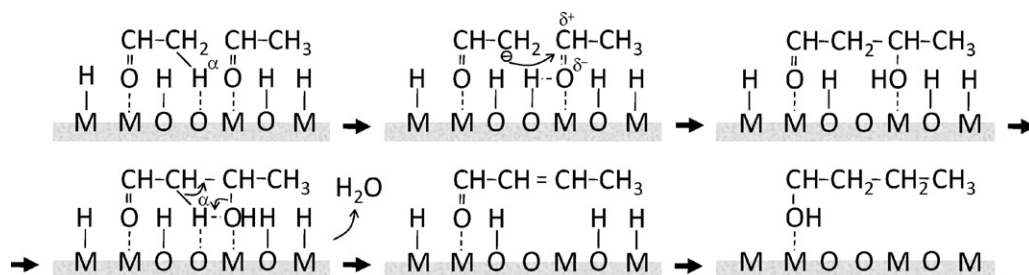


Fig. 5. Selectivity-conversion curves for C4 olefines: 1,3-butadiene (a) and 1-butene (b) over the tested catalysts: cHT1 (◆), cHT1US (○), cHT2 (Δ) and cHT2US (×).



Scheme 3. Aldol condensation pathway from adsorbed acetaldehyde molecules.

presence of strong basic sites and acid–base pairs [11]. Therefore, as summarized in Scheme 3, reaction takes place between two adsorbed acetaldehyde molecules, starting with the abstraction of a α -hydrogen from one of the acetaldehyde molecules. However, the acidity of this α -H is lower than the acidity of the hydrogen from the ethanol hydroxyl group, needing stronger basic sites for getting this abstraction. The resulting carbanion (enolate) attacks the electrophilic carbon in the neighbouring acetaldehyde to form an aldol. A α,β -unsaturated aldehyde (2-butenal) is subsequently obtained by dehydration of the aldol.

Concerning the subsequent reactions of the 2-butenal, the hydrogenation of the C=O double bond (yielding 2-buten-1-ol, as observed in Fig. 4a) seems to be more favoured on the catalysts cHT1 and cHT2US, suggesting that the presence of weaker basic sites (such as the corresponding to bidentate and bicarbonate adsorption modes) can play a key role in this reactions. Similar behaviour is observed (Fig. 4b and c) for the formation of butanal and 1-butanol. Both products are often found as by-products in MPV reactions [32]. For the case of 1-butanol, it is remarkable the superior behaviour of the cHT2US materials, in good agreement with its more marked basic character.

Concerning to the formation of C4 olefins, butadiene is the predominant C4 olefin. In this case, the hydrotalcites prepared at high supersaturation conditions presented the highest selectivity, especially the prepared without sonication. As in the case of the formation of ethylene from ethanol discussed above, dehydration to 1,3-butadiene over the sample cHT2 seems to be mainly ascribed to the highest surface acidity of this material. Similar findings had been reported by Tsuchida et al. [10], who observed a correlation between the acidity of hydroxyapatite catalyst and the 1,3-butadiene yield.

In the light of the exposed results, the preparation that best fits the requirements of the ethanol catalytic condensation reaction, regarding C4 yield, is the high supersaturation method. Overall selectivity to C4 compounds was higher for cHT2 and cHT2US than for MgO catalysts tested at similar conditions [8], as well as for other Mg–Al mixed oxides reported in the literature [11]. Selectivity to 1-butanol did not reach values as high as those reported for an optimized formulation of a hydroxyapatite catalyst [3]. However, to the best of our knowledge, selectivity to butadiene on cHT2US and, especially, cHT2 catalyst was substantially better.

4. Conclusions

Although hydrotalcite-derived catalysts are promising catalysts for ethanol condensation reactions, the presence of acid sites promotes dehydration reaction, yielding ethylene. These side reactions are more important as reaction temperature increases.

The hydrotalcite preparation procedure affects its catalytic performance, being this effect caused by the observed variations on

the concentration and distribution of acid and basic sites. The catalysts prepared at high supersaturation conditions present the best performance, which is mainly related with the presence of the strongest basic sites.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Government (contract CTQ2008-06839-C03-02). M. León thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

References

- [1] J. Franckaerts, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964) 807.
- [2] A. Peloso, M. Moresi, C. Mustachi, B. Soracco, *Can. J. Chem. Eng.* 57 (1979) 159.
- [3] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634.
- [4] Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today* 38 (1997) 321.
- [5] K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 399.
- [6] W.F. Hölderich, *Catal. Today* 62 (2000) 115.
- [7] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 182–183 (2002) 327.
- [8] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 337.
- [9] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 215.
- [10] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183.
- [11] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [12] M.J.L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.* 176 (1) (1998) 155.
- [13] A.M. Hilmen, M. Xu, M.J.L. Gines, E. Iglesia, *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (2) (1998) 355.
- [14] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261.
- [15] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, fourth ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [16] K. Weissert, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Berlin, 1978.
- [17] F. Cavani, F. Triffrò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [18] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.
- [19] S.K. Sharma, P.K. Kushwaha, V.K. Srivastava, S.B. Bhatt, R.V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4856.
- [20] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883.
- [21] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117.
- [22] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* 225 (2004) 316.
- [23] X. Duan, D.G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer, Berlin, 2006.
- [24] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663.
- [25] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 231.
- [26] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- [27] M. Ai, *J. Catal.* 40 (1975) 318.
- [28] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
- [29] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Catal.* 161 (1996) 829.
- [30] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today* 63 (2000) 53.
- [31] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 87.
- [32] F.J. Urbano, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.* 268 (2009) 79.



Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation

Marta León^{a,b}, Eva Díaz^a, Aurelio Vega^a, Salvador Ordóñez^{a,*}, Aline Auroux^b

^a Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Asturias, Spain

^b Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS-UCB Lyon 1, 2 av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 November 2010

Received in revised form

15 December 2010

Accepted 20 December 2010

Available online 24 December 2010

Keywords:

Bioethanol upgrading

Base catalysis

Aldol condensation

Guerbet reaction

C4 alcohols

Mössbauer Spectroscopy

ABSTRACT

The effect of the partial and total substitution of aluminium by iron on the performance of different hydrotalcite-derived mixed oxides for the condensation of ethanol for obtaining valuable C4 products (mainly butanol and 1,3,-butadiene) has been studied in this work. Ethanol condensation reactions have been performed in a fixed bed reactor at 0.1 MPa, WHSV = 0.215 h⁻¹ and 473–723 K. Three different hydrotalcite-derived mixed oxide with an atomic Mg²⁺/M³⁺ ratio of 3 (namely Mg₆Al₂O₉, Mg₆AlFeO₉ and Mg₆Fe₂O₉) have been prepared by a previously optimized procedure, tested as catalyst for the above mentioned reaction and characterized by TG–DTG, NH₃-TPD, CO₂ adsorption (calorimetric, TG–DTG and FTIR), Mossbauer Spectroscopy and TPR.

The substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ in the structure of the resulting mixed oxide leads to a slight decrease of the basic sites and a more marked decrease of the concentration of acid sites, being the concentration of these last sites negligible when the Al³⁺ cation is completely replaced by Fe³⁺. Accordingly, Mg–Fe mixed oxide is the most selective catalyst for the formation of C4 compounds, especially butanol. The almost total abatement of the acid sites of this material largely decrease the selectivity for ethanol dehydration, resulting in an increase of the formation of the dehydrogenation product (acetaldehyde), key reactant for condensation reactions.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The interest for the catalytic transformation of ethanol into higher added value products has increased in the last years because of the renewable character of bioethanol (obtained by fermentation from different biomass materials and wastes with similar qualities as petrochemical ethanol) as raw material [1]. The amounts of available bioethanol are considered to increase largely in the next years because of the use of sugar solutions coming from chemical and enzymatic hydrolysis of waste materials (second generation bioethanol). Therefore, bioethanol has been proposed as a competitive raw material for the production of hydrogen by steam reforming [2 and references cited therein], for the synthesis of olefins [3] and for the preparation of high quality biodiesel [4].

The present paper explores the synthesis of larger molecules of interest in the fuel and chemicals industry (such as 1-butanol or 1,3-butadiene) from bioethanol through base-catalyzed condensation. In this reaction (also called Guerbet reaction), a primary or secondary alcohol reacts with itself or another alcohol to produce a higher alcohol [5]. It is generally accepted that the Guerbet reaction

consists of the following three steps: dehydrogenation of alcohols to the corresponding aldehydes, aldol condensation of the resulting aldehydes, and hydrogenation of the unsaturated condensation products to give the higher alcohols. In particular, 1-butanol has been reported to be obtained from ethanol over a variety of solid catalyst, such as alkali earth metal oxides and modified MgO [5], hydroxyapatites with different Ca/P molar ratios [1,6], or Mg–Al mixed oxides [7]. 1-Butanol is an important chemical feedstock widely used as solvent and raw material for acrylic acid and acrylic esters manufacture [8], as well as having applications as a gasoline additive [9].

Ethanol also could be a raw material for the synthesis of 1,3-butadiene (intermediate for the manufacture of SBR elastomers) through the Levedev process, where ethanol is dehydrogenated, dehydrated and dimerized in one step over a MgO/SiO₂ catalyst [10]. Although, 1,3-butadiene is nowadays manufactured from petrochemical feedstocks, Levedev synthesis could gain interest as a competitive process from bioethanol feedstock, which should be accompanied by further research concerning new catalysts. Surprisingly, the reaction of ethanol to generate 1,3-butadiene has been hardly reported in the literature. Thus, Tsuchida et al. described the synthesis of 1,3-butadiene from ethanol over hydroxyapatites, depending on the distribution of acid and basic sites on the catalyst surface [1,7].

* Corresponding author. Tel.: +34 985103437; fax: +34 985103434.
E-mail address: sordonez@uniovi.es (S. Ordóñez).

Hydrotalcite-derived Mg–Al mixed oxides have received increasing attention in the search for environmentally benign catalysts due to their high surface area, acid–base properties, and structural stability [11], as well as because they can be easily and cheaply synthesized [12]. These materials contain the metal components dispersed at atomic level, thereby promoting complex bifunctional reactions, which require the catalyst functions to exist in mutual contact at molecular scale [13]. Indeed, Mg–Al mixed oxides have been reported to catalyze a variety of condensation reactions [14].

However, most of the hydrotalcite materials also have acid sites, which catalyze alcohol dehydration reactions, undesirable if the final scope of the condensation is to obtain C4 molecules [15]. The modification of these materials decreasing the acidity of the materials without significantly varying the basic properties will be a key aspect in the design of efficient catalysts. Among the different alternatives for accomplishing this scope, the exchange of the trivalent ion of the oxide is one of the most interesting, because of the wide availability of these ions (for example Fe^{3+}). At this point, although (to the best of our knowledge) there are not systematic studies correlating acid–base properties with this exchange, several studies suggest that this exchange promote reaction pathways involving basic sites (hydrogenations, condensations) and hinders those requiring acid sites (cracking, dehydration). Therefore Kumbhar et al. and Ohishi et al., report the outstanding behavior of Fe-containing mixed oxides derived from hydrotalcites for the reduction of aromatic nitro compounds and ethylbenzene dehydrogenation, respectively [16,17].

On the light of these findings, the scope of this work has been to determine the effect of the total or partial substitution of Al by Fe on the catalytic performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation reactions.

2. Experimental procedure

2.1. Catalysts preparation

In a previous work of our research group, a procedure for the preparation of hydrotalcites with enhanced morphology and basic properties has been developed [18]. In this work, different preparation conditions (as supersaturation extent, presence of ultrasonication, calcination temperature, etc.) for the preparation of Al/Mg hydrotalcites were compared, being observed that the materials prepared at low supersaturation conditions (that is adding dropwise the solution of precursors into a pH controlled media), in presence of ultrasonication and calcining at 723 K, leads to mixed oxides of higher surface areas and more marked basic character. Due to this reason, materials presented in this work were prepared using this method. Three different materials were prepared: Mg/Al (with a molar ratio of three) and other two samples where Al was fully or partially (50%) substituted by iron. The used iron salt was $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98%), whereas the preparation procedure was analogous to that described in detail in the above mentioned work [18]. In summary, 150 mL of a solution containing the metal ions (Mg, Al and/or Fe) in overall concentration 1 mol/L, was added dropwise to 100 mL of K_2CO_3 (Panreac, 99%) 0.2 mol/L under vigorous stirring and ultrasonication at room temperature, while keeping constant the pH at 10 by adding appropriate quantities of 1.6 mol/L NaOH (Prolabo, 98%) solution. The precipitate was separated and washed by high-speed centrifugation and dried in oven at 373 K for 24 h. Mixed oxides were finally derived from the resulting hydrotalcites by heat treatment at 723 K in air flow for 8 h.

The mixed oxides obtained were labelled as “cHT–MgAl”, “cHT–MgFeAl” and “cHT–MgFe”, depending on the metals incorporated in their structure, whereas the parent hydrotalcites were identified with the same nomenclature but removing the initial “c”.

2.2. Catalysts characterization

Chemical analysis of the samples was determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) in a HP 7500c apparatus. Crystallographic properties of the mixed oxides were studied by XRD using a Philips X'Pert Pro powder diffractometer equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source (0.154 nm) and operating in a 2θ range of 5–85° at a scanning rate of 0.02°/s. The X-ray tube voltage and current were set at 45 kV and 40 mA, respectively. Textural properties of the materials (surface area, average pore diameter, and total pore volume), were measured by N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K on a Micromeritics ASAP 2020. Formation of mixed oxides from the precursor hydrotalcites was followed by thermogravimetric analysis in a TG–DSC (Setaram, Sensys). For this purpose, a sample of hydrotalcite (10 mg) – and α -alumina as inert reference material – were heated in Pt crucibles at a heating rate of 5 K/min from 298 to 1073 K in N_2 atmosphere at a flow rate of 20 mL/min. Temperature-programmed desorption (TPD) experiments were carried out in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus connected to a MS detector (Pfeiffer Vacuum-300). Samples were treated in an analogous way as in thermogravimetric analysis with the aim of analyse decomposition gases.

Determination of the surface concentration of basic sites, as well as their strength and nature was carried out by thermogravimetric and microcalorimetric adsorption of CO_2 as well as by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) of chemisorbed CO_2 . Thermogravimetric adsorption of CO_2 (Praxair, >99.99%) on mixed oxides was measured using a thermogravimetry–differential scanning calorimetry (TG–DSC) instrument (Setaram, Sensys). Samples were pretreated in situ at 723 K in pure N_2 flowing at 20 mL/min before measuring the CO_2 adsorption at 0.1 MPa and 323 K. A constant flow of 20 mL/min was maintained during the CO_2 sorption experiments for 10 h, followed by desorption under N_2 flow for 2 h and, subsequently, under thermal conditions (723 K, at 5 K/min). Similar tests were performed at 6.7 kPa CO_2 pressure, instead of atmospheric pressure, using a CO_2/He gas mixture, in order to perform experiments under more comparable conditions to those of the calorimetric experiments. Calorimetric experiments were carried out in a Tian-Calvet microcalorimeter (Setaram, C80) linked to a volumetric line. Adsorption experiments were performed by repeatedly sending small doses of gas onto the initially outgassed solid until a final equilibrium pressure of 6.7 kPa. Before adsorption, about 80 mg of mixed oxide were outgassed overnight at 623 K under vacuum (10^{-6} kPa). The equilibrium pressure was measured after each dose by a Barocel capacitance manometer (Datametrix). The adsorption temperature was kept at 323 K. Once the first adsorption cycle was completed, the system was evacuated to a pressure of 10^{-7} kPa to remove the physisorbed CO_2 and a second adsorption cycle was performed. The difference between the primary and the secondary isotherms is the irreversibly chemisorbed amount. FT-IR experiments were performed in a Bruker Vector 22 FT-IR spectrophotometer (DTGS detector), in the 4000–400 cm^{-1} range, with a resolution of 2 cm^{-1} and using 100 scans. An inverted T-shaped Pyrex cell containing the sample pellet was used. The two ends of the short arm of the T were fitted with CaF_2 windows. The self-supporting wafer (20 mg, 18 mm diameter) was first activated in situ at 573 K in oxygen flow overnight, then evacuated at the same temperature for 2 h and finally exposed to CO_2 (1 kPa) at room temperature for 5 min. Spectra were taken at room temperature after CO_2 adsorption and

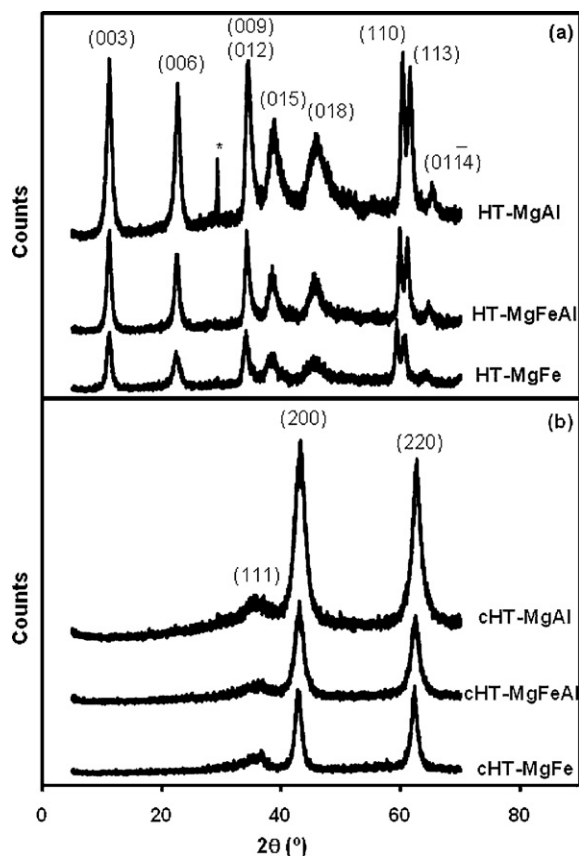


Fig. 1. XRD patterns of the parent hydrotalcites (a) and the mixed oxides (b).

sequential evacuation for 20 min at room temperature, 373, 473, 573, and 673 K. The background spectrum was measured before adsorption and used to correct the others spectra by absorbance subtraction. The procedures used for the characterization of the basicity of these materials have been optimized in a previous work [18].

The surface acidity of the catalysts was determined by temperature programmed desorption of preadsorbed NH_3 . TPD- NH_3 experiments were carried out in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus. Samples (100 mg) were pretreated overnight in He at 723 K prior to saturation with NH_3 (5% in He) at 323 K for 0.3 h. Weakly adsorbed NH_3 was removed by flushing with He at the same temperature for 1 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min up to 723 K while NH_3 evolution was monitored by mass spectrometry (Pfeiffer Vacuum-300). Catalytic decomposition of isopropanol was carried out in order to gain further understanding about the balance between basic and acid sites, and was performed in a U-shaped quartz reactor (4 mm i.d.) housed in an electric furnace controlled by PID. The sample (100 mg) was placed on a plug of quartz wool and a thermocouple was placed inside the catalyst bed. Feed (30 mL STP/min) consisted of 2.8 vol% of isopropanol (Prolabo, 99.7%) gas diluted with nitrogen ($W/F_{A0} = 49 \text{ g h/mol}$, $WHSV = 0.05 \text{ h}^{-1}$; 473–723 K). Prior to the reaction, the samples were pretreated at 723 K for 1 h in nitrogen flow. Outgoing gases were analysed on-line by mass spectrometry.

TPR experiments were carried out in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus. About 20 mg of sample were loaded in a quartz U-tube and pretreated overnight in He at 723 K. The reduction step was performed in 80 mL/min H_2 (10%)/Ar at a heating rate of 10 K/min from 323 to 1123 K. H_2 evolution was monitored by mass spectrometry (Pfeiffer Vacuum-300).

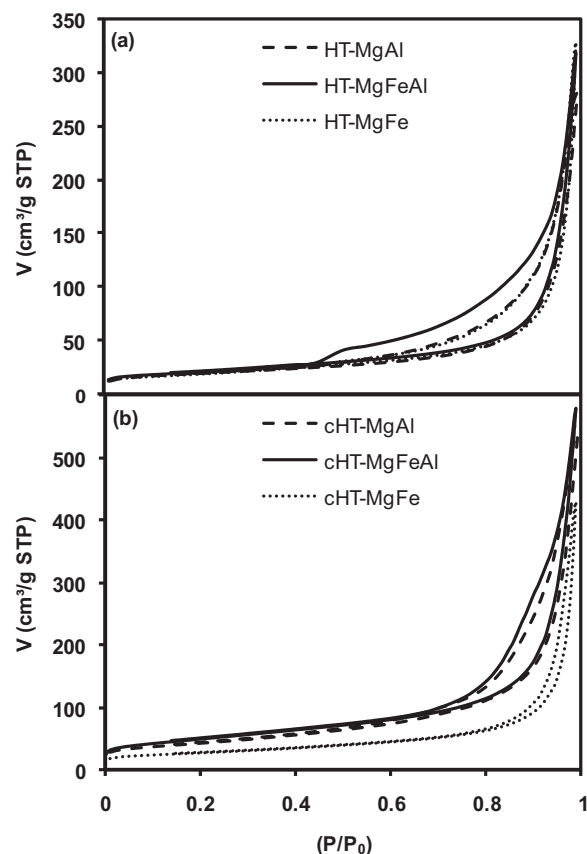


Fig. 2. N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K for the hydrotalcite precursors (a) and the resulting mixed oxides (b).

Finally, the catalysts were studied by Mössbauer spectroscopy using a 2 GBq $^{57}\text{Co/Rh}$ source. The spectra were recorded at 298 and 4.2 K for both iron-containing samples and, additionally, at 25, 40 and 60 K for cHT-MgFe. The hyperfine parameters were determined by computer fitting with a precision of about 0.02 mm/s. The isomer shifts are reported with respect to $\alpha\text{-Fe}$.

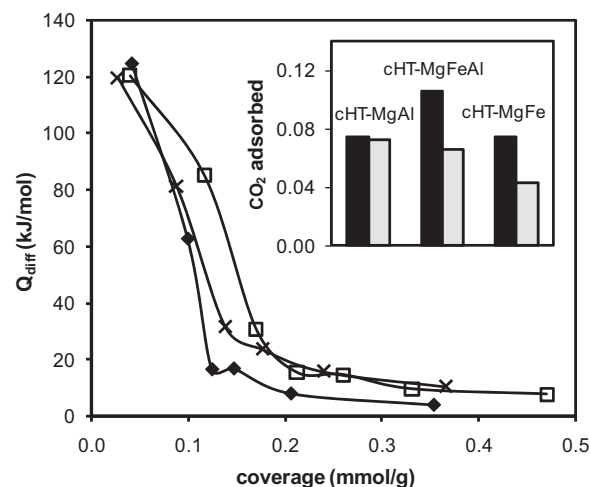


Fig. 3. Differential heats of CO_2 adsorption vs. coverage at 323 K on: cHT-MgAl (x), cHT-MgFeAl (□), and cHT-MgFe (♦). Distribution of interaction strengths of carbon dioxide adsorption on the mixed oxides: black, $150 > Q > 90 \text{ kJ/mol}$; gray, $90 > Q > 30 \text{ kJ/mol}$.

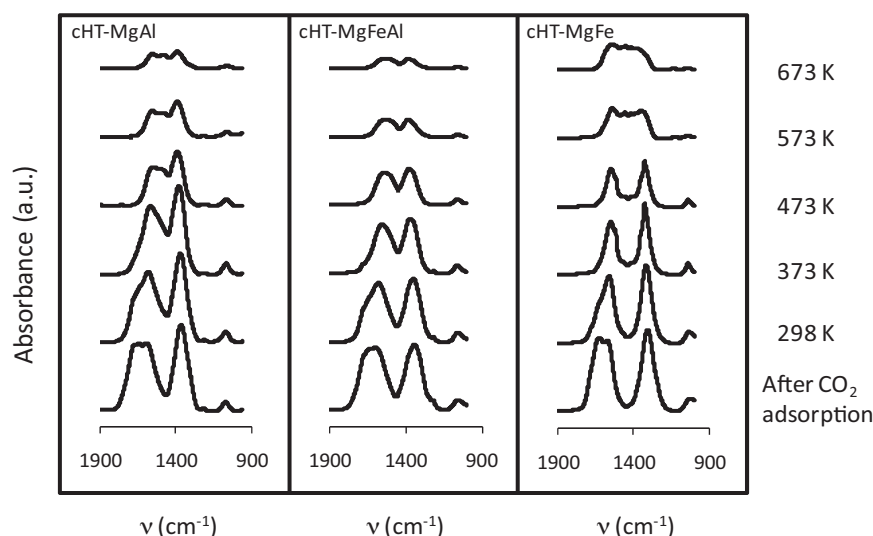


Fig. 4. IR spectra of CO₂ adsorbed on mixed oxides and after degassing at different temperatures: 298, 373, 473, 573 and 673 K.

2.3. Reaction studies

Ethanol conversion experiments were performed between 473 and 723 K in the same experimental setup described above for the isopropanol reaction. The catalysts (100 mg) were pre-treated at 723 K for 1 h in helium flow before the reaction. Ethanol (Panreac, 99.5%) was vaporized in helium and the resulting stream, with 5.5 vol% of ethanol, was fed to the reactor at 30 mL STP/min ($W/F_{A0} = 24.7$ g h/mol; $WHSV = 0.215$ h⁻¹). Outgoing gases were analysed on-line through a mass spectrometer, previously calibrated for the reaction products response. Additionally, products identification was confirmed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS, Shimadzu QP-2010).

In order to discard the presence of both internal and external mass transfer effects, experiments performed with the most active catalyst (Mg–Fe mixed oxide) were replicated with other particle sizes (350–500 μm) and working with the one half of the total flow rate and catalyst weight (and the same concentration of ethanol). Results obtained in these two experiments were similar

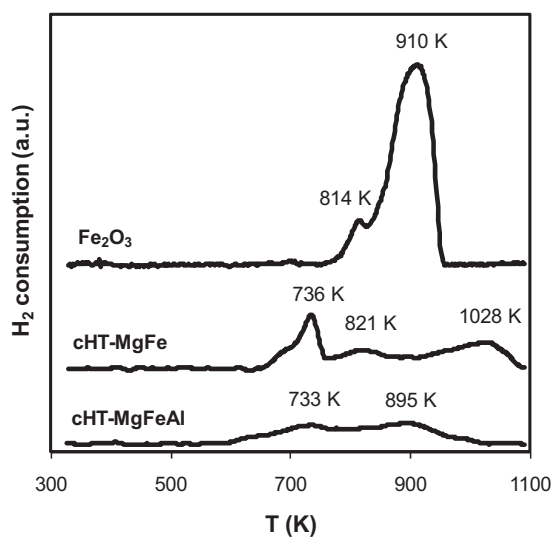


Fig. 6. TPR profiles of the iron-containing mixed oxides and pure Fe₂O₃.

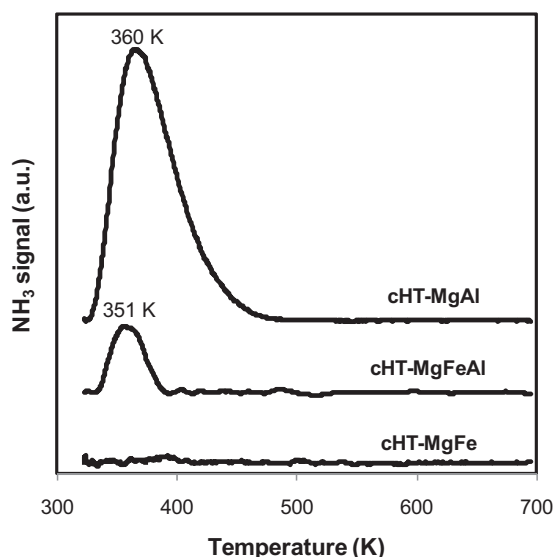


Fig. 5. Profiles of temperature-programmed desorption of ammonia.

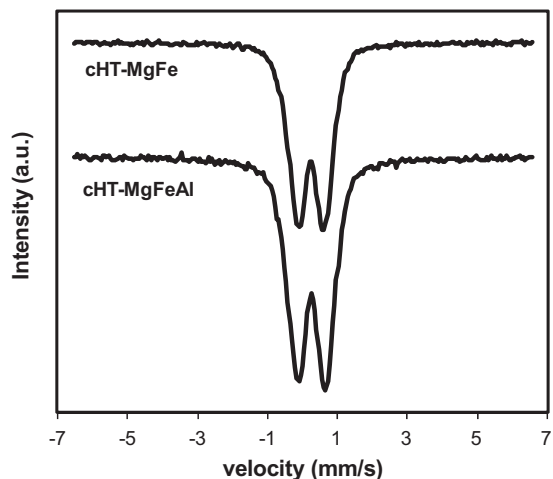


Fig. 7. Mössbauer spectra of the iron-containing mixed oxides recorded at 298 K.

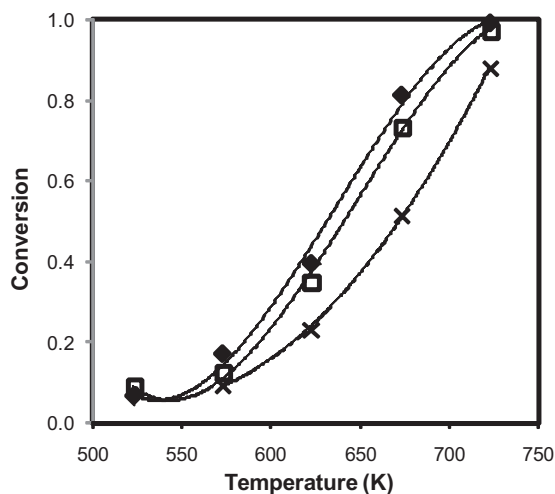


Fig. 8. Evolution of conversion with temperature over the tested catalysts: cHT-MgAl (x), cHT-MgFeAl (□), and cHT-MgFe (◆).

to the obtained in the parent experiment, suggesting the absence of both external and internal mass transfer effects.

3. Results and discussion

3.1. Catalysts characterization

Results concerning the chemical and morphological characterization of the catalyst are summarized in Table 1. Molar ratios $Mg/(Fe + Al) = 3$ were determined for all the samples, in good agreement with the expected stoichiometry of the materials. X-ray diffraction patterns of hydrotalcite precursors (Fig. 1) showed the typical diffractograms of hydrotalcite-like materials (JCPDS 14-191). However the crystallinity of the materials decreases as aluminium is substituted by iron. Thus, HT-MgFe presented the lowest crystallinity. Regarding the mixed oxides, XRD patterns revealed that the layered structure was completely collapsed after heat treatment. Only weak, broad peaks reflections at $\sim 37^\circ$, 43° and 62° were observed, which corresponds to diffraction by planes (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) of the periclase (MgO , JCPDS 45-946). Neither aluminium nor iron phases were observed in the diffractograms, suggesting that trivalent ions are either very well dispersed or forming an amorphous phase [19]. Once again, the substitution of aluminium by iron leads to a crystallinity decrease. As in the case of the parent hydrotalcites, the crystallinity losses caused by the iron are a consequence of the higher ionic radius of the Fe^{3+} species (67 pm vs. 53 pm in the case of the Al^{3+}), leading to lower crystal stability. The crystallite size of the mixed oxides was calculated from the plane (2 0 0) using the Debye–Scherrer equation [20] and their values are included in Table 1.

TG–DTG profiles of the hydrotalcites decomposition into the mixed oxides presented the typical shape exposed in our previous work [18]. The characteristic four regions were observed, corresponding to the evolution of the loosely held water in the interlayer space (up to 448 K for HT-MgAl, 424 K for HT-MgFeAl and 415 K for HT-MgFe), the loss of OH^- groups bonded to M^{3+} (up to 501, 491 and 481 K, respectively) and to M^{2+} (up to 704, 685 and 650 K, respectively) and, finally, the decarbonation step (up to 973, 963 and 943 K, respectively). A slight shift to lower temperatures can be noticed in the case of samples where iron substitutes aluminium, especially when the replacement is complete. This fact can be related to the lower crystal stability in the samples containing iron, as a result of the distortion caused by the larger size of the Fe^{3+} cations.

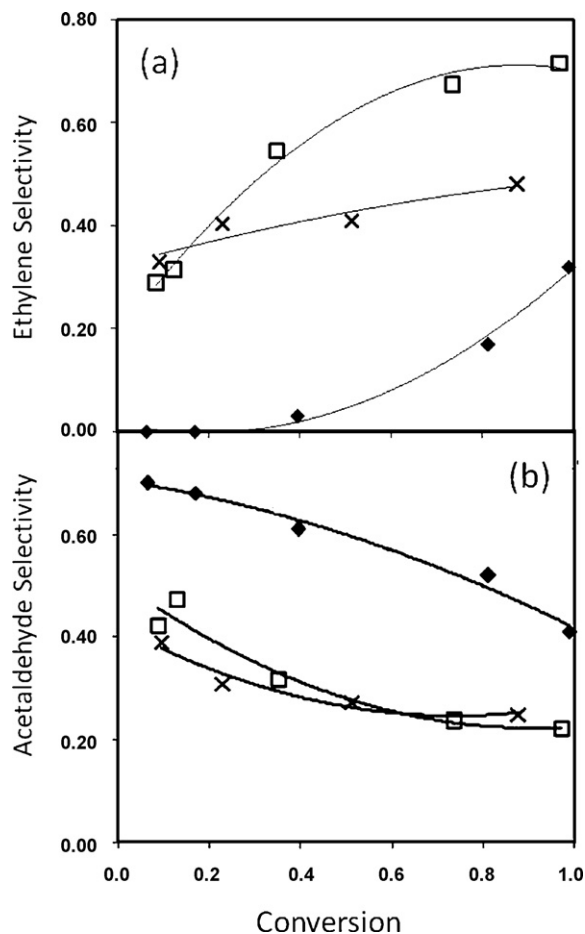


Fig. 9. Selectivity-conversion curves for the two primary products: ethylene (a) and acetaldehyde (b), over the tested catalysts: cHT-MgAl (x), cHT-MgFeAl (□), and cHT-MgFe (◆).

Nitrogen adsorption–desorption isotherms determined at 77 K for the parent hydrotalcites and the resulting mixed oxides were found to correspond to type IV (mesoporous solids) according to the IUPAC classification, as observed in Fig. 2. The surface area of the material increases upon heat treatment, in good agreement with the reported trends for these materials. Regarding the mixed oxides, cHT-MgFeAl presents the highest surface area followed by cHT-MgAl, whereas cHT-MgFe presents the lowest value. This trend, also observed for the average pore volume, suggests that the presence of two trivalent cations leads to more irregular crystallisation resulting in higher surface development. The lower surface area of the Fe-based mixed oxide can be tentatively explained considering the similar ionic radii of Fe and Mg (67 and 72 pm).

The study of the surface basic properties of the catalysts was carried out combining three different techniques: thermogravimetry, calorimetry, and infrared spectroscopy (DRIFT), according to the methodology explained in Section 2. The combined physisorption and chemisorption isotherms of CO_2 at 323 K were determined by TG–DSC and calorimetry. Samples were degassed at 500 K under N_2 flow (TG–DSC), or under vacuum (calorimetry), in order to remove weakly bonded physisorbed CO_2 , only remaining the chemisorbed fraction. The values corresponding to the chemisorbed fraction are summarized in Table 2, showing that cHT-MgFe presents the lowest CO_2 adsorption capacity and thus the lowest density of base sites, whereas the partial exchange of aluminium by iron does not significantly affect the adsorption capacity of the material.

In addition, the heat of adsorption of CO_2 obtained by calorimetry indicates the basic strength of the adsorption sites, whereas

Table 1

Chemical and morphological properties of the catalysts. Atomic composition determined by ICP-MS, crystalline size (XRD determined using the Scherrer equation and 200 planes) and morphological parameters obtained by nitrogen physisorption using the BET and BJH methods.

Sample	Mg/Al/Fe (mol)	L_{200} (nm)	S_{BET} (m ² /g)	$D_{p,BET}$ (nm)	$V_{p,BJH}$ (cm ³ /g)
cHT-MgAl	3.0/1.0/-	4.1	142	19.3	0.816
cHT-MgFeAl	3.0/0.5/0.5	6.0	174	14.8	0.900
cHT-MgFe	2.9/-/1.1	12.0	90	15.3	0.667

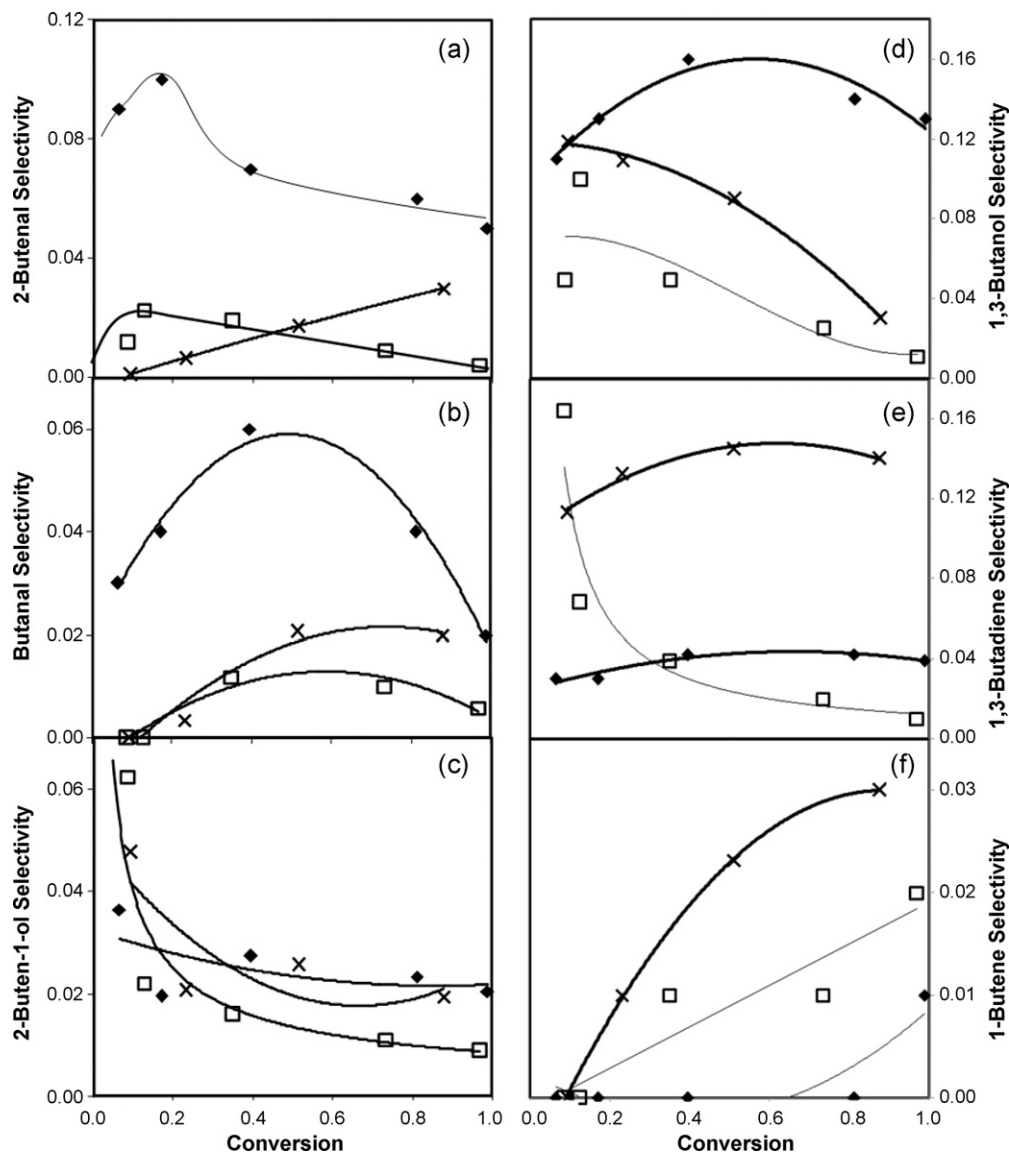


Fig. 10. Selectivity-conversion curves for the main C4 reaction products: 2-butanal (a), butanal (b), 2-buten-1-ol (c), 1-butanol (d), 1,3-butadiene (e) and 1-butene (f), over the tested catalysts: cHT-MgAl (x), cHT-MgFeAl (□), and cHT-MgFe (♦).

the evolution of the differential heat of adsorption with the surface coverage (Fig. 3) illustrates the distribution of basic sites on the catalyst surface. The increase in the CO₂ uptake is accompanied

Table 2

CO₂ chemisorption capacities (μmol/g) for the studied materials determined by different methods at 323 K.

Sample	TG-DSC (100 kPa)	TG-DSC (6.7 kPa)	Calorimetry (6.7 kPa)
cHT-MgAl	793	623	160
cHT-MgFeAl	718	657	196
cHT-MgFe	455	409	96

by a continuous decrease in the differential heat from initial values around 120 kJ/mol to low values (<25 kJ/mol), indicating a heterogeneous basic sites strength distribution [21,22]. The limit of weak interaction is attributed to physical adsorption, and thus neglected when calculating the concentration of basic sites, is 25 kJ/mol for CO₂ adsorption [18]. The other sites can be separated in three groups according to their strength: strong ($Q > 150$ kJ/mol), medium (120 kJ/mol $< Q < 150$ kJ/mol) and weak ($Q < 90$ kJ/mol) [22,23]. Fig. 3 also shows the distribution of the strength of the basic sites, where no strong sites are presented by the samples. It is remarkable that the exchange of aluminium by iron leads to a decrease in the amount of the weakest basic sites, which is more evident in the case

of total substitution. By contrast, the sample cHT-MgFeAl shows the highest concentration of the low-strength basic sites.

In order to gain further understanding on the chemical nature of these basic sites, infrared spectroscopic studies of adsorbed CO₂ at temperatures up to 673 K were performed. Analysis of the obtained patterns provides useful information on the nature of the species formed upon CO₂ adsorption, complementing the conclusions drawn from microcalorimetry about the strength and relative amount of basic sites.

Fig. 4 depicts FTIR spectra in the 900–1900 cm⁻¹ region of the mixed oxides after CO₂ adsorption at room temperature, and subsequent desorption under vacuum at temperatures up to 673 K. The formation of the different species stem from the presence of sites with different basic strength: bicarbonates require surface hydroxyl groups (OH, low base sites), whereas carbonates are formed on surface oxygen atoms of different coordination degree, leading to unidentate and bidentate, chelating or bridging, carbonates. Unidentate species are formed on oxygen ions showing the lowest coordination number (O²⁻, strong base sites), whereas chelating and bridging bidentate carbonates require the participation of an adjacent cationic site (Mⁿ⁺-O²⁻ pairs, medium strength base sites) [20]. As discussed in our previous work [18], computer decomposition or the spectra and evaluation of the resistance to evacuation and the spectral parameter $\Delta\nu_3$ were used for the assignment of the species modes. Table 3 summarizes the values of the assigned infrared bands for each species in the three catalysts after CO₂ adsorption at room temperature, as well as the area of the decomposed peaks corresponding to each species, which is proportional to the concentration of each type of basic site present in the samples, and the splitting $\Delta\nu_3$ values, that can be considered as a measure of the strength of the base sites (the lower the splitting, the stronger the basic site [24]). The different species have been labelled as u (unidentate carbonates), cb (chelating bidentate carbonates), bb (bridged bidentate carbonates), and h (bicarbonates). Regarding the thermal stability of the adsorbed species, bridging bidentate carbonates were formed on the weakest basic sites, since they disappear above 323 K. Bicarbonates and chelating bidentate disappeared above 373 and 473 K, respectively, whereas a fraction of unidentate carbonates remained even after evacuation at 673 K. Therefore, unidentate carbonates are scribed to the strongest basic sites, whereas bidentate and bicarbonate sites corresponds to weak basic sites.

Surface acidity was determined by ammonia TPD. From ammonia thermodesorption patterns (depicted in Fig. 5), it is clearly concluded that the substitution of aluminium by iron in the samples leads to a sharp decrease in the surface acidity. Thus, the mixed oxide cHT-MgFe presents a negligible ammonia adsorption, whereas cHT-MgAl exhibits a concentration of surface acid sites 8.1 times higher than cHT-MgFeAl, according the area of the ammonia desorption peaks. Regarding the strength of the sites, very small differences between cHT-MgAl and cHT-MgFeAl were observed, the cHT-MgAl profile presenting the maximum at a slightly higher temperature than the cHT-MgFeAl. The differences in surface acidity are more important than the corresponding to surface basicity. The remarkable differences found in the acidity of the three materials can be explained considering the theories reported in the literature for explaining the acidity of hydrotalcite-derived mixed oxides. Therefore, Shen et al. using RMN and XPS [25], and Crocellà et al., using FTIR of different preadsorbed bases [26], indicate that the main source of acid sites in these materials is the presence of tetrahedrally coordinated trivalent ions in the crystalline structure. The origin of these tetrahedrally coordinated ions is the partial substitution of Mg²⁺ ions (tetrahedrally coordinated in the parent structure) by trivalent ions (octahedrally coordinated). This substitution is hindered for the case of the iron, because of its larger ionic diameter.

In order to gain further understanding on the role of acid and basic sites, the catalytic test reaction of isopropanol decomposition was performed. This reaction is widely considered as a probe reaction for checking the presence of acid and basic sites in the material [27,28]. In the case of cHT-MgFe and cHT-MgFeAl mixed oxides, only acetone was observed as reaction product, with very similar conversion profile for both materials, whereas in the case of cHT-MgAl a small amount of propylene (maximum selectivity of 10.5% at 633 K) was found. As acetone formation is catalyzed by basic sites and propylene formation is catalyzed by acid sites, it is concluded that in all the cases the concentration of basic sites is quantitatively more relevant. Concerning the acid sites, only the sample cHT-MgAl presents enough acid sites for catalyzing the dehydration reaction, whereas the iron addition suppresses these sites.

The other point to be considered is the role of the iron atoms in this structure. In order to determine the chemical nature of the iron in these phases, TPR and Mössbauer analyses of the iron-containing materials have been performed. TPR profiles of both iron-containing mixed oxides, as well as pure Fe₂O₃, are shown in Fig. 6. It is observed that the reduction pattern of the Fe (III) changes upon introduction of the iron in the mixed oxide. In general terms, the first oxidation step (ascribed to the reduction to Fe(II)) takes place at lower temperatures than in the bulk oxide, whereas the second reduction temperature (formation of elemental iron) is displaced to higher temperatures. This last effect is more marked for cHT-MgFe and suggests that iron nature changes by its introduction in the mixed oxide structure. Quantification of the hydrogen consumption corroborates that all the iron species in the materials are trivalent.

Characterization of the iron-containing mixed oxides by Mössbauer Spectroscopy is summarized in Fig. 7 and Table 4. Spectra recorded at 298 K show the typical asymmetric doublet structure corresponding to Fe³⁺ species (main fitting parameter reported in Table 4). The spectrum of cHT-MgFeAl recorded at 4.2 K consists of two hyperfine six-lines patterns and of a quadrupolar doublet with a splitting comparable to that of one of the doublets identified at 298 K. The Fe³⁺ species which showed no magnetic ordering down to 4.2 K has been attributed to isolated ions in the hydrotalcite structure. The other species have been attributed to ferrihydrite, Fe₅HO₈·4H₂O, from the value of the magnetic fields of the magnetic subspectra observed at 4.2 K. In the case of cHT-MgFe only the sextet is observed, suggesting that the iron species are not so dispersed as in the other case.

3.2. Catalytic reaction

Results of activity tests are summarized in Fig. 8 (conversion vs. temperature), Fig. 9 (selectivity to the main C2 reaction products), and Fig. 10 (selectivity to the main C4 products observed). In order to obtain qualitative information of the reaction mechanisms, selectivities were plotted vs. conversion, selectivities were calculated as mol of ethanol transformed into each chemical.

As general trend, although conversion obtained with the three catalysts is rather similar (cHT-MgAl is slightly less active at all the studied temperatures), the product distribution presents strong variations depending on the used catalyst. The two primary reaction products are ethylene (dehydration product) and acetaldehyde (dehydrogenation product). In Fig. 9 it is clearly observed that the formation patterns of both compounds are markedly different. In the case of acetaldehyde, the conversion-selectivity profile corresponds to a primary reaction product undergoing secondary reactions. The selectivity to acetaldehyde formation is clearly higher with the cHT-MgFe mixed oxide, whereas cHT-MgFeAl and cHT-MgAl follow similar patterns. In the case of ethylene, the shape of the plots is clearly different for cHT-MgFe and the other two mixed oxides. In these last cases, the extrapolation of the selectivity

Table 3

Bands of the species formed upon CO₂ adsorption ($T=298\text{ K}$) on the mixed oxides. Band codes: u (unidentate carbonates), cb (chelating bidentate carbonates), bb (bridged bidentate carbonates), and h (bicarbonates).

bb	h	cb	u	u	u	u	bb/cb	h	u/bb/cb
cHT-MgAl									
1730	1685	1645	1590	1530	1410	1360	1305	1215	1070
(7)	(19)	(13)	(26)	(18)	(10)	(39)	(5)	(0.3)	(2)
[425]		[340]	[230]	[120]					
cHT-MgFeAl									
1730	1685	1645	1590	1530	1390	1345	1305	1225	1050
(5)	(12)	(15)	(23)	(18)	(17)	(17)	(15)	(2)	(4)
[425]		[340]	[245]	[140]					
cHT-MgFe									
1755	1690	1650	1590	1500	1385	1355	1310	1220	1070
(19)	(20)	(20)	(12)	(18)	(22)	(12)	(2)	(5)	(19)
[445]		[335]	[235]	[125]					

In bold (cm^{-1}): infrared bands after CO₂ adsorption at room temperature; in brackets (a.u.): area of the decomposed peaks; in square brackets (cm^{-1}): $\Delta\nu_3$ values.

Table 4

Mössbauer parameters for the iron-containing mixed oxides.

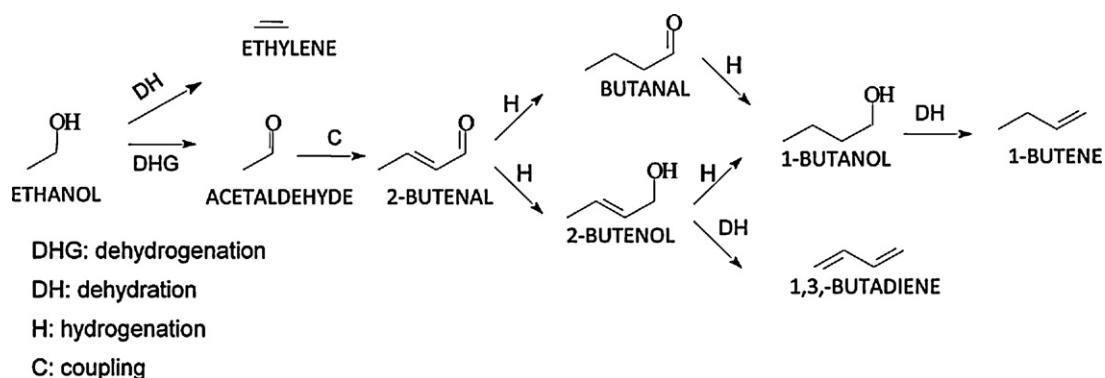
Sample	$T(\text{K})$	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	$H(\text{T})$	Spectral contribution (%)	Fitting
cHT-MgFeAl	298	0.33	0.76			doublet
	4.2	0.40	0.90		70	doublet
		0.34	0.06	45.6	30	sextet
cHT-MgFe	298	0.34	0.82			doublet
	4.2	0.30	-0.03	47.0	100	sextet
	25	0.34	0.90		5	doublet
		0.32	-0.05	45.2	95	sextet
	40	0.32	0.82		89	doublet
		0.25	-0.06	45.0	11	sextet
	60	0.32	0.77		96	doublet
	0.30	0.00	45.0	4	sextet	

Recorded temperature (T), isomer shift (δ), quadrupolar splitting (Δ), internal magnetic field (H).

curves to zero conversion are significant, suggesting that ethylene is a primary product, whereas at high reactant conversion the selectivity tends asymptotically to a constant value, suggesting that ethylene does not undergo further reaction. In the case of the cHT-MgFe, selectivity to ethylene formation is clearly lower, being even negligible at low conversions.

If it is considered, as explained later in more detail, that all the C4 compounds are formed from acetaldehyde, it is possible to estimate activation energies for both reactions. Arrhenius plots for both reactions (considering first-order kinetics, integral reactor and absence of mass- and heat-transfer limitations) are depicted in Fig. 11. Both reactions approach first-order kinetics when working at low alcohol concentrations and high temperatures [29,30]. It can be observed that similar activation energies (55–65 kJ/mol) are obtained for the formation of acetaldehyde over the three studied catalysts, being cHT-MgFe the catalyst with higher kinetic constants at the temperature interval considered. In the case of the formation of ethylene, the obtained activation energies are system-

atically higher and more important differences among the catalysts are observed. Therefore, activation energy for cHT-MgFe presents the highest value (more than 170 kJ/mol), followed by cHT-MgFeAl and cHT-MgAl. As is normally assumed that dehydrogenation steps are catalyzed by basic sites, whereas dehydration steps are catalyzed by acid sites, it is suggested that the substitution of the Al by Fe in the mixed oxide plays a more important role in the acid properties of the catalysts than in the basic properties. This fact is in good agreement with the ammonia and CO₂ adsorption measurements. Although the presence of reducible Fe³⁺ species could enhance the oxidation of ethanol to acetaldehyde, this effect does not seem to be very important, since activation energies for this reaction are in the same order of magnitude. The different behavior for the ethylene formation over the cHT-MgFe material is explained considering the mechanisms proposed in the literature for ethylene formation over basic mixed oxides [7]. According to these authors, ethylene can be formed by two different mechanisms, the first one (called E₂ mechanism) only involves acid sites, whereas the other

**Scheme 1.** Reaction pathways for ethanol conversion over the studied mixed oxides.

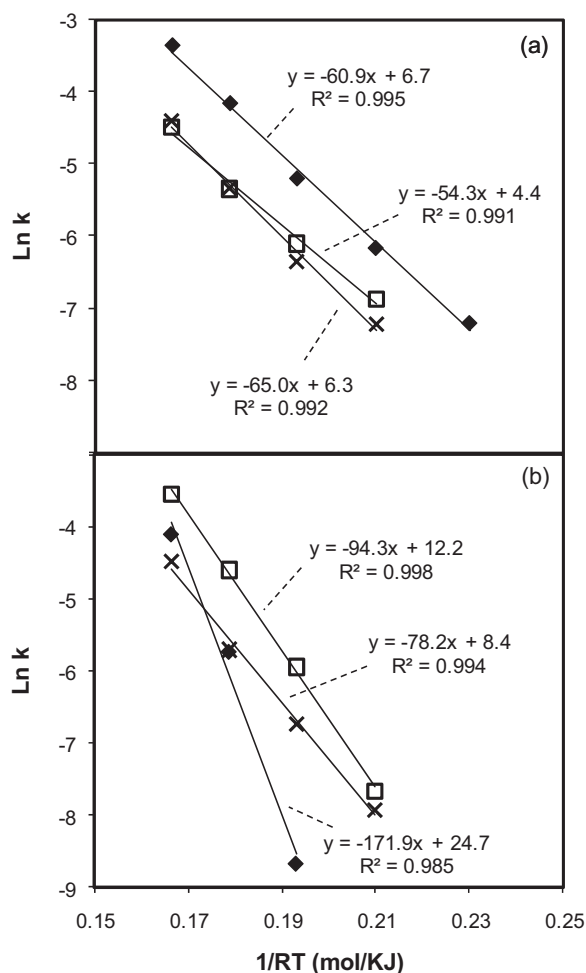


Fig. 11. Arrhenius plots for acetaldehyde (a) and ethylene (b) formation over the tested catalysts: cHT-MgAl (x), cHT-MgFeAl (□), and cHT-MgFe (◆).

one (E_{1CB}) involves strong basic sites, being only needed very weak acid sites for stabilize the ethoxy species. Since these weak acid sites are also needed for the formation of acetaldehyde, it is concluded that all the tested materials have these sites, whereas the acid sites observed by NH_3 -TPD correspond to stronger sites. Therefore, these stronger sites are the responsible of ethylene formation over the cHT-MgFeAl and cHT-MgAl (with similar ethylene formation pattern), whereas in the case of the cHT-MgFe ethylene is formed by an E_{1CB} mechanism, with slower kinetics.

Concerning the condensation products, selectivities to the observed C4 products are depicted in Fig. 10. The observed products were: 2-butenal (the primary aldol condensation product), butanal, 2-buten-1-ol, 1-butanol, 1,3-butadiene and 1-butene. Considering all the C2 and C4 reported reaction products, carbon balances (comparing the amount of ethanol used as reactant, and the concentration of ethanol and all the identified reaction products) present closures higher than 95% in all the reported experiments. The presence of lower amounts of heavier condensation products cannot be discarded, in agreement with the findings of other authors for this reaction [1,7].

According to the reaction results, the reaction pathway depicted in Scheme 1 can be proposed. In the case of 2-butenal, this is the primary condensation product, which undergoes further hydrogenation, dehydration and dehydration reactions. Thus, in the case of the three catalysts, the selectivity for this compound reaches a maximum. However, selectivities tend to be higher for cHT-MgFe, which is in a good agreement with the highest concentrations of

acetaldehyde found for this material. As in the case of the above-described ethanol dehydrogenation, reaction involves the presence of strong basic sites and very weak acid sites, being the concentration of these last sites the controlling factor [7]. In this case, the higher selectivities observed for the cHT-MgFe catalysts seems to be caused by the higher surface availability of acetaldehyde, rather than for the presence of side reactions. It should be noted that the primary product will be, according to the accepted base-catalyzed aldol condensation mechanism, 3-hydroxybutanal, but this compound is easily dehydrated to form 2-butenal at reaction conditions. Concerning the other two materials, they show very similar reaction pattern.

2-Butenal follows two alternative reaction pathways based on hydrogenation reactions, yielding either butanal (hydrogenation of the double bond) or 2-buten-1-ol (carbonyl group hydrogenation). Hydrogenation of the unsaturated compounds could occur involving surface hydrogen atoms (proton- and hydride-like) resulting from ethanol dehydrogenation [6], although reduction of the C=O bond could also proceed via a Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mechanism, through a cyclic six-membered intermediate between adjacent adsorbed aldehyde and ethanol, which results in hydride transfer (α -hydrogen) without participation of surface H fragments [31]. According to this, it is expected that this reaction could be connected with the transformation of ethanol into acetaldehyde. Concerning to the double-bond hydrogenation yielding butanal, as well as the hydrogenation of the 2-buten-1-ol yielding 1-butanol, these reactions are well established in presence of hydrogen and metal catalysts, but can be at first insight unexpected in absence of these factors. However, Tsuchida et al. [6] and Di Cosimo et al. [7] reported the hydrogenation of saturated aldehydes and α,β -unsaturated aldehydes by reaction with hydrogen species coming from the dissociative adsorption of alcohols yielding acetaldehydic species. Similar mechanism can be applied to the formation of 1-butanol by hydrogenation of butanal.

Concerning to the C4 olefins, it is expected that both observed compounds (1-butene and 1,3-butadiene) are formed by dehydration of 1-butanol and 2-buten-1-ol, respectively, with a similar mechanism that the proposed for the formation of ethylene from ethanol. In good agreement with this conclusion, selectivity vs. conversion shows for both alcohols (more markedly for 1-butanol) the typical behavior of a secondary product undertaking further reactions, whereas the olefins show the pattern of a secondary product not suffering further reactions.

4. Conclusions

The substitution of aluminium by iron in hydrotalcite-derived mixed oxides largely changes the morphology and the chemical properties of the materials. Although the complete substitution leads to a decrease in surface area, resulting materials present very different balances between acid and basic sites, decreasing sharply the concentration of acid sites upon iron addition. As a consequence, the selectivity for acetaldehyde and condensation products largely increases, especially for the Mg-Fe mixed oxides, whereas the selectivity to ethylene decreases. Therefore, the acid-base properties of these basic mixed oxides can be tuned by an appropriate selection of the trivalent ion. On the other hand, the presence of trivalent cations with redox activity on the mixed oxide structure does neither promote side reactions, nor seems to significantly alter the product distribution obtained in the ethanol condensation.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Government (contracts CTQ2008-06839-C03-02 and HF2007-0061). M. León thanks

the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program). J.M.M. Millet is also acknowledged for the realization of the Mössbauer analysis and his help in the interpretation of the spectra.

References

- [1] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634.
- [2] T. Yamazaki, N. Kikuchi, M. Katoh, T. Hirose, H. Saito, T. Yoshikawa, M. Wada, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 81.
- [3] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Appl. Catal. B* 97 (2010) 299.
- [4] E. Li, Z.P. Xu, V. Rudolph, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 42.
- [5] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 337.
- [6] T. Tsuchida, J. Kuboa, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183.
- [7] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [8] A.M. Hilmen, M. Xu, M.J.L. Gines, E. Iglesia, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 355.
- [9] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, fourth ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [10] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Berlin, 1978.
- [11] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [12] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Novello, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 215.
- [13] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* 215 (2003) 220.
- [14] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Ces-teros, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 577.
- [15] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today*, in press, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.003.
- [16] P.S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J.M.M. Millet, F. Figueras, *J. Catal.* 191 (2000) 467.
- [17] Y. Ohishi, T. Kawabata, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Nomura, K. Takehira, *Appl. Catal. A* 288 (2005) 220.
- [18] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663.
- [19] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 231.
- [20] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- [21] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [22] D. Meloni, R. Monaci, V. Solinas, A. Auroux, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A* 350 (2008) 86.
- [23] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117.
- [24] J.C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
- [25] J. Shen, M. Tu, C. Hu, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 295.
- [26] V. Crocellà, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *J. Catal.* 270 (2010) 125.
- [27] M. Ai, *J. Catal.* 40 (1975) 318.
- [28] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
- [29] R. Tesser, V. Maradei, M. Di Serio, E. Santacesarea, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1623.
- [30] R.M. Rioux, M.A. Vannice, *J. Catal.* 216 (2003) 362.
- [31] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 87.



Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials

Salvador Ordóñez*, Eva Díaz, Marta León, Laura Faba

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2010

Received in revised form 3 November 2010

Accepted 5 November 2010

Available online 18 December 2010

Keywords:

Aldol-condensation

Biomass conversion

Biofuels

Basic catalysis

Bioethanol upgrading

Ketone upgrading

ABSTRACT

The performance of a hydrotalcite-derived mixed oxide (Mg_3AlO_x) for the three different aldolization reactions, concerned with the valorisation of biomass derivatives, has been studied in this work. The studied reactions were acetone self-condensation, ethanol condensation for the synthesis of C_4 chemicals, and the aldolization of aqueous mixtures of acetone and furfural. The gas phase condensation of acetone generates mesityl oxide (C_6) and isophorones (C_9) as main products, with high selectivities for mesityl oxide (up to 80%). Reaction of ethanol leads to butanol and 1,3-butadiene, although important amounts of undesired ethylene were found at the highest temperatures. Concerning to the liquid-phase condensation of furfural with acetone, C_8 and C_{13} species were found as reaction products. The performance of the catalysts can be explained in terms of the distribution of acid and basic sites determined by NH_3 - and CO_2 -TPD, being needed medium strength basic sites ($\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ pairs) for the condensation reactions, whereas the presence of acid–base pairs are needed for alcohols dehydrogenation (previous step for the condensation when ethanol is used as reactant). The presence of acid sites also leads to lateral reactions, such as the dehydration of ethanol or the rearrangement of lineal phorones into cyclic compounds (isophorones) in the reaction of acetone.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biomass as raw material for the synthesis of fuels and chemicals is nowadays a major challenge because of the scarcity of fossil fuels and the global climate change concerns. Although from a thermodynamic point of view, the use of biomass for satisfying the needs of fuels and chemicals is reliable [1], many technological limitations burden this possibility. Only a very minor fraction of this biomass (triglycerides, sugars and starches) can be selectively transformed into fuels (biodiesel) or chemicals (mainly ethanol), whereas most of the biomass components (cellulose, lignin) are not easy to transform into valuable organic molecules. Most of the treatments of the whole biomass (such as pyrolysis or acid/enzymatic hydrolysis) lead to the formation of low-rank organic molecules of low molecular weight and high oxygen/carbon ratio. In this way, bioethanol is obtained in the fermentation of sugars and starches; chemicals such as acetone, acetic acid, phenols, furfural and other light oxygenates are released during the fast pyrolysis of biomass feedstock [2], and large amount of oxidised derivatives of the sugars (such as furfural, hydroxymethylfurfural,

glucuronic acid) are formed during the acid hydrolysis of wooden feedstocks [3].

The transformation of molecules of low molecular weight into larger molecules must involve the formation of new carbon–carbon bonds. Aldol-condensation reactions, taking place between two molecules with carbonyl groups (aldehydes or ketones), allow the formation of these bonds at mild conditions, but needing a basic catalyst. The mechanism of base-catalysed reaction involves equilibrium formation of the enolate ion, following by the addition of the enolate to the carbonyl group of the second aldehyde or ketone. Depending on the base concentration and the operation temperature, successive elimination steps are also possible, leading to unsaturated carbonylic compounds [4]. A subsequent reaction of these adducts lead to alcohols or olefins, of higher molecular weight than the parent molecule. The basic material also catalyses the transformation of alcohols into carbonylic compounds (aldehydes for primary alcohols and ketones for secondary alcohols), allowing the use of alcohols as raw materials for this kind of reactions (known as Guebert reactions when alcohols are used as reactants [5]). The liquid-phase condensation of furfural and acetone, proposed by Dumesic and co-workers [6,7] as the initial step in the preparation of diesel fuels; the preparation of C_4 chemicals (butenes, butadiene, butanol, etc.) from bioethanol [8,9], and the formation of C_6 and C_9 chemicals (including alcohols and aromatic compounds such as mesitylene) from acetone [10,11], are typical

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103 437; fax: +34 985 103 434.
E-mail address: sordonez@uniovi.es (S. Ordóñez).

applications of this kind of reactions in the field of the valorisation of biomass derivatives.

Different basic catalysts have been proposed for these reactions, such as MgO (proposed by Ndou et al. [12] for ethanol dimerization), hydroxyapatite (proposed by Tsuchida et al. [8] for the same reaction), magnesia–zirconia mixed oxides (proposed by Barret et al. [7] for aldol condensation of acetone and furfural in liquid phase), or niobium oxides (proposed by Paulis et al. [13] for acetone self-condensation). Among these materials, Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcite precursors are very interesting catalysts since they are relatively cheap, does not contain toxic metals, and present enhanced stability both at high temperatures and in aqueous solutions [14]. In a previous work [15], we have shown that the alkaline properties of these materials are strongly dependent on chemical composition and synthesis procedure. On the other hand, the presence of both acid and basic sites, the nature of basic sites, its density, or the presence of an external solvent, largely affects its performance in condensation reactions, since these reactions involve a complex sequence of elemental steps catalysed either by basic or acid sites, as well as by combinations of these sites.

The scope of the present work is the study of three different condensation reactions of practical interest (liquid-phase condensation of acetone and furfural, gas-phase ethanol dimerization and gas-phase acetone self-condensation) over hydrotalcite-derived mixed oxides. Acetone, often obtained by thermochemical treatment of biomass, can form via aldol condensation dimers of acetone (such as mesityl oxide) or cyclic compounds (such as mesitylene). Ethanol is obtained from the fermentation of carbohydrates, and can be used directly as fuel or as raw material of derivatives. Aldol condensation of ethanol yields C₄ compounds such as 1-butanol (additive to gasoline or solvent) [12] or 1,3-butadiene (used in the polymerization of synthetic rubber). Furfural is obtained from cellulose after an aqueous-phase process, such as acid hydrolysis. Its condensation with acetone produces large organic compounds, which after dehydration/hydrogenation are converted into a paraffinic mixture equivalent to biodiesel [6]. All these compounds are interesting raw materials in organic chemical industry.

2. Experimental procedure

2.1. Catalysts preparation

Mg–Al layered double hydroxide (LDH) with Mg/Al ratio of 3 was synthesized by coprecipitation at low supersaturation conditions (constant pH), according to the previously reported procedure [15]. The material was prepared mixing 1 M solutions of Mg(NO₃)₂·6H₂O (Fluka, >99%) and Al(NO₃)₃·9H₂O (Panreac, 98%) in 3/1 molar ratio. A volume of 150 mL of this solution was added drop wise to 100 mL of K₂CO₃ (Panreac, 99%) 0.2 M under sonication at 298 K. The pH was kept at 10 by adding appropriate quantities of 1.6 M NaOH (Prolabo, 98%) solution. After that, the precipitate was separated by high-speed centrifugation, washed in deionized water in order to remove the alkali metals and the nitrate ions until pH 7, and dried in oven at 373 K for 24 h. The resulting hydrotalcites were calcined in air flow at 723 K for 7 h to obtain the mixed oxides.

2.2. Reaction studies

Three different reaction studies were carried out: aldolization of acetone (reaction (1)), aldolization of ethanol (reaction (2)) and aldol condensation of furfural with acetone (reaction (3)). For reactions (1) and (2), a fixed bed reactor consisted of a 0.4 cm i.d. U-shaped quartz placed in electric furnace controlled by PID was employed. The catalyst (about 150 mg) was placed over a plug of

quartz wool and a thermocouple was placed inside the catalyst bed. A helium flow of 0.05 L min⁻¹ (s.t.p.) of acetone (3.2 vol.%) or ethanol (5.5 vol.%) – both supplied by Panreac, 99.5% – was fed. Outgoing gases from the ethanol reaction were analyzed on-line using by mass spectrometry after chromatographic separation (Shimadzu QP-2010). The spectrometer was previously calibrated for reaction product response. Conversion was calculated based on peak areas of ethanol. For acetone reaction, products were collected in a cold trap (mixture of liquid nitrogen and isopropanol) and analyzed by gas chromatography. Product identification was confirmed by analysis in a GC–MS (Shimadzu QP-2010), using the same column and conditions that in the gas chromatograph. Mass balance closures were always higher than 90%.

For the reaction (3), experiments were carried out in a 0.5 L stirred batch autoclave reactor (Autoclave Engineers EZE Seal, 500 mL) equipped with a PID temperature controller and a back pressure regulator. The reactor was loaded with 0.25 L of an aqueous solution of furfural (Panreac, 98%) and the catalyst (500 mg, with an average particle diameter of 50–80 μm), and air was purged out by adding nitrogen up to 55 bar for three times before starting the condensation reaction. Acetone (Panreac, 99.5%) was introduced to start the reaction, resulting a 5% of organic compounds in aqueous solution (furfural: acetone molar ratio of 1:1). Then, the reactor was pressurized to 10 bar with N₂, heated to reaction temperature, and stirred at 1000 rpm for 24 h. Samples (12–15 samples of 1 mL) were withdrawn from the sampling port during the condensation reaction. Samples were filtered, extracted in ethyl acetate and automatically analyzed by capillary GC in a Shimadzu GC-2010 apparatus equipped with a FID detector, using a 15 m long CP-Sil 5 CB capillary column as stationary phase. Peak assignment was performed by GC–mass spectra and responses were determined using standard calibration mixtures.

2.3. Catalysts characterization

The crystallographic structure of the mixed oxide was determined by XRD using a Philips PW 1710 diffractometer, working with the Cu-K_α line ($\lambda = 0.154$ nm) in the range 2θ between 5° and 85° at a scanning rate of 2θ of 2°/min. Textural characteristics of specific surface area and pore volume were estimated by nitrogen adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer. The strength and distribution of the basic sites were determined by temperature programmed desorption of preadsorbed CO₂ in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus. Samples (10 mg) were treated in He at 723 K for 0.3 h and exposed to a CO₂ stream at 323 K temperature until saturation coverage were reached. Weakly adsorbed CO₂ was removed by flushing with He at the same temperature for about 0.3 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min from 293 to 723 K and the rate of CO₂ evolution was monitored by mass spectrometry. The same apparatus was used for NH₃-TPD. In this case, the sample was firstly cleaned at 723 K, then cooled to 323 K and saturated with NH₃ (5% in helium) for 0.3 h. Then, samples were purged for 0.3 h in He before starting the TPD experiments under He from 323 to 723 K.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of catalyst

The catalyst used in this work has been selected from a systematic comparison of hydrotalcite-derived materials prepared by different methods and under different reaction conditions [15]. The selected magnesium–aluminium double oxide presents a high CO₂ adsorption capacity (measured by thermogravimetry at 0.1 MPa and 323–373 K), a low percentage of CO₂ irreversibly adsorbed, and

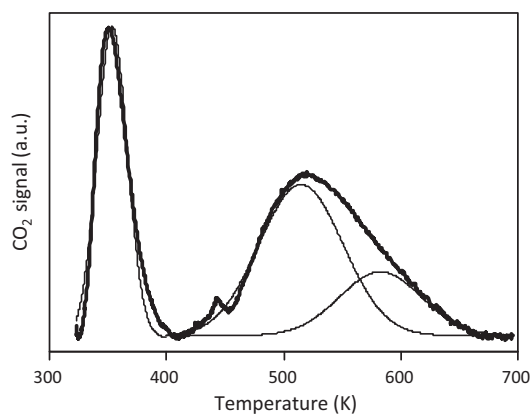


Fig. 1. CO₂-TPD profile of the Mg₃AlO_x. Thin lines corresponding to the deconvolution of the profile.

a similar ratio of the strongest basic sites (monodentate carbonates) and the weakest sites (bidentate carbonates and bicarbonates) – determined from the highest vibration modes of the FT-IR spectra.

Elemental analysis of the catalyst gave an Mg/Al ratio of 3, very similar to the precursor solution. Thermal decomposition of the hydrotalcite precursor led to the formation of a mixed oxide with a surface area of 142 m² g⁻¹ and significant porosity (0.82 cm³ g⁻¹). Diffraction pattern is consistent with the presence of a crystalline MgO periclase phase (JCPDS 45-946), whereas aluminium compounds are either well-dispersed or in amorphous phases. A quantitative measurement of the basic site strength was obtained by CO₂-TPD, Fig. 1. This profile showed three desorption peaks at 353 K (59 μmol g⁻¹), 518 K (79 μmol g⁻¹) and 580 K (33 μmol g⁻¹).

From IR measurements reported in our previous work [15], it was observed that after CO₂ adsorption at 298 K, bicarbonates, as well as unidentate, chelating bidentate and bridged bidentate carbonates were formed. Bicarbonates and bridging bidentate carbonates disappear above 373 K, chelating bidentate carbonates above 473 K, and a fraction of unidentate carbonates remain after evacuation at 673 K [15]. Hence, in TPD experiment, the low temperature desorption peak corresponds to bicarbonate (species adsorb on weakly basic OH groups) and bridging bidentate carbonate (bidentate carbonates adsorb on Mg–O site pairs, bridging carbonates require two cationic sites). The medium temperature peak could be attributed to chelating bidentate carbonates (species formed on just one Mg²⁺ site), and the high temperature TPD desorption peak would correspond to unidentate carbonated, species formed on strongly basic surface O²⁻ anions.

The NH₃-TPD profile of the calcined hydrotalcite is shown in Fig. 2. Ammonia desorption starts at about 330 K, reaching a first maximum at 380 K, and a shoulder centred at about 420 K, with a total ammonia release of 129 μmol g⁻¹. The first peak is associated to physisorbed and very weakly adsorbed ammonia, corresponding to the weakest Bronsted acid sites, whereas the second one is

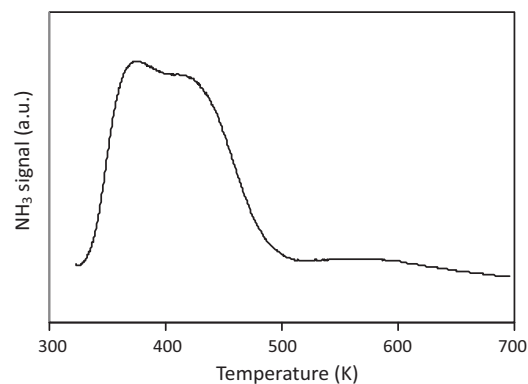


Fig. 2. NH₃-TPD profile of the Mg₃AlO_x.

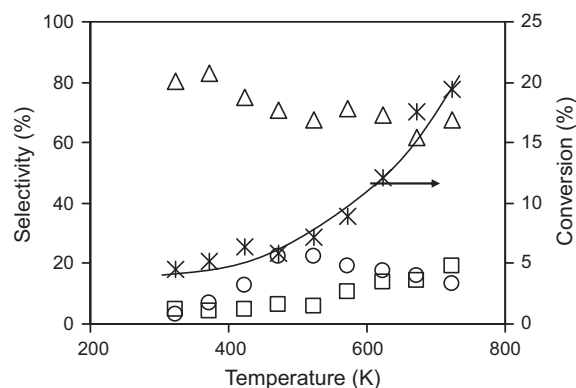


Fig. 3. Influence of the reaction temperature on the conversion (*) and selectivities towards the main reaction products in the condensation of acetone: diacetone alcohol (□), mesityl oxide (Δ) and α-isophorone (○).

attributed to NH₃ adsorbed on strong Lewis acid sites [16,17]. These authors also found that Mg–Al mixed oxides present mainly Lewis acidity. In summary, the catalyst here tested presents similar characteristics (both amount of acid and basic sites, and its distribution) to mixed oxides used for base-catalysed reactions [9,18–20].

3.2. Gas-phase acetone self-condensation

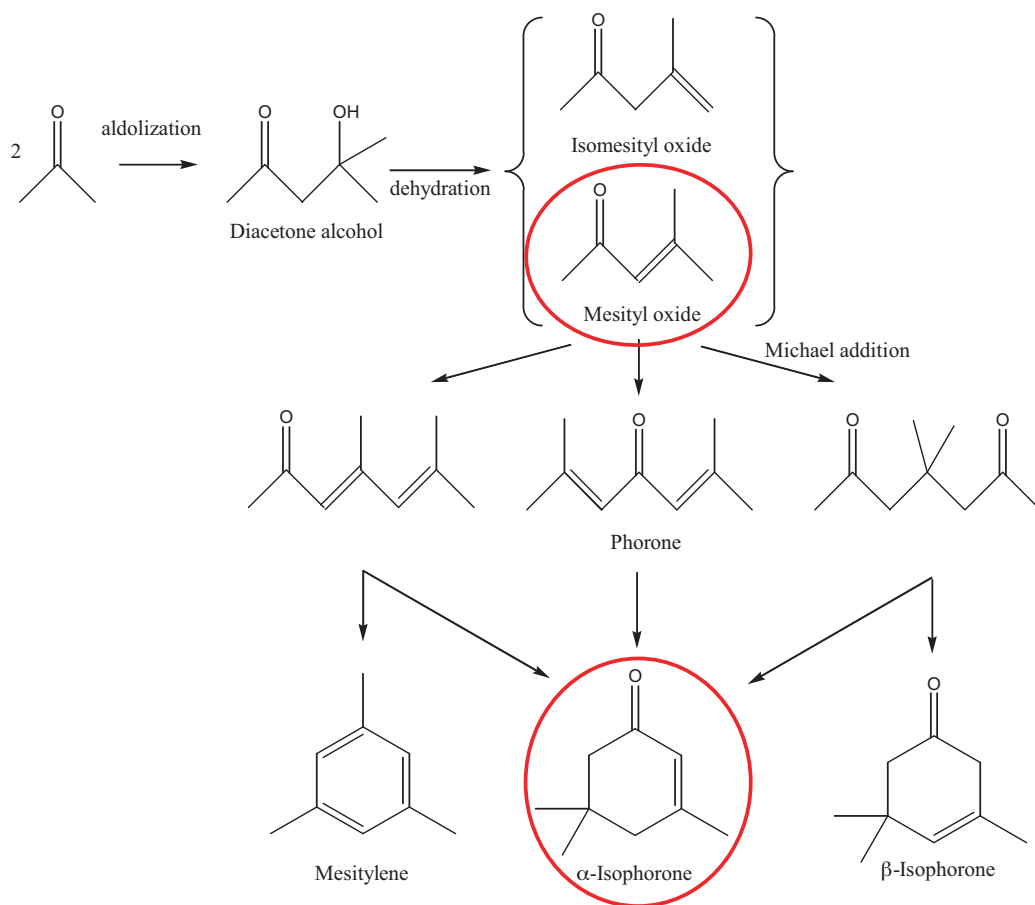
Gas phase condensation of acetone was performed over the Mg₃AlO_x catalyst at temperatures between 323 and 723 K. Additionally, a blank experiment was carried out at 723 K using a bed of quartz instead of the catalyst, without observing any reaction product. Overall conversion and selectivity to the main reaction products – diacetone alcohol (C₆), mesityl oxide (C₆) and α-isophorone (C₉) – are summarized in Fig. 3. Other minor products detected were: isomesityl oxide (C₆), phorone (C₉), mesitylene (C₉) and β-isophorone (C₉), Table 1.

According to the results obtained and the reaction pathways suggested in the literature [13,19], the mechanism summarized in

Table 1

Summary of the catalytic results (conversion and selectivity) for the gas phase aldol condensation of acetone over Mg₃AlO_x (150 mg catalyst, 3.2% acetone in He flow).

Temperature (K)	323	423	523	623	723
Conversion (%)	4.5	6.3	7.3	12	19
Selectivity (%)					
Diacetone alcohol	4.9	4.7	6.0	13.9	19.1
Isomesityl oxide	0	0	0.08	0.3	1.7
Mesityl oxide	80.0	74.9	68.6	69.1	67.8
Phorone	3.1	3.9	1.6	1.4	0.5
Mesitylene	2.1	1.0	0.6	3.1	3.2
α-Isophorone	3.1	12.6	22.6	17.6	13.3
β-Isophorone	2.5	1.7	1.5	0.3	0.6



Scheme 1. Reaction scheme of gas phase aldol condensation of acetone. In circles the major reaction products.

Scheme 1 is proposed for this reaction. According to this scheme, aldol condensation of acetone leads to diacetone alcohol, which selectively increases with the temperature, especially above 600 K. Aldolization requires base catalysis. More concretely, this step involves acid–base pair sites [9]; thus the surface $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ pairs, medium strength base sites, are involved in this condensation [15]. Diacetone alcohol decomposes by dehydration into either mesityl oxide or isomesityl oxide. Mesityl oxide is the major product in this reaction (70–80%), whereas the isomesityl oxide hardly gets 1% of selectivity (Table 1). The high selectivity towards the first isomer is a consequence of the basic character of the catalyst [13]. According to this mechanism proposed, a Michael addition of acetone leads to different linear trimers, phorone, and so on tetramers or pentamers. Nevertheless, phorone was always observed in very small amounts (Table 1), thereby suggesting that the compound rearranges rapidly to yield cyclic products. α -Isophorone is the major C_9 product, and its formation requires the presence of stronger basic sites than the C_6 products [20]. The O^{2-} basic sites could be responsible of this rearrangement. Selectivities for mesitylene and β -isophorone are very low, about 3 and 2%, respectively. This is in agreement with the basic character of the catalyst, since the formation of these cyclic compounds is catalysed by medium-acidity sites [13]. These authors also report the decomposition of trimers, tetramers and pentamers into acetic acid, compound not detected in our experiments. It should be also pointed out that neither isopropanol nor methyl isobutyl ketone (compounds reported in the self-condensation of acetone [18]) are detected. Both kinds of reactions are catalysed with active phases with redox properties, which are not present in the studied material. Product distribution here reported for the condensation of acetone is congruent with data reported in the literature for this reaction on mixed oxides with

similar distribution of basic sites; however, if the reaction is carried out on a more acidic catalyst, the selectivity towards mesitylene could get values of 50% [18].

3.3. Aldol condensation of ethanol (Guerbet reaction)

The reactivity of ethanol was tested at similar conditions, a blank experiment was also carried out at the maximum reaction temperature, negligible conversion being obtained. Results of conversion and selectivities for C_2 and C_4 products are summarized in Fig. 4.

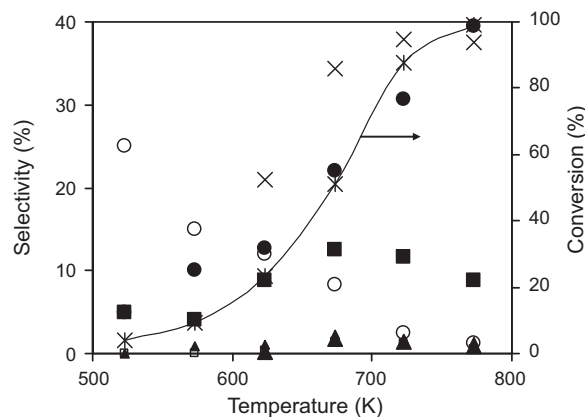
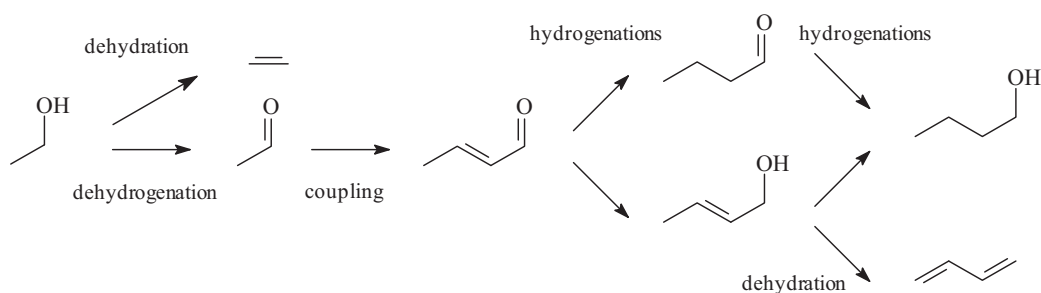


Fig. 4. Influence of the reaction temperature on the conversion (*) and selectivities towards the main reaction products in the ethanol condensation: acetaldehyde (●), ethylene (×), 1-butanol (○), 2-butanal (◆), 2-buten-1-ol (□), butanal (▲), and 1,3-butadiene (■).



Scheme 2. Mechanism for ethanol condensation.

It is observed that the selectivity for acetaldehyde and ethylene increases as temperature increases, whereas the selectivity for C_4 products trends to decrease with increasing temperatures. In addition, some other heavier products ($n-C_6$, $n-C_8$, and $n-C_{10}$ alcohols and olefin derivatives) were formed by subsequent condensation, being the selectivities for the formation of these compounds lower than 10%. Results obtained are, in terms of the selectivities obtained for C_4 fraction, better than the obtained with MgO catalysts tested at similar conditions [12], and slightly worse than the obtained with an optimised formulation of a hydroxyapatite catalysts [8].

In general terms, selectivities for condensation products are lower than in the case of acetone. The complexity of the reaction pathways, involving elementary steps not leading to condensation products (for example dehydration yielding ethylene) justifies this behaviour. On the other hand, additional dehydrogenation steps for transforming alcohols into aldehydes are also required for obtaining condensation products. Although this last reaction is also catalysed by basic sites, the chemical requirements of these sites are different in both reactions (dehydrogenations and condensations).

According to the results obtained and the reaction pathways proposed in the literature [8,9], the mechanism summarized in Scheme 2 is proposed for this reaction. Acetaldehyde is obtained from ethanol by dehydrogenation. This reaction involves the dissociative adsorption of ethanol on acid–base pairs [21]. The surface $M^{n+}-O^{2-}$ pairs, sites on which chelating and bridging bidentate carbonates are formed [15], catalyse this reaction since cationic sites adjacent to oxygen positions are required. Condensation of adsorbed acetaldehyde molecules to form n -butanol requires the formation of a carbanion intermediate. This step involves both acid–base pair sites, but also a high density of basic sites [9]. Thus, the higher concentration of the surface $M^{n+}-O^{2-}$ pairs, the higher extent of this reaction. 2-Butenal, 2-buten-1-ol, and butanal are formed as intermediate species that finally hydrogenate to 1-butanol [12], justifying their low selectivity in the reaction. These hydrogenation reactions have been found by other authors, suggesting that they are caused by the recombination of the organic molecules with hydrogen atoms resulting from the alcohol dissociative adsorption [9]. 2-Butenal and 2-buten-1-ol are also intermediates in the formation of 1,3-butadiene by the Lebedev reaction [8]. According to this reaction, that requires acid and basic sites, acetaldehyde is both reactive and catalyst, thus a decrease in acetaldehyde yield is observed at the beginning of 1,3-butadiene

production. Finally, ethylene is the result of the ethanol dehydration, which requires the presence of acid sites [9]. These authors reported the benefits for ethylene formation of the presence of high density of $Al^{3+}O^{2-}$ pairs and lower density of strong basic sites. Thus, the Lewis acidity observed from the NH_3 -TPD could be responsible of the ethylene formation. It is remarkable that the experiments carried out at the lowest temperature, do not yield to the formation of dehydration products (negligible selectivities for ethylene formation), being the formation of these products largely increased as temperature increases. This result suggests that there is a temperature interval at which the basic sites are active, but the acid sites are not active for dehydration reactions. More detailed studies, varying the strength and concentration of acid and basic sites also support these assumptions [22].

Results shown here are in agreement with data reported in the literature for similar catalysts [9]. Materials with the strongest basic sites (e.g. MgO) presents low activity, since the O^{2-} groups hinder the ethanol dissociative adsorption; whereas samples with higher amounts of acidic groups (hydrotalcites derived mixed oxides with low Mg/Al ratio) favour the dehydration reaction towards ethylene [9].

3.4. Aldol condensation of furfural with acetone

Liquid phase condensation of furfural with acetone was performed over the Mg_3AlO_x catalyst at temperatures between 323 and 373 K. As in previous reactions, a blank experiment was carried out without catalyst, in which no products were observed. Condensation of furfural with acetone forms C_8 and C_{13} compounds, Table 2. These C_8 and C_{13} species are considered as the precursors of diesel-quality biofuels after a deep hydrogenation reaction [6,7]. The analysis of the dimmers and trimers formed was carried out after liquid extraction in ethyl acetate.

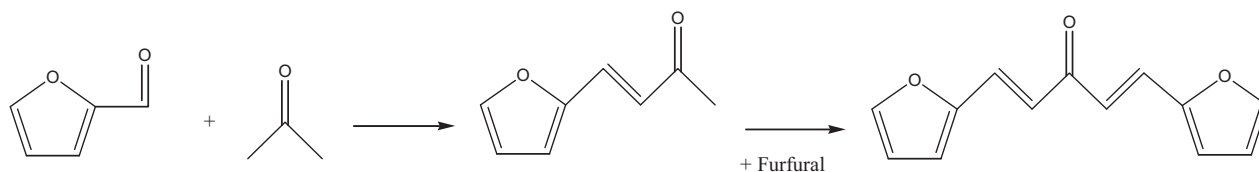
Table 2 shows the experimental results obtained in the reaction of furfural with acetone at molar ratio 1:1, at reaction temperatures from 323 to 373 K and for different reaction times (batch reactor). The rate of furfural conversion of the reaction increases with the temperature; however, after 24 h of reaction, a ~70% of conversion is obtained. Although a more detailed kinetic study is needed for explaining reaction mechanism, the temperature independence of final conversion suggests complex reaction mechanism involving adsorbed species. Selectivity towards both C_8 and C_{13} increases

Table 2

Effect of temperature and reaction time on the product distribution of the aldol condensation of furfural with acetone (5 wt.% organic in aqueous phase, total volume: 250 mL, 0.5 g of catalyst).

	323 K			343 K			373 K		
Reaction time (h)	1	8	24	1	8	24	1	8	24
Carbon balance (%)	54.9	79.0	68.5	80.9	73.4	74.6	78.1	81.2	72.7
C_5 conversion (%)	10.4	33.7	69.9	40.5	54.0	68.0	46.4	48.8	65.5
C_8 selectivity (%) ^a	9.8	23.3	26.8	7.5	19.9	22.9	12.3	15.3	19.8
C_{13} selectivity (%) ^a	0.6	10.4	10.5	9.2	9.0	18.2	11.4	13.2	13.9

^a Selectivity is calculated by mol of C_5 .



Scheme 3. Reaction pathway for aldol-condensation of furfural with acetone.

with the time, being more notorious the effect of time in the heavier compound. The selectivity for the C₈ fraction decreases as temperature increases, suggesting a serial reaction pathway yielding C₁₃ compounds. The only exception to this behaviour is the observed at the highest temperature and reaction time, a decrease on C₁₃ selectivity being observed at this condition. This fact, as well as the low carbon balance closure found, suggests the presence of side condensation reactions leading to heavier products.

Scheme 2 summarizes the different steps for the ethanol condensation reaction. This aldol-condensation reaction begins with the abstraction of α -hydrogen from the acetone to form an intermediate carbanion, which then attacks the carbonyl carbon atom of furfural to form a C–C bond leading to a C₈ product (Scheme 3). Further condensation of the C₈ product with furfural forms a C₁₃ compound. Thus, by analogy with the previous condensation reactions, both acid–base pair sites and high density of strong basic sites are required. Furthermore, the mixed oxide tested in this work also presents weak hydroxyl basic groups, being accepted that these sites are also active for liquid phase aldol condensations [20].

If our results are compared to the previously reported on MgO–ZrO₂ catalyst [6], it is observed that the C₁₃ selectivity here reported is markedly lower, although obtained conversions are very similar. No clear conclusion could be obtained, since although the material here tested presents a higher amount of basic groups (171 $\mu\text{mol/g}$ vs. 103 $\mu\text{mol/g}$), no quantitative information about the distribution of basic sites is available for the Mg–Zr mixed oxide. However, it must be taken into account that XPS analyses done for similar materials demonstrate the presence of both carbonates and bicarbonates [23].

4. Conclusions

Aldolization of organic molecules to increase the molecular weight of the resulting compound is a powerful tool in the valorisation of biomass derived molecules. Three reactions have been tested over a hydrotalcite derived mixed oxide (Mg₃AlO_x): self condensation of acetone and aldolization of ethanol, in gas phase; and aldolization of furfural with acetone, in liquid phase. The characterization of the surface chemistry using CO₂ and NH₃-TPD reveals the presence of basic sites of different strengths, as well as the presence of significant amounts of acid sites. In general, this material seems to provide good performance for reactions involving compounds with carbonyl groups, whereas their performance is not so good for alcohols, since the acidic groups promote the competitive dehydration of the alcohol yielding olefins. However, the activity of both types of sites seems to be tuneable by changing reaction temperature.

The basic-sites distribution of the studied materials also seems to favour the condensation of small molecules in comparison to the condensation of secondary condensation products, being observed high selectivities in the dimerization of acetone (which is positive from the point of view of the technological application of the reaction), as well as the formation of the C₈ fraction in the reaction of furfural and acetone (in this case, the C₁₃ fraction is the most appreciated).

Acknowledgements

M. Ascariz is acknowledged for his help in the products identification by GC–MS. This work was financed by the Spanish Ministry for Innovation (contract MICINN-08-CTQ2008-06839-C03-02). M.L. and L.F. acknowledge their doctoral fellowship to the “Severo Ochoa” program of the Principality of Asturias (Spain).

References

- [1] D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [2] A. Pandey, *Handbook of Plant-Based Biofuels*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2009.
- [3] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Science* (2008) 417.
- [4] D. Tichit, D. Letic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (2003) 167.
- [5] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Novello, A.M. Raspolli, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* 220 (2004) 215.
- [6] G.W. Huber, J.N. Chhedda, C.J. Barret, J.A. Dumesic, *Science* 308 (2005) 1146.
- [7] C.J. Barrett, J.N. Chhedda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 111.
- [8] T. Tsuchida, J. Kuboa, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183.
- [9] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [10] A.S. Canning, S.D. Jackson, E. McLeod, E.M. Vass, *Appl. Catal. A* 289 (2005) 59.
- [11] A. Tichit, M.N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401.
- [12] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 337.
- [13] M. Paulis, M. Martín, D.B. Soria, A. Díaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 411.
- [14] F. Cavani, F. Trifffiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [15] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663.
- [16] J.A. Lercher, *React. Kinet. Catal. Lett.* 20 (1982) 409.
- [17] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 292.
- [18] A.A. Nikolopoulos, B.W.L. Jang, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A* 296 (2005) 128.
- [19] P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Micropor. Mesopor. Mater.* 78 (2005) 11.
- [20] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 149.
- [21] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ing. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634.
- [22] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today*, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.003.
- [23] M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navío, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Colloids Surf. A* 234 (2004) 17.