

Análisis del comportamiento de catalizadores ácido – base sobre la descomposición de  
alcohol isopropílico

Laura Marcela Arenas García

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniera Química

Trabajo de investigación

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Doctor en Ingeniería Química

Co-directora

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

### **Agradecimientos**

A Julieth García, por su apoyo incondicional. Su disposición para ayudar, orientar y motivar fue fundamental para la culminación de este trabajo de investigación.

Al profesor Víctor Baldovino, por su orientación y confianza. Su guía y consejos me ayudaron a desarrollar habilidades como investigadora.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis CICAT, por proporcionarme los recursos necesarios para realizar la experimentación.

A mis compañeros del Parque Tecnológico Guatiguará, por permitirme su amistad y apoyo, los cuales contribuyeron a mi desarrollo personal y profesional.

A mi familia y a mis amigos, por alentarme para superar los desafíos que se presentaron durante la ejecución del proyecto.

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	10
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo general.....	13
1.2 Objetivos específicos .....	13
2. Estado del arte.....	14
3. Metodología .....	18
3.1 Preparación de materiales .....	18
3.1.1 Síntesis de la zeolita NaY microporosa .....	19
3.1.2 Generación de mesoporos en zeolita NaY microporosa.....	19
3.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	20
3.2.1 Propiedades estructurales.....	20
3.2.2 Propiedades texturales .....	21
3.2.3 Propiedades ácido - base.....	21
3.2.3.1 Desorción de amoníaco y dióxido de carbono a temperatura programada.....	21
3.2.3.2 Desorción de piridina (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) a temperatura programada .....	22
3.3 Evaluación catalítica .....	23
4. Resultados.....	26
4.1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales.....	26
4.1.1 Propiedades estructurales.....	26
4.1.2 Propiedades texturales .....	27
4.1.3 Propiedades ácido-base de los catalizadores.....	30
4.2 Evaluación catalítica .....	36

5. Conclusiones ..... 40

Referencias bibliográficas..... 41

Apéndices..... 53

**Lista de Tablas**

<i>Tabla 1. Condiciones de reacción usadas para la descomposición de alcohol isopropílico como técnica de caracterización de las propiedades ácido-base del catalizador utilizado. ....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 2. Condiciones de los ensayos catalíticos ejecutados .....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 3. Relación masa – carga monitoreados en los ensayos catalíticos .....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 5. Concentración de sitios ácidos de los catalizadores.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 6. Concentración de sitios básicos de los catalizadores .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 7. Cantidades teóricas de reactivos en la síntesis de zeolita NaY microporosa.....</i>	<i>53</i>

**Lista de Figuras**

<b>Figura 1.</b> Descomposición de alcohol isopropílico mediante tres rutas paralelas: deshidratación, deshidrogenación y deshidratación molecular.....	11
<b>Figura 2.</b> Etapas metodológicas del proyecto.....	18
<b>Figura 3.</b> Patrones de difracción de rayos-X los catalizadores usados.....	26
<b>Figura 4.</b> Isotermas de adsorción - desorción de $N_2$ de los catalizadores.....	28
<b>Figura 5.</b> Perfiles de desorción a temperatura programada de $NH_3$ de catalizadores usados. ..	30
<b>Figura 6.</b> FT-IR de adsorción de piridina. Desorción a $250^\circ C$ .....	32
<b>Figura 7.</b> Perfiles de desorción a temperatura programada de $CO_2$ de catalizadores usados. ..	34
<b>Figura 8</b> Conversión de alcohol isopropílico sobre catalizadores para las zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a $280^\circ C$ y para el MgO, $CeO_2$ , $ZrO_2$ y Mg(Al)O a $300^\circ C$ .....	36
<b>Figura 9.</b> Flujos molares de productos en la descomposición de alcohol isopropílico sobre zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a $280^\circ C$ y para el MgO, $CeO_2$ , $ZrO_2$ y Mg(Al)O a $300^\circ C$ .....	38
<b>Figura 10.</b> Correlación entre la proporción de productos en la descomposición de alcohol isopropílico sobre zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a $280^\circ C$ y para el MgO, $CeO_2$ , $ZrO_2$ y Mg(Al)O a $300^\circ C$ , estimada como el flujo molar de propeno/flujo molar de acetona y la relación concentración de sitios ácidos/concentración de sitios básicos presentes en el catalizador.....	38
<b>Figura 11.</b> Montaje para el análisis de adsorción/desorción de piridina .....	54
<b>Figura 12.</b> Diagrama del sistema para ejecutar ensayos catalíticos.....	55
<b>Figura 13.</b> Descomposición térmica de alcohol isopropílico .....	56
<b>Figura 14.</b> Patrón DRX de la hidrotalcita sin calcinar y calcinada.....	57
<b>Figura 15.</b> Distribución de tamaño de poro de los catalizadores.....	58

**Lista de Apéndices**

<i>Anexo A. Síntesis de zeolita Y mecano-química.....</i>	<i>53</i>
<i>Anexo B. Sistema de adsorción/desorción de piridina para análisis de acidez .....</i>	<i>54</i>
<i>Anexo C. Sistema para experimentos catalíticos .....</i>	<i>55</i>
<i>Anexo D. Conversión térmica de alcohol isopropílico .....</i>	<i>56</i>
<i>Anexo E. Patrón DRX de hidrotalcita sintética .....</i>	<i>57</i>
<i>Anexo F. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores.....</i>	<i>58</i>

## Resumen

**Título:** Análisis del comportamiento de catalizadores ácido – base sobre la descomposición de alcohol isopropílico \*

**Autor:** Laura Marcela Arenas García \*\*

**Palabras Clave:** Isopropanol, deshidratación, deshidrogenación, zeolita NaY, catálisis

**Descripción:** La descomposición de alcohol isopropílico sobre óxidos metálicos es una reacción de interés debido a que la selectividad hacia propeno o acetona se ha considerado un indicativo de las características ácido-base del catalizador involucrado, sin embargo, se ha demostrado que también puede depender de la naturaleza y fuerza de los sitios del catalizador, así como por las condiciones de reacción, por lo cual, el presente trabajo busca estudiar el comportamiento de materiales con diferentes propiedades ácido – base en la descomposición de isopropanol. Los catalizadores usados fueron MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg(Al)O y zeolita NaY, donde los análisis de difracción de rayos X, área superficial, temperatura programada de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> revelaron su estructura cristalina, tamaño de poro, concentración y fuerza de sitios básicos y ácidos, respectivamente, además, a partir de desorción de C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N se pudo determinar la naturaleza de los sitios ácidos. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor automatizado de flujo continuo acoplado a un espectrómetro de masas para el seguimiento de los productos de reacción a 280 y 300 °C. Los resultados exhibieron que la zeolita NaY microporosa presentó mayor concentración de sitios ácidos y el Mg(Al)O, obtenido a partir de la calcinación de una hidrotalcita sintética, mayor concentración de sitios básicos. En cuanto a los ensayos catalíticos, la zeolita NaY micro – mesoporosa fue el material más activo, favoreciendo la deshidratación hacia propeno y el Mg(Al)O favoreció principalmente la deshidrogenación hacia acetona, no obstante, se pudo establecer una relación entre la proporción de sitios ácidos y básicos y la formación de acetona con respecto al propeno, donde la fuerza de los sitios puede influir en la formación de productos.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Doctor en Ingeniería Química. Codirectora: Julieth Tatiana García Sánchez, Ingeniera Química

### Abstract

**Title:** Analysis of the behavior of acid-base catalysts on the decomposition of isopropyl alcohol \*

**Author:** Laura Marcela Arenas García \*\*

**Key Words:** Isopropyl alcohol, dehydration, dehydrogenation, NaY zeolite, catalyst

**Description:** The decomposition of isopropyl alcohol on metal oxides is a reaction of interest because the selectivity towards propene or acetone has been considered indicative of the acid-base characteristics of the catalyst involved, however, it has been shown that it can also depend on the nature and strength of the catalyst sites, as well as the reaction conditions, therefore, the present work seeks to study the behavior of materials with different acid-base properties in the decomposition of isopropanol. The catalysts used were MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg(Al)O and NaY zeolite, where X-ray diffraction, surface area, programmed temperature of CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> analyzes revealed their crystalline structure, pore size, concentration and strength of basic and acidic sites, respectively, in addition, from the desorption of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N the nature of the acidic sites could be determined. The catalytic tests were performed in an automated continuous flow reactor coupled to a mass spectrometer for monitoring the reaction products at 280 and 300 °C. The results showed that the microporous NaY zeolite presented a higher concentration of acidic sites and Mg(Al)O, obtained from the calcination of a synthetic hydrotalcite, a higher concentration of basic sites. Regarding the catalytic tests, the micro-mesoporous NaY zeolite was the most active material, favoring dehydration towards propene and Mg(Al)O mainly favored dehydrogenation towards acetone, however, a relationship could be established between the proportion of acidic and basic sites and the formation of acetone with respect to propene, where the strength of the sites can influence the formation of products.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. Chemical Engineer. Codirector: Julieth Tatiana García Sánchez, Chemical Engineer

## Introducción

En la actualidad, el uso de combustibles fósiles cubre el 86% de la demanda energética mundial (Abas et al., 2015), provocando contaminación atmosférica, alteraciones en los ecosistemas y agotamiento de recursos naturales (Hassan et al., 2021), de manera que, se ha evidenciado la necesidad de llevar a cabo procesos de transición energética que principalmente se basen en el uso del hidrógeno. Sin embargo, el transporte y almacenamiento del H<sub>2</sub>, es complicado (Ma et al., 2024), por lo que, para su aprovechamiento es indispensable hallar nuevos vectores energéticos.

Dentro de las moléculas aptas para esto, se encuentran los alcoholes, debido a que son sustancias que nos permiten almacenar el H<sub>2</sub> de forma segura y recuperarlo mediante su descomposición (Bonitatibus et al., 2015), especialmente, en el uso de celdas de combustible (Joensen & Rostrup-Nielsen, 2002). Además, también son atractivos porque se pueden obtener de fuentes renovables a partir de bioprocesos o del uso de la biomasa (Ahuja et al., 2023).

De especial interés, consideramos el alcohol isopropílico debido a que es un alcohol secundario, el cual tiene una mayor facilidad para liberar el H<sub>2</sub> (Jalid et al., 2021), además, recientemente, se ha encontrado que el isopropanol se puede obtener mediante la fermentación de glicerol (Ko et al., 2022).

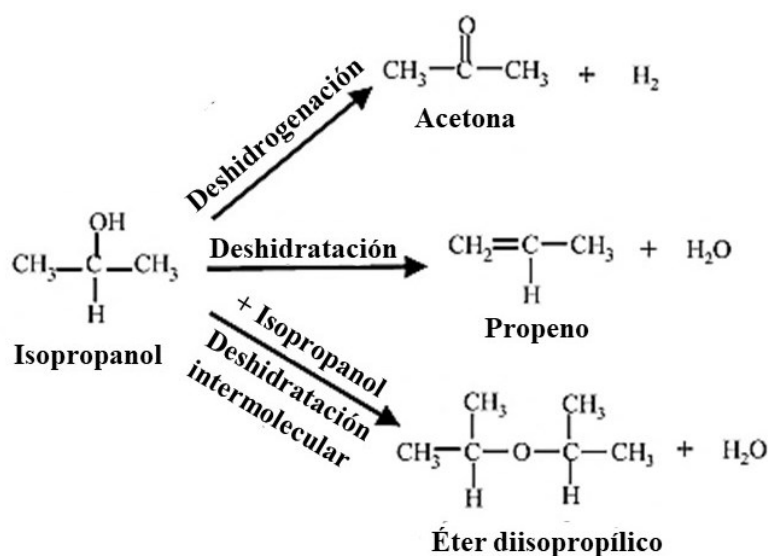
La descomposición de alcohol isopropílico sobre óxidos metálicos hacia su aldehído o cetona correspondiente ha sido usada ampliamente como reacción de prueba para determinar la acidez y basicidad de catalizadores sólidos, debido a que no requiere montajes complicados y permite obtener información de la acido-basicidad de un catalizador en condiciones de reacción más cercanas a las usadas en los procesos catalíticos, contrario a las técnicas de caracterización

convencionales, las cuales se llevan a cabo principalmente a condiciones ambientales (Dubois et al., 2022; Turek & Krowiak, 2012).

Durante la descomposición del alcohol isopropílico pueden ocurrir tres reacciones paralelas: deshidratación, deshidrogenación y deshidratación intermolecular, ver Figura 1. En primer lugar, el alcohol se puede descomponer en propeno y agua, por medio de una reacción de deshidratación, la cual se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos (Bedia et al., 2010). Por otro lado, se pueden formar acetona e hidrógeno a través de una deshidrogenación, cuando el catalizador posee sitios básicos (Díez et al., 2000; Wang, Bokhimi, Novaro, López, Tzompantzi, et al., 1999). Finalmente, se puede obtener éter di-isopropílico a través de la deshidratación intermolecular de dos moléculas de alcohol isopropílico. Por lo tanto, se ha considerado que la selectividad hacia propeno o acetona es un indicativo de la naturaleza ácido-base del catalizador.

### Figura 1.

*Descomposición de alcohol isopropílico mediante tres rutas paralelas: deshidratación, deshidrogenación y deshidratación molecular.*



*Nota:* Adaptado de Díez et al., 2003

En la deshidratación de alcohol isopropílico se han considerado tres mecanismos diferentes:  $E_1$ ,  $E_2$  o intermedio  $E_{1cb}$ . Los dos primeros incluyen la protonación del grupo hidroxilo del alcohol como primer paso. En el mecanismo  $E_1$ , tras la salida de una molécula de agua, se genera un intermedio catiónico que posteriormente sufre una desprotonación para formar el alqueno. En el mecanismo  $E_2$ , la pérdida de agua y la desprotonación ocurren simultáneamente y no intervienen intermediarios. Para el alcohol isopropílico, la formación de un carbocatión terciario intermedio se facilita y en estos casos parece dominar el mecanismo  $E_1$ . (Bockisch et al., 2018). Sin embargo, se ha demostrado que la selectividad de la reacción también puede depender de la temperatura, el flujo y la composición de alimentación al reactor, lo cual limita la reproducibilidad de resultados entre diferentes estudios (Díez et al., 2000) (Wang, Bokhimi, Novaro, López, Tzompantzi, et al., 1999) (Wang, Bokhimi, Novaro, López, & Gómez, 1999). Por ende, es necesario establecer previamente, la correlación entre las propiedades ácido-base del catalizador y la selectividad a condiciones determinadas para poder usar este tipo de pruebas como técnica de caracterización.

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo busca correlacionar las propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales con características ácido-básicas diversas; puntualmente,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ , zeolitas Y e hidrotalcita, en la conversión de alcohol isopropílico.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Analizar el comportamiento catalítico de diferentes óxidos con características ácido – base ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , Zeolita Y e hidrotalcita) en la descomposición de alcohol isopropílico.

### 1.2 Objetivos específicos

- Determinar las propiedades fisicoquímicas clave de los catalizadores utilizados y su reactividad en la reacción de descomposición de alcohol isopropílico.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas, en particular la acido-basicidad, de los catalizadores con su desempeño catalítico.

## 2. Estado del arte

La descomposición de alcohol isopropílico se ha usado ampliamente como reacción de prueba para evaluar las propiedades ácido – base de óxidos simples o mixtos y zeolitas debido a que se considera que la distribución de los productos es sensible a la distribución y estructura de los sitios ácido-base del catalizador usado (Dubois et al., 2022; Min et al., 2022; Turek & Krowiak, 2012).

Entre los materiales estudiados se encuentran sólidos de carácter básico como el óxido de magnesio (MgO); un óxido cerámico de alta resistencia térmica (Tamilselvi et al., 2013) con un área superficial aproximada a los 200 m<sup>2</sup>/g y la hidrotalcita (CH<sub>2</sub>O<sub>23</sub>Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>); una arcilla que se puede descomponer en un óxido mixto de magnesio y aluminio cuando se somete a tratamientos térmicos, que es estable a tratamientos de vapor y también posee un área superficial cercana a los 200 m<sup>2</sup>/g (Fishel & Davis, 1994; Meira et al., 2006). También se han estudiado materiales ácidos como la zeolita Y, un sólido cristalino microporoso utilizado por su área superficial superior a 300 m<sup>2</sup>/g (Murphy et al., 2019). Otros estudios han usado materiales anfóteros como el dióxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>); un sólido polimórfico con estructuras cristalinas monoclinica, tetragonal o cúbica, con una porosidad relativamente baja, área superficial menor que 300 m<sup>2</sup>/g (Min et al., 2022) y el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>); un sólido cristalino reconocido por sus propiedades rédox y estabilidad térmica (Badnore et al., 2019; Zhou et al., 2021).

En la Tabla 1 se pueden observar las condiciones de reacción en las que se ha llevado a cabo la descomposición de isopropanol para evaluar las propiedades ácido – base de estos óxidos.

### **Tabla 1.**

*Condiciones de reacción usadas para la descomposición de alcohol isopropílico como técnica de caracterización de las propiedades ácido-base del catalizador utilizado.*

Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión	Referencia
MgO	IPA=12 mL/h N <sub>2</sub> =120 mL/min 50 mg de catalizador 200 – 500 °C	< 45 %	(Aramendía et al., 1996)
MgO	Mezcla 1:15 de IPA/N <sub>2</sub> WHSV=2 h <sup>-1</sup> 260 °C	< 2 %	(Díez et al., 2000)
MgO	50 mL STP/min al 3.3% IPA/N <sub>2</sub> 200 mg de catalizador 350 – 400 °C	15 – 40 %	(El-Nahas et al., 2017)
ZrO <sub>2</sub>	P <sub>IPA</sub> =3 kPa N <sub>2</sub> =50 mL/min 0.1 g de catalizador WHSV=2.4 h <sup>-1</sup> 180 – 240 °C	< 5 %	(Min et al., 2022)
ZrO <sub>2</sub>	P <sub>IPA</sub> =3 kPa N <sub>2</sub> =50 cm <sup>3</sup> /min 0.1g de catalizador 180 °C	<5%	(Pyen et al., 2018)
ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	Alimento=20 mL/min W=200 mg de catalizador W/F = 2.21 kg mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> 200 – 400 °C	< 30 %	(Haffad et al., 2001)
CeO <sub>2</sub>	P <sub>IPA</sub> =6 kPa Mezcla 1:10 de CeO <sub>2</sub> /SiC 50 mg de catalizador WHSV=7.5 g IPA h <sup>-1</sup> g CeO <sub>2</sub> <sup>-1</sup> 250 – 290 °C	<5%	(Sudduth et al., 2021)
NaY	P <sub>IPA</sub> =10 kPa N <sub>2</sub> =50 mL/min 0.1 – 25 mg catalizador 255 – 295 °C	-	(Murphy et al., 2019)
Mg(Al)O	P <sub>IPA</sub> =70 kPa Mezcla 1:1 de IPA/He 0,5 – 1 g de catalizador 320 °C	< 5%	(McKenzie A.L. et al., 1992)
Mg(Al)O	Mezcla 1:15 de IPA/N <sub>2</sub> WHSV= 2 – 200 h <sup>-1</sup> 260 °C	< 5%	(Díez et al., 2003)

*Nota: Las abreviaturas IPA y WHSV corresponden a alcohol isopropílico y velocidad espacial (Weight Hourly Space Velocity, por sus siglas en inglés), respectivamente.*

Algunos estudios han mostrado que, por ejemplo, el MgO tiende a descomponer el alcohol isopropílico en acetona (selectividad ~55%) cuando la reacción se lleva a cabo a 260 °C y 101 kPa sin producir éter isopropílico ni productos de condensación (Díez et al., 2000). Por otro lado, y en general, se ha determinado que la tasa de formación de acetona está relacionada con la densidad de sitios básicos de fuerza moderada, mientras que la formación de olefinas se ve favorecida cuando se usan catalizadores que contienen una población significativa de sitios básicos fuertes (Díez et al., 2000). Por otro lado, otros estudios han mostrado que los tratamientos térmicos pueden modificar el material y provocar un cambio en la reactividad. Así, por ejemplo, cuando se ha calcinado el MgO a 400 °C se ha reportado una selectividad hacia acetona del 49 % a 250 °C y 95.3 % a 100 °C (Turek & Krowiak, 2012; Wang, Bokhimi, Novaro, López, & Gómez, 1999). Por otra parte, cuando se ha usado hidrotalcita a 260 °C y 101 kPa, se ha reportado la formación preferencial de acetona en contra de la formación de productos de deshidratación, probablemente debido a que la hidrotalcita presenta una mayor densidad de sitios ácidos Brønsted que de sitios Lewis (Díez et al., 2003). Además, se ha mostrado que la selectividad hacia los productos de deshidrogenación en presencia de hidrotalcitas suele mejorar a 400 °C (Abdelsadek et al., 2022).

En cuanto al uso de zeolita Y, se ha encontrado que este sólido favorece la producción de propeno y de éter di-isopropílico a bajas temperaturas. Este último producto tiende a desaparecer una vez que la temperatura de la reacción supera los 110 °C. Sin embargo, si la zeolita Y llega a contener una fracción de fases de aluminosilicatos amorfos, esto puede afectar la selectividad a los dos productos referidos (Triantafillidis & Evmiridis, 2000). En el caso del CeO<sub>2</sub> y el ZrO<sub>2</sub>, se ha determinado que el aumento de la temperatura siempre favorece la formación de propeno. Sin

embargo, con el uso de  $\text{CeO}_2$  se ha podido detectar la formación de acetona a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Haffad et al., 2001). Para el  $\text{ZrO}_2$  se observa un fenómeno parecido, donde a  $325\text{ }^\circ\text{C}$  y  $100\text{ kPa}$  solo se genera propileno, mientras que al disminuir la temperatura a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se ha detectado éter di-isopropílico (Haffad et al., 2001).

En general, varios estudios han concluido que los sólidos que tienen sitios ácidos de Brønsted fuertes producen altas conversiones del alcohol isopropílico a temperaturas de  $77\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que los ácidos de Lewis catalizan la deshidratación a propeno a temperaturas de  $177\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, es frecuente que no se produzca éter isopropílico para la temperatura anteriormente mencionada, esto se atribuye a la existencia de una gran distancia de separación entre los sitios ácidos de Lewis en la superficie del óxido, lo que evitaría que dos moléculas de alcohol sean adsorbidas de manera contigua para dar lugar a deshidratación intermolecular (Turek et al., 2005). En cuanto a la selectividad, especialmente para el catalizador básico  $\text{MgO}$ , para temperaturas inferiores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  se favorece el proceso de deshidratación mientras que la tasa de deshidrogenación se encuentra por encima de la deshidratación a temperaturas más altas, esto parece indicar que los sitios ácidos débiles son responsables de la deshidratación (Aramendía et al., 1999).

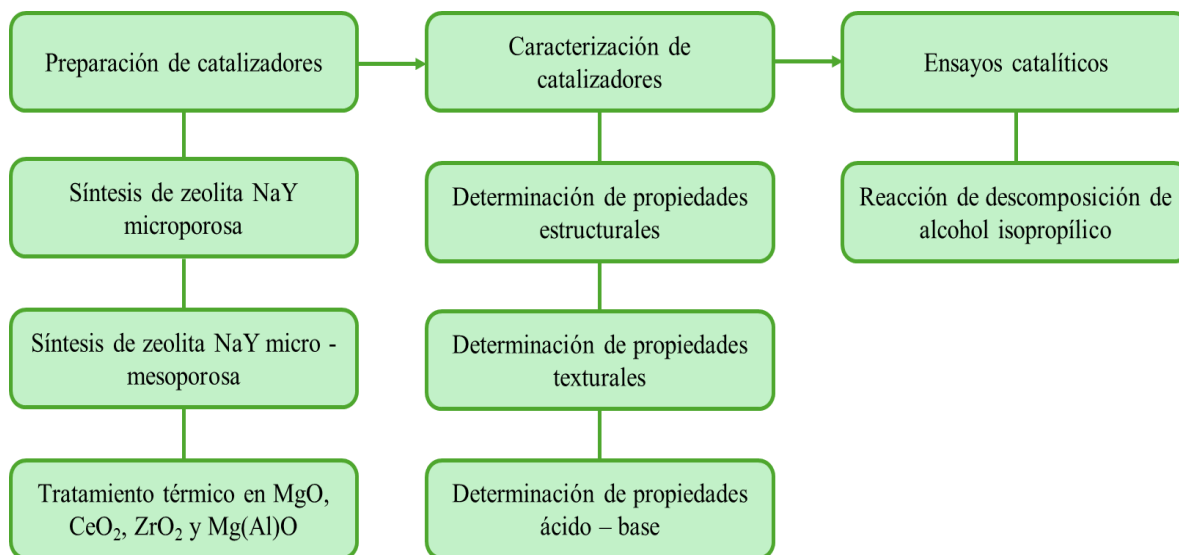
Con base en la evidencia discutida anteriormente, es de interés analizar cómo reacciona el alcohol isopropílico en presencia de sólidos con diversas propiedades ácido-base en condiciones de reacción definidas y determinar si existe una correlación de este comportamiento catalítico con las propiedades determinadas mediante las pruebas de caracterización clásicas. En particular, este trabajo se dedica a analizar el comportamiento catalítico de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , zeolita Y e hidrotalcita en la conversión alcohol isopropílico.

### 3. Metodología

La metodología experimental fue ejecutada en tres fases, presentadas en la Figura 2.

**Figura 2.**

*Etapas metodológicas del proyecto*



#### 3.1 Preparación de materiales

Los catalizadores de MgO (99%, Carlo Erba), CeO<sub>2</sub> (Type A, Daihi Kigenso Kagaku Kogyo CO, LTD), ZrO<sub>2</sub> (RC-100, 99.6%, Daihi Kigenso Kagaku Kogyo CO, LTD) e hidrotalcita (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub> – 4 H<sub>2</sub>O, relación Mg/Al= 4.0 – 5.0, Aldrich) se tomaron de referencias comerciales y se trataron térmicamente mediante calcinación estática en una mufla a 150 °C durante 2 h y 550 °C durante 4 h usando una rampa 2 °C/min. Se usaron dos zeolitas NaY, una microporosa y otra micro-mesoporosa, las cuales fueron sintetizadas mediante una ruta mecano-química.

### 3.1.1 Síntesis de la zeolita NaY microporosa

Se sintetizó una zeolita NaY microporosa a partir de los siguientes precursores de silicio, aluminio y sodio: dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , tamaño de partícula 0.2 - 0.3  $\mu\text{m}$ , Aldrich 99%), aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ , Sigma-Aldrich Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):53%, Na (as  $\text{Na}_2\text{O}$ ):42.5%) y metasilicato de sodio noahidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98%). También se agregó zeolita NaY en polvo (Aldrich, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1$ ), usada como ‘semilla’, dado que actúa como agente orientador de la estructura (Ji et al., 2016) y agua desionizada para favorecer el proceso de cristalización (Nouri et al., 2012), teniendo en cuenta las siguientes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.1$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.41$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=4.7$  y una relación másica semilla/ $\text{SiO}_2=0.1$ . La masa usada para cada uno de los precursores se detalla en el Anexo A.

Los precursores se incorporaron en un molino planetario de bolas PM 100 (Retsch) a 200 rpm durante 5 min, usando un vaso de molienda de acero inoxidable de 125 mL con 24 esferas de 1 cm de diámetro. Al terminar la molienda, se tamizó el sólido obtenido a través de un colador con abertura de 1 mm y se compactó en un reactor tubular de acero inoxidable, el cual fue llevado a tratamiento hidrotérmico en un horno Cole - Palmer modelo 5015-54 precalentado a 80 °C, donde permaneció 48 h. Transcurrido el tiempo, se filtró el material resultante con agua desionizada, con el fin de retirar los precursores que no reaccionaron y fue secado a 70 °C durante 2 h, obteniendo zeolita NaY microporosa.

### 3.1.2 Generación de mesoporos en zeolita NaY microporosa

Para obtener la zeolita NaY micro – mesoporosa, se realizó un pretratamiento ácido para desaluminizar parcialmente la zeolita y así flexibilizar su estructura (Tao et al., 2006). El tratamiento consistió en adicionar gota a gota una solución de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99%, Merck) a una suspensión inicial de zeolita NaY microporosa, de manera que, tras caer la última gota se

obtuviera una suspensión final en agitación constante a 200 rpm durante 60 min con una concentración de 0.1 M de ácido y una relación de 167 g de zeolita NaY/L de solución ácida. Para ello, la suspensión inicial se preparó con el 40 % del H<sub>2</sub>O correspondiente al volumen de la suspensión final. Luego, la suspensión se filtró con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro y se secó en un horno a 70 °C durante 2 h.

A continuación, se realizó un tratamiento con el tensoactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB, como agente director de la estructura mesoporosa (Zhu et al., 2011) e hidróxido de amonio, para desilicar y compensar la pérdida de aluminio del pretratamiento (Tao et al., 2006). Para ello, se preparó una solución de CTAB, agitando a 200 rpm hasta que se tornara translúcida y se agregó, junto con el NH<sub>4</sub>OH, a una suspensión de la zeolita pretratada para obtener una concentración de 0.36 M de NH<sub>4</sub>OH (Merck 25%), 0.22 M de (CTAB, Sigma 98%) y 85 g de zeolita/L de solución, homogeneizando con agitación constante a 200 rpm durante 20 min. Posteriormente, se transfirió la solución a un autoclave de acero inoxidable, con dimensiones 8 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro que contiene un recubrimiento de teflón y fue llevado a un horno precalentado a 150 °C durante 16 h. A la muestra recuperada se le retiró parcialmente el CTAB a través de centrifugado a 3500 rpm durante 10 min con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro y se secó en un horno a 70 °C durante 2 h. Finalmente, para retirar el CTAB restante se llevó a cabo una calcinación en un horno estático (ThermoScientific) a 550 °C durante 6 h con una rampa de 2 °C/min.

## **3.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales**

### **3.2.1 Propiedades estructurales**

La estructura cristalográfica de los catalizadores se evaluó mediante difracción de Rayos X. Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de rayos X (Bruker) modelo D8

ADVANCE con Geometría DaVinci. La potencia de funcionamiento fue de 40 kV, 40 mA y las mediciones se obtuvieron desde  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  a velocidades de escaneo de  $0.6^\circ/\text{min}$ .

### 3.2.2 Propiedades texturales

Las propiedades texturales se evaluaron mediante isotermas de adsorción - desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  utilizando un analizador de área de superficie (3Flex, Micromeritics). Antes de las mediciones, se dispuso de  $\sim 0.1500$  g de cada muestra en un sistema de desgasificación (VacPrep 061, Micromeritics) bajo atmósfera de vacío ( $\sim 7$  Pa) a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 h usando una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y luego a  $300^\circ\text{C}$  durante 6 h con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las medidas se tomaron dentro de un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0.0025 a 0.9900, con un tiempo de equilibrio de 10 s.

El área específica de los materiales se calculó con el método BET (Brunauer, S., Emmett, PH y Teller, 1938) después de realizar una optimización de la constante  $C_{\text{BET}}$  utilizando los criterios de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). El área superficial de microporos y mesoporos se estimó mediante el método del gráfico *t*-plot (Lippens & de Boer, 1965) mientras que las distribuciones de poros se determinaron mediante el método BJH (Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, 1951) y con la teoría NLDFT (Jaroniec, M., Kruk, M., Olivier, J. P., & Koch, 2000). Todos los métodos se encuentran disponibles en el software MicroActive del equipo.

### 3.2.3 Propiedades ácido - base

#### 3.2.3.1 Desorción de amoníaco y dióxido de carbono a temperatura programada

Para evaluar las propiedades ácidas y básicas de cada material se utilizó un sistema automatizado de micro reactor acoplado a un espectrómetro de masas (CATLAB, Hiden Analytical), donde se dispusieron 0.1000 g de muestra sostenido por lana de cuarzo en un tubo de cuarzo. Las muestras de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  fueron secadas a  $150^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y las zeolitas NaY microporosa y NaY micro - mesoporosa a  $300^\circ\text{C}$  a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 90 min con 50

mL/min de Argón (99.9%). Seguidamente, se dejaron enfriar a 50 °C bajo flujo de inerte para proceder con el ingreso durante 40 min de un flujo de 20 mL/min de una mezcla estándar 5% NH<sub>3</sub>/He, para evaluar la acidez o 2 mL/min de CO<sub>2</sub>, para evaluar la basicidad. Posteriormente, las muestras se purgaron con 50 mL/min de Ar durante 15 min a la misma temperatura para eliminar las moléculas adsorbidas físicamente. Finalmente, se desorbió el NH<sub>3</sub> o el CO<sub>2</sub> calentando la muestra hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un flujo de Ar de 50 mL/min. El perfil de desorción se obtuvo mediante espectrometría de masas siguiendo las señales de las relaciones masa/carga de argón ( $m/z=40$ ), amoníaco ( $m/z=17$ ) y dióxido de carbono ( $m/z=44$ ). Además, la cantidad de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> desorbido se estimó mediante una deconvolución gaussiana de cada curva de desorción mediante el software libre Fityk.

### **3.2.3.2 Desorción de piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) a temperatura programada**

La naturaleza de los sitios ácidos, Lewis y Brønsted, se evaluó por análisis FT-IR de piridina adsorbida (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> N, J.T. Baker, 99.9%), con un espectrómetro de infrarrojo Nicolet iS50 siguiendo el protocolo previamente establecido en el grupo de investigación (García-Sánchez et al., 2021). En primer lugar, los materiales se pastillaron en una prensa hidráulica (Specac) usando 2 ton durante 1 min, obteniendo discos de 12 mm de diámetro y ~10 mg, estos se colocaron en una celda de cuarzo con ventanas de ZnSe que hace parte de un sistema de vacío compuesto por una bomba Pfeiffer Hicube Eco Turbo que alcanza una presión de  $1 \times 10^{-7}$  Pa, ver Anexo B. A continuación, los materiales se desgasificaron a 450 °C durante 10 h en vacío, con el propósito de retirar la humedad y contaminantes presentes en las muestras y se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente para proceder a tomar un primer espectro usado como referencia. Enseguida, la adsorción se llevó a cabo a 150 °C durante 15 min, para lo que se expusieron las muestras a pulsos generados en un matraz de piridina hasta la saturación. Luego, se colocaron las muestras en vacío a

temperatura ambiente para eliminar la piridina físicamente adsorbida, recolectando los espectros FTIR. Este mismo procedimiento se realizó para desorciones a 150 y 250 °C. Finalmente, se normalizaron los espectros con la masa de cada pastilla, no obstante, no se obtuvieron espectros para el MgO debido a la fragilidad de la pastilla.

### 3.3 Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los óxidos se midió en un reactor de cuarzo de flujo continuo con un lecho de catalizador fijo, que se encontraba en línea con un espectrómetro de masas (QGA Gas Analyzer, Hiden Analytical), ver Anexo C. En primer lugar, se evaluó el comportamiento del alcohol isopropílico en un reactor vacío a diferentes temperaturas, ver Anexo D, con estos resultados, se observó conversión por encima de 350 °C, por lo tanto, la temperatura de reacción no debe superar este valor. Además, se realizaron pruebas preliminares con diferentes cantidades de alúmina y cuarzo para comprobar la replicabilidad y estimar el error estándar de las pruebas catalíticas.

Para evaluar cada material, se cargó el reactor de cuarzo con 1 cm de lana de cuarzo y un lecho de 0.8 cm<sup>3</sup> compuesto por ~ 0.1200 g (granulometría entre 75 y 180 μm) de catalizador diluido con cuarzo inerte (triturado en un tamaño de partícula entre 75 y 180 μm). El rango del tamaño de partícula fue seleccionado, teniendo en cuenta las recomendaciones de Dautzenberg, 1989, para minimizar la presencia de limitaciones de transferencia de energía influenciadas por las paredes del reactor y los gradientes axiales, específicamente, se cumplió que el diámetro del reactor era al menos 10 veces el diámetro de las partículas del catalizador y la relación entre la longitud del lecho y el diámetro de las partículas fuera superior a 50. Antes de la reacción, los catalizadores fueron secados con 50 mL/min de Argón (99.9%) durante 90 min a la temperatura indicada en la Tabla 2. Posteriormente, manteniendo el flujo de inerte, se llevó el sistema a la temperatura de reacción

y se dispuso en el modo de operación de ‘bypass’ durante 35 min para analizar el alimento de reacción, el cual consistió en una corriente de Ar saturada con alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Merck, 99.8%) a 30 °C, con la composición indicada en la Tabla 2, mezclada con 2 mL/min de Helio, usado como estándar interno. La presión parcial del alcohol fue ~ 7 kPa. Después del análisis del alimento, el sistema se dispuso en modo de operación normal para iniciar la reacción, la cual se monitoreó por 2 h y 45 min. Las líneas de alimento y salida del reactor se mantuvieron a 100 °C para evitar la condensación del alcohol y de los productos de reacción. Además, las relaciones masa/carga de los compuestos monitoreadas se presentan en la Tabla 3. Estas relaciones se seleccionaron según lo recomendado por (Aramendía et al., 1996) y por el software CATLAB del equipo.

**Tabla 2.**

*Condiciones de los ensayos catalíticos ejecutados*

Muestra	Temperatura de secado	Temperatura de reacción	Flujo de alimento
NaY micro NaY micro - meso	300 °C Rampa de 5 °C/min	280 °C	20 mL/min de Ar saturado con IPA 8 mL/min de Ar
MgO ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> Mg(Al)O	150 °C Rampa de 2 °C/min	300 °C	5 mL/min de Ar saturado con IPA 23 mL/min de Ar

**Tabla 3.**

*Relación masa – carga monitoreados en los ensayos catalíticos*

Compuesto	m/z
Alcohol isopropílico	45
Acetona	43
Propeno	41
Agua	18

Hidrógeno	2
Éter di-isopropílico	87
Helio	4

A partir de los resultados de las pruebas catalíticas, se obtuvo la conversión del alcohol isopropílico ( $\%X_{IPA}$ ) usando la ecuación (Ec. 1), según lo establecido por (Velasco-Rozo et al., 2021).

$$\%X_{IPA} = \frac{\frac{I_{IPA}^0 - I_{IPA}}{I_{He}^0 - I_{He}}}{\frac{I_{IPA}^0}{I_{He}^0}} * 100 \quad (Ec. 1)$$

Donde,  $I_{IPA}^0$  e  $I_{He}^0$  son las intensidades de las señales para el alcohol isopropílico y el estándar interno en el alimento, respectivamente; y  $I_{IPA}$  e  $I_{He}$  son las intensidades de las señales para el alcohol isopropílico y el estándar interno durante la reacción, respectivamente.

Además, para estimar los flujos de los productos de reacción, se utilizaron la ecuación (Ec. 2) y el factor de sensibilidad estimado a partir de pruebas de calibración de  $H_2$  y  $H_2O$ . El factor fue calculado según lo establecido por Velasco-Rozo et al., 2021.

$$\frac{I_p}{I_{He}} = l_p \frac{F_p}{F_{He}} \quad (Ec. 2)$$

Donde,  $I_p$  e  $I_{He}$  son las intensidades de las señales de los productos y el estándar interno, respectivamente;  $F_p$  e  $F_{He}$  son los flujos molares de los productos y el estándar interno, respectivamente e  $l_p$  es el factor de sensibilidad de cada producto.

## 4. Resultados

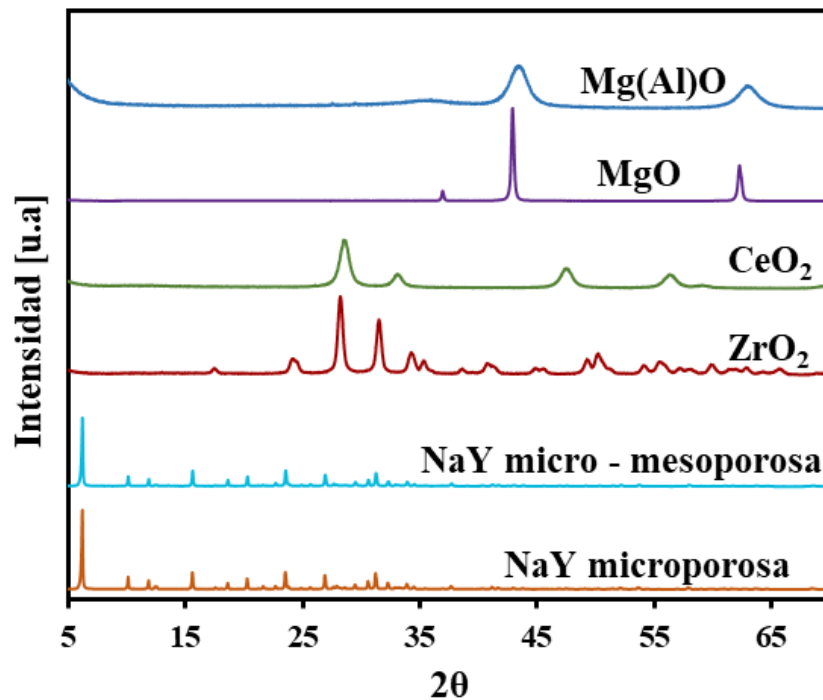
### 4.1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales

#### 4.1.1 Propiedades estructurales

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores se presentan en la Figura 3. Se observa que la hidrotalcita calcinada, nombrada como óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ , es un material con una estructura cristalina menos ordenada que la hidrotalcita sintética (Anexo E). Esto se debe a que la calcinación provoca la pérdida de agua, la deshidroxilación y la descomposición de los carbonatos en las capas intermedias de la hidrotalcita (McKenzie A.L. et al., 1992). La estructura difusa del  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  muestra picos con menor intensidad en los ángulos correspondientes a  $\text{MgO}$ :  $2\theta = 37.1^\circ$ ,  $43.1^\circ$  y  $62.5^\circ$  (Tamilselvi et al., 2013). Por otro lado, los picos de difracción del  $\text{MgO}$  corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0), lo que indica la presencia de  $\text{MgO}$  cúbico y se pueden asignar a una fase pura de periclase (Bagheri Gh et al., 2015; Ganguly et al., 2011). Además, el  $\text{CeO}_2$  exhibe picos que concuerdan con los planos (111), (200), (220) y (222), correspondientes a cristales con una estructura cúbica tipo fluorita (Ansari et al., 2016; Panahi-Kalamuei et al., 2015) y el patrón de difracción del  $\text{ZrO}_2$  muestra picos de difracción en  $2\theta = 24.0^\circ$ ,  $28.3^\circ$ ,  $31.5^\circ$ ,  $34.2^\circ$  y  $35.4^\circ$ , correspondientes al desarrollo de una estructura monoclinica (Min et al., 2022; Monte et al., 2000; Reddy Channu et al., 2011).

### Figura 3.

*Patrones de difracción de rayos-X los catalizadores usados.*



El difractograma de la zeolita sintetizada confirma la formación de zeolita NaY, debido a que presenta picos de difracción en  $2\theta = 6.20^\circ; 10.30^\circ; 11.80^\circ; 15.80^\circ; 18.60^\circ; 20.0^\circ; 23.56^\circ; 26.93^\circ; 31.20^\circ; 34.00^\circ$  y  $37.0^\circ$  correspondientes a una estructura cristalina tipo faujasita (Bortolatto et al., 2017). Además, la zeolita NaY micro – meso exhibe el mismo patrón de difracción, por lo que se puede comprobar que el pretratamiento ácido y posterior generación de mesoporos, no provocaron el colapso de la estructura cristalina del material. Este aspecto es de importancia debido a que el protocolo llevado a cabo en este trabajo no ha sido reportado en la literatura. Además, hasta el conocimiento de la autora, no se han encontrado reportes de la incorporación de mesoporos en una zeolita tipo faujasita sintetizada por una ruta mecanoquímica.

#### 4.1.2 Propiedades texturales

La Figura 4 presenta las isotermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> registradas para los catalizadores. Las curvas de volumen de poro acumulado y distribuciones de tamaño de poro se incluyen en el Anexo F. Además, las propiedades texturales de los distintos materiales se resumen

en la Tabla 4. Los resultados muestran que las zeolitas sintetizadas presentan una isoterma mixta: a presiones relativas bajas se observa una isoterma tipo I(a), según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015), característica de sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas y microporos con tamaño menores a 1 nm. Sin embargo, en presiones relativas mayores a 0.7, la zeolita NaY microporosa presenta un bucle de histéresis debido a espacios interpartícula generados por aglomerados de aluminosilicatos amorfos formados durante la síntesis mecano – química (García-Sánchez et al., 2021). Por otro lado, en presiones relativas mayores a 0.4, la zeolita NaY micro - mesoporosa presenta una isoterma de tipo IV(a) con un ciclo de histéresis tipo H4, asociado a mesoporos en forma de hendidura (Sing et al., 1985), esto confirma el éxito en la formación de mesoporos en una zeolita NaY sintetizada por ruta mecanoquímica, lo cual, hasta el conocimiento de la autora, no ha sido reportado previamente. Esta generación de mesoporos se debe a la ampliación del tamaño de los poros en presencia de la plantilla orgánica usada (CTAB), lo cual se refleja en un incremento de la superficie externa de 23 a 52 m<sup>2</sup>/g, mientras se produce una disminución en la microporosidad, pasando de un área microporosa de 724 m<sup>2</sup>/g a 647m<sup>2</sup>/g, ver Tabla 4.

**Figura 4.**

*Isotermas de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores.*

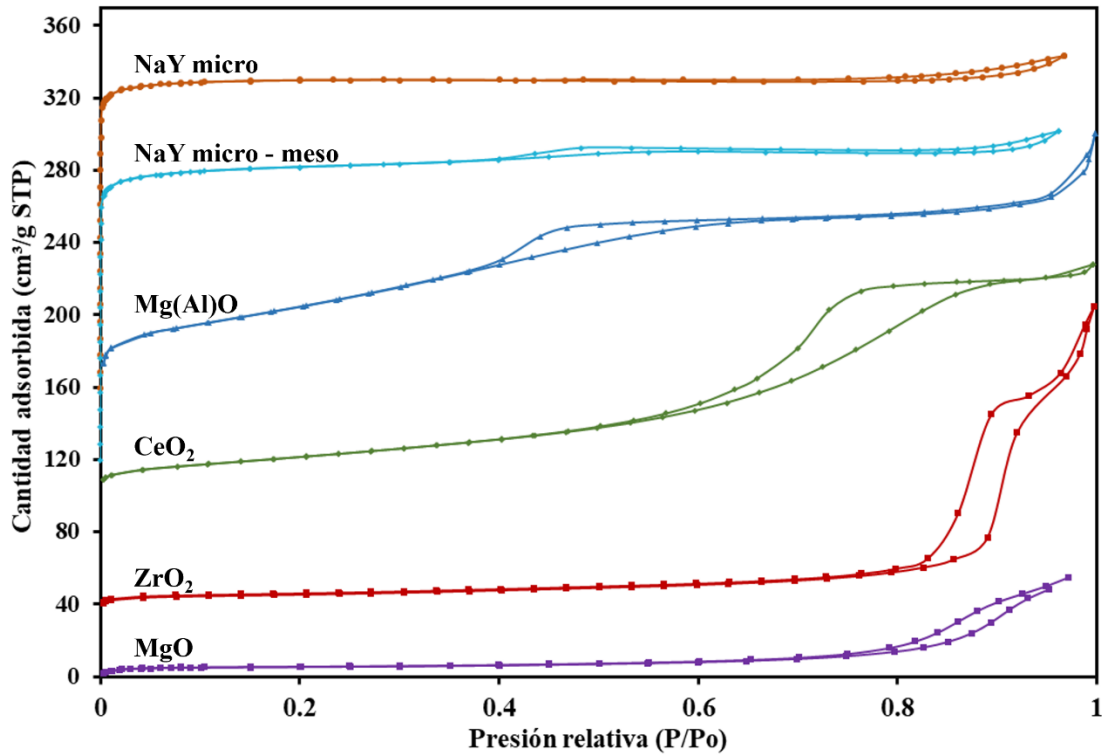


Tabla 4.

*Propiedades texturales de los catalizadores.*

Muestra	$S_{BET}$ [m²/g]	$S_{micro}$ [m²/g]	$S_{ext}$ [m²/g]	$V_{total}$ [cm³/g]	$Por_{NLDFT}$ [nm]	$Por_{BJH}$ [nm]
NaY micro	747	724	23	0.28	0.9	-
NaY micro - meso	699	647	52	0.27	0.9	3.3
Mg(Al)O	203	0	203	0.23	-	3.5
CeO <sub>2</sub>	111	10	101	0.21	-	7.3
ZrO <sub>2</sub>	38	16	22	0.25	-	15.7
MgO	19	11	8	0.09	-	13.4

*Nomenclatura:  $S_{BET}$ : superficie específica total;  $S_{micro}$ : superficie específica microporosa;  $S_{ext}$ : superficie específica externa,  $V_{total}$ : volumen total de poro,  $Por_{NLDFT}$ : tamaño promedio de poro calculado por el método NLDFT y  $Por_{BJH}$ : tamaño promedio de poro calculado por el método BJH.*

Los demás catalizadores exhiben isothermas tipo IV(a), típicas de materiales mesoporosos (Thommes et al., 2015). El Mg(Al)O muestra un bucle tipo H2 en el rango de presión relativa de 0.40 a 0.99 y el CeO<sub>2</sub> presenta el mismo tipo de histéresis pero se cierra alrededor de  $P/P_0 = 0.5$ , indicando la existencia de poros con una entrada estrecha y una cavidad grande en estos materiales (Sing et al., 1985). Por otra parte, el ZrO<sub>2</sub> muestra ciclo de histéresis tipo H1, asociado con materiales que consisten en aglomerados de esferas uniformes con distribuciones estrechas de tamaño de poro (Yao et al., 2007). El MgO exhibe un bucle tipo H3, el cual también se produce con poros en forma de ranura (El-Nahas et al., 2017). Además, los ciclos de histéresis del ZrO<sub>2</sub> y MgO se presentan a  $P/P_0$  más altos (0.80 – 0.99), revelando que el tamaño promedio de sus poros es mayor al de lo demás catalizadores, como se puede confirmar en la Tabla 4.

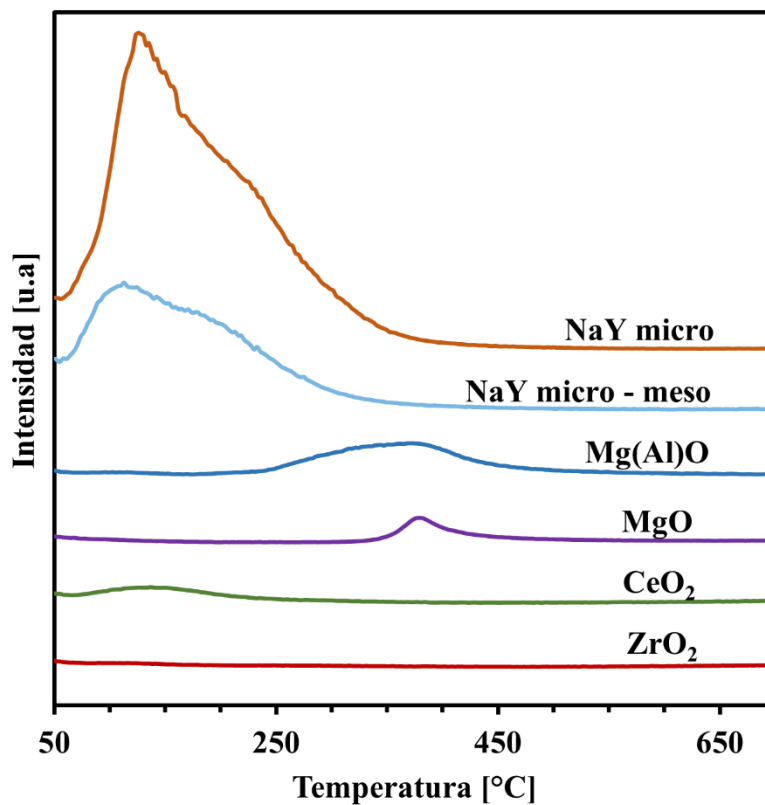
### 4.1.3 Propiedades ácido-base de los catalizadores

#### 4.1.3.1. Acidez

La acidez de los materiales se caracterizó en términos de cantidad y fuerza relativa mediante desorción a temperatura programada (TPD) de NH<sub>3</sub> y en términos de la naturaleza de los sitios (Lewis y Brönsted) mediante TPDs de adsorción de piridina. La Figura 5 presenta los perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> y la Tabla 5 la concentración de sitios ácidos estimada. Se puede observar que los materiales decrecen en términos de acidez en el orden NaY micro>NaY micro-meso>Mg(Al)O>MgO>CeO<sub>2</sub>>ZrO<sub>2</sub>. Este es un comportamiento coherente con la literatura, donde se ha demostrado que las zeolitas son materiales fuertemente ácidos, mientras que los óxidos como el MgO, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> tienen una acidez relativamente baja.

#### Figura 5.

*Perfiles de desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> de catalizadores usados.*

**Tabla 5.**

*Concentración de sitios ácidos de los catalizadores*

Muestra	Concentración de sitios ácidos [ $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ ]
NaY micro	1102
NaY micro - meso	352
Mg(Al)O	138
MgO	36
CeO <sub>2</sub>	26
ZrO <sub>2</sub>	2

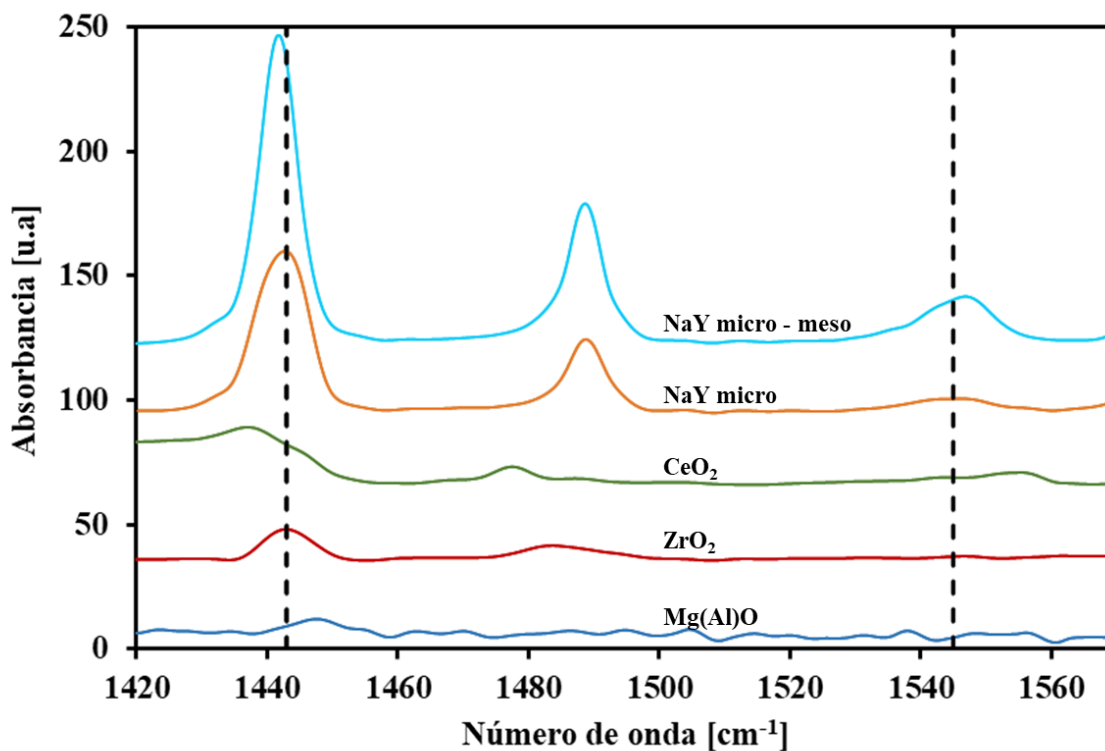
En la curva de desorción de la zeolita NaY micro, Figura 5, se observa un pico amplio entre 50 °C y 350 °C, con mayor intensidad en 130 °C, lo que indica presencia de sitios ácidos débiles y moderadamente débiles, principalmente de tipo Lewis, ver Figura 6. Estos se atribuyen a la existencia de  $\text{Na}^+$  en la red de la zeolita (Sandoval-Díaz et al., 2015) y a la presencia de

aluminosilicatos (aluminio extra – estructura) amorfos residuales generados en la síntesis mecano- química (Deng et al., 2016), los cuales, como se mencionó en la sección 4.1.2, son responsables del bucle de histéresis en la isoterma de adsorción - desorción de la zeolita microporosa. Además, al introducir la mesoporosidad en la zeolita, se observa una disminución en la concentración de sitios ácidos, provocado tras la desaluminización parcial del material (Jiao et al., 2016; Tao et al., 2006). Así mismo, se puede observar que la distribución de sitios es más homogénea, indicando la presencia de una mayor proporción de sitios ácidos moderadamente fuertes, la cual puede deberse a la eliminación de material amorfo de acidez débil durante la mesoestructuración, que, a su vez, ocasiona un aumento en la acidez Brönsted (Katada & Niwa, 2004). Por otro lado, un óxido con menor acidez, como el Mg(Al)O, presenta un pico ancho de desorción de amoníaco que inicia en 250 °C y alcanza su máxima intensidad a 370 °C, confirmando la presencia de sitios ácidos fuertes atribuidos a la existencia de Al<sup>3+</sup> coordinado en la superficie (McKenzie A.L. et al., 1992). Además, este óxido solo cuenta con sitios ácidos de Lewis, asignados a especies de Al-O-Mg ubicadas dentro de la estructura del MgO, que contienen cationes Al<sup>3+</sup>, ver Figura 6 (Kuśtrowski et al., 2004; Shen et al., 1998). Finalmente, el TPD de NH<sub>3</sub> del MgO presenta una concentración de sitios baja, sin embargo, son moderadamente fuertes dado que el pico se encuentra por encima de 350 °C, asociados a las especies Mg<sup>+2</sup> (Díez et al., 2011).

### **Figura 6.**

*FT-IR de adsorción de piridina. Desorción a 250°C.*

*Las bandas ubicadas alrededor de 1455 cm<sup>-1</sup> y 1545 cm<sup>-1</sup> corresponden a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted, respectivamente. La banda ubicada en el orden de 1491 cm<sup>-1</sup> corresponde a la superposición de la piridina adsorbida en los dos tipos de sitios, Brönsted y Lewis (Emeis, 1993)*



La curva del  $\text{CeO}_2$  exhibe la desorción de una cantidad pequeña de  $\text{NH}_3$ . Además, la temperatura de desorción  $< 200$  °C sugiere que la superficie de este óxido tiene acidez débil, la cual está relacionada con el catión  $\text{Ce}^{4+}$  y corresponde a una acidez del tipo Lewis (Tamura et al., 2012). Esto se debe a que la calcinación elimina los grupos hidroxilo, formando sitios de acidez de Lewis a partir de cationes metálicos expuestos (Zaki & Sheppard, 1983). De igual manera, la curva de desorción de  $\text{NH}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$  presenta un leve pico por debajo de  $200$  °C, que corresponde a  $2 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ , lo que indica que la superficie del catalizador casi no tiene acidez. Sin embargo, estos centros corresponden a sitios ácidos de Lewis según la Figura 6 y se atribuyen a la presencia de especies  $\text{Zr}^{4+}$  con coordinación insaturada (Viinikainen et al., 2009; Vlasenko et al., 2020).

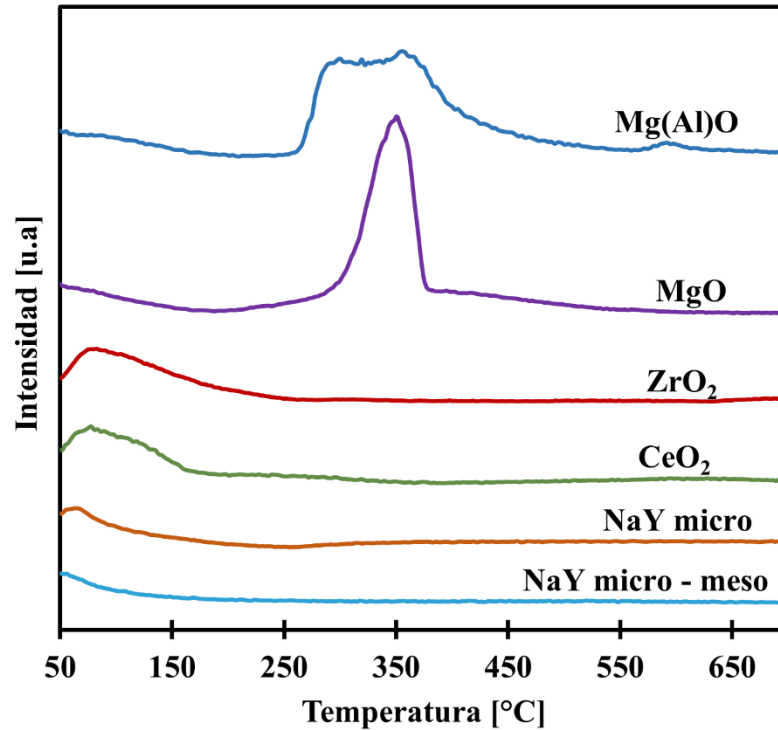
#### 4.1.3.2. Basicidad

La basicidad de los materiales se evaluó mediante desorción a temperatura programada (TPD) de  $\text{CO}_2$ , una técnica que permite medir la cantidad y fuerza relativa de sitios básicos en un

material. Los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  se muestran en la Figura 7 y la concentración de sitios básicos estimada para cada material se muestra en la Tabla 6. Entre los óxidos con mayor basicidad se encuentra el  $\text{MgO}$ , el cual exhibe la formación de un pico por encima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Algunos autores han identificado tres especies de sitios básicos presentes en los óxidos metálicos: bicarbonatos formados en grupos  $\text{OH}$  de Brønsted (sitios débiles) por debajo de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , carbonatos bidentados desorbidos de pares  $\text{Mg-O}$  (sitios de fuerza media) a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y carbonatos no identificados liberados de aniones de oxígeno  $\text{O}^{-2}$  de baja coordinación (sitios fuertes) por encima de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Díez et al., 2000). Siendo así, el  $\text{MgO}$  solo presenta sitios básicos fuertes, además, la concentración de sitios estimada ( $407\text{ }\mu\text{mol/g}$  de  $\text{CO}_2$ ) es cercana a la reportada por Gervasini et al., 1997 ( $407\text{ }\mu\text{mol/g}$  de  $\text{CO}_2$ ). Asimismo, también se observa una gran cantidad de sitios básicos en el  $\text{Mg(Al)O}$ , en este caso, la curva de desorción sugiere que la superficie no es uniforme y no posee centros de fuerza débil dado que los picos se encuentran por encima de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , de manera que, los sitios básicos están distribuidos en una proporción similar y se atribuyen a carbonatos bidentados tanto de pares  $\text{Mg-O}$  como de pares  $\text{Al-O}$  y aniones de oxígeno  $\text{O}^{-2}$  aislados (Di Cosimo et al., 1998; Díez et al., 2003; Shen et al., 1998). Adicionalmente, se observó un pico de desorción por encima de la temperatura de calcinación, que puede atribuirse a la finalización del proceso de deshidroxilación y descomposición de los carbonatos tras la adsorción de  $\text{CO}_2$  (Dębek et al., 2016). En resumen, el  $\text{Mg(Al)O}$  posee una mayor concentración total de sitios básicos que el  $\text{MgO}$ , ver Tabla 6, pero los sitios básicos del  $\text{MgO}$  tienen mayor fuerza.

**Figura 7.**

*Perfiles de desorción a temperatura programada de  $\text{CO}_2$  de catalizadores usados.*

**Tabla 6.**

*Concentración de sitios básicos de los catalizadores*

Muestra	Concentración de sitios básicos [ $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ]
Mg(Al)O	591
MgO	425
ZrO <sub>2</sub>	169
CeO <sub>2</sub>	139
NaY micro	21
NaY micro - meso	7

Por otro lado, el ZrO<sub>2</sub> exhibe un pico con mayor intensidad a 70 °C, evidenciando una mayor proporción de sitios básicos débiles. Estos sitios débiles se encuentran relacionados con la presencia de bicarbonatos debidos a la adsorción de CO<sub>2</sub> en hidroxilos básicos. Sin embargo, el pico se extiende hasta 250 °C, por lo que se puede considerar que también presenta sitios con fuerza moderada, los cuales forman carbonatos bidentados en pares Zr<sup>4+</sup> O<sup>-2</sup> (Vlasenko et al.,

2020). En cuanto al  $\text{CeO}_2$ , la desorción máxima de  $\text{CO}_2$  se produce a temperaturas menores de  $150^\circ\text{C}$ , esto sugiere que los sitios básicos son débiles y corresponde a grupos OH presentes en la superficie (Xie et al., 2022). Finalmente, los sitios básicos en las zeolitas se asocian a especies similares a carbonatos en átomos de oxígeno que se encuentran en la estructura. En los dos materiales, NaY micro y NaY micro - meso, la concentración es baja, además, debido a que la temperatura de desorción de la molécula es inferior a  $150^\circ\text{C}$ , los sitios se consideran débiles (Busca, 2017; Schoonheydt et al., 2012).

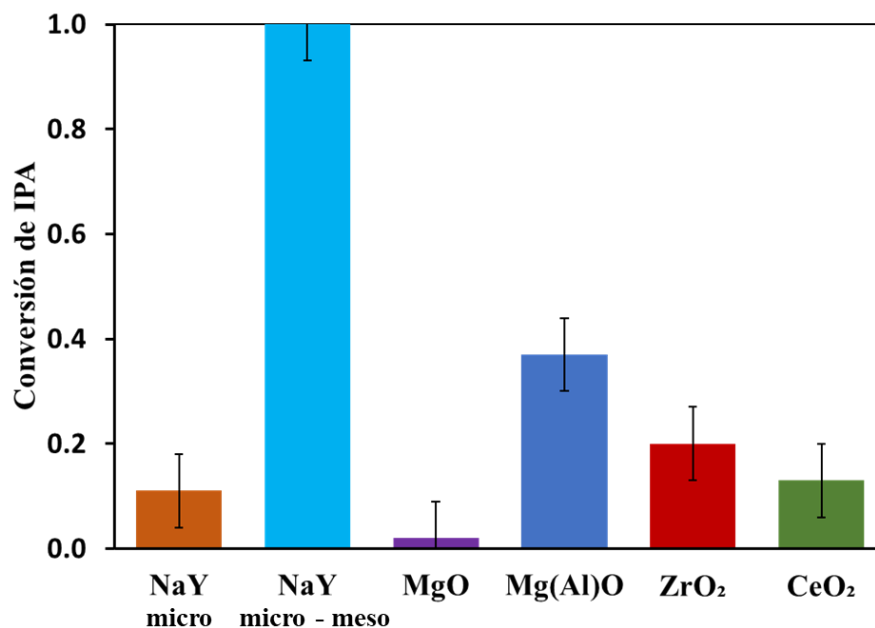
En general, se observó que los óxidos tienen una proporción mayor de sitios básicos, en comparación con los sitios ácidos. Sin embargo, la mayoría corresponde a sitios de fuerza débil.

#### 4.2 Evaluación catalítica

Los resultados de la actividad catalítica se presentan en la Figura 8. En ella se muestra que los catalizadores basados en zeolitas presentaron una conversión significativa de alcohol isopropílico a  $280^\circ\text{C}$  y los demás óxidos metálicos presentaron actividad catalítica a  $300^\circ\text{C}$ . Esto es contradictorio con los estudios previos de Díez et al., 2000, donde el  $\text{MgO}$  presentó conversiones a temperaturas de menores a  $260^\circ\text{C}$ . También es contradictorio con (Min et al., 2022; Pyen et al., 2018) donde el  $\text{ZrO}_2$  exhibió conversiones a temperaturas de menores a  $240^\circ\text{C}$  y con Díez et al., 2003 quien logró conversión del  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  a  $260^\circ\text{C}$ , lo que sugiere que el método utilizado en este tipo de estudios tiene una baja reproducibilidad.

#### Figura 8

*Conversión de alcohol isopropílico sobre catalizadores para las zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a  $280^\circ\text{C}$  y para el  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  a  $300^\circ\text{C}$ .*



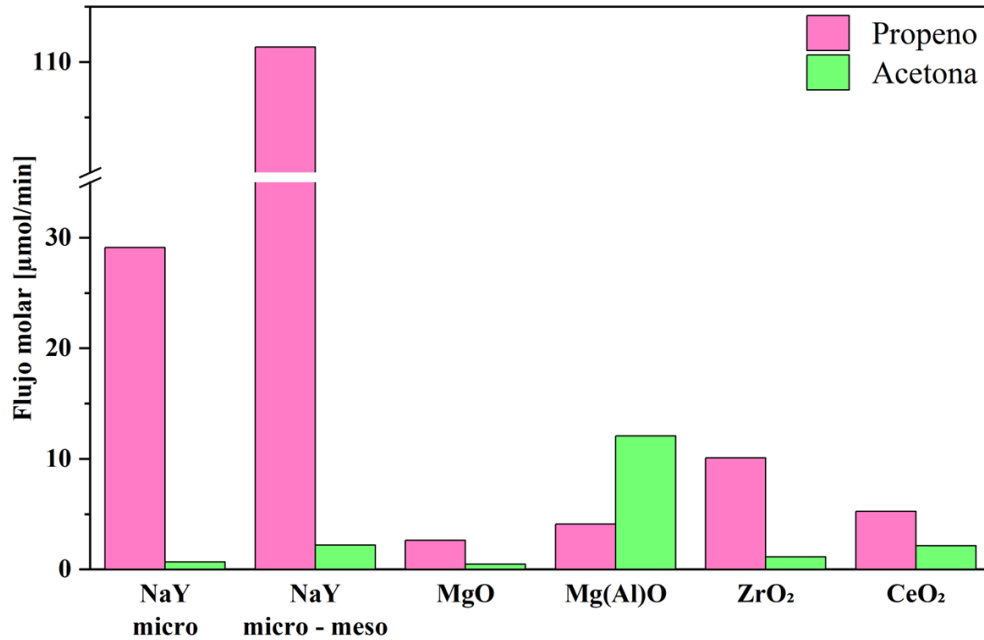
*Nota: La abreviatura IPA corresponde a alcohol isopropílico*

Se observa que la zeolita NaY micro – meso convirtió la totalidad del alcohol isopropílico ingresado al sistema, a diferencia de la zeolita NaY micro, que tuvo una conversión del 11 %. Esto puede ocurrir porque los mesoporos facilitan el transporte de las moléculas de alcohol isopropílico a través de los poros hasta los sitios ácidos de las zeolitas (De Jong et al., 2005; Silva et al., 2012). Entre los demás óxidos, el Mg(Al)O presentó mayor conversión (37 %), seguido del ZrO<sub>2</sub> (20 %), CeO<sub>2</sub> (13 %) y el MgO tuvo la menor actividad catalítica (2 %).

La Figura 9 presenta los flujos molares de propeno y acetona obtenidos a partir de la descomposición de alcohol isopropílico para cada catalizador estudiado. Todos los catalizadores estudiados mostraron actividad catalítica para la deshidratación del alcohol isopropílico, produciendo propeno. No se observó formación de éter di isopropílico en los catalizadores empleados en este estudio. Por otro lado, en el caso de las zeolitas no se observó deshidrogenación del alcohol.

**Figura 9.**

*Flujos molares de productos en la descomposición de alcohol isopropílico sobre zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a 280 °C y para el MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Mg(Al)O a 300 °C.*

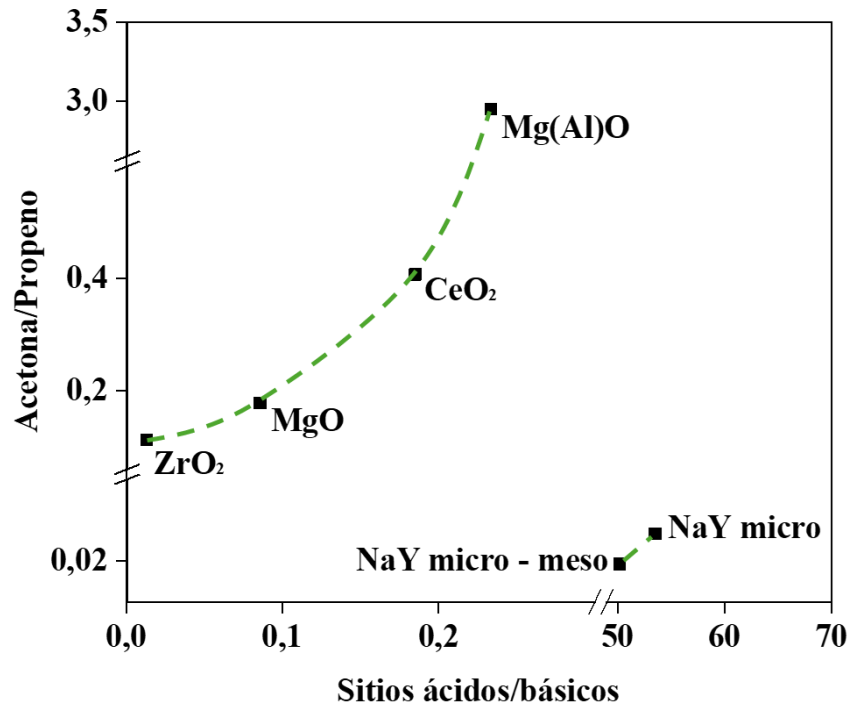


En la Figura 10 se observa la correlación entre la relación molar flujo de propeno/flujo de acetona y la relación concentración de sitios ácidos/concentración de sitios básicos. En la gráfica se puede observar una relación proporcional, que indica que una mayor cantidad de sitios ácidos favorece la producción de acetona. Sin embargo, es contraria a la documentada por diversos estudios (Aramendía et al., 1999; Triantafillidis & Evmiridis, 2000). Esto indica que, bajo las condiciones estudiadas, la formación de propeno puede estar relacionada no solo con la cantidad de sitios ácidos en la superficie sino también, puede existir una influencia de la basicidad del catalizador.

**Figura 10.**

*Correlación entre la proporción de productos en la descomposición de alcohol isopropílico*

sobre zeolitas NaY micro y micro-mesoporosa a 280 °C y para el MgO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Mg(Al)O a 300 °C, estimada como el flujo molar de propeno/flujo molar de acetona y la relación concentración de sitios ácidos/concentración de sitios básicos presentes en el catalizador.



En el caso de las zeolitas, se observó una producción de propeno consistente con lo reportado previamente para materiales ácidos (Triantafillidis & Evmiridis, 2000). Sin embargo, la tasa de deshidratación se vio favorecida en la zeolita NaY micro – meso debido a la presencia de sitios ácidos Brønsted (Murphy et al., 2019). Por otro lado, con el uso de Mg(Al)O, en el que predominaba la basicidad, se favoreció la producción de acetona. Sin embargo, el MgO favoreció la producción de propeno, a pesar de tener también una basicidad predominante, ver Tabla 5 y Tabla 6. Esto puede atribuirse a que la tasa de formación de acetona está relacionada con la densidad de sitios básicos de fuerza moderada, mientras que la formación de propeno se ve favorecida cuando se usan sólidos que contienen una población significativa de sitios básicos fuertes, aunque están presentes algunos sitios ácidos, debido a que la formación de propeno, a

través del mecanismo  $E_{1cb}$ , requiere pares ácido-base de fuerza desequilibrada (sitios básicos fuertes) (Díez et al., 2000; Gervasini et al., 1997; Turek & Krowiak, 2012). El  $ZrO_2$ , por otra parte, presenta selectividad hacia la deshidratación, a pesar de que posee mayor concentración de sitios básicos, lo cual se puede deber a que la tasa de deshidratación aumenta con la fuerza de los centros básicos de fuerza moderada en el mecanismo de eliminación  $E_2$  (Turek & Krowiak, 2012), de igual manera, ocurre con el  $CeO_2$ . En general, en el caso de catalizadores con centros ácidos de Lewis, se ha encontrado que la tasa de deshidratación aumenta cuando la fuerza de los centros básicos es mayor (Turek & Krowiak, 2012), tal como se pudo observar para el  $MgO$ ,  $ZrO_2$  y  $CeO_2$ .

## 5. Conclusiones

Los catalizadores empleados son mayormente sólidos cristalinos y mesoporosos, con propiedades ácido-base clave con las que se determinó que el  $MgO$ ,  $Mg(Al)O$  y  $ZrO_2$  son básicos,  $CeO_2$  es anfótero y las zeolitas son ácidas, donde el  $Mg(Al)O$  se destaca como el material que favorece la producción de  $H_2$ .

Además, se observó una relación directamente proporcional entre la proporción de sitios ácidos y básicos y la formación de acetona con respecto al propeno, donde, la fuerza de los sitios también parece influir en la formación de productos.

**Referencias bibliográficas**

- Abas, N., Kalair, A., & Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, *69*, 31–49. <https://doi.org/10.1016/J.FUTURES.2015.03.003>
- Abdelsadek, Z., Gonzalez-Cortes, S., Bali, F., OuizaCherifi, Halliche, D., & Masset, P. J. (2022). Evaluation of the reactivity, selectivity and lifetime of hydrotalcite-based catalysts using isopropanol as probe molecule. *Research on Chemical Intermediates*, *48*(3), 1073–1093. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04640-2>
- Ahuja, V., Bhatt, A. K., Ravindran, B., Yang, Y. H., & Bhatia, S. K. (2023). A Mini-Review on Syngas Fermentation to Bio-Alcohols: Current Status and Challenges. *Sustainability (Switzerland)*, *15*(4), 1–21. <https://doi.org/10.3390/su15043765>
- Ansari, A. A., Labis, J. P., Alam, M., Ramay, S. M., Ahmad, N., & Mahmood, A. (2016). Synthesis, structural and optical properties of Mn-doped ceria nanoparticles: A promising catalytic material. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, *29*(3), 265–273. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0387-0>
- Aramendía, M. A., Boráu, V., García, I. M., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J. M., Porras, A., & Urbano, F. J. (1999). Comparison of different organic test reactions over acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *184*(1), 115–125. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00096-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00096-4)
- Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Porras, A., & Urbano, F. J. (1996). Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes: Study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *Journal of Catalysis*, *161*(2), 829–838. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0246>

- Badnore, A. U., Chaudhari, A. P., Patel, J. K., & Pandit, A. B. (2019). Effect of solvents on properties of the ultrasound assisted synthesized ceria nanoparticles and its performance as an adsorbent. *Advanced Powder Technology*, 30(5), 1058–1066. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.03.001>
- Bagheri Gh, A., Sabbaghan, M., & Mirgani, Z. (2015). A comparative study on properties of synthesized MgO with different templates. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1286–1291. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.059>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(2), 373–380.
- Bedia, J., Rosas, J. M., Vera, D., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts. *Catalysis Today*, 158(1–2), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.043>
- Bockisch, C., Lorance, E. D., Hartnett, H. E., Shock, E. L., & Gould, I. R. (2018). Kinetics and Mechanisms of Dehydration of Secondary Alcohols under Hydrothermal Conditions. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(8), 821–832. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00030>
- Bonitatibus, P. J., Chakraborty, S., Doherty, M. D., Siclovan, O., Jones, W. D., & Soloveichik, G. L. (2015). Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(6), 1687–1692. <https://doi.org/10.1073/pnas.1420199112>
- Bortolatto, L. B., Boca Santa, R. A. A., Moreira, J. C., Machado, D. B., Martins, M. A. P. M.,

- Fiori, M. A., Kuhnen, N. C., & Riella, H. G. (2017). Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.030>
- Brunauer, S., Emmett, PH y Teller, E. (1938). in Multimolecular. *J. Am.Chem.Soc.*, 60(2), 309–319.
- Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.04.007>
- Dautzenberg, F. M. (1989). *Ten Guidelines for Catalyst Testing*. 99–119. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0411.ch011>
- De Jong, K. P., Koster, A. J., Janssen, A. H., & Ziese, U. (2005). Electron tomography of molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 157, 225–242. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(05\)80013-8](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(05)80013-8)
- Dębek, R., Motak, M., Duraczyska, D., Launay, F., Galvez, M. E., Grzybek, T., & Da Costa, P. (2016). Methane dry reforming over hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al mixed oxides: The influence of Ni content on catalytic activity, selectivity and stability. *Catalysis Science and Technology*, 6(17), 6705–6715. <https://doi.org/10.1039/c6cy00906a>
- Deng, C., Zhang, J., Dong, L., Huang, M., Li, B., Jin, G., Gao, J., Zhang, F., Fan, M., Zhang, L., & Gong, Y. (2016). The effect of positioning cations on acidity and stability of the framework structure of  $\gamma$  zeolite. *Scientific Reports*, 6(March), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep23382>
- Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., & Apesteguía, C. R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*, 178(2), 499–510.

<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>

- Díez, V. K., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2000). Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. *Catalysis Today*, 63(1), 53–62. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00445-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00445-4)
- Díez, V. K., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2003). Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg yAlO<sub>x</sub> catalysts for alcohol elimination reactions. *Journal of Catalysis*, 215(2), 220–233. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00010-1)
- Díez, V. K., Ferretti, C. A., Torresi, P. A., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2011). Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions. *Catalysis Today*, 173(1), 21–27. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2011.02.060>
- Dubois, J. L., Postole, G., Silvester, L., & Auroux, A. (2022). Catalytic Dehydration of Isopropanol to Propylene. *Catalysts*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/catal12101097>
- El-Nahas, S., Abdelkader, A., Halawy, S. A., & Mohamed, M. A. (2017). Nanocrystalline MgO samples (11.5 and 12.6 nm) derived from two different precursors: characterization and catalytic activity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(3), 1313–1322. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6277-5>
- Emeis, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. In *Journal of Catalysis* (Vol. 141, Issue 2, pp. 347–354). <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
- Fishel, C. T., & Davis, R. J. (1994). Characterization of Mg—Al Mixed Oxides by Temperature-Programmed Reaction of 2-Propanol. *Langmuir*, 10(1), 159–165.

<https://doi.org/10.1021/la00013a024>

Ganguly, A., Trinh, P., Ramanujachary, K. V., Ahmad, T., Mugweru, A., & Ganguli, A. K. (2011). Reverse micellar based synthesis of ultrafine MgO nanoparticles (8–10 nm): Characterization and catalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(1), 137–142. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2010.09.041>

García-Sánchez, J., Darío Mora-Vergara, I., Molina-Velasco, D. R., Antonio Henao-Martínez, J., & Gabriel Baldovino-Medrano, V. (2021). Key Factors During the Milling Stage of the Seed-assisted and Solvent-free Synthesis of MFI and Catalytic Behavior in the Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol. *ChemCatChem*, 13(16), 3713–3730. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100479>

Gervasini, A., Fenyvesi, J., & Auroux, A. (1997). Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catalysis Letters*, 43(3), 219–228. <https://doi.org/10.1023/a:1018979731407>

Haffad, D., Chambellan, A., & Lavalley, J. C. (2001). Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168(1–2), 153–164. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00516-1)

Hassan, A., Ilyas, S. Z., Jalil, A., & Ullah, Z. (2021). Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(17), 21204–21211. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12205-w>

Jalid, F., Khan, T. S., & Haider, M. A. (2021). Insights into the activity and selectivity trends in non-oxidative dehydrogenation of primary and secondary alcohols over the copper catalyst. *Catalysis Today*, 370, 151–160. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.11.021>

- Jaroniec, M., Kruk, M., Olivier, J. P., & Koch, S. (2000). A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. *In Studies in Surface Science and Catalysis*, 128, 71–80.
- Ji, Y., Wang, Y., Xie, B., & Xiao, F. S. (2016). Zeolite Seeds: Third Type of Structure Directing Agents in the Synthesis of Zeolites. *Comments on Inorganic Chemistry*, 36(1), 1–16. <https://doi.org/10.1080/02603594.2015.1031375>
- Jiao, W. Q., Ding, J., Shi, Z. B., Liang, X. M., Wang, Y. M., Zhang, Y. H., Tang, Y., & He, M. Y. (2016). Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 237–247. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.03.045>
- Joensen, F., & Rostrup-Nielsen, J. R. (2002). Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2), 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00939-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00939-9)
- Katada, N., & Niwa, M. (2004). Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(3), 161–170. <https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000038534.37849.16>
- Ko, Y. J., Cha, J., Jeong, W. Y., Lee, M. E., Cho, B. H., Nisha, B., Jeong, H. J., Park, S. E., & Han, S. O. (2022). Bio-isopropanol production in *Corynebacterium glutamicum*: Metabolic redesign of synthetic bypasses and two-stage fermentation with gas stripping. *Bioresource Technology*, 354(February), 127171. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127171>
- Kuśtrowski, P., Chmielarz, L., Bozek, E., Sawalha, M., & Roessner, F. (2004). Acidity and basicity

- of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, 39(2), 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.032>
- Lippens, B. C., & de Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- Ma, N., Zhao, W., Wang, W., Li, X., & Zhou, H. (2024). Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 379–396. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.09.021>
- McKenzie A.L., Fishel C.T., & Davi R.J. (1992). Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, 138(2), 547–561.
- Meira, D. M., Cortez, G. G., Monteiro, W. R., & Rodrigues, J. A. J. (2006). Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors: The effect of acid-base properties on the oxidation of isopropanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23(3), 351–358. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000300008>
- Min, H. K., Kim, Y. W., Kim, C., Ibrahim, I. A. M., Han, J. W., Suh, Y. W., Jung, K. D., Park, M. B., & Shin, C. H. (2022). Phase transformation of ZrO<sub>2</sub> by Si incorporation and catalytic activity for isopropyl alcohol dehydration and dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 428(August 2021), 131766. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131766>
- Monte, F. Del, Larsen, W., & Mackenzie, J. D. (2000). Stabilization of tetragonal ZrO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(3), 628–634. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01243.x>

- Mostafa, S., Croy, J. R., Heinrich, H., & Cuenya, B. R. (2009). Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO<sub>2</sub>: A study of activity, selectivity, and stability. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 353–362. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2009.07.028>
- Murphy, B. M., Wu, J., Cho, H. J., Soreo, J., Wang, C., Ma, L., & Xu, B. (2019). Nature and Catalytic Properties of In-Situ-Generated Brønsted Acid Sites on NaY. *ACS Catalysis*, 9(3), 1931–1942. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03936>
- Nouri, A., Mostafa, J., Mansour, K., & Toraj, M. (2012). Effects of hydrothermal parameters on the synthesis of nanocrystalline zeolite NaY. *Clays and Clay Minerals*, 60(6), 610–615. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600606>
- Panahi-Kalamuei, M., Alizadeh, S., Mousavi-Kamazani, M., & Salavati-Niasari, M. (2015). Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via hydrothermal route. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1301–1305. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.05.046>
- Pyen, S., Hong, E., Shin, M., Suh, Y. W., & Shin, C. H. (2018). Acidity of co-precipitated SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides in the acid-catalyzed dehydrations of iso-propanol and formic acid. *Molecular Catalysis*, 448(January), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.031>
- Reddy Channu, V. S., Kalluru, R. R., Schlesinger, M., Mehring, M., & Holze, R. (2011). Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for optical and electrochemical applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 386(1–3), 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.016>
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to

microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160, 49–56.  
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5)

Sandoval-Díaz, L. E., González-Amaya, J. A., & Trujillo, C. A. (2015). General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243.  
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.04.038>

Schoonheydt, R. A., Geerlings, P., Pidko, E. A., & Van Santen, R. A. (2012). The framework basicity of zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(36), 18705–18717.  
<https://doi.org/10.1039/c2jm31366a>

Shen, J., Tu, M., & Hu, C. (1998). Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 137(2), 295–301. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7739>

Silva, B., Figueiredo, H., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Lewandowska, A. E., Bañares, M. A., Neves, I. C., & Tavares, T. (2012). Evaluation of ion exchange-modified Y and ZSM5 zeolites in Cr(VI) biosorption and catalytic oxidation of ethyl acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 406–413.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.002>

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1002/pola.26338>

Sudduth, B., Yun, D., Sun, J., & Wang, Y. (2021). Facet-Dependent selectivity of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in 2-Propanol conversion. *Journal of Catalysis*, 404, 96–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.009>

- Tamilselvi, P., Yelilarasi, A., Hema, M., & Anbarasan, R. (2013). *Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method*. 2(1), 1–5.
- Tamura, M., Tonomura, T., Shimizu, K. I., & Satsuma, A. (2012). Transamidation of amides with amines under solvent-free conditions using a CeO<sub>2</sub> catalyst. *Green Chemistry*, 14(3), 717–724. <https://doi.org/10.1039/c2gc16316k>
- Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L., & Kaneko, K. (2006). *Mesopore-Modified Zeolites : Preparation , Characterization , and Applications*. 896–910.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Triantafillidis, C. S., & Evmiridis, N. P. (2000). Dealuminated H-Y zeolites: Influence of the number and type of acid sites on the catalytic activity for isopropanol dehydration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(9), 3233–3240. <https://doi.org/10.1021/ie000002s>
- Turek, W., Haber, J., & Krowiak, A. (2005). Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. *Applied Surface Science*, 252(3), 823–827. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.059>
- Turek, W., & Krowiak, A. (2012). Evaluation of oxide catalysts' properties based on isopropyl alcohol conversion. *Applied Catalysis A: General*, 417–418, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.030>
- Velasco-Rozo, E. A., Ballesteros-Rueda, L. M., & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). A Method

- for the Accurate Quantification of Gas Streams by Online Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 32(8), 2135–2143.  
<https://doi.org/10.1021/jasms.1c00090>
- Viinikainen, T., Rönkkönen, H., Bradshaw, H., Stephenson, H., Airaksinen, S., Reinikainen, M., Simell, P., & Krause, O. (2009). Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 362(1–2), 169–177.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.037>
- Vlasenko, N. V., Kyriienko, P. I., Yanushevskaya, O. I., Valihura, K. V., Soloviev, S. O., & Strizhak, P. E. (2020). The Effect of Ceria Content on the Acid–Base and Catalytic Characteristics of ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> Oxide Compositions in the Process of Ethanol to n-Butanol Condensation. *Catalysis Letters*, 150(1), 234–242. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02937-x>
- Wang, J. A., Bokhimi, X., Novaro, O., López, T., & Gómez, R. (1999). Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1–2), 291–300.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00035-7)
- Wang, J. A., Bokhimi, X., Novaro, O., López, T., Tzompantzi, F., Gómez, R., Navarrete, J., Llanos, M. E., & López-Salinas, E. (1999). Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137(1–3), 239–252.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00077-6)
- Xie, Y., Chen, J., Wu, X., Wen, J., Zhao, R., Li, Z., Tian, G., Zhang, Q., Ning, P., & Hao, J. (2022). Frustrated Lewis Pairs Boosting Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation Performance over

Ni/CeO<sub>2</sub> Nanocatalysts. *ACS Catalysis*, 10587–10602.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02535>

Yao, Y. Q., Ying, Y. F., Luo, M. F., Wang, Y. J., & Ma, J. M. (2007). Mesoporous structure of praseodymium-stabilized zirconia. *Materials Letters*, 61(1), 192–195.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2006.04.029>

Zaki, M. I., & Sheppard, N. (1983). An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria. *Journal of Catalysis*, 80(1), 114–122.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90235-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90235-X)

Zhou, J., Guo, R. T., Zhang, X. F., Liu, Y. Z., Duan, C. P., Wu, G. L., & Pan, W. G. (2021). Cerium oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: A review. *Energy and Fuels*, 35(4), 2981–2998.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04231>

Zhu, Y., Hua, Z., Zhou, J., Wang, L., Zhao, J., Gong, Y., Wu, W., Ruan, M., & Shi, J. (2011). Hierarchical mesoporous zeolites: Direct self-assembly synthesis in a conventional surfactant solution by kinetic control over the zeolite seed formation. *Chemistry - A European Journal*, 17(51), 14618–14627. <https://doi.org/10.1002/chem.201101401>

**Apéndices****Anexo A.** Síntesis de zeolita Y mecano-química

A continuación, se presentan en la Tabla 7 las cantidades teóricas para sintetizar zeolita NaY microporosa por la ruta mecano – química.

**Tabla 7.**

*Cantidades teóricas de reactivos en la síntesis de zeolita NaY microporosa*

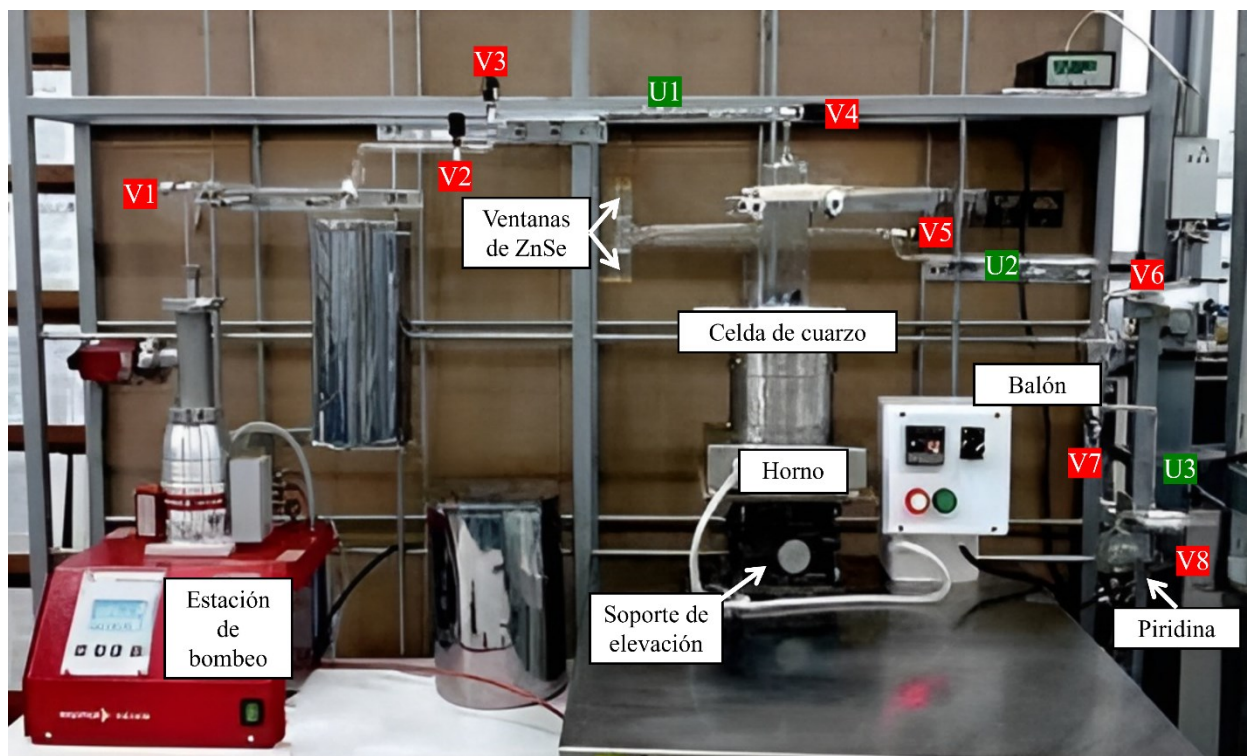
<b>Compuesto</b>	<b>Masa teo (g)</b>
SiO <sub>2</sub>	2.2435
NaAlO <sub>2</sub>	1.5819
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2.8907
NaY	0.2838
H <sub>2</sub> O	2.3805

**Anexo B.** Sistema de adsorción/desorción de piridina para análisis de acidez

El sistema para la adsorción/desorción de piridina cuenta con 3 uniones (U) que permiten acoplar la celda de cuarzo, el balón y el recipiente que contiene la piridina, además, tiene 8 válvulas (V) para controlar el vacío por tramos durante el análisis.

**Figura 11.**

*Montaje para el análisis de adsorción/desorción de piridina*



**Anexo C.** Sistema para experimentos catalíticos

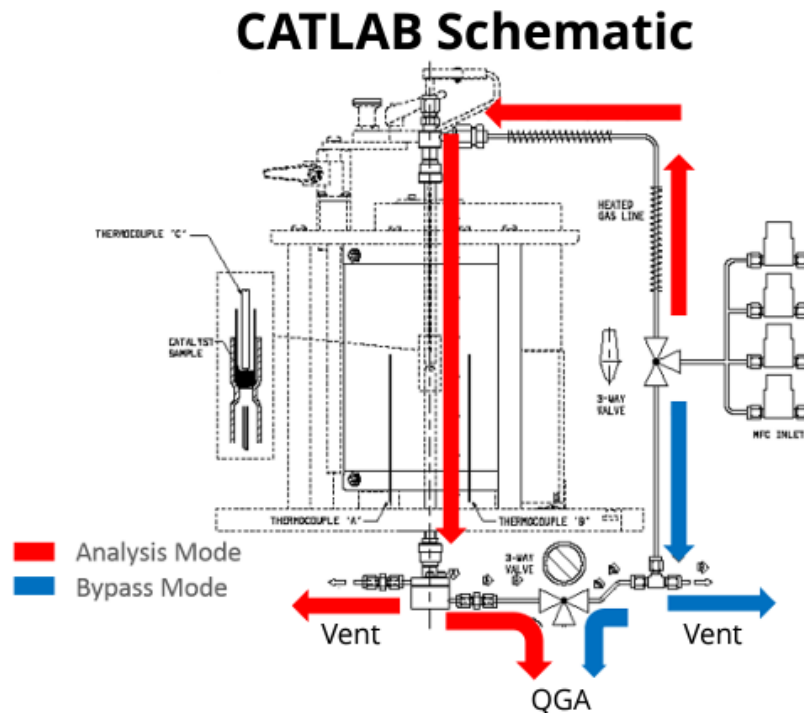
El sistema del reactor de cuarzo en el que se llevaron a cabo los ensayos catalíticos cuenta con dos modos de operación:

**Bypass:** donde el flujo de alimentación se deriva a un sistema de bypass, con el propósito de que no interactúe con el lecho catalítico, fue utilizado para observar las señales del alimento de la reacción.

**Análisis:** donde el flujo de alimentación se deriva al reactor, con el propósito de que interactúe con el lecho catalítico donde las mediciones se utilizaron para observar las señales de los productos de la reacción.

**Figura 12.**

*Diagrama del sistema para ejecutar ensayos catalíticos*



*Nota:* Adoptado de Hiden Analytical

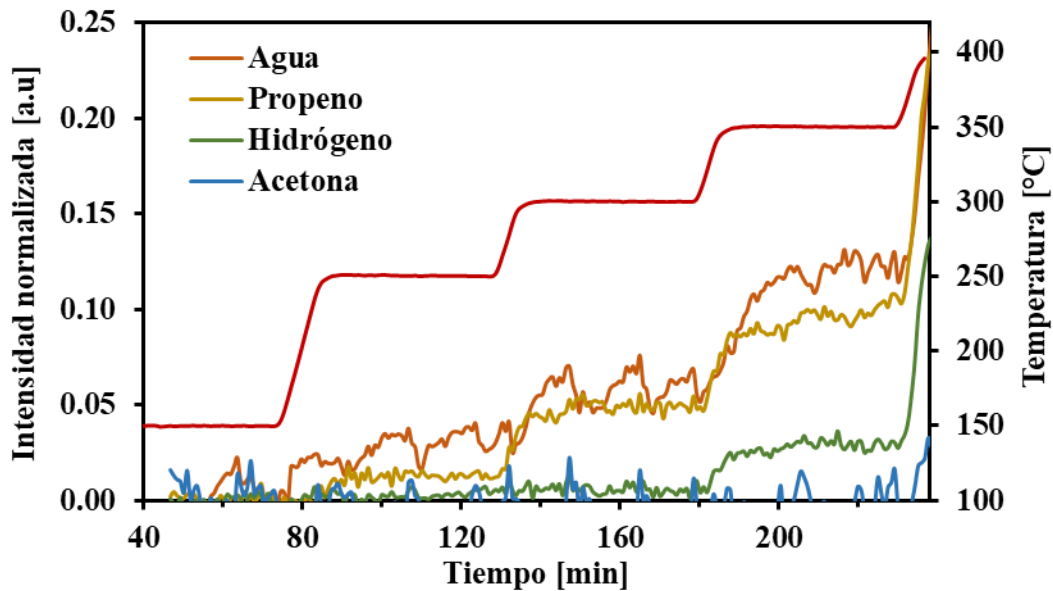
**Anexo D.** Conversión térmica de alcohol isopropílico

Se llevó a cabo una reacción sin catalizador, para ello, a la cual se alimentó una corriente de 20 mL/min de Ar saturado con alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Merck, 99.8%) a 30 °C, la cual fue balanceada con 8 mL/min de Ar y mezclada con 2 mL/min de Helio como estándar interno.

A partir de los resultados, mostrados en la Figura 13, se ha podido establecer que, al aumentar la temperatura de reacción, el alcohol isopropílico favorece la formación de propeno a partir de 350 °C.

**Figura 13.**

*Descomposición térmica de alcohol isopropílico*



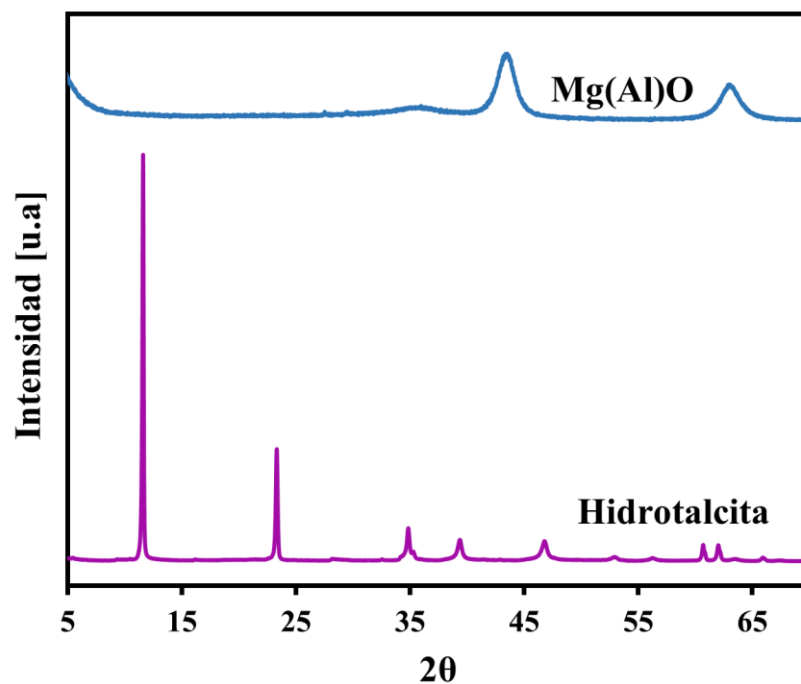
**Anexo E.** Patrón DRX de hidrotalcita sintética

La hidrotalcita es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, que presenta una estructura tipo brucita, es decir,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  están coordinados con ligandos OH y dispuestos en láminas apiladas unidas por enlaces de H. En esta estructura, los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  son parcialmente sustituidos por cationes  $\text{Al}^{3+}$  dando como resultado una carga positiva que se compensa con la presencia de aniones  $\text{CO}_3^{2-}$  que pueden existir con las moléculas de agua y que son dispuestos en la región de la capa intermedia entre dos brucitas.

La hidrotalcita exhibe los ángulos 11,5, 23,5 y 35° correspondientes a la difracción de Rayos X en los planos (003), (006), (009), (110) y (113) (Dębek et al., 2016).

**Figura 14.**

*Patrón DRX de la hidrotalcita sin calcinar y calcinada*

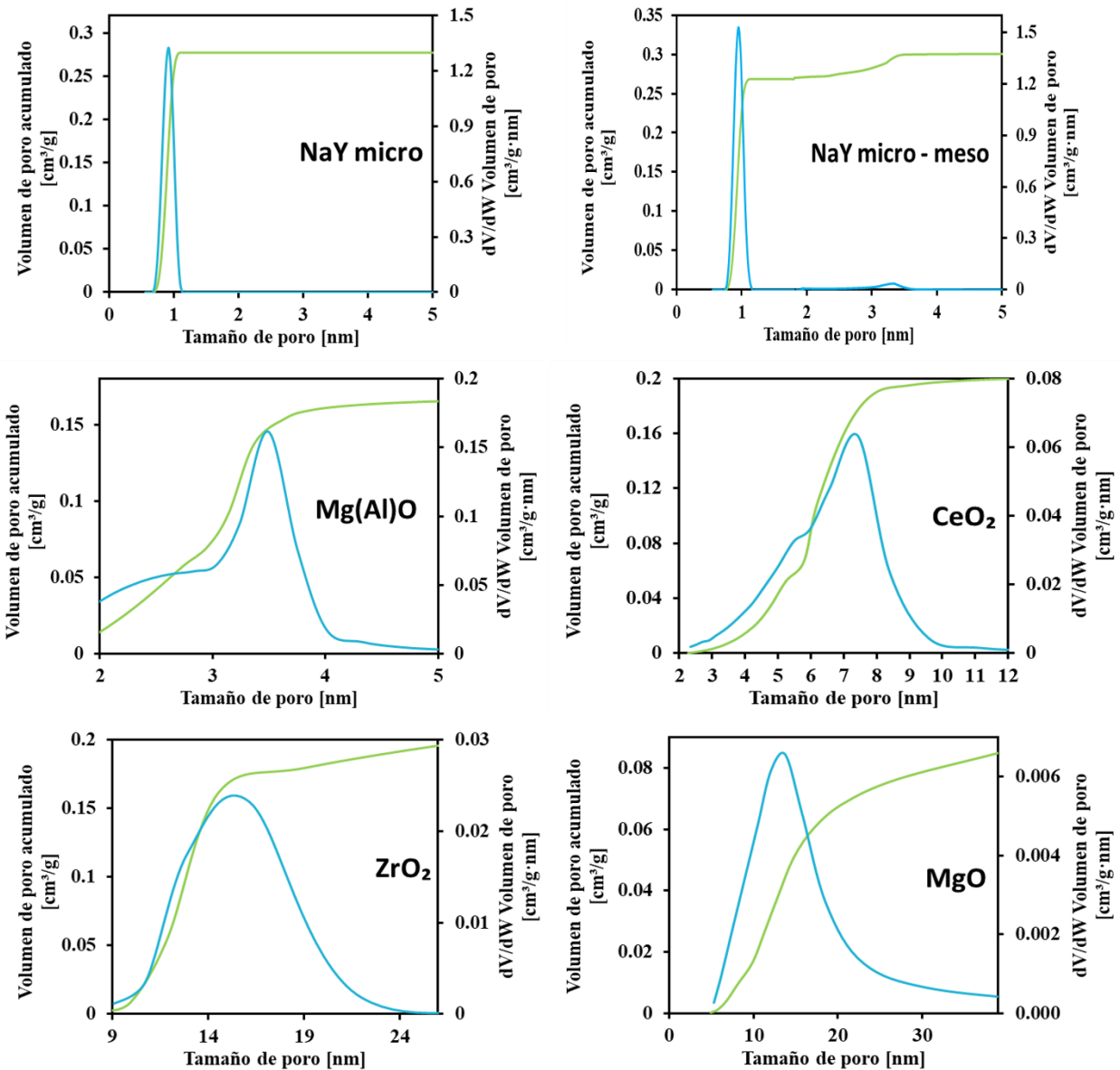


## Anexo F. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores

A continuación, la Figura 15 se presenta la distribución de tamaño de poro correspondiente a cada catalizador

Figura 15.

*Distribución de tamaño de poro de los catalizadores*



*Nota: La curva azul y verde corresponden al  $dV/dW$  Volumen de poro y volumen de poro acumulado, respectivamente.*