

**OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
n-BUTANOL Y SUS ISÓMEROS A PARTIR DE BIOETANOL SOBRE  
CATALIZADOR DE HIDROXIAPATITAS**

**KAREN PATRICIA IBARRA GUTIÉRREZ  
DAISY JASMÍN PORTILLO ARCINIEGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
n-BUTANOL Y SUS ISÓMEROS A PARTIR DE BIOETANOL SOBRE  
CATALIZADOR DE HIDROXIAPATITAS**

**KAREN PATRICIA IBARRA GUTIÉRREZ  
DAISY JASMÍN PORTILLO ARCINIEGAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el  
título de Química**

**Directora: Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Ph.D.  
Co-Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

## DEDICATORIAS

“A mis grandes motivaciones: mi mamá, Patricia Gutiérrez, la luz de mi vida, la fuente de mi inspiración, quien ha dado todo por mi realización y mi hermana Nathaly, por llenarme de tranquilidad. Mi triunfo, Nuestro triunfo. Negro Bolívar, éste, tu merecido homenaje.” Los Amo.

**Karen Patricia Ibarra Gutiérrez**

*“Con la sabiduría humana, esto fue posible pero con Dios se logra lo imposible”  
Dedicado a quienes siempre me impulsan a ser la mejor, mi mayor motivación; mis padres:  
Wolmar Portillo y Martha Arciniegas, mis hermanos: Wolmar Andrés y María Camila, Y  
a quien me brindó su apoyo incondicional; mi novio: Jaime Trujillo. Los amo.*

*Daisy Jasmin Portillo Arciniegas.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Eternamente a Dios, quien permanece mostrándome el camino de la integridad.

A Patricia Gutiérrez, por ser más que mamá y papá, mi amiga, mi maestra, mi protectora, mi admiradora y mi ánimo constante. Mi eterna gratitud por su amor y entrega incondicional. A Nattyka, por enseñarme a ser hermana, por su amor y por recibir con tanto agrado lo que puedo aportar a su vida.

A Juank Jeréz, mi novio y mi gran amigo, por haberme permitido aclarar el panorama, por permanecer constante en todas las circunstancias de mi vida y clave de este buen momento.

A Nanita fuente de amor, mi amiga y mi conexión con la tranquilidad espiritual. A mi tío Jorge, por asumir con todo cariño el vacío que dejó mi papá. A mis nonitos Jorge y Flor y a mi abuelita Soledad por haberme puesto en el camino de la honestidad. A las familias Gutiérrez Silva e Ibarra Torres por su amor, apoyo y por compartir conmigo tantas lecciones de vida que me han permitido crecer intelectual y espiritualmente.

A la Dra Luz Ángela Carreño, por su confianza y por permitirme hacer parte de este buen proyecto y al Dr. Daniel Molina por sus aportes para la realización del mismo. Al Ministerio de Agricultura por la financiación y a CENICAÑA por aportar el bioetanol.

A Daisy Portillo por haber asumido conmigo éste gran reto de la vida y por permitir construir esta amistad que es el comienzo de un buen proyecto de vida. A mis dos grandes amigos de trasnochos, dormidas, carreras, alegrías, y mal genios, mis colegas Nata Bohórquez y Juancho Durán. A todos de quienes aprendí y aprendieron de mí.

A mis profesores y a la Universidad Industrial de Santander por hacer parte de mi formación profesional. Mi gratitud eterna.

**Karen Patricia Ibarra Gutiérrez**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, quién tiene el primer lugar en mi vida, quién me sustenta, fortalece y ama.

A Mis padres, Wolmar Portillo & Martha Arciniegas, quienes me brindaron todo para realizar esta meta, mi mayor motivación, mi fuerza, mi vida, a quienes les debo todo y les entrego todo, los amo.

A mis hermanos, Andrés y Camila, quienes son los que me impulsan a ser mejor, a darles un buen ejemplo.

A mi novio, Jaime Trujillo, Por tu apoyo, fortaleza y ánimo.

A mi tía Marlene Portillo, por su apoyo en momentos de crisis, alegría y fuerza.

A Karen Ibarra alias “Tutricia”, por recorrer juntas este camino, el cual logró hacer de un compañerismo una amistad, la quiero, mis mejores deseos.

A la Doctora Luz Ángela Carreño, por haber creído en mí desde el primer momento y darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al Doctor Daniel Molina, por sus aportes y apoyo para la realización del proyecto.

Al Ministerio de Agricultura, por la financiación del proyecto y a Cenicaña, por suministrar las muestras de Bioetanol.

Y finalmente, a todos quienes recorrieron a mi lado este largo camino, compartiendo las alegrías, las tristezas, los triunfos y también los fracasos, a mis amigos: JuanFer Durán, Edward Pabón, Nata Bohórquez, Iván torres, Xiomara, Edgar, Ricardo y Juan Gabriel.

**Daisy Jasmín Portillo Arciniegas**

## TABLA DE CONTENIDO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>21</b> |
| <b>1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</b> .....  | <b>24</b> |
| 1.1 Generalidades de los Biocombustibles .....  | 24        |
| 1.2 Métodos para sintetizar Butanol .....   | 26        |
| 1.2.1 Proceso OXO .....   | 27        |
| 1.2.2 Condensación Aldólica del Acetaldehído .....  | 28        |
| 1.2.3 Métodos Fermentativos .....   | 29        |
| 1.2.4 Reacción de Guerbet .....   | 30        |
| 1.3 Catalizador de Hidroxiapatitas .....  | 32        |
| 1.4 Mecanismo propuesto del proceso Catalítico para la conversión de Bioetanol a n-Butanol sobre Hidroxiapatitas .....                                  | 37        |
| <b>2 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>40</b> |
| 2.1 Materiales, Reactivos y Equipos .....   | 40        |
| 2.1.1 Reactivos .....   | 40        |
| 2.1.2 Material de Laboratorio .....   | 40        |
| 2.1.3 Muestras de Bioetanol .....   | 40        |
| 2.1.4 Catalizadores .....   | 40        |
| 2.1.5 Equipos .....   | 42        |
| 2.2 Metodología Experimental .....  | 43        |
| 2.2.1 Caracterización de las Muestras de Bioetanol .....  | 43        |
| 2.2.2 Implementación y Validación del Método de Análisis por Cromatografía de Gases para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica ..... | 46        |
| 2.2.3 Implementación del sistema de reacción y del reactor catalítico .....   | 51        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.2.4    | Desarrollo de la reacción catalítica del Bioetanol sobre las Hidroxiapatitas.....  | 54         |
| <b>3</b> | <b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>  | <b>58</b>  |
| 3.1      | Caracterización de las Muestras de Bioetanol.....  | 58         |
| 3.1.1    | Caracterización por Cromatografía de Gases.....  | 58         |
| 3.1.2    | Caracterización por Densidad (Masa Específica).....  | 63         |
| 3.1.3    | Determinación de Humedad por el método de Karl Fischer.....  | 65         |
| 3.2      | Implementación y Validación del Método de Análisis por Cromatografía de Gases para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica..... | 65         |
| 3.3      | Implementación del sistema de reacción y del reactor catalítico.....   | 72         |
| 3.3.1    | Sistema de calentamiento del bioetanol.....  | 72         |
| 3.3.2    | Reactor Catalítico.....  | 73         |
| 3.3.3    | Sistema de Monitoreo de la Reacción.....   | 75         |
| 3.4      | Desarrollo de la Reacción Catalítica del Etanol sobre las Hidroxiapatitas.....   | 76         |
| 3.4.1    | Pruebas Preliminares.....  | 76         |
| 3.4.2    | Evaluación del Diseño Experimental.....  | 82         |
|          | En la Tabla 29, se presentan los resultados obtenidos de la aplicación del diseño experimental descrito en el apartado 2.2.4.2.....              | 82         |
| <b>4</b> | <b>CONCLUSIONES.....</b>   | <b>96</b>  |
| <b>5</b> | <b>RECOMENDACIONES.....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>6</b> | <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>   | <b>109</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 1.</b> Catalizador OXO -Octacarbonildicobalto- (24).....   | <b>27</b> |
| <b>Figura 2.</b> Esquema Proceso OXO (24). .....   | <b>28</b> |
| <b>Figura 3.</b> Esquema condensación aldólica de acetaldehído para obtener n-butanol (27). .....  | <b>28</b> |
| <b>Figura 4.</b> Esquema de síntesis de un alcohol ramificado en el segundo carbono por medio de la reacción de Guerbet utilizando un catalizador básico (11).....   | <b>31</b> |
| <b>Figura 5. (a)</b> Estructura de OHAp <b>(b)</b> Cristal OH apatita (39). .....  | <b>35</b> |
| <b>Figura 6. (a)</b> Triángulos formados por los enlaces CaOH. <b>(b)</b> Representación tetragonal del ión fosfato. <b>(c)</b> Distribución hexagonal de los átomos de Ca alrededor de los OH (8). .....  | <b>35</b> |
| <b>Figura 7.</b> Esquema del mecanismo de formación de n-butanol a partir de etanol sobre catalizadores HAP. <b>(a)</b> Activación de etanol (formación del aldehído). <b>(b)</b> Condensación Aldólica. <b>(c)</b> Deshidratación del aldol. <b>(d)</b> Hidrogenación del aldehído insaturado (10). ..... | <b>39</b> |
| <b>Figura 8.</b> Cromatógrafo de Gases SHIMADZU GC 2014.....   | <b>42</b> |
| <b>Figura 9.</b> Titulador Karl Fischer Metrohm.....   | <b>43</b> |
| <b>Figura 10.</b> Sistema de Inyección por válvula.....  | <b>47</b> |
| <b>Figura 11.</b> Etapas de recolección e inyección de la muestra a través de la válvula. ....   | <b>48</b> |
| <b>Figura 12.</b> Sistema de Reacción implementado.....  | <b>51</b> |
| <b>Figura 13.</b> Partes del Sistema de Reacción. <b>a)</b> Sistema de Calentamiento. <b>b)</b> Reactor de lecho fijo. <b>c)</b> Sistema cromatográfico y de adquisición de datos. ....  | <b>52</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 14.</b> Reactores diseñados y probados.....   | <b>53</b> |
| <b>Figura 15.</b> Ubicación de la carga de catalizador dentro del reactor .....   | <b>53</b> |
| <b>Figura 16.</b> Curva de calibración en el rango de 50 a 99.9% v/v de etanol realizada por cromatografía de gases. ....   | <b>59</b> |
| <b>Figura 17.</b> Curva de calibración densidad a 25/20°C vs. concentración para el etanol.....   | <b>63</b> |
| <b>Figura 18.</b> Diagrama de efectos principales sobre la conversión de Etanol para <b>HAP-Tipo I-103</b> . ....   | <b>85</b> |
| <b>Figura 19.</b> Diagrama de Pareto para la conversión de etanol en la reacción catalítica realizada con <b>HAP-Tipo I-103</b> . ....  | <b>87</b> |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama de Pareto para la conversión de etanol en la reacción catalítica realizada con <b>HAP-Tipo I-111</b> . ....  | <b>88</b> |
| <b>Figura 21.</b> Diagrama de efectos principales sobre la selectividad hacia n-butanol y sus isómeros para <b>HAP-CH-108</b> .....   | <b>89</b> |
| <b>Figura 22.</b> Diagrama de Pareto para la selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con <b>HAP-CH-108</b> . ....   | <b>90</b> |
| <b>Figura 23.</b> Diagrama de efectos principales sobre la selectividad hacia n-butanol y sus isómeros para <b>HAP-Tipo I-103</b> . ....  | <b>91</b> |
| <b>Figura 24.</b> Diagrama de Pareto para la selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con <b>HAP-Tipo I-103</b> .....  | <b>92</b> |
| <b>Figura 26.</b> Superficie de respuesta obtenida para: <b>a)</b> Selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con <b>HAP-CH-108</b> . <b>b)</b> Selectividad, de la reacción catalítica llevada a cabo con <b>HAP-Tipo I-103</b> ..... | <b>94</b> |

## LISTA DE TABLAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabla 1.</b> Comparación de las propiedades carburantes del butanol, etanol y gasolina (22). .....  | <b>26</b> |
| <b>Tabla 2.</b> Propiedades y parámetros estructurales de la hidroxiapatita (36).....  | <b>33</b> |
| <b>Tabla 3.</b> Sustituciones en la estructura apatítica (40).....   | <b>36</b> |
| <b>Tabla 4.</b> Clasificación de los catalizadores Hidroxiapatitas. ....   | <b>41</b> |
| <b>Tabla 5.</b> Método Cromatográfico utilizado para la caracterización de las muestras de Bioetanol. ....                                       | <b>43</b> |
| <b>Tabla 6.</b> Programación de la válvula para la inyección.....  | <b>47</b> |
| <b>Tabla 7.</b> Mezclas para identificar posibles productos de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP.....                             | <b>48</b> |
| <b>Tabla 8.</b> Método Cromatográfico implementado para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP. .... | <b>50</b> |
| <b>Tabla 9.</b> Variables Independientes y Niveles de Diseño.....  | <b>56</b> |
| <b>Tabla 10.</b> Diseño Experimental Factorial $3^2$ .....   | <b>56</b> |
| <b>Tabla 11.</b> Linealidad del método cromatográfico implementado para la caracterización del bioetanol.....                                    | <b>59</b> |
| <b>Tabla 12.</b> Tiempo de retención y concentración del Bioetanol. ....   | <b>60</b> |
| <b>Tabla 13.</b> Repetibilidad del método cromatográfico para $t_r$ y áreas del pico del patrón de etanol de 60% v/v. ....                       | <b>61</b> |
| <b>Tabla 14.</b> Reproducibilidad del método cromatográfico para los $t_R$ y áreas del patrón de etanol del 99,9% v/v.....                       | <b>62</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabla 15.</b> Límite de Detección y de Cuantificación de etanol para el método cromatográfico establecido. ....                                  | <b>62</b> |
| <b>Tabla 16.</b> Linealidad del método de densidad (masa específica). ....  | <b>64</b> |
| <b>Tabla 17.</b> Concentración de Etanol obtenida a partir de la densidad .....   | <b>64</b> |
| <b>Tabla 18.</b> Porcentaje de humedad obtenido por Karl Fischer.....   | <b>65</b> |
| <b>Tabla 19.</b> Tiempos de Retención y Áreas de los patrones de los posibles productos de la reacción catalítica. ....                             | <b>66</b> |
| <b>Tabla 20.</b> Linealidad del método cromatográfico para cada posible compuesto de la reacción catalítica. ....                                   | <b>68</b> |
| <b>Tabla 21.</b> Desviación Estándar y Coeficiente de Variación para los tiempos de retención. ....   | <b>69</b> |
| <b>Tabla 22.</b> Límites de Detección y Cuantificación para cada uno de los patrones..  | <b>71</b> |
| <b>Tabla 23.</b> Temperaturas del Sistema de Reacción.....  | <b>72</b> |
| <b>Tabla 24.</b> Método Cromatográfico utilizado para el monitoreo en línea de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP. ....               | <b>76</b> |
| <b>Tabla 25.</b> Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por combustión. ....                                   | <b>78</b> |
| <b>Tabla 26.</b> Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por el método Sol-Gel. ....                            | <b>79</b> |
| <b>Tabla 27.</b> Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por el método de Precipitación (Tipo I, II y III)..... | <b>80</b> |
| <b>Tabla 28.</b> Catalizadores seleccionados para el diseño experimental. ....  | <b>81</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabla 29.</b> Resultados del Diseño Experimental para los siete catalizadores seleccionados. ....  | <b>83</b> |
| <b>Tabla 30.</b> Análisis de Varianza (ANOVA) para la conversión de etanol en la reacción catalítica utilizando <b>HAP-Tipo I-103</b> . ....                          | <b>86</b> |
| <b>Tabla 31.</b> Análisis de Varianza (ANOVA) para la selectividad de la reacción catalítica utilizando <b>HAP-CH-108</b> . ....                                      | <b>90</b> |
| <b>Tabla 32.</b> Análisis de Varianza (ANOVA) para la selectividad de la reacción catalítica utilizando <b>HAP-Tipo I-103</b> . ....                                  | <b>92</b> |
| <b>Tabla 33.</b> Modelos matemáticos de selectividad para HAP-CH-108 y HAP-Tipo I-103 obtenidos según diseño experimental. ....                                       | <b>93</b> |
| <b>Tabla 34.</b> Coeficientes de regresión del modelo polinomial para selectividad de la reacción llevada a cabo con <b>HAP-CH-108</b> y <b>HAP-Tipo I-103</b> . .... | <b>94</b> |
| <b>Tabla 35.</b> Temperaturas y Flujo óptimos para obtener la máxima conversión de etanol y selectividad hacia n-butanol y sus isómeros. ....                         | <b>95</b> |

## LISTA DE ANEXOS

|   |            |
|---|------------|
| <b>Anexo 1.</b> Cromatograma Bioetanol CENICAÑA.....  | <b>99</b>  |
| <b>Anexo 2.</b> Cromatograma Mezcla 1.....  | <b>100</b> |
| <b>Anexo 3.</b> Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,3 g,<br>utilizando el reactor 1.....                           | <b>101</b> |
| <b>Anexo 4.</b> Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,5g, utilizando<br>el reactor 1.....                            | <b>101</b> |
| <b>Anexo 5.</b> Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 1,0 g,<br>utilizando el reactor 1.....                           | <b>102</b> |
| <b>Anexo 6.</b> Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,5g, utilizando<br>el reactor 2.....                            | <b>102</b> |
| <b>Anexo 7.</b> Cromatograma de los resultados de la reacción con HAP's 108<br>sintetizadas por combustión.....                       | <b>103</b> |
| <b>Anexo 8.</b> Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 101<br>sintetizadas por el método precipitación Tipo I. ....   | <b>104</b> |
| <b>Anexo 9.</b> Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 105<br>sintetizadas por el método precipitación Tipo I. ....   | <b>105</b> |
| <b>Anexo 10.</b> Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 107<br>sintetizadas por el método precipitación Tipo I. ....  | <b>106</b> |
| <b>Anexo 11.</b> Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 101<br>sintetizadas por el método precipitación Tipo II. .... | <b>107</b> |
| <b>Anexo 12.</b> Cromatograma de la reacción sobre HAP's a 300 °C. ....   | <b>108</b> |
| <b>Anexo 13.</b> Cromatograma de la reacción sobre HAP's a 350 °C. ....   | <b>108</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>ANK</b>             | Ankerita  |
| <b>CAL</b>             | Calcita   |
| <b>Ca/P</b>            | Relación molar Calcio/Fósforo en el catalizador   |
| <b>CO<sub>3</sub></b>  | Ión carbonato CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   |
| <b>CV</b>              | Coefficiente de Variación   |
| <b>Diam Poro</b>       | Diámetro del poro de la hidroxiapatita  |
| <b>FosCa</b>           | Fosfito de Calcio   |
| <b>HAP</b>             | Hidroxiapatita(s)   |
| <b>HAP-CH-108</b>      | Hidroxiapatita sintetizada por el método de combustión, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 108     |
| <b>HAP-Tipol-101</b>   | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 101  |
| <b>HAP-Tipol-103</b>   | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 103  |
| <b>HAP-Tipol-105</b>   | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 105  |
| <b>HAP-Tipol-107</b>   | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 107  |
| <b>HAP-Tipol-111</b>   | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis I, variación de parámetro 111  |
| <b>HAP-TipolII-101</b> | Hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación, procedimiento de síntesis II, variación de parámetro 101 |
| <b>s-HAP</b>           | Hidroxiapatita estequiométrica  |
| <b>ns-HAP</b>          | Hidroxiapatita no estequiométrica   |
| <b>LOD</b>             | Limit of Detection (Límite de Detección)  |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| <b>LOQ</b>                     | Limit of Quantitation (Límite de Detección) |
| <b>m<sub>catalizador</sub></b> | Masa de Catalizador                         |
| <b>mét</b>                     | Método                                      |
| <b>min</b>                     | Minutos                                     |
| <b>mL</b>                      | Mililitros                                  |
| <b>NitAm</b>                   | Nitrato de Amonio                           |
| <b>OH</b>                      | Ión hidróxido OH <sup>-</sup>               |
| <b>OxCa</b>                    | Óxido de Calcio                             |
| <b>PM</b>                      | Peso Molecular                              |
| <b>PO<sub>4</sub></b>          | Ión fosfato PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>   |
| <b>PRT</b>                     | Portlantita                                 |
| <b>QUA</b>                     | Quarzo                                      |
| <b>S</b>                       | Desviación Estándar                         |
| <b>β-TCP</b>                   | β-Tricalcium Phosphate                      |
| <b>T</b>                       | Temperatura                                 |
| <b>Tam Cristal</b>             | Tamaño del cristal hidroxiapatita           |
| <b>t<sub>R</sub></b>           | tiempo de Retención, <i>min</i>             |
| <b>VAT</b>                     | Vaterita                                    |
| <b>Vol Poro</b>                | Volumen del poro de la hidroxiapatita       |
| <b>%v/v</b>                    | Porcentaje volumen a volumen                |

## RESUMEN

### TÍTULO:

OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE n-BUTANOL Y SUS ISÓMEROS A PARTIR DE BIOETANOL SOBRE CATALIZADOR DE HIDROXIAPATITAS.

### AUTORES:

Ibarra Gutiérrez, Karen Patricia. \*\*  
Portillo Arciniegas, Daisy Jasmín. \*\*

### PALABRAS CLAVES:

Hidroxiapatitas, biocombustibles, producción n-butanol, síntesis de Guerbet, catálisis heterogénea.

### CONTENIDO:

Debido a las desventajas del etanol como alcohol carburante, en este proyecto se estudió y optimizó exitosamente el proceso de conversión catalítica de bioetanol a n-butanol y sus isómeros, mediante un proceso de catálisis heterogénea que sigue el mecanismo de la reacción de Guerbet. El proceso catalítico se realizó empleando hidroxiapatitas sintetizadas por los métodos de Precipitación, Sol-Gel y Combustión, los cuales influyeron en la relación Ca/P y en su composición estructural, factores de incidencia en la actividad catalítica de las HAP.

Para cumplir con los objetivos de esta investigación, se caracterizó la materia prima de la reacción catalítica por diferentes métodos -instrumentales y analíticos-, se implementó el método cromatográfico para el monitoreo en línea de la reacción, se implementó y se puso en marcha el montaje para desarrollar la reacción y se determinaron las variables significativas del proceso catalítico.

El diseño experimental realizado para efectuar la optimización de la reacción catalítica, permitió establecer que el método de síntesis de las hidroxiapatitas, la temperatura de reacción y el flujo de la mezcla etanol-Nitrógeno fueron las variables significativas de la selectividad de la conversión hacia n-butanol y sus isómeros.

Una ventaja de esta reacción catalítica es que la mezcla producto que contiene etanol sin reaccionar, n-butanol, sus isómeros y algunos otros compuestos que varían según las condiciones de reacción, puede utilizarse en el mezclado con la gasolina, sin necesidad de implementar etapas de separación adicionales, mejorando propiedades como poder calorífico, presión de vapor e índice de octano, conservando los beneficios de combustible ambientalmente aceptable, disminuyendo además, los costos de la producción del butanol cuando se le compara con los métodos fermentativos.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz, Química, M.Sc., Ph.D. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velasco, Químico, M.Sc., Ph.D.

## ABSTRACT

### TITLE:

OPTIMIZATION OF THE CATALYTIC REACTION FOR PRODUCTION OF n- AND BRANCHED BUTANOL FROM BIOETHANOL OVER HYDROXYAPATITES CATALYST.\*

### AUTHORS:

Ibarra Gutiérrez, Karen Patricia.\*\*  
Portillo Arciniegas, Daisy Jasmín.\*\*

### KEYWORDS:

Hydroxyapatites, biofuels, n-butanol production, Guerbet Synthesis, heterogeneous catalysis.

### ABSTRACT:

Due to disadvantages of ethanol as biofuel, this project successfully studied and optimized the process of catalytic conversion of ethanol to n-butanol and its isomers, through a process of heterogeneous catalysis that follows the mechanism of Guerbet reaction. Catalytic process was carried out using hydroxyapatites synthesized by Precipitation, Sol-Gel and Combustion methods, which influenced in Ca/P relation and its structural composition, factors that affect catalytic activity of HAP.

In order to achieve the objectives of this study, raw material was characterized by different methods, -instrumental and analytical-; a chromatographic method was implemented for on-line and real time reaction monitoring, reaction set up was implemented and carried out and finally, significant variables of catalytic process were determined.

Experimental design performed to optimize catalytic reaction, allowed to establish that HAP preparation method, reaction temperature and flow of mixture ethanol-nitrogen were significant variables in selectivity of conversion to n- butanol and its isomers.

One advantage of catalytic reaction is that product mixture containing unreacted ethanol, n-butanol, its isomers and some other compounds that vary according to reaction conditions, can be blend with gasoline, without requirements of additional separation stages, improving properties such as calorific power, vapor pressure and octane number, conserving advantages of environmentally acceptable fuel, as well as, reducing the cost of butanol production compared with fermentation methods.

---

\* Research Work, Chemistry Thesis.

\*\* Universidad Industrial de Santander. Faculty of Science. Department of Chemistry. Directed by: Luz Ángela Carreño Díaz, Chemistry, Ph.D. Codirected by: Daniel Ricardo Molina Velasco, Chemistry, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

La disminución significativa de las reservas de petróleo en los últimos años y el calentamiento global producido por el aumento de los gases de invernadero, provenientes en gran parte por la quema de los combustibles fósiles, despertó un gran interés en la utilización de fuentes de energía renovables, provocando durante la última década “La producción de biocombustibles”, como una alternativa que permite disminuir la contaminación ambiental y el agotamiento de fuentes de energía fósiles (1).

Los biocombustibles permiten mejorar la combustión interna en los motores ya que son una mezcla de gasolina con compuestos oxigenados, algunos de los cuales son de origen químico como el metil-ter-butil-éter, y otros, como el etanol producido a través de procesos fermentativos de la biomasa proveniente de cultivos como caña de azúcar, maíz, sorgo, remolacha, almidón de yuca y desechos de material celulósico (2), cuyo uso se ha venido incrementando de manera acelerada en el mundo (3).

Las propiedades del etanol permiten que sea mezclado con la gasolina en cualquier proporción; sin embargo, mezclas con porcentajes superiores al 10% de etanol no dan el rendimiento suficiente al vehículo (4), el kilometraje por litro no es igual al de la gasolina regular debido a que el calor de combustión del etanol es menor que el de la gasolina (1). Además, la adición de un mínimo porcentaje de agua por deshidratación del alcohol puede causar la separación de la mezcla gasohol ocasionando graves problemas en el motor (5).

Las anteriores razones, han llevado a la búsqueda de métodos eficaces y ambientalmente aceptables que permitan utilizar los amplios cultivos sembrados para la producción de etanol y convertirlo en butanol, un alcohol superior que es

más deseable como biocombustible ya que por sus propiedades puede ser manejado convenientemente en la infraestructura petrolera incluyendo el transporte por oleoductos; puede ser mezclado en cualquier proporción con la gasolina o diesel; no se disuelve en el agua; no disuelve óxido ni otros materiales de trampa en tuberías, tanques y otros equipos; la mezcla butanol-gasolina no se degrada significativamente como ocurre con la mezcla etanol-gasolina; su presión de vapor es mucho menor que la del etanol por lo tanto la presión de vapor del combustible no aumenta; además, es biodegradable, lo que permite que el 85% de los biocombustibles se degraden en aproximadamente 28 días (6), (1).

Por lo anterior, el butanol es más apropiado que el etanol como carburante en las mezclas con gasolina.

La síntesis de butanol puede realizarse por el proceso Oxo (15), procesos fermentativos (6), (7), (14), (18), (52), y procesos por vía catalítica (8). En este último proceso se han probado catalizadores de mezclas de óxidos multicomponente, zeolitas catiónicas alcalinas o catalizadores de óxido de magnesio (9), obteniendo una selectividad a n-butanol del 40%, un porcentaje muy bajo para pensar en industrializar el proceso.

En investigaciones recientes (2), (10) se han reportado resultados favorables para la obtención de butanol a partir de bioetanol utilizando hidroxapatitas como catalizador mediante un proceso de catálisis heterogénea que sigue el mecanismo de la reacción de Guerbet (11), (19). Esta conversión catalítica, con un alto rendimiento (2), sólo implicaría colocar un reactor catalítico como etapa final del proceso fermentativo, aprovechando las destilerías instaladas en nuestro país y alrededor del mundo. Además, el hecho que la mezcla resultante de la conversión pueda usarse como tal para ser mezclada con el combustible sin necesidad de implementar etapas de separación adicionales, en comparación con los procesos

fermentativos y el proceso Oxo, disminuye los costos de la producción de butanol (1), (5).

La revisión bibliográfica llevada a cabo, mostró que era posible mejorar los porcentajes de conversión y selectividad, con el objetivo de industrializar el proceso. Es debido a esto, que en este trabajo de investigación se optimizó el proceso de conversión catalítica de bioetanol a butanol sobre catalizadores hidroxiapatitas, compuestos química y térmicamente estables y con posibilidad de regeneración. Estos catalizadores fueron sintetizados por los métodos de precipitación, sol-gel y combustión y caracterizados estructural, morfológica y químicamente (12).

A través de un diseño experimental utilizando el software Statgraphics Century XV.11 se estableció cuáles de las variables: tipo de catalizador, flujo de la mezcla etanol-Nitrógeno y temperatura de reacción fueron significativas en la conversión de etanol y la selectividad de la reacción hacia los productos de interés; n-Butanol y sus isómeros.

Este proyecto se desarrolló con la financiación del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de la República de Colombia.

# 1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

## 1.1 Generalidades de los Biocombustibles

El bioetanol sólo o mezclado con la gasolina, es el biocombustible más conocido y aplicado para generar energía limpia ya que contiene carbono reciclado de la atmósfera a través del proceso de fotosíntesis (5).

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de los procesos fermentativos (7), (14), (52) de los azúcares combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa que se encuentran en productos vegetales como caña de azúcar, sorgo, remolacha, almidón de yuca, maíz y desechos de material celulósico como caña de trigo, tallos de maíz, papel, madera y basura (13), (16), (17), (20). El bioetanol obtenido es un alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como biocombustible (4). Las destilerías del mundo producen alrededor de  $51 \times 10^6$  kL de bioetanol al año (5) con un costo estimado por barril de la mitad del precio del petróleo que es de \$80.42 dólares (61).

Las mezclas Gasolina-Alcohol "Gasohol" se pueden realizar en diferentes proporciones: E10, significa una mezcla de 10% de etanol y 90% de gasolina normal, es la variante más utilizada ya que hasta esta proporción de mezcla los vehículos no requieren ninguna modificación, e incluso se logra aumentar en un octano la gasolina, mejorando su rendimiento y obteniendo una notable reducción en la emisión de gases contaminantes; E85, significa una mezcla del 85% de etanol y 15% de gasolina; E100, significa etanol al 100%, pero su uso es bastante difícil porque al igual que la E85 y mezclas con altos porcentajes de etanol requieren que el motor, el sistema de inyección y otros sistemas del vehículo sean adaptados a las propiedades químicas del alcohol, específicamente por sus propiedades corrosivas (62) ya que puede reaccionar o disolver ciertos materiales

de goma y plástico (4). Adicionalmente, el consumo de etanol es un 25% a un 30% más rápido que la gasolina, lo que implica que para que el biocombustible sea competitivo debe tener un menor precio por galón (1).

Además de lo anterior, el etanol puro tiene un octanaje mucho más alto que la gasolina común (**Tabla 1**), requiriendo por tanto cambiar el cociente de compresión o la sincronización de la chispa para obtener el rendimiento máximo. Cambiar un automóvil que utilice gasolina pura como combustible a un automóvil que utilice etanol puro como combustible, necesita carburadores y caudales más grandes (3).

Teniendo en cuenta las desventajas del etanol como carburante y su elevada producción a nivel mundial, investigaciones recientes han propuesto sintetizar butanol por sus mejores propiedades como alcohol carburante, a partir del bioetanol (2).

El butanol (alcohol butílico o n-butanol) puede ayudar a incrementar el uso de los biocombustibles ya que no tiene las mismas limitaciones que el etanol, un galón de butanol contiene alrededor de un 90% de la energía de un galón de gasolina, mientras que el etanol sólo tiene el 70% (63). El etanol requiere unas tuberías especiales para su transporte mientras que el butanol se puede transportar por las tuberías de gasolina sin necesidad de alguna modificación, puede ser mezclado en mayor proporción, bien sea con gasolina o combustible diesel en las refinerías existentes, evitando la inversión de capital asociado a la modernización de plantas y cambios operativos; no se disuelve en agua, no absorbe lodo ni óxido de materiales de trampa en tuberías y tanques; sus valores de octanaje se aprovechan en la gasolina y su presión de vapor es once veces menor que la del etanol (6), lo que ocasiona que no se evapore fácilmente (1).

La **Tabla 1** muestra un resumen comparativo de las propiedades del butanol, el etanol y la gasolina, confirmando que los motores de gasolina pueden funcionar indistintamente con butanol sin requerirse una modificación previa, como sucede en el caso del etanol. En este punto radica una de las mayores ventajas técnicas y económicas del butanol como biocombustible. Aunque el butanol tiene un número de octano considerablemente menor que el del etanol, esta característica no representa una desventaja para ser usado en mezclas con gasolina, aún a elevadas concentraciones de butanol (21).

**Tabla 1.** Comparación de las propiedades carburantes del butanol, etanol y gasolina (22).

|   | <b>Butanol</b> | <b>Gasolina</b> | <b>Etanol</b> |
|---|----------------|-----------------|---------------|
| <b>Densidad de energía (MJ/L)</b>         | 29.2           | 32              | 19.6          |
| <b>Proporción Aire-Combustible</b>        | 11.2           | 14.6            | 9             |
| <b>Calor de Vaporización (MJ/kg)</b>      | 0.43           | 0.36            | 0.92          |
| <b>Número de Octanos en investigación</b> | 96             | 91-96           | 129           |
| <b>Número de Octanos en motor</b>         | 78             | 81-89           | 102           |

En la actualidad, además de los métodos químicos tradicionales para la obtención de butanol se están estableciendo métodos verdes y sostenibles para la producción de este como alcohol carburante (8).

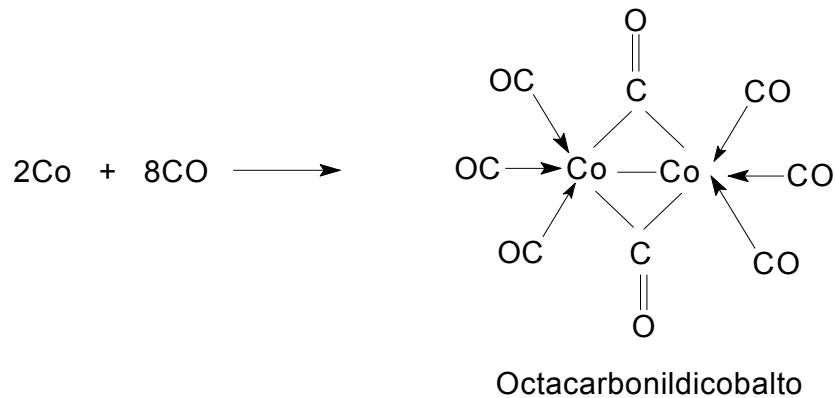
## **1.2 Métodos para sintetizar Butanol**

El n-Butanol puede ser sintetizado por cuatro vías principales: por el proceso Oxo (15), por el método del acetaldehído (también conocido como condensación aldólica del acetaldehído) (9), por fermentación (6), (7), (14), (52), (18) o por medio de la reacción de Guerbet utilizando diferentes catalizadores (19), (23). En estas vías se pueden utilizar fuentes de materias primas orgánicas como petróleo, gas natural, carbón y biomasa.

### 1.2.1 Proceso OXO

El proceso OXO fue la primera aplicación industrial de una catálisis mediante un complejo de metal de transición. En la **Figura 1** se muestra el catalizador OXO clásico: el octacarbonildicobalto,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , que se obtiene por reacción entre cobalto metálico y monóxido de carbono (24).

**Figura 1.** Catalizador OXO -Octacarbonildicobalto- (24).



El método OXO (**Figura 2**) consiste en reacciones sucesivas que inician por la hidroformilación de propileno con monóxido de carbono e hidrógeno sobre catalizadores de cobalto o rodio a alta presión para producir el aldehído al cual posteriormente se le realiza una hidrogenación sobre catalizador de níquel para producir n-butanol (24), (25). El proceso tiende a formar principalmente productos de cadena recta, tendencia que puede acentuarse por modificaciones en las condiciones de la reacción (26).

Este proceso consume gran energía para reformar gas natural (metano) a  $800^{\circ}\text{C}$  con vapor para obtener el CO y el  $\text{H}_2$  que el proceso requiere. Además del peligro que implica la manipulación del CO y el propileno hay que tener en cuenta que el proceso es complicado, demanda altos costos y tiene una baja rentabilidad (15).



### 1.2.3 Métodos Fermentativos

La producción biológica del butanol ocurre naturalmente en algunas especies de microorganismos como las bacterias *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium butyricum* o la arquea *Hyperthermus butylicus*. Sin embargo, el género más estudiado es el de *Clostridium* ya que son capaces de convertir diversas fuentes de carbono, como la glucosa, galactosa, celobiosa, manosa, xilosa y arabinosa, en combustibles y químicos como acetona, butanol y etanol -ABE- (14).

Sin embargo, la presencia de butanol, así como de acetona y etanol en los microorganismos resulta ser tóxica, lo cual limita su concentración en el medio de cultivo, originando bajos rendimientos y un alto costo durante su recuperación en las soluciones diluidas. En el caso de *Clostridium* su metabolismo se detiene cuando la presencia de solventes alcanza una concentración de 20 g/L, lo cual limita la concentración de fuentes de carbono que pueden ser utilizados en la fermentación, ocasionando una baja productividad y baja concentración de productos.

El butanol, en el medio de cultivo, es más tóxico que otros solventes, ya que desestabiliza la membrana e interrumpe funciones asociadas a ella, como procesos de transporte de azúcares, entre otras (22).

Los bajos porcentajes de producción de butanol a partir de biomasa han conducido a la re-examinación de la fermentación ABE, incluyendo estrategias para reducir o eliminar la toxicidad del butanol en el medio de cultivo o de modificarlo para obtener una mejor especificidad del producto (6), (7), (14).

Actualmente, los rendimientos y selectividades obtenidos de butanol a partir de procesos fermentativos son bajos, su obtención mediante microorganismos es un proceso que continúa bajo exhaustiva investigación.

#### 1.2.4 Reacción de Guerbet

La reacción descubierta por Guerbet en 1899 representa una condensación cruzada entre alcoholes promovida por un catalizador bifuncional, que contiene tanto funciones ácidas como funciones básicas (28).

La reacción de Guerbet es una reacción muy conocida en la química orgánica; en esta, un alcohol primario o secundario que contiene un grupo metileno unido al átomo de carbono del carbinol es condensado consigo mismo (o con otro alcohol con las mismas características) para formar como principal producto un alcohol superior que contiene el doble del número de átomos de carbono del alcohol precursor, por ejemplo si el alcohol de partida es n-butanol se condensará a 2-etilhexanol. De la misma manera, una mezcla de n-butanol y etanol reaccionará para formar n-hexanol y 2-etilbutanol (por condensación de una molécula de n-butanol con una molécula de etanol) y n-butanol (por condensación de dos moléculas de etanol) (11).

Veibel y Nielsen (28) propusieron que el mecanismo de reacción de Guerbet está basado en tres pasos sucesivos:

- i) Deshidrogenación del alcohol al correspondiente aldehído.
- ii) Condensación aldólica del aldehído obtenido.
- iii) Hidrogenación del producto insaturado obtenido de la condensación para obtener el alcohol superior a través de diferentes intermediarios.

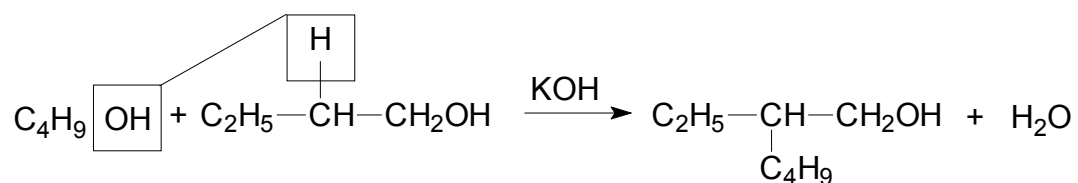
En el caso del n-butanol el mecanismo de síntesis a partir de etanol es considerado un proceso indirecto en el cual el etanol se convierte a n-butanol vía acetaldehído (11).

En la reacción de Guerbet convencional, se utilizan grandes cantidades de catalizador, los cuales tienen la desventaja de promover reacciones no deseadas,

como por ejemplo, la formación de un ácido. Generalmente, un 33% de catalizador es adicionado al alcohol a ser dimerizado (29).

En presencia de una pequeña cantidad de catalizador básico, se logra convertir un alcohol primario con al menos un hidrógeno en el carbono  $\beta$ , en un alcohol con ramificación en el segundo carbono (**Figura 4**). En la realización de este proceso, el alcohol se pone en contacto con el catalizador de dimerización preferiblemente a elevadas temperaturas por un periodo de tiempo suficiente para convertir una porción del alcohol al dímero 2-ramificado (30).

**Figura 4.** Esquema de síntesis de un alcohol ramificado en el segundo carbono por medio de la reacción de Guerbet utilizando un catalizador básico (11).



Con un apropiado control de las condiciones de operación bajo las cuales se lleva a cabo la reacción y utilizando un catalizador alcalino, es posible obtener una selectividad hacia el dímero del alcohol deseado en cantidades que exceden el 90%. Lo más conveniente es que la reacción sea llevada a cabo a una temperatura entre 200 y 400°C; sin embargo, existen otras variables como el alcohol que va a ser convertido, el catalizador usado y otras condiciones de operación.

El catalizador comúnmente usado es el hidróxido de potasio -KOH- a temperaturas entre 240 y 270°C. La presión es un factor de suma importancia en el proceso, principalmente porque permite mantener a los reactantes en el estado físico más conveniente. Una presión moderada es empleada para mantener el alcohol de partida en estado líquido y esta presión puede variar dependiendo de la

temperatura a la cual es llevada a cabo la reacción. Es posible utilizar presiones mucho más elevadas; sin embargo, la reacción es normalmente llevada a cabo a presión atmosférica.

El catalizador comúnmente empleado para la reacción de dimerización generalmente es seleccionado de los hidróxidos de metales alcalinos, KOH, NaOH, LiOH, etc. La cantidad de catalizador es importante ya que un alto grado de selectividad se obtiene sólo dentro de un rango relativamente estrecho de la concentración del catalizador, la cual no sólo afecta la selectividad sino que también es un importante factor determinante del tiempo de reacción. Cuando se requiere disminuir este último, la concentración del catalizador debe aumentar (11).

Para acelerar la velocidad y la selectividad de la reacción de Guerbet, se utilizan también catalizadores de óxidos multicomponentes (MgO-CuO-MnO), zeolitas catiónicas, catalizadores de MgO (9) y catalizadores hidroxipatitas (2), (10), siendo estas últimas las utilizadas en el área de los biocombustibles para la obtención de butanol, ya que permiten procesos de producción económicos y ambientalmente amigables.

### 1.3 Catalizador de Hidroxipatitas

Las apatitas, mineral de especial interés en áreas como química, geología, biología y medicina, son un grupo de fosfatos, arseniatos y vanadatos que tienen estructuras hexagonales similares y están representadas por la fórmula general  $\text{Me}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$ , que generalmente se escribe doble, debido a sus características cristaloquímicas así:  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ , en donde “Y” puede ser un ión  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ ; los cationes “Me” pueden ser varios iones metálicos como calcio, bario, sodio, plomo, estroncio, lantano y/o cerio y los cationes “X” pueden ser fósforo, vanadio o arsénico. Los grupos del anión carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , y los grupos del anión silicato,

SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, pueden sustituir en un grado limitado a los grupos “XO<sub>4</sub>” de la fórmula general de las apatitas (31), (32), (51).

La hidroxiapatita fosfocálcica con fórmula **Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>** pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas, es el fosfato de calcio más utilizado como biomaterial por su óptima biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso (49). Además, son aplicadas también en otros importantes procesos, entre los que se encuentran la separación y purificación de proteínas (32), la hidratación de alcanos (33), en reacciones de intercambio iónico (58), en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos (efecto redox) (59), (60), como catalizador de múltiples reacciones entre ellas la conversión de benceno a fenol (34) y la conversión de bioetanol a n-butanol (2) y como soporte de catalizadores metálicos para la oxidación de alcoholes (35).

En la **Tabla 2**, se resumen las principales propiedades de las hidroxiapatitas (36). Su elevado punto de fusión, superior a los 1500°C, se debe a su carácter iónico, el cual la hace una cerámica dura y refractaria dotándola de una de sus principales propiedades, que es el alto grado de tolerancia a la sustitución iónica, en la que iones de la red son reemplazados por otros de similar tamaño (36), (37). La relación estequiométrica Ca/P es 10:6 (1,67) y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de manufactura.

**Tabla 2.** Propiedades y parámetros estructurales de la hidroxiapatita (36).

| PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS HAP |                 |                               |                      |                   |  |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|--|
| PM (g/mol)                            | Densidad (g/mL) | Producto de Solubilidad (kps) | Índice de refracción | Punto Fusión (°C) | Parámetros estructurales   |
| 1004.64                               | 3.219           | $2 \times 10^{-115}$          | 1.644                | >1500             | a = b = 9.418 Å<br>c = 6.881 Å<br>$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ |

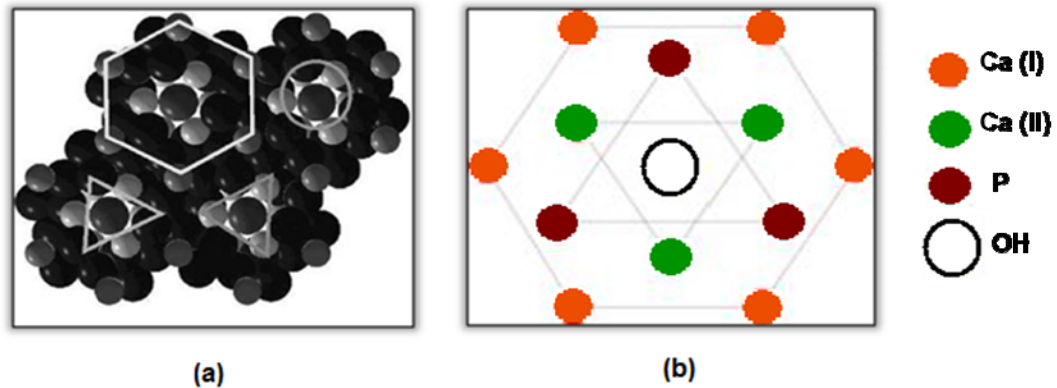
La hidroxiapatita estequiométrica (s-HAP) es representada por la fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , con una relación Ca/P de 1.67 y la hidroxiapatita no estequiométrica (ns-HAP) es representada por la fórmula  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ , ( $0 < x \leq 1$ ), con una relación Ca/P mayor o igual a 1.50 pero menor a 1.67, ocasionada por la pérdida de iones  $\text{Ca}^{+2}$  (2), (56).

Aaron y Posner en 1958, propusieron la estructura cristalina de la HAP a partir del análisis de un monocristal (38). La hidroxiapatita fosfocálcica cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial:  $P6_{3/m}$ ) de acuerdo con los siguientes parámetros cristalográficos:

$$a = b = 9,418 \text{ \AA}, \quad c = 6,881 \text{ \AA}$$

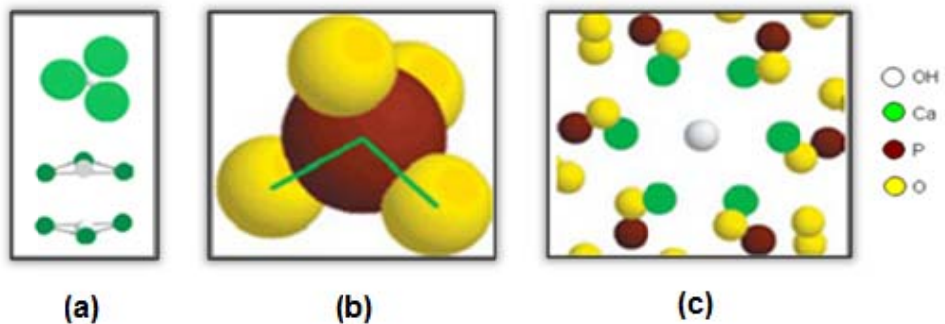
La **Figura 5 (a)** muestra la estructura cristalina de la hidroxiapatita en el modelo de esferas rígidas. La distribución de los átomos se compone de una celda hexagonal, en la que los iones hidroxilo (círculo) se encuentran en las esquinas de la celda, estos iones a su vez están rodeados por dos grupos de átomos Ca (II) (triángulo a la derecha) y dos grupos de iones  $\text{PO}_4^{3-}$  de estructura tetraédrica (triángulo a la izquierda, no es visible), ambos dispuestos en posiciones triangulares. Los átomos de Ca (I) (hexágono) están más separados en un arreglo hexagonal. La existencia de dos sitios de iones calcio trae consecuencias importantes para hidroxiapatitas que contengan impurezas catiónicas, ya que sus propiedades estructurales se pueden modificar en función de los sitios ocupados por el catión impureza. En la **Figura 5 (b)** se muestra de manera explícita, la estructura cristalográfica de la HAP, constituida por el hidroxilo como núcleo central, con fosfatos a su alrededor con una orientación de  $60^\circ$  unos de otros en disposición triangular. Formando otro triángulo se encuentran los iones calcio (II) que también van a estar orientados  $60^\circ$  unos de otros. Y finalmente, toda la estructura está rodeada por una red hexagonal constituida por iones calcio (I) que le da la forma de hexágono a la HAP (32).

**Figura 5. (a) Estructura de OHAp (b) Cristal OH apatita (39).**



En la **Figura 6 (a)** se encuentra una representación de los triángulos conformados por los enlaces Ca–OH, y la conformación en columna, con los OH ubicados en el eje central. En la **Figura 6 (b)**, se muestra la representación del ión fosfato tetragonal y en la **Figura 6 (c)**, la distribución hexagonal de los átomos de calcio alrededor de los OH (32), este hexágono son enlaces de CaOH sobrepuestos.

**Figura 6. (a) Triángulos formados por los enlaces CaOH. (b) Representación tetragonal del ión fosfato. (c) Distribución hexagonal de los átomos de Ca alrededor de los OH (8).**



En la **Tabla 3**, se ilustran algunos ejemplos de posibles sustituciones con base en la fórmula química general de la HAP:



**Tabla 3.** Sustituciones en la estructura apatítica (40).

| Me               |                   |                 | XO <sub>4</sub>                |                                 |                                | Y                             |                 |                             |
|------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Ca <sup>2+</sup> | REE <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> | CO <sub>3</sub> F <sup>3-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | OH <sup>-</sup> | O <sub>2</sub> <sup>-</sup> |
|                  |                   |                 |                                | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>  | F <sup>-</sup>  | H <sub>2</sub> O            |
|                  |                   |                 |                                | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>   | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | O <sup>2-</sup>               | Cl <sup>-</sup> | N <sub>2</sub>              |
|                  |                   |                 |                                | VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>   |                                |                               | I <sup>-</sup>  |                             |
|                  |                   |                 |                                |                                 |                                |                               | Br <sup>-</sup> |                             |

REE: Rare Earth Elements (Ión de tierras raras)

En las HAP no estequiométricas representadas por la fórmula **Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>.nH<sub>2</sub>O**, la pérdida de iones calcio Ca<sup>2+</sup> resulta en un desbalance eléctrico que se corrige con la introducción de iones H<sup>+</sup> y la pérdida de iones OH<sup>-</sup>; n puede variar entre 0 y 2.5, con la condición que los sitios OH<sup>-</sup> en esta fórmula puedan estar parcialmente sustituidos con H<sub>2</sub>O (56). Se puede esperar, que dentro del cristal no estequiométrico, se creen nuevos sitios ácidos por la formación de grupos fosfato en áreas defectuosas de la red cristalina y a la vez se creen nuevos sitios básicos en otros puntos del cristal por la presencia de grupos hidroxilo o moléculas de agua absorbidas (25), (41).

Existen distintos métodos para sintetizar HAP, entre ellos se encuentran el método de combustión (55), el método Sol-Gel (53) y el de precipitación (42), siendo este último el más común, ya que se obtienen cantidades considerables del material de forma económica. Sin embargo, en este método se deben controlar el pH, la temperatura y el tiempo de la reacción, la atmósfera de tratamiento y la relación Ca/P de los reactivos, para impedir la aparición de otras fases como los ortofosfatos (43), (44).

Para una aplicación específica de la HAP, es necesario controlar su composición, impurezas, morfología, cristalinidad, tamaño del cristal y de las partículas (40), (43), (48). HAP con estructuras distorsionadas, basadas en la relación de tamaño

entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{P}^{5+}$ , permiten tolerar un cierto grado de pérdida o sustitución de iones durante la formación del cristal, llegando a una composición no estequiométrica que se traduce en la presencia de sitios ácidos y/o básicos dentro de la HAP (35), permitiendo que al actuar como catalizador pueda tener diferentes funciones en la reacción, como lo describieron en el año 2008 Tsuchida & Col., para la conversión catalítica de bioetanol a n-butanol (10), (50), (57).

#### **1.4 Mecanismo propuesto del proceso Catalítico para la conversión de Bioetanol a n-Butanol sobre Hidroxiapatitas**

A una relación Ca/P de 1.50, la HAP actúa como un catalizador ácido, catalizando principalmente la síntesis de etileno a partir de la deshidratación de etanol y a una relación Ca/P de 1.67 actúa como un catalizador básico, catalizando principalmente la síntesis de acetaldehído a partir de la deshidrogenación del etanol. Sin embargo, cuando la relación Ca/P varía entre 1.50 y 1.67, la HAP puede actuar simultáneamente como catalizador ácido-básico (10).

Las propiedades ácido-base de las hidroxiapatitas no estequiométricas están gobernadas por los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ; las propiedades básicas derivan de su presencia mientras que las propiedades ácidas derivan de su deficiencia. Los cristales de las HAP crecen a lo largo del eje c, de modo que las caras a, las cuales contienen grupos fosfatos relacionados con la acidéz, están principalmente expuestas. La relación Ca/P es más baja en la superficie de las partículas HAP que dentro de su estructura, lo que indica que los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , relacionados con las propiedades básicas, no están en niveles superficiales (10).

Desde el punto de vista catalítico, se establece que los sitios activos emergen sobre la superficie del catalizador hidroxiapatita no estequiométrica como pérdida de iones calcio, ácido fosfórico y grupos hidroxilo. Es posible optimizar la reacción de etanol sobre HAP utilizando catalizadores con diferentes relaciones Ca/P, que

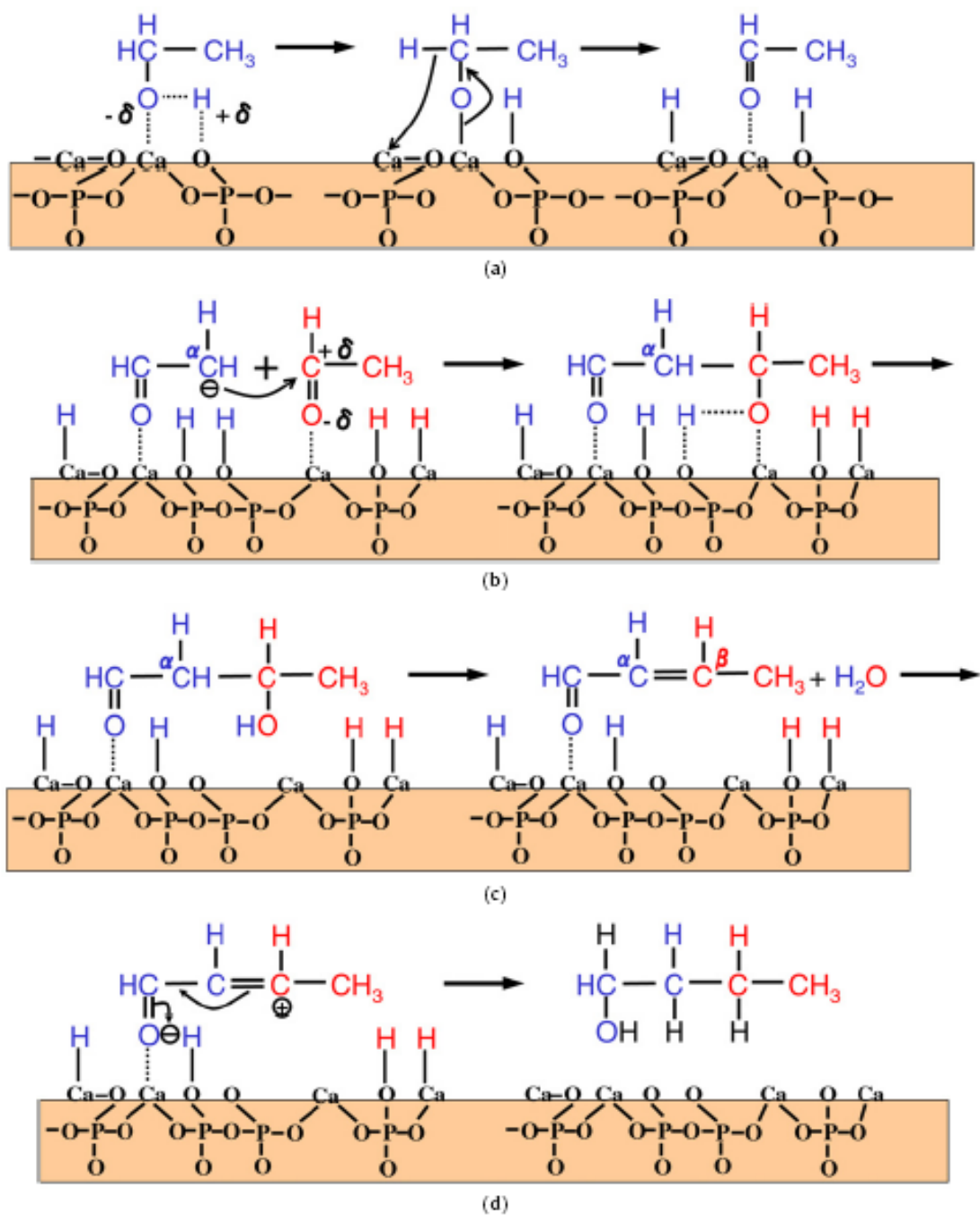
dependiendo de su valor, determinan los productos a obtener, entre los que se encuentran principalmente etileno, acetaldehído, n-butanol, hexanol, Octanol, 1,3-butadieno y Dietiléter (10).

Para llevar a cabo la síntesis de butanol sobre catalizador HAP se sigue el mecanismo de reacción de Guerbet. En el mecanismo propuesto, los alcoholes de Guerbet son sintetizados vía condensación Aldol de dos aldehídos generados por la deshidrogenación del etanol. El mecanismo sugerido para la síntesis del 1-butanol a partir del etanol sobre HAP se muestra en la **Figura 7**.

Por adsorción disociativa del etanol en fase vapor, se forma un intermediario etóxido el cual es adsorbido en los sitios ácidos de Lewis y un hidruro es adsorbido en los sitios básicos de Brønsted para obtener finalmente por disociación del etóxido, el aldehído intermediario y el hidruro (**Figura 7 (a)**). Luego, uno de los dos aldehídos intermediarios es descompuesto en un enolato (carbanión intermediario), el cual reacciona con el otro aldehído intermediario para formar el aldol (condensación aldol) (**Figura 7 (b)**). El aldehído insaturado es luego generado por deshidratación del aldol (**Figura 7 (c)**) y finalmente el 1-butanol es sintetizado vía hidrogenación del aldehído insaturado (reducción de hidruro), tomando los hidrógenos generados durante la adsorción disociativa (**Figura 7 (d)**) (10).

Teniendo en cuenta el alto impacto económico actual de los biocombustibles, en este trabajo se optimizó la reacción para la producción de butanol a partir de bioetanol sobre hidroxiapatitas estequiométricas y no estequiométricas (sintetizadas por los métodos de precipitación (45), sol-gel (46) y combustión (47)), teniendo en cuenta que este mineral es químicamente estable, no tóxico y posiblemente regenerable, lo que permite que este proceso catalítico sea ambientalmente limpio y seguro.

**Figura 7.** Esquema del mecanismo de formación de n-butanol a partir de etanol sobre catalizadores HAP. **(a)** Activación de etanol (formación del aldehído). **(b)** Condensación Aldólica. **(c)** Deshidratación del aldol. **(d)** Hidrogenación del aldehído insaturado (10).



## **2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales, Reactivos y Equipos**

#### **2.1.1 Reactivos**

Para el desarrollo de este proyecto se emplearon los siguientes reactivos: Etanol (99.9%), Propanol (>99%), tert-Butanol (>99%), 2-Butanol (>99.0%), iso-Butanol (>99%), n-Butanol (>99%), 3-Buten-1-ol (>99%), 1-Hexanol (>98%), 2-Octanol (>98%), 1-Octanol (>99%), 3-Octanona (>98%), Acetaldehído (>98%), n-Heptano (>99%) y reactivo Karl Fischer. Todos los reactivos de casa Merck®.

#### **2.1.2 Material de Laboratorio**

Los materiales de laboratorio empleados para el desarrollo del proyecto fueron: Balanza analítica BA310S marca Sartorius Basic, pipetas volumétricas de 1, 2, 5 y 10mL, balones aforados de 2, 25 y 50mL, bureta de 25 mL, viales marca National Scientific, termómetro marca Physis con escala de 0 a 250°C, estufa Precisión marca Thermo y mufla marca Terrígeno.

#### **2.1.3 Muestras de Bioetanol**

Como materia prima para el desarrollo de la reacción catalítica se trabajó con un galón de Bioetanol suministrado por CENICAÑA.

#### **2.1.4 Catalizadores**

Se trabajó con catalizadores hidroxapatitas sintetizadas y caracterizadas en el Laboratorio de Biocombustibles de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander (12). La clasificación de los catalizadores se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Clasificación de los catalizadores Hidroxiapatitas.

| Mét           | Tipo | Variación | Fases DRX |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | Infrarrojo      |      |                 | Ca/P | Tam Cristal [Angstrom] | Area [m <sup>2</sup> /g] | Vol Poro [cm <sup>3</sup> /g] | Diam Poro [Angstrom] |
|---------------|------|-----------|-----------|-------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-------|-------|------|-----------------|------|-----------------|------|------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|
|               |      |           | HAP       | β-TCP | QUA | PRT | ANK | LIMA | CAL | YESO | VAT | FosCa | NitAm | OxCa | PO <sub>4</sub> | OH   | CO <sub>2</sub> |      |                        |                          |                               |                      |
| PRECIPITACIÓN | I    | 101       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.66 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 102       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.67 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 103       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.62 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 104       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 |      |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 105       | x         | x     | x   |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.65 | 3.5                    | 45.65                    |                               |                      |
|               |      | 106       | x         | x     | x   |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               |      | 3.9                    | 23.19                    |                               |                      |
|               |      | 107       | x         | x     | x   |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.54 | 3.4                    | 40.31                    | 0.209                         | 103                  |
|               |      | 108       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 |      | 3.2                    |                          |                               |                      |
|               |      | 109       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.64 | 3.4                    | 46.55                    | 0.227                         | 97.7                 |
|               |      | 110       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 |      | 3.7                    |                          |                               |                      |
|               |      | 111       | x         | x     | x   | x   |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.60 | 4.1                    | 180.29                   |                               |                      |
|               |      | 112       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 |      | 4.1                    |                          |                               |                      |
|               | II   | 101       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.67 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 102       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.50 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 103       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.67 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 104       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.69 | 5.7                    | 45.33                    |                               |                      |
|               |      | 105       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.72 | 3.7                    |                          |                               |                      |
|               |      | 106       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.44 | 3.7                    |                          |                               |                      |
|               |      | 107       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.52 | 4.1                    |                          |                               |                      |
|               |      | 108       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.55 | 6.4                    |                          |                               |                      |
|               |      | 109       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.71 | 6.4                    |                          |                               |                      |
|               |      | 110       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.54 | 6.4                    | 10.92                    |                               |                      |
|               |      | 111       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.60 | 7.0                    |                          |                               |                      |
|               |      | 112       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.40 | 5.0                    | 21.6                     | 0.055                         | 51.4                 |
|               | 113  | x         |           |       |     |     |     |      | x   |      |     |       |       | x    | x               | x    | 1.69            | 5.1  | 15.55                  |                          |                               |                      |
|               | 114  | x         |           |       |     |     |     |      | x   |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.50            | 5.9  | 33.04                  | 0.445                    | 24.8                          |                      |
|               | 115  | x         |           |       |     |     |     |      | x   |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.60            | 5.9  | 156.32                 |                          |                               |                      |
|               | III  | 101       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.65 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 102       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.64 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 103       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.60 |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 104       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.19 |                        | 160.23                   |                               |                      |
|               |      | 105       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 1.56 | 5.0                    | 3.24                     |                               |                      |
|               |      | 106       | x         |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.09 |                        | 137.46                   | 0.195                         | 28.45                |
| 107           |      | x         |           |       |     |     |     |      | x   |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.78            | 7.0  | 16.67                  | 0.036                    | 45.5                          |                      |
| 108           |      | x         |           |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.48            |      | 128.94                 |                          |                               |                      |
| 109           |      | x         |           |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.72            | 5.0  |                        |                          |                               |                      |
| 110           |      | x         |           |       |     |     |     |      |     |      |     |       |       | x    | x               |      | 1.70            |      | 175.94                 | 0.223                    | 25.36                         |                      |
| 111           | x    | x         |           |       |     |     |     |      |     |      |     |       | x     | x    |                 | 1.70 | 6.4             |      |                        |                          |                               |                      |
| SOL-GEL       | I    | 101       | x         | x     |     |     |     | x    |     |      |     |       |       | x    | x               | x    | 1.67            |      |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 102       | x         | x     |     |     |     | x    |     |      |     |       |       | x    | x               | x    | 1.67            |      |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 103       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.39 | 6.4                    | 6.06                     | 0.015                         | 50.84                |
|               |      | 104       | x         | x     |     |     |     |      |     | x    |     |       |       |      | x               | x    |                 | 2.51 | 6.4                    | 165.72                   | 0.177                         | 21.45                |
|               |      | 105       | x         | x     |     |     |     |      |     |      | x   |       |       |      | x               | x    | x               | 2.95 | 7.0                    | 174.18                   |                               |                      |
|               |      | 106       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    |                 | 2.76 | 7.0                    | 6.29                     | 0.011                         | 37.75                |
|               |      | 107       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     | x     |       |      | x               | x    | x               | 1.24 | 7.0                    | 5.51                     | 0.011                         | 41.87                |
|               |      | 108       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     | x     |       |      | x               | x    | x               | 2.69 | 7.0                    | 125.95                   | 0.145                         | 23.02                |
| COMBUSTIÓN    | I    | 101       | x         | x     |     |     | x   |      |     |      |     |       |       | x    | x               | x    | 1.60            | 7.0  | 8.03                   |                          |                               |                      |
|               |      | 102       | x         |       |     |     | x   |      |     |      |     |       |       | x    | x               | x    | 3.03            | 7.0  |                        |                          |                               |                      |
|               |      | 103       | x         | x     |     |     | x   |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.63 | 7.0                    | 4.71                     | 0.015                         | 67.48                |
|               |      | 104       | x         | x     |     |     | x   |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               |      | 7.1                    | 7.98                     | 0.019                         | 48.54                |
|               | II   | 105       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               |      | 7.1                    |                          |                               |                      |
|               |      | 106       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               |      | 6.4                    | 2.37                     | 0.009                         | 78.95                |
|               |      | 107       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               |      | 6.5                    |                          |                               |                      |
|               |      | 108       | x         | x     |     |     |     |      |     |      |     |       |       |      | x               | x    | x               | 1.67 |                        |                          |                               |                      |

### 2.1.5 Equipos

#### ▪ Cromatógrafo de Gases

El análisis cromatográfico se realizó utilizando un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU GC 2014, equipado con un inyector split/splitless, un detector de ionización en llama, FID y una columna capilar apolar BP-1 marca SGE (30 m x 0.32 mm, D.I. x 0.5  $\mu$ m,  $d_f$ ), con fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano. El sistema de adquisición de datos fue el software SHIMADZU GC 2014, (**Figura 8**).

Los gases empleados en el sistema cromatográfico fueron: Helio (gas de arrastre), Nitrógeno (gas auxiliar), Aire (gas de oxidación para el FID) e Hidrógeno (gas de combustión para el FID). Todos los gases fueron grado 5 (99.995%) de Cryogas.

**Figura 8.** Cromatógrafo de Gases SHIMADZU GC 2014.



#### ▪ Karl Fischer

Para determinar el porcentaje de humedad, se utilizó un titulador Karl Fischer 870 KF Titrino Plus marca Metrohm (**Figura 9**).

**Figura 9.** Titulador Karl Fischer Metrohm



## 2.2 Metodología Experimental

### 2.2.1 Caracterización de las Muestras de Bioetanol

#### 2.2.1.1 Caracterización por Cromatografía de Gases

La caracterización de las muestras de Bioetanol CENICAÑA por cromatografía de gases se realizó teniendo en cuenta el método estándar **ASTM D5501-04** (Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography). En la **Tabla 5** se resumen las variaciones realizadas al método cromatográfico del estándar.

**Tabla 5.** Método Cromatográfico utilizado para la caracterización de las muestras de Bioetanol.

| Programación del Puerto de Inyección |           |
|--------------------------------------|-----------|
| Volumen de Muestra                   | 1 $\mu$ L |
| Temperatura                          | 200°C     |
| Relación de Split                    | 1:200     |
| Flujo de Purga                       | 2mL/min   |

Continuación, **Tabla 5**

| <b>Programación de Temperatura en la Columna</b> |         |
|--|---------|
| Temperatura inicial                              | 50°C    |
| Tiempo de permanencia inicial                    | 1.5min  |
| Rata de Calentamiento                            | 5°C/min |
| Temperatura Final                                | 60°C    |
| Tiempo de permanencia Final                      | 1min    |

| <b>Programación del Detector</b> |       |
|----------------------------------|-------|
| Temperatura                      | 250°C |

| <b>Gas de Arrastre</b> |           |
|------------------------|-----------|
| Velocidad Lineal       | 32,7 cm/s |

**2.2.1.1.1 Determinación de las figuras de mérito para validar el método cromatográfico para la cuantificación del bioetanol CENICAÑA**

Se determinaron las figuras de mérito: linealidad del método, precisión (expresada como repetibilidad), exactitud (expresada como reproducibilidad) límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

Para determinar estos parámetros y la concentración porcentual volumen/volumen de etanol en la muestra suministrada CENICAÑA, se construyó una curva de calibración por el método del estándar externo, con patrones de concentraciones de 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 y 99.9 %v/v, preparados a partir de etanol al 99.9%, utilizando como solvente n-Heptano.

- **Evaluación de la linealidad del método.** Empleando la curva de calibración realizada en el rango de 50 a 99.9% v/v, se evaluó la linealidad del método,

determinando el rango de concentraciones en que la respuesta del detector es lineal.

- **Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ) y áreas.** La repetibilidad del método se evaluó en términos del coeficiente de variación (CV) del  $t_R$  y del área, para un punto de la curva de calibración.
- **Evaluación de la reproducibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ) y áreas.** La reproducibilidad del método se evaluó en términos de la desviación estándar (s) y del coeficiente de variación (CV) para el  $t_R$  y el área, de un punto de la curva de calibración, para inyecciones realizadas por dos operarios.
- **Determinación del límite de Detección (LOD) y de Cuantificación (LOQ).** Usando la curva de calibración en el rango de 50 a 99.9% se calculó el límite de detección según la ecuación 1 y el límite de cuantificación según la ecuación 2.

$$y - y_b = 3s_b \quad \text{Ecuación 1}$$

$$y - y_b = 10s_b \quad \text{Ecuación 2}$$

#### 2.2.1.2 Caracterización por Densidad (Masa Específica)

La caracterización de las muestras de Bioetanol CENICAÑA por densidad se realizó conforme al método estándar **ASTM D891 Test B** (Standards Test Methods for Specific Gravity, Apparent, of Liquid Industrial Chemicals. Test Method B-Specific Gravity, Apparent, By Means of a Pycnometer). Se utilizó un picnómetro de 2 mL.

Se prepararon patrones de etanol en agua destilada en concentraciones de 60, 70, 80, 85, 90, 93, 95, 97 y 99.9% v/v, determinando sus respectivas densidades a una temperatura de trabajo de 25°C. Se construyó la curva de calibración densidad vs. concentración para calcular la concentración de etanol en la muestra de CENICAÑA a partir de su densidad.

### **2.2.1.3 Determinación de humedad por el método de Karl Fischer**

La determinación de humedad en las muestras de Bioetanol CENICAÑA se realizó conforme al método estándar **ASTM D1364-02** (Standard Test Method for Water in Volatile Solvents -Karl Fischer Reagent Titration Method-).

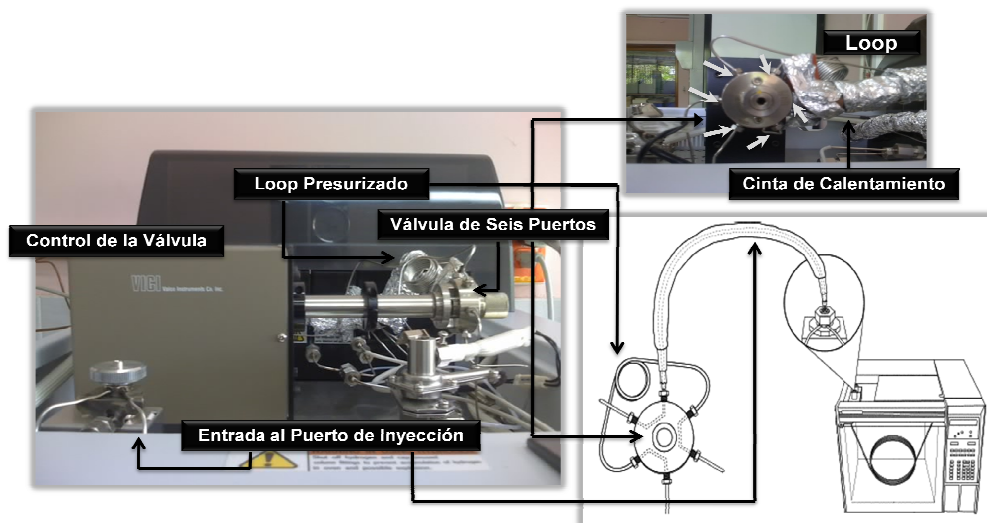
Se determinó la cantidad de muestra a inyectar de acuerdo al porcentaje de humedad esperado, utilizando la ecuación 3 del estándar. Se tomaron dos cantidades de aproximadamente el mismo peso calculado y se realizó la titulación de cada cantidad para obtener el porcentaje de humedad.

### **2.2.2 Implementación y Validación del Método de Análisis por Cromatografía de Gases para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica**

El monitoreo en línea de la reacción catalítica, se llevó a cabo en el cromatógrafo de gases descrito en el apartado **2.1.5**.

Para este caso, el sistema de inyección utilizado fue un sistema de inyección por válvula de seis puertos marca Valco Instruments Co. Inc., con un loop presurizado con capacidad de almacenamiento de hasta 5 mL, el cual se encontraba termostatzado a 200°C con una cinta de calentamiento Briskheat BS0051100L marca Bh Thermal Corporation, en el interior del cromatógrafo de gases como se observa en la **Figura 10**.

**Figura 10.** Sistema de Inyección por válvula.

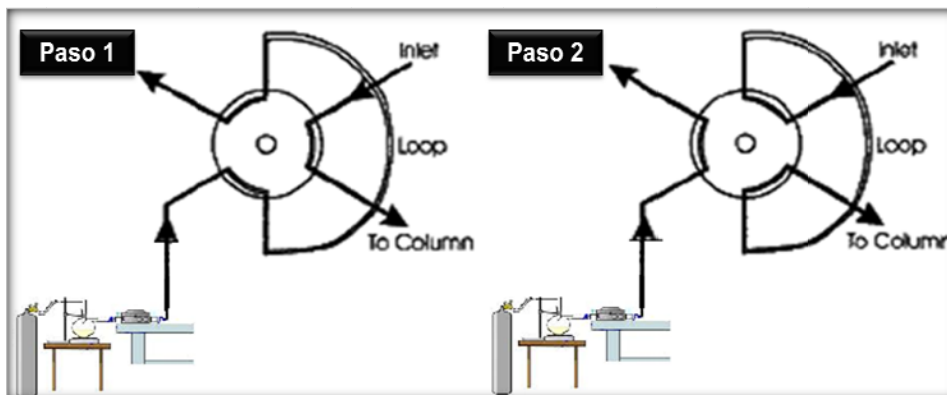


La programación de la válvula se muestra en la **Tabla 6**. El mecanismo de recolección e inyección se muestra en la **Figura 11**. El primer paso consistió en la apertura de la válvula por una rotación de 60° para el llenado, manteniendo la muestra en el loop durante el tiempo asignado; en el segundo y último paso después de que el loop fue llenado, la válvula giró nuevamente redireccionando el flujo del gas de arrastre para dar lugar a la transferencia de la muestra al cromatógrafo.

**Tabla 6.** Programación de la válvula para la inyección.

|  | Tiempo (min) | Device | Event                  | Value |
|--|--------------|--------|------------------------|-------|
| <b>Entrada de muestra a la columna</b> | 0.05         | Relay  | Relay91(0:Tp.B/1:Pt.A) | 1     |
| <b>Cierre de la Válvula</b>            | 1.00         | Relay  | Relay91(0:Tp.B/1:Pt.A) | 0     |

**Figura 11.** Etapas de recolección e inyección de la muestra a través de la válvula.



Para establecer el método cromatográfico, se tuvieron en cuenta los puntos de ebullición de algunos de los productos de la reacción catalítica (5).

Se prepararon mezclas de concentración conocida (**Tabla 7**) y una solución de acetaldehído, para la identificación y óptima separación de los posibles productos. Como solvente se empleó n-Heptano.

**Tabla 7.** Mezclas para identificar posibles productos de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP.

| Compuesto    | Mezcla N° (%v/v) |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |    |    |    |    |
|--------------|------------------|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|----|----|----|----|
|              | 1                | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Etanol       | 12               | 20 | 50 | -  | -  | -  | -  | - | - | -  | -  | -  | 32 | -  | -  |
| t-Butanol    | 8                | 20 | -  | 28 | -  | -  | -  | - | - | -  | -  | -  | -  | 40 | -  |
| Propanol     | 12               | 20 | -  | 40 | -  | -  | -  | - | - | -  | -  | -  | 36 | -  | -  |
| 2-Butanol    | 8                | -  | -  | 12 | 32 | 40 | -  | - | - | -  | 56 | 28 | -  | -  | -  |
| i-Butanol    | 8                | -  | -  | -  | 20 | -  | 32 | - | - | -  | -  | -  | -  | 40 | -  |
| 3-Buten-1-ol | 2                | 4  | 20 | -  | -  | -  | -  | - | - | -  | -  | -  | 12 | -  | -  |
| 1-Butanol    | 4                | -  | -  | -  | 20 | 32 | 40 | - | - | -  | 28 | 56 | -  | -  | -  |

Continuación, **Tabla 7.**

|            |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1-Hexanol  | 8  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 20 | 32 | -  | -  | -  | -  | -  | 40 |
| 3-Octanona | 4  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 16 | -  | 24 | -  | -  | -  | -  | -  |
| 2-Octanol  | 8  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 12 | 20 | 28 | -  | -  | -  | -  | -  |
| 1-Octanol  | 4  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 16 | 28 | 28 | -  | -  | -  | -  | 40 |
| n-Heptano  | 22 | 36 | 30 | 20 | 28 | 28 | 28 | 36 | 20 | 20 | 16 | 16 | 20 | 20 | 20 |

La solución de acetaldehído se preparó al 10% v/v.

El método cromatográfico implementado para realizar el monitoreo en línea de la reacción entre el etanol y las hidroxapatitas se resume en la **Tabla 8**. Las mezclas se utilizaron para verificar la capacidad de separación del método y determinar las figuras de mérito para su validación.

#### **2.2.2.1 Determinación de las figuras de mérito para el método cromatográfico implementado para el monitoreo de la reacción catalítica**

Se determinaron las figuras de mérito para cada patrón: linealidad del método, precisión (expresada como repetibilidad), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

- **Evaluación de la linealidad del método para cada patrón.** Se realizaron curvas de calibración en el rango de concentraciones especificadas en la **Tabla 7**, para cada patrón. Se evaluó la linealidad del método determinando el rango de concentraciones en que la respuesta del detector es lineal.
- **Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ) y áreas.** La repetibilidad del método se evaluó en términos del coeficiente de

variación (CV) del  $t_R$  y del área, para un punto de la curva de calibración de cada patrón.

**Tabla 8.** Método Cromatográfico implementado para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP.

| <b>Programación del Puerto de Inyección</b>      |           |
|--|-----------|
| Temperatura                                      | 200°C     |
| Relación de Split                                | 1:200     |
| Volumen de Purga de Séptum                       | 2 mL/min  |
| <b>Programación de Temperatura en la Columna</b> |           |
| Temperatura inicial                              | 50°C      |
| Tiempo de permanencia inicial                    | 1 min     |
| Rata de Calentamiento                            | 2°C/min   |
| Temperatura                                      | 60°C      |
| Tiempo de permanencia                            | 1 min     |
| Rata de Calentamiento                            | 10°C/min  |
| Temperatura                                      | 100°C     |
| Tiempo de permanencia                            | 1 min     |
| Rata de Calentamiento                            | 10°C/min  |
| Temperatura final                                | 120°C     |
| Tiempo de permanencia Final                      | 1 min     |
| <b>Programación del Detector</b>                 |           |
| Temperatura                                      | 250°C     |
| <b>Gas de Arrastre</b>                           |           |
| Velocidad Lineal                                 | 32,7 cm/s |

- **Determinación de los límites de Detección (LOD) y de Cuantificación (LOQ).** Se emplearon las curvas de calibración de cada patrón para determinar los respectivos límites de detección y cuantificación. Los cálculos se realizaron utilizando las ecuaciones 1 y 2, descritas en el apartado **2.2.1.1.1**.

### **2.2.3 Implementación del sistema de reacción y del reactor catalítico**

Para poner en marcha la reacción catalítica, se implementó el sistema mostrado en la **Figura 12**. Con este mismo sistema se realizó la inyección de las mezclas citadas en el apartado **2.2.2**.

**Figura 12.** Sistema de Reacción implementado.



El sistema estaba compuesto por tres partes fundamentales.

#### **2.2.3.1 Sistema de calentamiento**

Esta primera parte (**Figura 13. (a)**), estaba compuesta por un balón de 250 mL con salida lateral y tapa hermética (para la reacción, contenía 250 mL de bioetanol

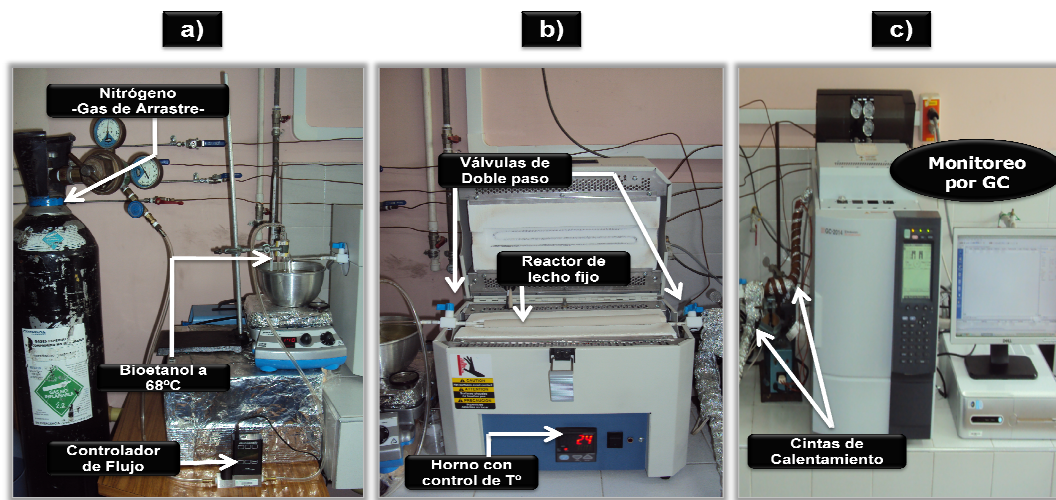
y en el caso de la implementación del método, 50 mL de la respectiva mezcla a analizar).

El balón se encontraba dentro de un baño de aceite puesto sobre una placa de calentamiento Arec marca Velp Scientifica. Para un efectivo control de la temperatura, se dispuso de una termocupla 314C marca PTC Instruments sobre la placa de calentamiento y de un termómetro dentro del baño de aceite. Adicionalmente, se hizo burbujear nitrógeno (99.995% de pureza) a diferentes flujos, dentro del balón, utilizando un controlador de flujo Alicat PC marca Alicat Scientific; esto con el fin de garantizar la salida del vapor de etanol en el caso de la reacción y de las mezclas en la implementación del método.

### 2.2.3.2 Reactor Catalítico

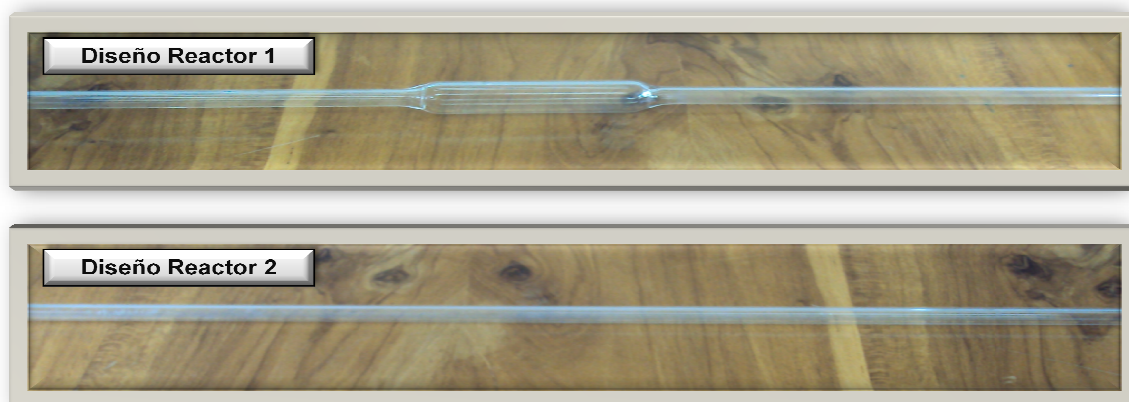
La segunda parte del sistema (**Figura 13. (b)**) estaba constituida por un reactor de cuarzo de lecho fijo y operado en flujo continuo, el cual fue mantenido dentro de un tubo cerámico para mantener constante y homogénea la temperatura programada en el horno Lindberg Blue M marca Thermo Scientific, durante el desarrollo de cada experimento.

**Figura 13.** Partes del Sistema de Reacción. **a)** Sistema de Calentamiento. **b)** Reactor de lecho fijo. **c)** Sistema cromatográfico y de adquisición de datos.



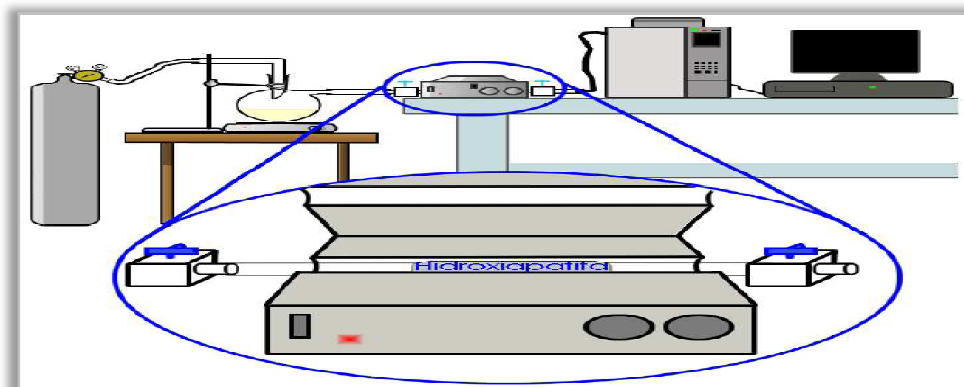
Se probaron dos tipos de reactores según diseños realizados por García (64), el primero con diámetro interno de 8 mm y 8 cm de longitud sellado a cada lado con tubos de cuarzo de 4 mm de diámetro interno para una longitud total de 38 cm y el segundo de la misma longitud pero completamente liso, como se muestran en la **Figura 14**.

**Figura 14.** Reactores diseñados y probados.



La carga del catalizador se mantuvo en el centro del reactor (**Figura 15**) colocando tapones de lana de vidrio a cada lado para evitar que el catalizador fuera arrastrado por el flujo continuo de la mezcla etanol-Nitrógeno, la cual se hizo pasar a través del reactor durante un tiempo de 2 minutos en cada corrida.

**Figura 15.** Ubicación de la carga de catalizador dentro del reactor



Se emplearon distintas cantidades de catalizador: 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 g para determinar su influencia en la reacción.

Para controlar la entrada de la mezcla etanol-Nitrógeno al reactor y la salida de los productos de la reacción hacia el cromatógrafo, se dispuso de dos válvulas de doble paso a la entrada y a la salida del reactor.

El sistema de reacción se acondicionó después de cada experimento purgando con bioetanol a un flujo de 110 mL/min y a una temperatura de 300°C dentro del horno.

### **2.2.3.3 Sistema de monitoreo de la Reacción**

La última parte del sistema de reacción implementado (**Figura 13. (c)**) consistió en el acoplamiento de la salida del reactor al cromatógrafo de gases para monitorear los productos de la reacción en condiciones de tiempo real.

Al igual que el loop presurizado descrito en el apartado **2.2.2**, la línea de transferencia hacia el cromatógrafo fue termostatzada con la cinta de calentamiento Briskheat BS0051100L marca Bh Thermal Corporation, la cual fue controlada con un reóstato 2PF1010 marca Staco Energy Products Co., puesto en 90V para obtener una temperatura en la cinta de 200°C.

## **2.2.4 Desarrollo de la reacción catalítica del Bioetanol sobre las Hidroxiapatitas**

### **2.2.4.1 Pruebas Preliminares**

Debido al gran número de parámetros considerados en la reacción, se realizó una serie de pruebas preliminares con el fin de determinar las variables que afectaban

en mayor grado la producción de los compuestos de interés y de esta manera plantear el diseño experimental.

**2.2.4.1.1 Tipo de Catalizador.** Se emplearon los 54 tipos de catalizadores para determinar la influencia de las fases cristalinas, la relación Ca/P y el método de síntesis, en la conversión del etanol y la selectividad hacia el n-Butanol y sus isómeros.

**2.2.4.1.2 Flujo de Mezcla Etanol-Nitrógeno.** Se emplearon distintos flujos de Nitrógeno: 10, 20, 30, 60, 110, y 160 mL/min con el fin de evaluar su influencia en la producción de n-butanol y sus isómeros.

**2.2.4.1.3 Temperatura de Reacción.** Se emplearon las siguientes temperaturas de reacción: 300, 350, 400, 450 y 500°C para evaluar su influencia la conversión de etanol y la selectividad de la reacción.

#### **2.2.4.2 Diseño Experimental**

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, se determinó que los parámetros a evaluar en el diseño experimental eran el flujo de la mezcla etanol-N<sub>2</sub> y la temperatura de la reacción, para siete tipos de catalizadores hidroxiapatitas. En la **Tabla 9**, se presentan las variables independientes con los respectivos códigos de nivel.

De acuerdo con lo anterior, se estableció un diseño experimental de tipo *Factorial de nivel 3<sup>2</sup>* (**Tabla 10**).

**Tabla 9.** Variables Independientes y Niveles de Diseño.

| Factores                     | Dominio Experimental   |     |     |
|------------------------------|------------------------|-----|-----|
|                              | Códigos de los Niveles |     |     |
|                              | -1                     | 0   | +1  |
| Flujo de Reacción (mL/min)   | 20                     | 65  | 110 |
| Temperatura de Reacción (°C) | 400                    | 450 | 500 |

**Tabla 10.** Diseño Experimental Factorial  $3^2$ .

| Nº de Experimento | Combinaciones de Niveles |    | Temperatura | Flujo |
|-------------------|--------------------------|----|-------------|-------|
| 1                 | -1                       | -1 | 400         | 20    |
| 2                 | -1                       | 0  | 400         | 65    |
| 3                 | 1                        | 1  | 400         | 110   |
| 4                 | 0                        | -1 | 450         | 20    |
| 5                 | 0                        | 0  | 450         | 65    |
| 6                 | 0                        | 1  | 450         | 110   |
| 7                 | 1                        | -1 | 500         | 20    |
| 8                 | 1                        | 0  | 500         | 65    |
| 9                 | 1                        | 1  | 500         | 110   |

Los resultados fueron analizados empleando la metodología de superficie de respuesta con ayuda del software estadístico Statgraphics Century XV.II, el cual permitió establecer el efecto de las variables independientes y sus interacciones sobre la conversión de etanol y la selectividad de la reacción hacia el n-butanol y sus isómeros.

Para encontrar el polinomio que describió la reacción entre el etanol y el catalizador y el efecto de las variables, se utilizó regresión lineal múltiple (MLR).

Los criterios de conversión de etanol y selectividad fueron calculados a partir de las ecuaciones 3 y 4 (2), (5).

**Ecuación 3**

$$\% \text{Conversión de Etanol} = 1 - \frac{\text{mol de Carbono de Etanol que no reaccionaron}}{\text{moles de Carbono totales de gases a la salida}} \times 100$$

**Ecuación 4**

$$\% \text{ Selectividad del Producto} = \frac{\text{moles de Carbono del producto}}{\text{moles de Carbono de Etanol que reaccionaron}} \times 100$$

Finalmente, se obtuvo el modelo matemático que describe la reacción catalítica entre el etanol y los respectivos catalizadores seleccionados.

### 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo general del trabajo fue determinar las variables significativas de la reacción catalítica que describen la selectividad de la conversión hacia n-butanol. Para esto, en la parte experimental se caracterizó la materia prima de la reacción suministrada por CENICAÑA, se implementó el método cromatográfico para el monitoreo en línea de la reacción, se preparó el montaje de la reacción catalítica, se realizaron las pruebas preliminares para conocer las variables significativas de la reacción y finalmente, se desarrolló el análisis de las variables a través del diseño experimental de tipo factorial  $3^2$ .

#### 3.1 Caracterización de las Muestras de Bioetanol

Se presentan los resultados de la caracterización del bioetanol realizada por cromatografía de gases, por densidad y el porcentaje de humedad, determinado por el método de Karl Fischer, con el fin de establecer la concentración del etanol empleado como materia prima en la reacción catalítica.

La concentración de etanol fue uno de los criterios requeridos para determinar el porcentaje de conversión de etanol y la selectividad de la reacción.

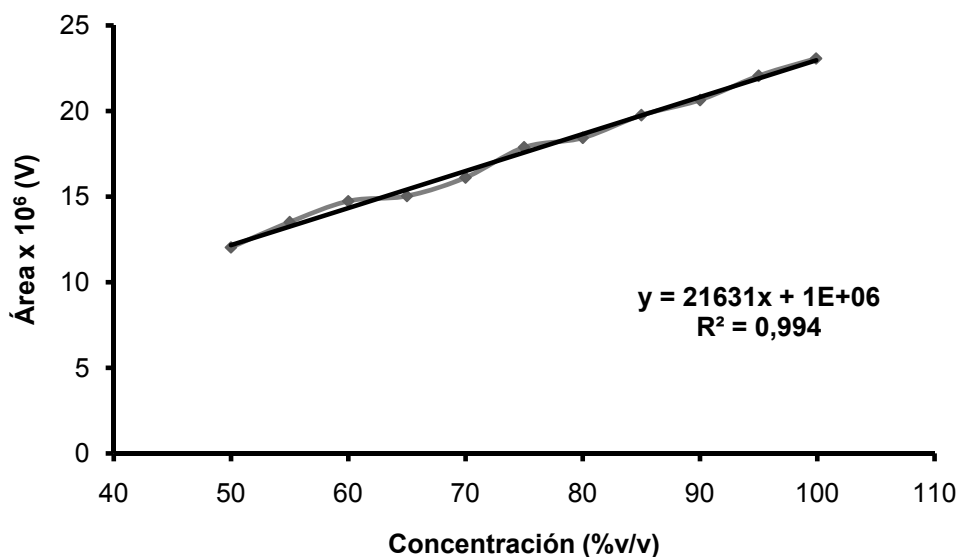
##### 3.1.1 Caracterización por Cromatografía de Gases

###### 3.1.1.1 Figuras de mérito para el método cromatográfico

La curva de calibración realizada, Área vs. Concentración, se muestra en la **Figura 16**.

- **Evaluación de la linealidad del método.** Empleando la curva de calibración mostrada en la **Figura 16** se evaluó la linealidad del método. Los datos obtenidos se reportan en la **Tabla 11**.

**Figura 16.** Curva de calibración en el rango de 50 a 99.9% v/v de etanol realizada por cromatografía de gases.



**Tabla 11.** Linealidad del método cromatográfico implementado para la caracterización del bioetanol.

| Compuesto | Ecuación de linealidad | R <sup>2</sup> | a         | t.Sa      | b         | t.Sb    |
|-----------|------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Etanol    | Y=214286 X + 1489196   | 0.9917         | 1489196.2 | 658894.85 | 214285.76 | 1760.59 |

**R:** Coeficiente de correlación, **a:** punto de corte, **b:** pendiente de la recta, **t:** t de student para un límite de confianza del 95%, **Sa:** Desviación estándar del punto de corte, **Sb:** desviación estándar de la pendiente.

En el rango de concentraciones de 50-99.9% v/v de etanol, se observó que el coeficiente de correlación, R<sup>2</sup>, fue cercano a 1, lo que indica que el modelo lineal es adecuado para describir los datos experimentales.

Por medio de la curva de calibración mostrada en la **Figura 16**, se calculó la concentración del Bioetanol. La identificación del etanol en la muestra de CENICAÑA, inyectada por triplicado, se realizó por comparación con los tiempos

de retención obtenidos de las soluciones patrón. Los datos son reportados en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Tiempo de retención y concentración del Bioetanol.

|                  | $t_R$<br>(min) | %CV          | Área (V)        | Concentración<br>(% v/v) | $S_{x_0}$    |
|------------------|----------------|--------------|-----------------|--------------------------|--------------|
| <b>BIOETANOL</b> | 1,865          |              | 21846255        |                          |              |
|                  | 1,845          | <b>0.942</b> | 23708858        | <b>99.557</b>            | <b>0.334</b> |
|                  | 1,880          |              | 22913476        |                          |              |
| $\bar{X}$        | <b>1,863</b>   |              | <b>22822863</b> |                          |              |

**CV:** Coeficiente de Variación,  **$S_{x_0}$ :** Desviación estándar de la concentración,  $\bar{x}$  : Promedio

La concentración de Bioetanol CENICAÑA calculada a partir del método cromatográfico implementado, fue de  $99.557 \pm 0.334$  % v/v, con un tiempo de retención promedio de 1,863.

Un ejemplo de cromatograma obtenido para el Bioetanol, se muestra en el **Anexo 1**. Allí se comprueba que el metanol no está presente en la muestra; compuesto que generalmente se encuentra en trazas en el etanol obtenido a partir de la biomasa.

- **Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ) y áreas.** Al inyectar cinco veces, 1  $\mu$ L del patrón de etanol de 60% v/v (punto de la curva de calibración), se estimó la repetibilidad del método. Los resultados para la evaluación del método, en cuanto a los  $t_R$  y áreas de picos, se observan en la **Tabla 13**.

Se observó que entre mediciones, el  $t_R$  y el área no presentaron desviación considerable, lo que permite concluir que el método implementado y la calidad de

las inyecciones manuales fue precisa. Para los tiempos de retención, el coeficiente de variación fue de 1.1% y para las área fue de 2.1%. En ambos casos, el CV, no superó el 7%, lo que indica repetibilidad del método, pues cuanto mayor es CV, mayor es la dispersión de los datos.

**Tabla 13.** Repetibilidad del método cromatográfico para  $t_R$  y áreas del pico del patrón de etanol de 60% v/v.

| Patrón Etanol  | $t_R$<br>(min) | Área<br>(V)       |
|----------------|----------------|-------------------|
|                | 1,891          | 14,832,073        |
|                | 1,885          | 14,639,238        |
| <b>60% v/v</b> | 1,859          | 14,729,585        |
|                | 1,898          | 14,043,523        |
|                | 1,852          | 14,441,461        |
| $\bar{x}$      | <b>1,877</b>   | <b>14,537,176</b> |
| <b>%CV</b>     | <b>1.1</b>     | <b>2.1</b>        |

CV: Coeficiente de Variación,  $\bar{x}$  : Promedio

- **Evaluación de la reproducibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ) y áreas.** Para evaluar la reproducibilidad del método, cada operario inyectó por quintuplicado el patrón de etanol del 99.9%. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 14**.

Los coeficientes de variación para el caso de las áreas estuvieron entre 4.95 y 5.5% y para los tiempos de retención, entre 0.41 y 0.57%.

Teniendo en cuenta que los CV de los tiempos de retención no superan el 2%, se confirma que se cumple con las buenas prácticas de laboratorio y que el método implementado es reproducible.

**Tabla 14.** Reproducibilidad del método cromatográfico para los  $t_R$  y áreas del patrón de etanol del 99,9% v/v.

| Patrón Etanol | $t_R$ (min)  |              | Áreas (V)         |                   |
|---------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|
|               | Operario 1   | Operario 2   | Operario 1        | Operario 2        |
| 99.9 % v/v    | 1,880        | 1,855        | 24,809,633        | 22,001,757        |
|               | 1,892        | 1,878        | 21,567,078        | 22,549,643        |
|               | 1,878        | 1,851        | 23,040,498        | 23,628,778        |
|               | 1,878        | 1,860        | 23,101,235        | 21,468,161        |
|               | 1,871        | 1,866        | 21,969,743        | 24,190,598        |
| $\bar{x}$     | <b>1,880</b> | <b>1,862</b> | <b>22,897,637</b> | <b>22,767,787</b> |
| <b>s</b>      | <b>7.62</b>  | <b>10.53</b> | <b>1259857.6</b>  | <b>1127953.14</b> |
| <b>%CV</b>    | <b>0.41</b>  | <b>0.57</b>  | <b>5.50</b>       | <b>4.95</b>       |

CV: Coeficiente de Variación, S: Desviación estándar,  $\bar{x}$ : Promedio

- **Determinación del límite de Detección (LOD) y de Cuantificación (LOQ).** Para la determinación del LOD y del LOQ se siguieron los criterios descritos en la sección 2.2.1.1.1. En la **Tabla 15** se reportan los valores calculados.

**Tabla 15.** Límite de Detección y de Cuantificación de etanol para el método cromatográfico establecido.

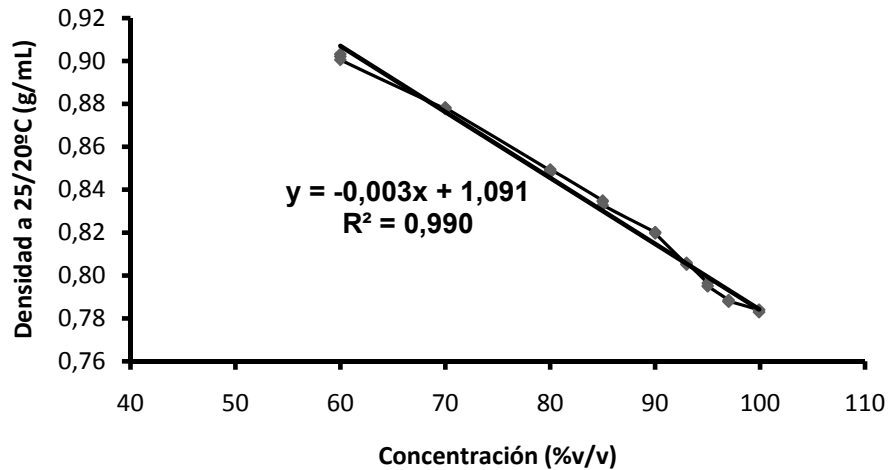
|               | LOD (%v/v) | LOQ (% v/v) |
|---------------|------------|-------------|
| <b>Etanol</b> | 0,933      | 3,110       |

### 3.1.2 Caracterización por Densidad (Masa Específica)

Cada una de las soluciones de etanol fue pesada por triplicado en el picnómetro de 2mL, se determinaron sus respectivas densidades (masa específica) a una temperatura de trabajo de 25°C. Los datos obtenidos (densidad, masa específica a 25/25°C), fueron corregidos a una temperatura de 20°C mediante el uso de la tabla 1 de la ASTM D891-09 (Standards Test Methods for Specific Gravity, Apparent, of Liquid Industrial Chemicals. Test Method B-Specific Gravity, Apparent, By Means of a Pycnometer), reportando los resultados como densidad (masa específica) a 25/20°C.

Con los datos obtenidos de densidad a 25/20°C, se construyó la curva de calibración de densidad vs. concentración, mostrada en la **Figura 18**.

**Figura 17.** Curva de calibración densidad a 25/20°C vs. concentración para el etanol



Por medio de la curva de calibración se evaluó la linealidad del método. Los datos obtenidos se reportan en la **Tabla 16**.

En el rango de concentraciones de 60 a 99.9% v/v de etanol, se observó que el coeficiente de correlación,  $R^2$ , fue cercano a 1, lo que indica que el modelo lineal es adecuado para describir los datos experimentales.

**Tabla 16.** Linealidad del método de densidad (masa específica).

| Compuesto     | Ecuación de linealidad | R <sup>2</sup> | a      | t.Sa   | b       | t.Sb                    |
|---------------|------------------------|----------------|--------|--------|---------|-------------------------|
| <b>Etanol</b> | Y=-0,0031x + 1,0916    | 0.9907         | 1,0916 | 0,0110 | -0,0016 | 2,45 x 10 <sup>-5</sup> |

**R:** Coeficiente de correlación, **a:** punto de corte, **b:** pendiente de la recta, **t:** t de student para un límite de confianza del 95%, **Sa:** Desviación estándar del punto de corte, **Sb:** desviación estándar de la pendiente.

A partir de la curva de calibración mostrada en la **Figura 18**, se calculó la concentración del Bioetanol CENICAÑA con los datos obtenidos de su densidad, datos corregidos también a temperatura estándar de 20°C. Los datos se reportan en la **Tabla 17**.

**Tabla 17.** Concentración de Etanol obtenida a partir de la densidad

|                  | Densidad a 25/20°C (g/mL) | Concentración (% v/v) | S <sub>xo</sub> |
|------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------|
| <b>BIOETANOL</b> | 0,7844                    |                       |                 |
|                  | 0,7846                    | <b>99,760</b>         | <b>0,264</b>    |
|                  | 0,7849                    |                       |                 |
| $\bar{X}$        | <b>0,7846</b>             |                       |                 |

**CV:** Coeficiente de Variación, **S<sub>xo</sub>:** Desviación estándar de la concentración,  $\bar{x}$ : Promedio

La concentración de Bioetanol CENICAÑA calculada a partir de su densidad, es de 99.760 ± 0.264% v/v a 25/20°C, valor aproximado al obtenido por cromatografía de gases.

### 3.1.3 Determinación de Humedad por el método de Karl Fischer

Se calculó el porcentaje de humedad en la muestra de bioetanol CENICAÑA, como se describió en el apartado 2.2.1.3, obteniendo los resultados mostrados en la **Tabla 18**.

**Tabla 18.** Porcentaje de humedad obtenido por Karl Fischer

|           | Cantidad inyectada (g) | % de Humedad |
|-----------|------------------------|--------------|
| BIOETANOL | 2,041                  | 0,504        |
|           | 1,948                  | 0,501        |
| $\bar{X}$ |                        | <b>0,503</b> |

Con los resultados obtenidos por cromatografía de gases, por densidad y porcentaje de humedad, se confirma que el bioetanol CENICAÑA tiene un contenido de aproximadamente 99,5% de etanol y 0,5% de agua, sin presencia de metanol como se mostró en el **Anexo 1**. Estos porcentajes fueron tenidos en cuenta en los cálculos del diseño experimental.

### 3.2 Implementación y Validación del Método de Análisis por Cromatografía de Gases para realizar el monitoreo en línea de la reacción catalítica

Los resultados obtenidos de los tiempos de retención y áreas de cada uno de los patrones de las mezclas están dados en la **Tabla 19**.

**Tabla 19.** Tiempos de Retención y Áreas de los patrones de los posibles productos de la reacción catalítica.

| Compuesto        | [ ]<br>%v/v | t <sub>R1</sub><br>(min) | t <sub>R2</sub><br>(min) | Área 1<br>(V) | Área 2<br>(V) | Área<br>Promedio |
|------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|---------------|---------------|------------------|
| <b>Etanol</b>    | 12          | 1.851                    | 1.876                    | 3384586.7     | 3323753.1     | 3354169.9        |
|                  | 20          | 1.870                    | 1.850                    | 5136858.8     | 4992828.7     | 5064843.8        |
|                  | 32          | 1.887                    | 1.875                    | 9054321.3     | 8089789.8     | 8572055.6        |
|                  | 50          | 1.863                    | 1.863                    | 13563047.5    | 12627400.8    | 13095224         |
| <b>t-butanol</b> | 8           | 2.089                    | 2.114                    | 3123290.7     | 3035730.0     | 3079510.4        |
|                  | 20          | 2.112                    | 2.093                    | 7663138.1     | 7460586.7     | 7561862.4        |
|                  | 28          | 2.085                    | 2.078                    | 10592145.1    | 10828804.3    | 10710475         |
|                  | 40          | 2.096                    | 2.132                    | 15701633.2    | 15618085.8    | 15659860         |
| <b>Propanol</b>  | 12          | 2.258                    | 2.282                    | 3633109.8     | 3516281.0     | 3574695.4        |
|                  | 20          | 2.285                    | 2.266                    | 5919071.0     | 5770707.4     | 5844889.2        |
|                  | 36          | 2.316                    | 2.302                    | 13130330.5    | 11710136.8    | 12420234         |
|                  | 40          | 2.271                    | 2.265                    | 12986823.0    | 13288510.4    | 13137667         |
| <b>2-Butanol</b> | 8           | 2.557                    | 2.580                    | 2919946.9     | 2832749.9     | 2876348.4        |
|                  | 12          | 2.561                    | 2.555                    | 5341826.9     | 5459978.6     | 5400902.8        |
|                  | 28          | 2.638                    | 2.657                    | 14274587.7    | 13630029.1    | 13952308         |
|                  | 32          | 2.603                    | 2.588                    | 11764281.8    | 11738562.8    | 11751422         |
|                  | 40          | 2.586                    | 2.605                    | 14785884.8    | 15003251.7    | 14894568         |
|                  | 56          | 2.607                    | 2.645                    | 19117071.5    | 20345851.7    | 19731462         |
| <b>i-Butanol</b> | 8           | 2.813                    | 2.836                    | 3069020.5     | 2983513.2     | 3026266.9        |
|                  | 20          | 2.856                    | 2.842                    | 7353623.1     | 7342466.0     | 7348044.6        |
|                  | 32          | 2.862                    | 2.862                    | 13331213.5    | 12433747.9    | 12882481         |
|                  | 40          | 2.590                    | 2.626                    | 14805014.1    | 14742958.2    | 14773986         |

Continuación, **Tabla 19**

|                     |    |        |        |            |            |           |
|---------------------|----|--------|--------|------------|------------|-----------|
| <b>3-Buten-1-ol</b> | 2  | 2.884  | 2.906  | 567574.3   | 556901.9   | 562238.1  |
|                     | 4  | 2.901  | 2.883  | 1332749.5  | 1304570.1  | 1318659.8 |
|                     | 12 | 2.944  | 2.931  | 5337141.2  | 4744175.4  | 5040658.3 |
|                     | 20 | 2.923  | 2.923  | 7695831.6  | 7230817.5  | 7463324.6 |
| <b>1-Butanol</b>    | 4  | 3.232  | 3.253  | 1653438.1  | 1589193.0  | 1621315.6 |
|                     | 20 | 3.301  | 3.289  | 7692343.3  | 7685988.9  | 7689166.1 |
|                     | 28 | 3.305  | 3.342  | 11180175.2 | 11907719.8 | 11543948  |
|                     | 32 | 3.298  | 3.319  | 12382363.2 | 12700623.7 | 12541493  |
| <b>1-Hexanol</b>    | 8  | 8.863  | 8.865  | 3796759.6  | 3596565.5  | 3696662.6 |
|                     | 20 | 8.947  | 8.938  | 9516202.4  | 9593771.8  | 9554987.1 |
|                     | 32 | 8.994  | 8.994  | 14788280.5 | 14487094.8 | 14637688  |
|                     | 40 | 9.050  | 9.026  | 20464434.0 | 18484549.9 | 19474492  |
| <b>3-Octanona</b>   | 4  | 12.020 | 12.018 | 3700216.8  | 3470310.7  | 3585263.8 |
|                     | 16 | 12.064 | 12.058 | 7163033.8  | 7232426.4  | 7197730.1 |
|                     | 24 | 12.098 | 12.097 | 12130067.4 | 12470885.7 | 12300477  |
| <b>2-Octanol</b>    | 8  | 12.597 | 12.593 | 4004723.8  | 3766284.4  | 3885504.1 |
|                     | 12 | 12.627 | 12.623 | 5549014.3  | 5586474.9  | 5567744.6 |
|                     | 20 | 12.670 | 12.668 | 10441278.3 | 10050469.2 | 10245874  |
|                     | 28 | 12.696 | 12.696 | 13338134.7 | 13581866.7 | 13460001  |
| <b>1-Octanol</b>    | 4  | 14.274 | 14.271 | 1871204.4  | 1751067.1  | 1811135.8 |
|                     | 16 | 14.346 | 14.344 | 7003961.7  | 7019734.4  | 7011848.1 |
|                     | 28 | 14.396 | 14.393 | 12704684.2 | 12102800.2 | 12403742  |
|                     | 28 | 14.399 | 14.400 | 12897363.3 | 13135825.6 | 13016594  |
|                     | 40 | 14.440 | 14.425 | 20214769.4 | 18137666.7 | 19176218  |

La capacidad del método para separar los compuestos se muestra en el cromatograma de la mezcla 1 (**Anexo 2**), la cual contiene todos los patrones de los posibles productos de la reacción, en diferentes proporciones.

### 3.2.1 Determinación de las figuras de mérito para el método cromatográfico implementado para el monitoreo de la reacción catalítica

Para cada uno de los compuestos, se realizó una curva de calibración con el fin de validar el método cromatográfico e implementarlo en la reacción catalítica. Los resultados se muestran en la **Tabla 20**.

**Tabla 20.** Linealidad del método cromatográfico para cada posible compuesto de la reacción catalítica.

| Compuesto    | Ecuación de Linealidad | R <sup>2</sup> | A        | S <sub>x/y</sub> |
|--------------|------------------------|----------------|----------|------------------|
| Etanol       | y = 260262x            | 0.9983         | 104108   | 154799.7         |
| tert-butanol | y = 393162x            | 0.9994         | -182957  | 116764.4         |
| Propanol     | y = 358849x            | 0.9931         | -944564  | 342249.1         |
| 2-Butanol    | y=344527x              | 0.9953         | 732956   | 314851.0         |
| iso-Butanol  | y = 380273x            | 0.9911         | 874.92   | 437851.5         |
| 3-Buten-1ol  | y = 391612x            | 0.9904         | -124089  | 274422.4         |
| 1-Butanol    | y = 398940x            | 0.9963         | - 28765  | 260417.5         |
| 1-Hexanol    | y = 482930x            | 0.9963         | -232299  | 377847.8         |
| 3-Octanona   | y = 425125x            | 0.9983         | 1.00E+06 | 1311285.5        |

R: Coeficiente de correlación, a: punto de corte, S<sub>x/y</sub>: desviación estándar de la recta.

Se observó una buena linealidad del método, ya que el coeficiente de correlación está por encima del 99%, considerándose como una linealidad aceptable. A su vez, el método mostró mayor sensibilidad para el 1-Hexanol, ya que la pendiente de la curva obtenida para este compuesto es mayor que la de los demás.

- **Evaluación de la repetibilidad del método para tiempos de retención ( $t_R$ ).** Teóricamente se asegura que hay mayor repetibilidad utilizando el sistema de inyección por válvula, ya que se disminuye significativamente la incertidumbre asociada a la inyección manual.

Para corroborar este argumento, se realizaron los cálculos asociados a la desviación estándar para los tiempos de retención, tomando 6 valores de cada uno de los compuestos mostrados en la **Tabla 20**. Los resultados se muestran en la **Tabla 21**.

**Tabla 21.** Desviación Estándar y Coeficiente de Variación para los tiempos de retención.

| Compuesto | $t_R$<br>(min) |       | $t_R$ promedio<br>(min) | S      | %CV   |
|-----------|----------------|-------|-------------------------|--------|-------|
| Etanol    | 1.851          | 1.876 | 1.868                   | 14,770 | 0,791 |
|           | 1.870          | 1.850 |                         |        |       |
|           | 1.887          | 1.875 |                         |        |       |
| t-butanol | 2.089          | 2.114 | 2.095                   | 14,689 | 0,701 |
|           | 2.112          | 2.093 |                         |        |       |
|           | 2.085          | 2.078 |                         |        |       |
| Propanol  | 2.258          | 2.282 | 2.285                   | 21,674 | 0,949 |
|           | 2.285          | 2.266 |                         |        |       |
|           | 2.316          | 2.302 |                         |        |       |
| 2-Butanol | 2.557          | 2.580 | 2.591                   | 44,804 | 1,729 |
|           | 2.638          | 2.657 |                         |        |       |
|           | 2.561          | 2.555 |                         |        |       |
| i-Butanol | 2.813          | 2.836 | 2.845                   | 19,041 | 0,669 |
|           | 2.856          | 2.842 |                         |        |       |

|                     |        |        |        |        |       |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
|                     | 2.862  | 2.862  |        |        |       |
| <b>3-Buten-1-ol</b> | 2.884  | 2.906  |        |        |       |
|                     | 2.901  | 2.883  | 2.908  | 24,815 | 0,853 |
|                     | 2.944  | 2.931  |        |        |       |
| <b>1-Butanol</b>    | 3.232  | 3.253  |        |        |       |
|                     | 3.301  | 3.289  | 3.287  | 39,319 | 1,196 |
|                     | 3.305  | 3.342  |        |        |       |
| <b>1-Hexanol</b>    | 8.863  | 8.865  |        |        |       |
|                     | 8.947  | 8.938  | 8.934  | 58,627 | 0,656 |
|                     | 8.994  | 8.994  |        |        |       |
| <b>3-Octanona</b>   | 12.020 | 12.018 |        |        |       |
|                     | 12.064 | 12.058 | 12.059 | 35,193 | 0,292 |
|                     | 12.098 | 12.097 |        |        |       |
| <b>2-Octanol</b>    | 12.597 | 12.593 |        |        |       |
|                     | 12.627 | 12.623 | 12.630 | 33,345 | 0,264 |
|                     | 12.670 | 12.668 |        |        |       |
| <b>1-Octanol</b>    | 14.274 | 14.271 |        |        |       |
|                     | 14.346 | 14.344 | 14.380 | 26,972 | 0,188 |
|                     | 14.396 | 14.393 |        |        |       |
| <b>Acetaldehído</b> | 1.735  | 1.740  |        |        |       |
|                     | 1.707  | 1.722  | 1.742  | 27,747 | 1.593 |
|                     | 1.785  | 1.760  |        |        |       |

**S:** Desviación Estándar, **CV:** Coeficiente de Variación

Los valores del CV para los tiempos de retención de cada uno de los compuestos no superan el 2%, mostrando que el método es preciso en sus mediciones.

Haciendo una comparación entre la repetibilidad del método para el etanol discutido en el apartado **3.1.1** (inyección manual), con el dato calculado para el etanol con el método de inyección por válvula, se observó que la dispersión de los datos es menor con éste último, ya que el CV disminuye considerablemente.

En ninguna de las mezclas se adicionó acetaldehído debido a que su manipulación se dificultó por su bajo punto de ebullición; sin embargo, este fue inyectado individualmente para conocer su tiempo de retención y hacer posible su identificación, ya que es uno de los productos mayoritarios en esta reacción (10).

- **Determinación de los límites de Detección (LOD) y de Cuantificación (LOQ).** Los límites de detección y cuantificación se determinaron para cada uno de los patrones de los posibles productos de la reacción catalítica. Los datos obtenidos se reportan en la **Tabla 22**.

**Tabla 22.** Límites de Detección y Cuantificación para cada uno de los patrones.

| Compuesto    | LOD (%v/v) | LOQ (% v/v) |
|--------------|------------|-------------|
| Etanol       | 1.784      | 5.948       |
| tert-Butanol | 0.891      | 2.969       |
| Propanol     | 2.861      | 9.537       |
| 2-Butanol    | 2.742      | 9.139       |
| iso-Butanol  | 3.454      | 11.514      |
| 3-Buten-1-ol | 2.102      | 7.008       |
| 1-Butanol    | 1.958      | 6.528       |
| 1-Hexanol    | 2.226      | 7.419       |
| 3-Octanona   | 9.253      | 30.845      |
| 2-Octanol    | 1.826      | 6.088       |
| 1-Octanol    | 1.733      | 5.775       |

### 3.3 Implementación del sistema de reacción y del reactor catalítico

El sistema de reacción debió ser controlado en todas sus partes para garantizar una efectiva transferencia del etanol al punto de reacción y la entrada de todos los productos de la reacción en fase vapor al sistema cromatográfico. A continuación se presentan las variables que permitieron implementar un efectivo sistema de reacción.

#### 3.3.1 Sistema de calentamiento del bioetanol

El volumen de etanol se dispuso en 250mL para garantizar que el tubo por el cual se burbujeaba el nitrógeno al líquido, pudiera estar completamente sumergido. Sin embargo, cantidades menores o mayores de etanol no produjeron cambios significativos en el pico cromatográfico para este compuesto, por lo que se puede concluir que el volumen de bioetanol no era una variable crítica de la reacción.

Las temperaturas registradas en la **Tabla 23** permitieron obtener vapor de etanol sin producir ebullición. Cuando el etanol se calentaba hasta su temperatura de ebullición, se sobrecargaba el sistema y el pico cromatográfico del etanol no presentaba buena resolución. La temperatura efectiva para formar el vapor de etanol fue de 68°C.

**Tabla 23.** Temperaturas del Sistema de Reacción.

|                        | Temperatura (°C) |
|------------------------|------------------|
| Placa de Calentamiento | 140              |
| Termocupla             | 85               |
| Baño de Aceite         | 68               |

### 3.3.2 Reactor Catalítico

▪ **Reactor 1.** Para evaluar este diseño, se realizaron pruebas con las cantidades de catalizador reportadas en el apartado **2.2.3.2**, observando lo siguiente:

- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=0.3$  g:** No fue una cantidad suficiente para obtener productos que registraran picos cromatográficos con área apreciable como se observa en el **Anexo 3**.
- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=0.5$  g:** Esta cantidad de catalizador permitió obtener picos cromatográficos bien definidos y con áreas apreciables. Un ejemplo de cromatograma obtenido con esta masa se muestra en el **Anexo 4**.
- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=0.8$  g:** Para esta cantidad de catalizador se registró únicamente el pico cromatográfico del etanol, de baja intensidad, hecho que permite concluir que mayores cantidades de catalizador dificultaban la salida de los productos de la reacción.
- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=1.0$  g:** Con esta cantidad se llenó completamente la parte central del reactor, encontrando que según los cromatogramas obtenidos, se impedía la salida de los productos (incluyendo el etanol) hacia el cromatógrafo, como se puede observar en el **Anexo 5**.

De acuerdo con los resultados expuestos anteriormente, se determinó que este tipo de diseño sólo es efectivo para una masa de catalizador de 0.5 g, ya que con esta cantidad se logró llenar la mitad del espacio del centro del reactor, hecho que permitió el desplazamiento de los productos de la reacción hacia el cromatógrafo, sin mayor problema. El único inconveniente respecto a este diseño, es que no todo el etanol que entraba podía hacer contacto con el catalizador por el espacio

vacío que dejaba la distribución de los 0.5 g en el reactor, motivo que no permitió obtener altos porcentajes de conversión de etanol.

▪ **Reactor 2.** Para evaluar este diseño, se realizaron pruebas con 0.3, 0.5 y 1.0 g de catalizador, observando lo siguiente:

- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=0.3$  g:** Esta cantidad no fue suficiente para obtener productos que registraran picos cromatográficos con área apreciable. El catalizador ocupaba aproximadamente la mitad del espacio del reactor.
- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=0.5$  g:** Con esta cantidad se llenó parcialmente el reactor, se obtuvo únicamente el pico cromatográfico del etanol, de baja intensidad (**Anexo 6**).
- ✓  **$m_{\text{catalizador}}=1.0$  g:** Con esta cantidad se llenó completamente el reactor, encontrando que al igual que el reactor 1, se impedía la salida de los productos (incluyendo el etanol) hacia el cromatógrafo.

En este tipo de diseño, la distribución del catalizador sobre el espacio completo del reactor, dio lugar a un taponamiento en el catalizador que obstruyó el desplazamiento de los productos de la reacción hacia el cromatógrafo. Con la menor cantidad de catalizador no se dio lugar a compuesto diferente al etanol.

Por lo anteriormente expuesto, se escogió el reactor 1 para llevar a cabo la reacción catalítica, utilizando una masa de catalizador de 0.5 g, ya que estas condiciones permitieron obtener productos, cuyas áreas de los respectivos picos cromatográficos fueron significativas para el análisis de la selectividad.

La mezcla etanol-Nitrógeno se hizo fluir durante 2 minutos ya que para tiempos menores la cantidad de etanol que entraba a reaccionar no era suficiente y para

tiempos mayores se sobrecargaba el sistema de reacción y el pico cromatográfico del etanol no podía ser bien resuelto.

El sistema de reacción fue acondicionado después de cada experimento para garantizar que en el loop no quedara almacenado ningún producto de reacciones anteriores.

### **3.3.3 Sistema de Monitoreo de la Reacción**

La línea de transferencia que conducía los productos de la reacción hacia el cromatógrafo, se termostatóizó para evitar las pérdidas por condensación. Se estableció una temperatura de 200°C en la cinta de calentamiento para garantizar que si se obtenían productos de altos puntos de ebullición (como por ejemplo el 1-octanol), pudieran llegar hasta el loop en fase vapor y ser analizados.

El método cromatográfico descrito en la **Tabla 8** fue utilizado en las pruebas preliminares, sin embargo debido a que después de los 7 minutos no se registró ningún pico con los catalizadores probados, el método fue modificado como se registra en la **Tabla 24**.

Se aclara que el método establecido en el apartado **2.2.2** podrá ser utilizado cuando el sistema de reacción sea implementado a escala piloto y el número de productos de la reacción sea mayor.

**Tabla 24.** Método Cromatográfico utilizado para el monitoreo en línea de la reacción catalítica entre el etanol y las HAP.

| <b>Programación del Puerto de Inyección</b>      |           |
|--|-----------|
| Temperatura                                      | 200°C     |
| Relación de Split                                | 1:200     |
| Volumen de Purga de Séptum                       | 2 mL/min  |
| <b>Programación de Temperatura en la Columna</b> |           |
| Temperatura inicial                              | 50°C      |
| Tiempo de permanencia inicial                    | 1 min     |
| Rata de Calentamiento                            | 2°C/min   |
| Temperatura                                      | 60°C      |
| <b>Programación del Detector</b>                 |           |
| Temperatura                                      | 250°C     |
| <b>Gas de Arrastre</b>                           |           |
| Velocidad Lineal                                 | 32,7 cm/s |

### 3.4 Desarrollo de la Reacción Catalítica del Etanol sobre las Hidroxiapatitas

#### 3.4.1 Pruebas Preliminares

##### 3.4.1.1 Tipo de Catalizador

El método de síntesis de las hidroxiapatitas permite obtener catalizadores con diferentes fases cristalográficas y relaciones Ca/P, que influyen de distinta forma en la reacción. Por este motivo, se experimentó con algunos de los catalizadores especificados en la **Tabla 4** y se observó que sólo ciertos de ellos permitieron obtener n-butanol y algunos de sus isómeros en diferentes proporciones.

Para determinar que catalizadores debían ser utilizados en las pruebas preliminares, se tuvo en cuenta el método de síntesis de la hidroxiapatita y las características en común que se presentaban entre algunos catalizadores.

De acuerdo a lo reportado por Amaya y Sarmiento (12), varios tipos de catalizadores, que fueron sintetizados bajo las mismas condiciones (tiempo de reacción, temperatura de calcinación, entre otros), presentaron las mismas propiedades cristalográficas, por lo que entre aquellos con las mismas características se escogió del que hubiese mayor cantidad para experimentar y realizar las pruebas preliminares.

Las HAP se evaluaron en un rango de temperaturas desde 350 hasta 500 °C y a flujos entre 20 y 160 mL/min.

#### **3.4.1.1.1 Hidroxiapatitas Sintetizadas por el método de Combustión**

- **Tipo I:** Como se especificó en la **Tabla 4**, se contaba con tres tipos de hidroxiapatita; 101,102 y 103, obtenidas a partir de tres variaciones realizadas al mismo método. El análisis cristalográfico mostró que las HAP 101 y 102 presentaban fases y relación Ca/P diferentes, sin embargo sólo se realizaron pruebas con la HAP 101 ya que para la HAP 102 se determinó una relación Ca/P de 3.03, alejándose de los valores teóricamente establecidos, motivo por el cual fue descartada.

- **Tipo II:** De acuerdo a lo observado en la **Tabla 14**, las HAP 104 y 105, las 106 y 107 son iguales por lo tanto se escogió una de cada pareja.

Las HAP 108 presentan algunas variaciones en su síntesis con respecto a las de su mismo tipo y se consideran apropiadas para los ensayos preliminares debido a que presentaron una relación Ca/P estequiométrica y como fase mayoritaria hidroxiapatita (12).

Los resultados obtenidos para las pruebas preliminares realizadas con los catalizadores sintetizados por el método de combustión se muestran en la **Tabla 25**.

**Tabla 25.** Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por combustión.

| Mét        | Tipo | Variación | PRODUCTOS DE LA REACCIÓN |              |        |           |           |           |           |
|------------|------|-----------|--------------------------|--------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|            |      |           | Etileno                  | Acetaldehído | Etanol | t-Butanol | 2-Butanol | i-Butanol | n-Butanol |
| COMBUSTIÓN | I    | 101       |                          |              | x      |           |           |           |           |
|            |      | 103       |                          |              | x      |           |           |           |           |
|            |      | 104       |                          |              | x      |           |           |           |           |
|            | II   | 106       |                          |              | x      |           |           |           |           |
|            |      | 108       | x                        | x            | x      |           |           |           | x         |

En el **Anexo 7** se muestra el cromatograma de los resultados de la reacción con HAP 108.

#### 3.4.1.1.2 Hidroxiapatitas Sintetizadas por el método Sol-Gel

Las HAP a utilizar en las pruebas preliminares, se escogieron bajo el siguiente criterio: Las HAP 101 y 102 fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones (12), en la **Tabla 4**, se observa que, tienen las mismas propiedades y poseen una relación Ca/P de 1,67. Las HAP's 103 y 107, presentaron las mismas propiedades cristalográficas pero diferentes relaciones Ca/P, pero cómo fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones (12), se probó sólo una de ellas. Entre las HAP's 104, 105, 106 y 108, que presentaban relaciones  $Ca/P \geq 2$ , se escogió una sola para realizar las pruebas.

Con las HAP sintetizadas por el método de Sol-Gel no se obtuvo n-butanol ni alguno de sus isómeros. Los resultados se muestran en la **Tabla 26**.

**Tabla 26.** Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por el método Sol-Gel.

| Mét     | Tipo | Variación | PRODUCTOS DE LA REACCIÓN |              |        |           |           |           |           |
|---------|------|-----------|--------------------------|--------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         |      |           | Etileno                  | Acetaldehído | Etanol | t-Butanol | 2-Butanol | i-Butanol | n-Butanol |
| SOL-GEL | I    | 101       | X                        | x            | x      |           |           |           |           |
|         |      | 103       |                          |              | x      |           |           |           |           |
|         |      | 106       |                          |              | x      |           |           |           |           |

#### 3.4.1.1.3 Hidroxiapatitas Sintetizadas por el método de Precipitación

- **Tipo I:** Las HAP 101, 102, 103 y 104 fueron sintetizadas con variaciones en los parámetros de síntesis, obteniendo HAP con diferentes propiedades cristalográficas y distintas relaciones Ca/P. Teniendo en cuenta las diferencias entre estos catalizadores, se realizaron pruebas preliminares con cada una de ellas.

Entre las HAP 105 a la 112 se escogieron las variaciones impares, ya que presentaban diferentes fases y diferentes relaciones Ca/P, debidas a que los parámetros de síntesis fueron distintos. Las variaciones pares, no fueron probadas porque eran réplicas de la anterior variación impar; por ejemplo, 106 era réplica de la variación 105.

En los **Anexos 8, 9 y 10** se muestran los cromatogramas más representativos de los productos de la reacción catalítica con las HAP Tipo I 101, 105 y 107.

- **Tipo II:** Se experimentó con todas las HAP de este tipo. El único resultado favorable se obtuvo con la HAP 101.

En el **Anexo 11** se muestra el cromatograma más representativo de los productos de la reacción catalítica con las HAP Tipo II 101.

- **Tipo III:** Se experimentó con todas las HAP de este tipo pero no se obtuvieron resultados favorables con ninguno de estos catalizadores.

Los cromatogramas obtenidos de las reacciones en las que se utilizaron los catalizadores Tipo III fueron muy similares.

Los resultados obtenidos de las reacciones llevadas a cabo en las pruebas preliminares con los catalizadores sintetizados por el método de precipitación (Tipo I, II y III), se muestran en la **Tabla 27**.

**Tabla 27.** Productos de la reacción catalítica utilizando hidroxiapatitas sintetizadas por el método de Precipitación (Tipo I, II y III).

| Mét           | Tipo | Variación | PRODUCTOS DE LA REACCIÓN |              |        |           |           |           |           |   |
|---------------|------|-----------|--------------------------|--------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|
|               |      |           | Etileno                  | Acetaldehído | Etanol | t-Butanol | 2-Butanol | i-Butanol | n-Butanol |   |
| PRECIPITACION | I    | 101       | x                        | x            | x      |           |           |           | x         |   |
|               |      | 102       |                          |              | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 103       | x                        |              | x      | x         |           |           |           |   |
|               |      | 104       |                          |              | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 105       | x                        | x            | x      |           |           |           | x         |   |
|               |      | 107       | x                        | x            | x      | x         |           |           | x         |   |
|               |      | 109       | x                        |              | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 111       | x                        | x            | x      | x         |           |           |           |   |
|               | II   | 101       |                          |              | x      | x         |           | x         |           | x |
|               |      | 102       |                          |              | x      | x         | x         |           |           |   |
|               |      | 104       | x                        | x            | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 107       |                          |              | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 108       | x                        |              | x      |           |           |           |           |   |
|               |      | 109       | x                        | x            | x      | x         |           |           |           |   |
|               |      | 111       |                          |              | x      |           |           |           |           |   |
| 113           | x    | x         | x                        | x            |        |           |           |           |           |   |
| 114           | x    | x         | x                        |              |        |           |           |           |           |   |
| 115           | x    | x         | x                        |              |        |           |           |           |           |   |

Continuación, **Tabla 27.**

|     |     |   |   |   |  |  |  |
|-----|-----|---|---|---|--|--|--|
| III | 101 |   | x | x |  |  |  |
|     | 102 |   | x | x |  |  |  |
|     | 103 |   | x | x |  |  |  |
|     | 104 |   | x | x |  |  |  |
|     | 105 |   |   | x |  |  |  |
|     | 106 |   |   | x |  |  |  |
|     | 107 |   | x | x |  |  |  |
|     | 108 |   |   | x |  |  |  |
|     | 109 |   | x | x |  |  |  |
|     | 110 |   |   | x |  |  |  |
|     | 111 | x | x | x |  |  |  |

De acuerdo con los resultados registrados en las **Tablas 25, 26 y 27**, se escogieron para el diseño experimental aquellos catalizadores que permitieron obtener n-butanol y sus isómeros. En la **Tabla 28** se muestran los catalizadores seleccionados.

**Tabla 28.** Catalizadores seleccionados para el diseño experimental.

| Método        | Tipo | Variación |
|---------------|------|-----------|
| Combustión    | I    | 108       |
|               |      | 105       |
|               |      | 107       |
| Precipitación | I    | 111       |
|               |      | 101       |
|               |      | 103       |
|               | II   | 101       |

#### **3.4.1.2 Flujo de la Mezcla Etanol-Nitrógeno**

De los distintos flujos ensayados en las pruebas preliminares (citados en el apartado **2.2.4.1.2**), aquellos que permitieron obtener resultados favorables en la producción de n-butanol y sus isómeros, fueron los flujos de 20, 65 y 110 mL/min, los cuales fueron empleados en el diseño experimental.

#### **3.4.1.3 Temperaturas de Reacción**

Para las temperaturas de 300 y 350°C no se presentó reacción, en los cromatogramas únicamente se registró el pico del etanol (ver **Anexos 12 y 13**). A partir de la temperatura de 400°C se empezaron a registrar picos distintos al etanol, razón por la cual el comportamiento de la reacción fue evaluado a 400, 450 y 500°C.

#### **3.4.2 Evaluación del Diseño Experimental**

En la **Tabla 29**, se presentan los resultados obtenidos de la aplicación del diseño experimental descrito en el apartado **2.2.4.2**.

En aquellos casos donde el porcentaje de conversión fue alto pero la selectividad hacia n-butanol y sus isómeros fue cero, se debió a que la reacción fue selectiva hacia etileno y acetaldehído, posibles intermediarios de la reacción.

Para cada catalizador, se determinaron los efectos principales sobre las variables de respuesta. El efecto de las variables y su interacción, se evaluó aplicando el análisis de varianza ANOVA, y se encontró que el valor **P** determina si los valores estimados para la varianza difieren significativamente.

**Tabla 29.** Resultados del Diseño Experimental para los siete catalizadores seleccionados.

| Catalizador   | Temperatura | Flujo | % Conversión de Etanol | % Selectividad a n-butanol e isómeros |
|---------------|-------------|-------|------------------------|---------------------------------------|
| HAP-CH-108    | 400         | 20    | 0,000                  | 0,000                                 |
|               |             | 65    | 1,602                  | 0,000                                 |
|               |             | 110   | 4,442                  | 0,000                                 |
|               | 450         | 20    | 42,401                 | 12,694                                |
|               |             | 65    | 15,084                 | 3,320                                 |
|               |             | 110   | 6,218                  | 4,606                                 |
|               | 500         | 20    | 17,350                 | 11,264                                |
|               |             | 65    | 32,987                 | 4,399                                 |
|               |             | 110   | 11,760                 | 6,180                                 |
| HAP-Tipol-105 | 400         | 20    | 7,525                  | 17,689                                |
|               |             | 65    | 16,445                 | 62,156                                |
|               |             | 110   | 31,215                 | 62,156                                |
|               | 450         | 20    | 10,019                 | 51,251                                |
|               |             | 65    | 41,530                 | 7,406                                 |
|               |             | 110   | 78,941                 | 1,638                                 |
|               | 500         | 20    | 74,021                 | 3,217                                 |
|               |             | 65    | 29,980                 | 0,000                                 |
|               |             | 110   | 100,000                | 0,000                                 |
| HAP-Tipol-107 | 400         | 20    | 46,055                 | 4,112                                 |
|               |             | 65    | 0,988                  | 62,156                                |
|               |             | 110   | 0,000                  | 0,000                                 |
|               | 450         | 20    | 0,000                  | 0,000                                 |
|               |             | 65    | 0,000                  | 0,000                                 |
|               |             | 110   | 73,221                 | 15,442                                |
|               | 500         | 20    | 0,000                  | 0,000                                 |
|               |             | 65    | 52,712                 | 0,000                                 |
|               |             | 110   | 43,233                 | 8,493                                 |
| HAP-Tipol-111 | 400         | 20    | 0,000                  | 0,000                                 |
|               |             | 65    | 7,901                  | 9,847                                 |
|               |             | 110   | 2,071                  | 0,000                                 |
|               | 450         | 20    | 67,477                 | 0,848                                 |
|               |             | 65    | 96,108                 | 2,202                                 |
|               |             | 110   | 95,881                 | 3,698                                 |

Continuación, **Tabla 29.**

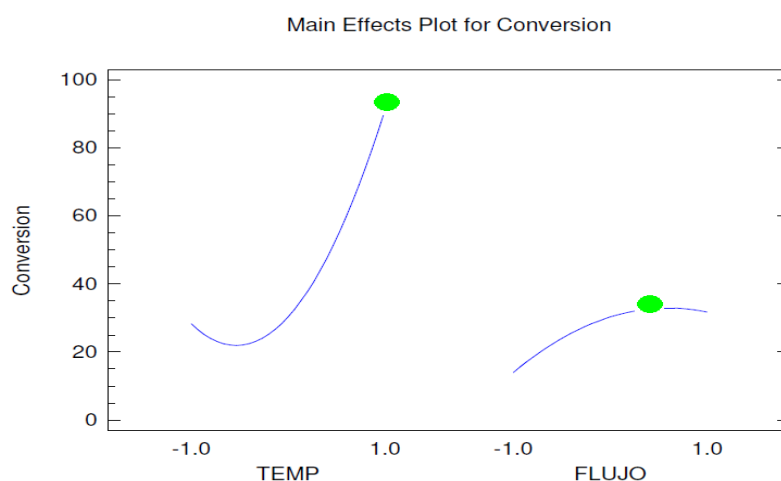
|                        |     |     |         |        |
|------------------------|-----|-----|---------|--------|
|                        | 500 | 20  | 100,000 | 0,000  |
|                        |     | 65  | 97,387  | 0,730  |
|                        |     | 110 | 86,170  | 1,321  |
| <b>HAP-Tipol-101</b>   | 400 | 20  | 6,937   | 0,000  |
|                        |     | 65  | 21,151  | 37,049 |
|                        |     | 110 | 1,793   | 13,191 |
|                        | 450 | 20  | 0,957   | 62,156 |
|                        |     | 65  | 2,323   | 26,759 |
|                        |     | 110 | 9,422   | 35,390 |
|                        | 500 | 20  | 12,278  | 62,156 |
|                        |     | 65  | 32,135  | 62,156 |
|                        |     | 110 | 22,492  | 54,278 |
| <b>HAP-Tipol-103</b>   | 400 | 20  | 23,821  | 62,156 |
|                        |     | 65  | 21,687  | 20,520 |
|                        |     | 110 | 24,498  | 10,490 |
|                        | 450 | 20  | 10,026  | 53,058 |
|                        |     | 65  | 33,702  | 7,093  |
|                        |     | 110 | 32,332  | 0,000  |
|                        | 500 | 20  | 66,798  | 39,542 |
|                        |     | 65  | 94,009  | 0,000  |
|                        |     | 110 | 96,245  | 0,000  |
| <b>HAP-TipolII-101</b> | 400 | 20  | 93,861  | 0,995  |
|                        |     | 65  | 26,417  | 17,894 |
|                        |     | 110 | 11,250  | 62,156 |
|                        | 450 | 20  | 7,648   | 41,928 |
|                        |     | 65  | 72,067  | 4,504  |
|                        |     | 110 | 20,774  | 62,156 |
|                        | 500 | 20  | 0,000   | 0,000  |
|                        |     | 65  | 14,121  | 15,694 |
|                        |     | 110 | 69,838  | 3,204  |

### 3.4.2.1 Evaluación del porcentaje de conversión de etanol

- HAP-Tipo I-103

El análisis de efectos principales (**Figura 18**) muestra la influencia que tuvieron las variables en forma individual sobre la conversión.

**Figura 18.** Diagrama de efectos principales sobre la conversión de Etanol para HAP-Tipo I-103.



La máxima conversión, respecto a este tipo de catalizador, se obtuvo para la combinación de niveles 1 y 0,75; sin embargo, tal como se observa en la **Tabla 29**, esta conversión no fue selectiva hacia n-butanol y sus isómeros sino hacia los posibles intermediarios de la reacción (10).

El efecto máximo de conversión de etanol hacia n-butanol y sus isómeros con este tipo de catalizador, se obtuvo para la combinación de niveles -1, -1; correspondiente a una temperatura de 400°C y un flujo de 20mL/min, obteniendo un porcentaje de conversión de 23,8%, el cual dio lugar a una selectividad máxima hacia los productos de interés de 62,1%.

De acuerdo a lo registrado en la **Tabla 30**, los valores de **P** para la temperatura (A), su interacción (A\*A) y el flujo (B), son menores a 0,05; lo que indica que estas variables fueron significativas en la conversión de etanol hacia n-butanol y sus isómeros, en la reacción llevada a cabo con este catalizador. Los valores de la **Tabla 30** fueron estimados para un límite de confianza del 95%.

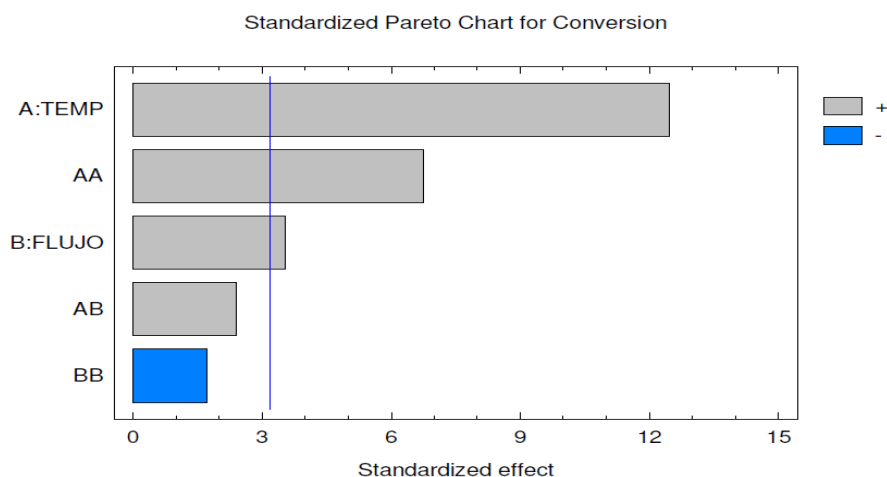
**Tabla 30.** Análisis de Varianza (ANOVA) para la conversión de etanol en la reacción catalítica utilizando **HAP-Tipo I-103**.

| <b>Variable</b>      | <b>SCM</b>     | <b>CME</b> | <b>Valor F</b> | <b>Valor P</b> |
|----------------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| A:temperatura        | 5874,760       | 5874,760   | 155,580        | 0,0011         |
| B:flujo              | 470,466        | 470,466    | 12,460         | 0,0386         |
| AA                   | 1713,820       | 1713,820   | 45,390         | 0,0067         |
| AB                   | 217,120        | 217,120    | 5,750          | 0,0961         |
| BB                   | 109,402        | 109,402    | 2,900          | 0,187          |
| Total error          | 113,279        | 37,760     |                |                |
| <b>Total (corr.)</b> | <b>8498,84</b> |            |                |                |

**F:** Prueba de Significancia, **P:** Prueba de Error, **SCM:** Suma de cuadrado medio, **CME:** Suma de cuadrado medio del error total.

En el diagrama de Pareto (**Figura 19**) se puede observar lo explicado anteriormente; existen tres efectos que superaron la frontera que determina cuál o cuáles de las variables fueron más influyentes en la conversión hacia los productos de interés.

**Figura 19.** Diagrama de Pareto para la conversión de etanol en la reacción catalítica realizada con **HAP-Tipo I-103**.



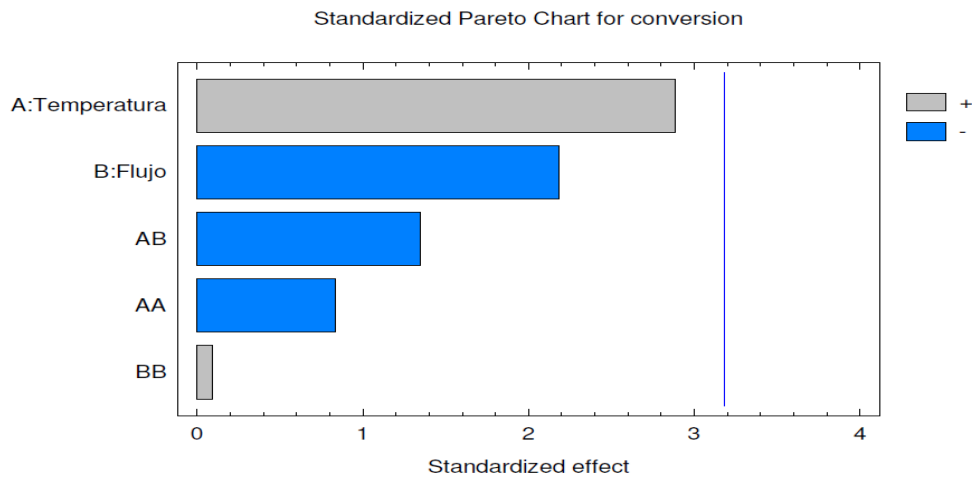
▪ **HAP-Tipo I-111**

El tratamiento estadístico realizado a los resultados obtenidos en las reacciones llevadas a cabo con este catalizador, permitió encontrar, que según análisis de la varianza, los valores de **P** para la temperatura (A) y su interacción (A\*A) son menores a 0,05 (0,0026 y 0,0212 respectivamente), indicando que son las variables determinantes para conseguir una alta conversión. En el diagrama de Pareto también se observó que dichas variables superan la frontera.

▪ **HAP-CH-108**

Para la conversión, respecto a este tipo de catalizador, el efecto máximo se obtuvo para la combinación de niveles 0 y -1, correspondiente a una temperatura de 400°C y un flujo de 20mL/min, logrando un % de conversión de etanol hacia n-butanol y sus isómeros del 42,4% que dio lugar a una selectividad de 12,6%. Sin embargo, de acuerdo al diagrama de Pareto mostrado en la **Figura 20**, se encontró que ninguna de las variables tuvo efecto significativo sobre la conversión.

**Figura 20.** Diagrama de Pareto para la conversión de etanol en la reacción catalítica realizada con **HAP-Tipo I-111**.



- **HAP: Tipo I-101, Tipo I-105, Tipo I-107, Tipo II-101**

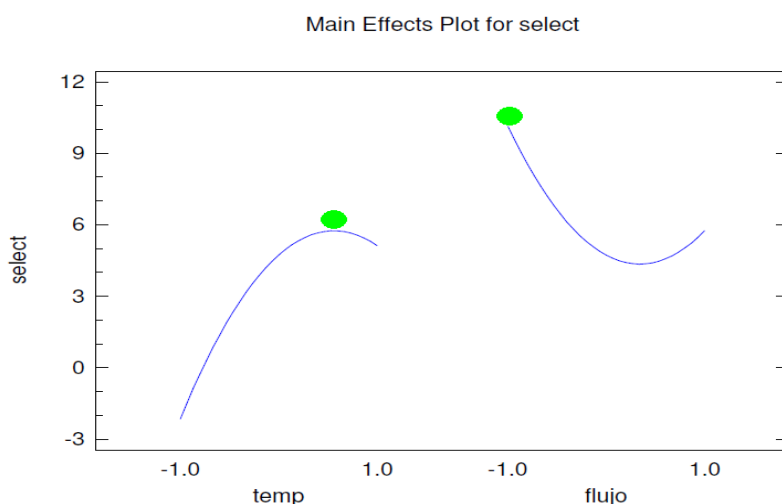
En el tratamiento estadístico realizado a los resultados obtenidos con estos catalizadores, se encontró que al igual que el catalizador **HAP-CH-108**, ninguna de las variables tenidas en cuenta en el diseño experimental fue significativa en la conversión de etanol, lo que permite considerar que otras variables que no fueron tenidas en cuenta en el diseño experimental o algunos parámetros de la reacción que no pudieron ser controlados, podrían permitir alcanzar porcentajes de conversión más altos que los obtenidos con estos catalizadores.

### 3.4.2.2 Evaluación de la selectividad de la reacción hacia n-butanol y sus isómeros

- **HAP-CH-108**

El análisis de efectos principales (**Figura 21**) muestra la influencia que tuvieron las variables en forma individual sobre la selectividad.

**Figura 21.** Diagrama de efectos principales sobre la selectividad hacia n-butanol y sus isómeros para **HAP-CH-108**.



La máxima selectividad de acuerdo a la estimación estadística, respecto a este tipo de catalizador, se obtiene para la combinación de niveles 0,759 y -1; correspondiente a una temperatura de 488 °C y un flujo 20mL/min. De acuerdo a lo registrado en la **Tabla 29**, un 42,4% de selectividad hacia n-butanol y sus isómeros se logra para una combinación de niveles de 0 y -1 (Temperatura de 450°C y Flujo de 20mL/min), lo que permite validar el modelo estadístico.

De acuerdo a lo registrado en la **Tabla 31**, el valor **P** fue menor a 0,05 para el efecto de la temperatura (A), lo que indica que esta variable afecta significativamente la selectividad de la reacción llevada a cabo con el catalizador **HAP-CH-108**. Los valores de la **Tabla 31** fueron estimados para un límite de confianza del 95%.

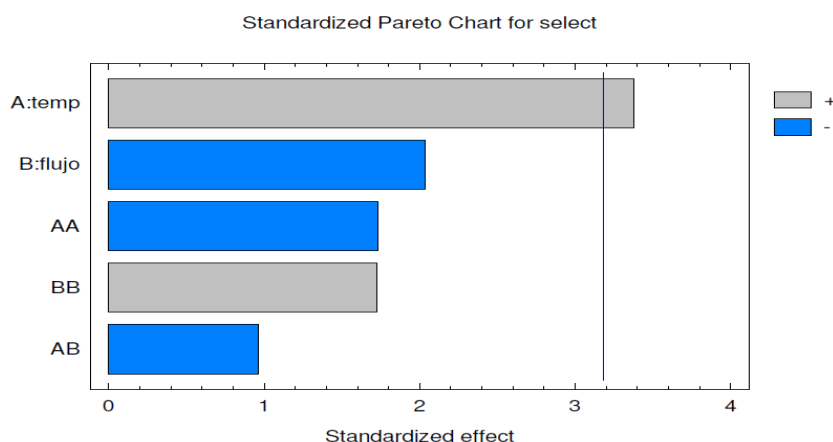
**Tabla 31.** Análisis de Varianza (ANOVA) para la selectividad de la reacción catalítica utilizando **HAP-CH-108**.

| Variable             | SCM            | CME    | Valor F | Valor P |
|----------------------|----------------|--------|---------|---------|
| A:temperatura        | 79,519         | 79,519 | 11,390  | 0,043   |
| B:flujo              | 28,917         | 28,917 | 4,140   | 0,134   |
| AA                   | 20,902         | 20,902 | 2,990   | 0,182   |
| AB                   | 6,4618         | 6,4618 | 0,930   | 0,407   |
| BB                   | 20,707         | 20,707 | 2,970   | 0,184   |
| Total error          | 20,944         | 6,981  |         |         |
| <b>Total (corr.)</b> | <b>177,451</b> |        |         |         |

**F:** Prueba de Significancia, **P:** Prueba de Error, **SCM:** Suma de cuadrado medio, **CME:** Suma de cuadrado medio del error total.

En el diagrama de Pareto (**Figura 22**) se puede observar lo explicado anteriormente; el efecto de la temperatura supera la frontera que determina cuál es la variable más influyente en la selectividad hacia el n-butanol y sus isómeros.

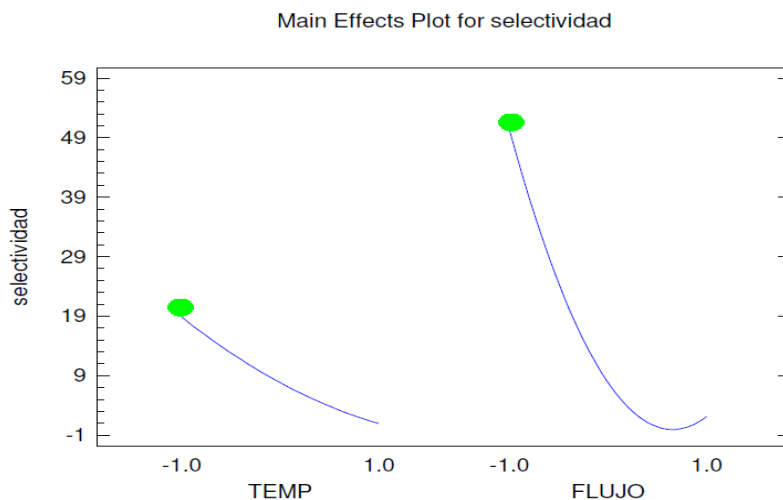
**Figura 22.** Diagrama de Pareto para la selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con **HAP-CH-108**.



### ▪ HAP-Tipo I-103

El análisis de efectos principales (**Figura 23**) muestra la influencia que tuvieron las variables en forma individual sobre la selectividad.

**Figura 23.** Diagrama de efectos principales sobre la selectividad hacia n-butanol y sus isómeros para **HAP-Tipo I-103**.



La máxima selectividad de acuerdo a la estimación estadística, para este catalizador, se obtiene para la combinación de niveles -1 y -1; correspondiente a una temperatura de 400 °C y un flujo 20mL/min. Experimentalmente, el mayor porcentaje de selectividad (62,1%) se obtuvo para esta misma combinación de niveles.

De acuerdo a lo registrado en la **Tabla 32**, el valor **P** fue menor a 0,05 para el efecto de la temperatura (A), el flujo (B) y su respectiva interacción (B\*B), lo que indica que estas variables afectan significativamente la selectividad de la reacción llevada a cabo con el catalizador **HAP-Tipo I-103**. Los valores de la **Tabla 32** fueron estimados para un límite de confianza del 95%.

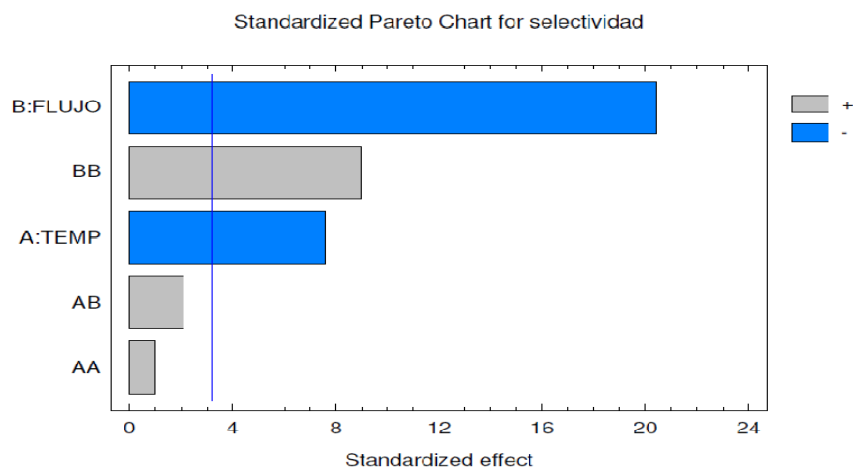
**Tabla 32.** Análisis de Varianza (ANOVA) para la selectividad de la reacción catalítica utilizando **HAP-TipoI-103**.

| Variable             | SCM             | CME      | Valor F | Valor P |
|----------------------|-----------------|----------|---------|---------|
| A:temperatura        | 479,256         | 479,256  | 57,560  | 0,00480 |
| B:flujo              | 3468,780        | 3468,780 | 416,630 | 0,0003  |
| AA                   | 8,550           | 8,550    | 1,030   | 0,386   |
| AB                   | 36,748          | 36,748   | 4,410   | 0,127   |
| BB                   | 672,467         | 672,467  | 80,770  | 0,00290 |
| Total error          | 24,978          | 8,326    |         |         |
| <b>Total (corr.)</b> | <b>4690,780</b> |          |         |         |

**F:** Prueba de Significancia, **P:** Prueba de Error, **SCM:** Suma de cuadrado medio, **CME:** Suma de cuadrado medio del error total.

En el diagrama de Pareto (**Figura 24**) se puede observar lo explicado anteriormente; el efecto del flujo y su interacción, junto con la temperatura, superan la frontera que determina cuál es la variable más influyente en la selectividad hacia el n-butanol y sus isómeros.

**Figura 24.** Diagrama de Pareto para la selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con **HAP-Tipo I-103**.



▪ **HAP: Tipo I-101, Tipo I-105, Tipo I-107, Tipo I-111, Tipo II-101**

En el tratamiento estadístico realizado a los resultados obtenidos con estos catalizadores, se encontró que ninguna de las variables tenidas en cuenta en el diseño experimental fue significativa en la selectividad hacia los productos de interés, lo que pudo ser causado por diferentes factores: los niveles escogidos no fueron adecuados, el error experimental pudo ser superior al efecto que causa el cambiar las variables y la interacción entre ellas, o bien, que existieron otras variables en la reacción que eran importantes pero no fueron consideradas en el dominio según la revisión bibliográfica realizada o que en su defecto no podían ser controladas.

Como la respuesta más importante, de las reacciones realizadas, fue la selectividad, se estableció un modelo matemático por el método de regresión polinomial para los catalizadores **HAP-CH-108** y **HAP-Tipol-103** (Tablas 33) que permitió relacionar la selectividad, con las dos variables independientes (flujo y temperatura) y determinar mediante el método de Gauss-Newton los coeficientes de regresión que se presentan en la **Tabla 34**, con los cuales se construyeron los gráficos de superficie de respuesta para estos dos catalizadores(**Figura 26**).

**Tabla 33.** Modelos matemáticos de selectividad para HAP-CH-108 y HAP-Tipol-103 obtenidos según diseño experimental.

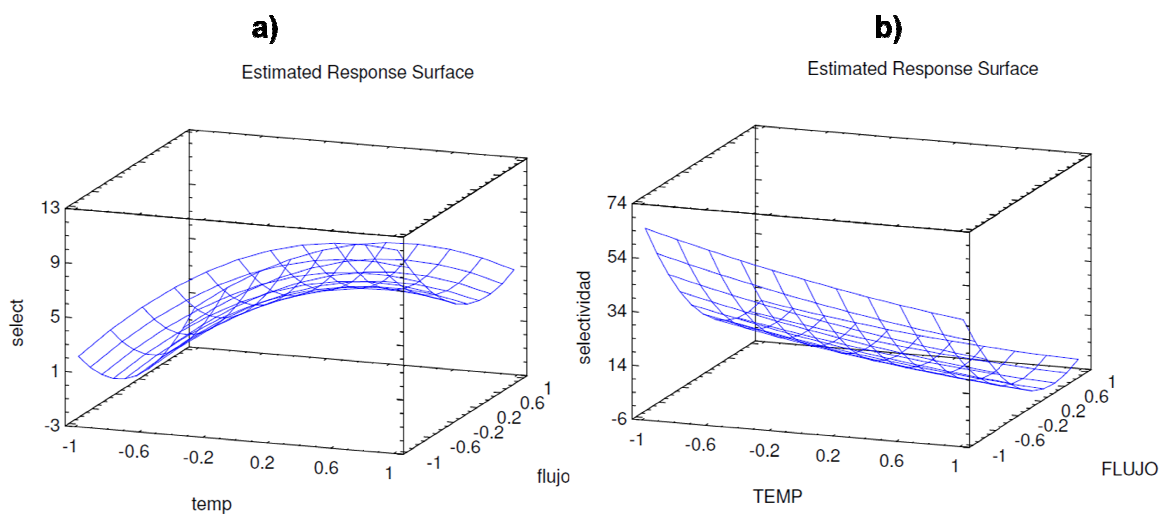
| Catalizador           | Modelo Matemático Polinomial para selectividad - Diseño Experimental 3 <sup>2</sup> - | Punto Óptimo |    | Coef de Regresión  |
|-----------------------|---|--------------|----|--------------------|
|                       |   | A            | B  | R <sup>2</sup> (%) |
| <b>HAP-CH-108</b>     | $select = 4.72822 + 3.6405*A - 2.19533*B - 3.23283*A^2 - 1.271*A*B + 3.21767*B^2$     | 0,759        | -1 | 88,197             |
| <b>HAP-TIPO I-103</b> | $select = 7.82589 - 8.93733*A - 24.0443*B + 2.06767*A^2 + 3.031*A*B + 18.3367*B^2$    | -1           | -1 | 99,468             |

**A:** Temperatura, **B:** Flujo

**Tabla 34.** Coeficientes de regresión del modelo polinomial para selectividad de la reacción llevada a cabo con **HAP-CH-108** y **HAP-Tipo I-103**.

| Términos             |                       | Selectividad |                |
|----------------------|-----------------------|--------------|----------------|
|                      |                       | HAP-CH-108   | HAP-Tipo I-103 |
| <b>Constante</b>     |                       | 4,72822      | 7,82589        |
| <b>Lineal</b>        | <b>A:</b> Temperatura | 3,6405       | -8,93733       |
|                      | <b>B:</b> Flujo       | -2,19533     | -24,0443       |
| <b>Cuadrático</b>    | <b>A*A</b>            | -3,23283     | 2,06767        |
|                      | <b>B*B</b>            | 3,21767      | 18,3367        |
| <b>Interacciones</b> | <b>A*B</b>            | -1,271       | 3,031          |

**Figura 25.** Superficie de respuesta obtenida para: **a)** Selectividad de la reacción catalítica llevada a cabo con **HAP-CH-108**. **b)** Selectividad, de la reacción catalítica llevada a cabo con **HAP-Tipo I-103**.



En la **Figura 26** se observan claramente los puntos mínimos y es posible determinar los máximos, registrados en la **Tabla 36**. Sin embargo, para mejorar esta superficie de respuesta y establecer claramente el punto máximo se requiere de un mayor número de experimentos.

**Tabla 35.** Temperaturas y Flujo óptimos para obtener la máxima conversión de etanol y selectividad hacia n-butanol y sus isómeros.

| CATALIZADOR    | PUNTO ÓPTIMO        |                   |  |
|----------------|---------------------|-------------------|--|
|                | Temperatura<br>(°C) | Flujo<br>(mL/min) | % <i>Selectividad</i><br><i>máxima</i> |
| HAP-CH-108     | 488                 | 20                | 12,007                                 |
| HAP-TIPO I-103 | 500                 | 20                | 62,243                                 |

Los resultados conseguidos en este estudio han sido similares a los publicados por Tsuchida et al. (2006), quienes trabajaron con catalizadores hidroxiapatitas de relación Ca/P 1,64; sintetizados por el método de precipitación. Los autores citados, reportaron una selectividad hacia n-butanol del 76,3%, un porcentaje máximo de conversión de etanol del 14,7%, para una temperatura de 300°C.

En esta investigación se consiguieron selectividades de aproximadamente un 63%, con catalizadores sintetizados por diferentes métodos (algunos de los cuales no han sido reportados hasta el momento) y con relaciones Ca/P entre 1,54 y 1,67. El máximo porcentaje de conversión de etanol para esta selectividad fue de 31%.

Los resultados alcanzados son un avance en el campo de los biocombustibles en nuestro país y permiten dar lugar a investigaciones con respecto al uso del n-butanol y sus isómeros como complementos de la gasolina.

## 4 CONCLUSIONES

- El desarrollo de este proyecto de investigación fue exitoso, debido a que el principal objetivo fue cumplido a cabalidad, pues se logró sintetizar y obtener selectividades de hasta un 62% de n-butanol y sus isómeros, a partir de bioetanol sobre catalizadores hidroxiapatitas, resultados similares a los reportadas en otras investigaciones.
- Este proyecto ha sido innovador y de relevancia en el área de los biocombustibles, debido a que las altas selectividades de los productos de interés, se obtuvieron con catalizadores sintetizados por el método de combustión y el método de precipitación con variaciones en sus parámetros, nunca antes reportados.
- Se estimó el modelo matemático que permite describir la reacción entre el etanol y las hidroxiapatitas para la optimización del proceso síntesis de n-butanol y sus isómeros, mostrando que las variables escogidas fueron significativas en la reacción y permitirán implementar el sistema a escala piloto.
- El método cromatográfico implementado para determinar la concentración de etanol en la muestra de CENICAÑA fue preciso, se estimó el tiempo de retención del etanol 1,863 y la concentración  $99.557 \pm 0.334$  %v/v, confirmando la concentración obtenida de etanol por densidad y el porcentaje de humedad determinado por Karl Fischer. El método cumple con los requerimientos establecidos para las buenas prácticas de laboratorio, asegurando la calidad y confiabilidad en los resultados, lo que permite que pueda ser utilizado en el análisis de alcohol carburante.

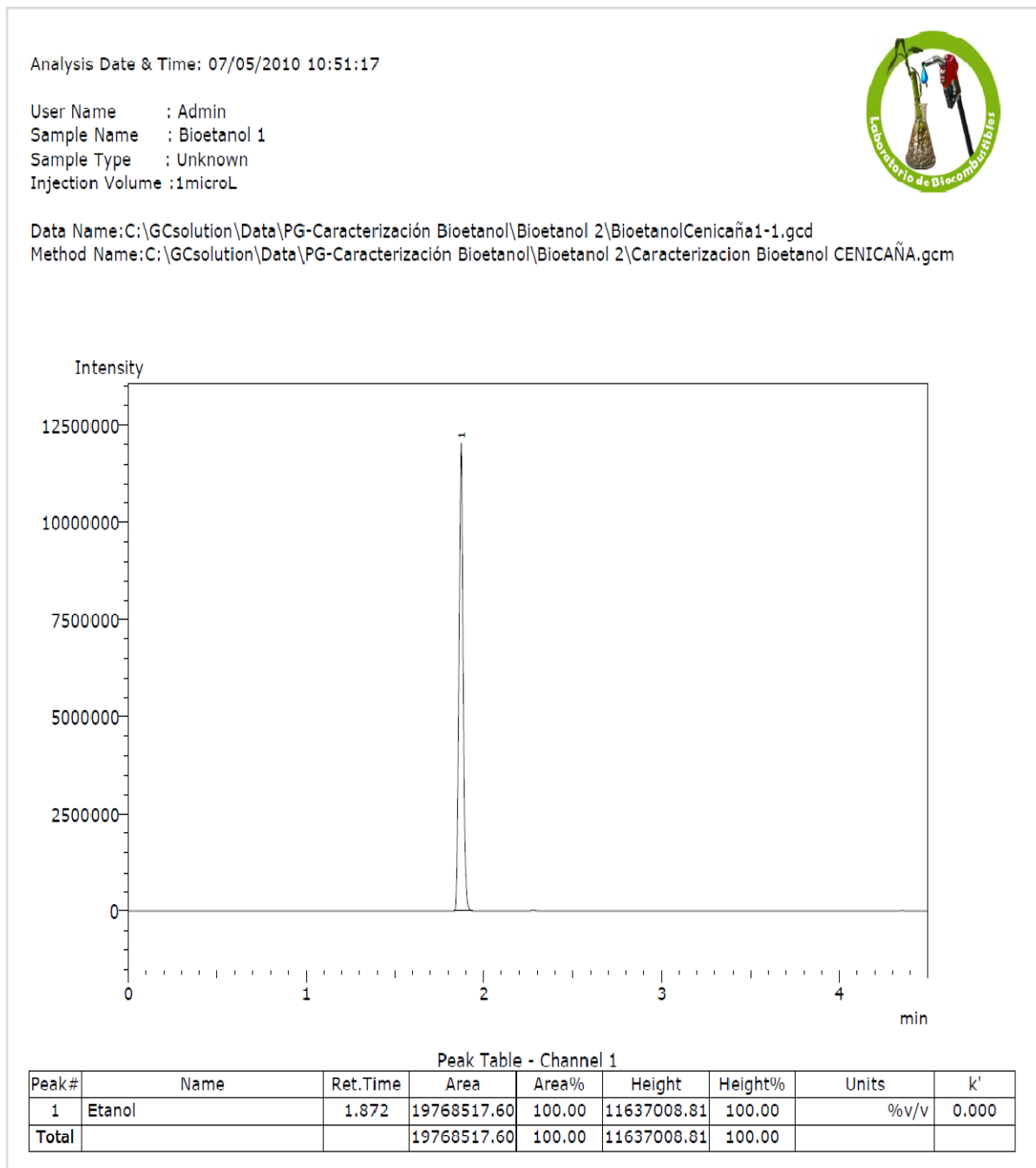
- La metodología implementada para el análisis cualitativo de los productos de la reacción catalítica, de acuerdo a la evaluación realizada de las figuras de mérito, fue repetible y sensible. El método cromatográfico permitió obtener una buena resolución y una adecuada separación de alcoholes superiores. Las medidas de los tiempos de retención y las áreas de los picos fueron precisas. Esta técnica podrá ser utilizada para fines cualitativos y cuantitativos.
  
- Se implementó con éxito el sistema de reacción, el cual permitió el desarrollo y análisis de la reacción catalítica en condiciones de tiempo real.
  
- La producción de etileno y acetaldehído, permite corroborar el mecanismo de la reacción catalítica, propuesto por Tsuchida.
  
- De acuerdo a la necesidad de reducción de los costos de producción de biocombustibles, el uso del bioetanol como materia prima para la producción de n-butanol, permite que la síntesis sea más eficiente, económica y ambientalmente aceptable.

## 5 RECOMENDACIONES

- Mejorar el diseño del reactor catalítico, que permita un mejor contacto entre la mezcla etanol-Nitrógeno con el catalizador para aumentar la conversión de etanol a n-butanol y sus isómeros.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, después de realizada la reacción para establecer si son regenerables y cuál es su tiempo de vida media para la producción de n-butanol y sus isómeros.
- Realizar un mayor número de experimentos bajo las condiciones tenidas en cuenta en el diseño experimental, para mejorar la superficie de respuesta y validar el modelo matemático.
- Estudiar el mecanismo de reacción de Guerbet con catalizadores hidroxiapatitas y establecer de qué forma puede disminuirse la producción de intermediarios, para favorecer la síntesis de n-butanol.
- Establecer el método para la recolección de los productos de la reacción catalítica minimizando las pérdidas por volatilidad y adicionalmente, realizar estudios por técnicas instrumentales confirmativas como espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear.

## ANEXOS

### Anexo 1. Cromatograma Bioetanol CENICAÑA.



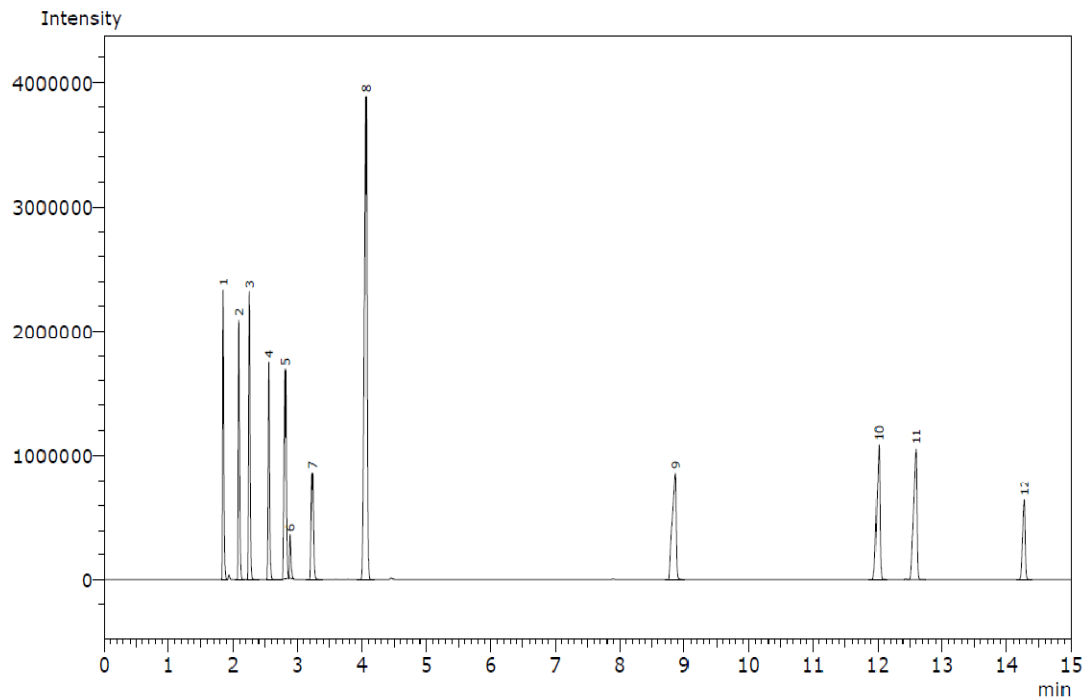
## Anexo 2. Cromatograma Mezcla 1.

Analysis Date & Time: 10/12/2009 16:56:34

User Name : Admin  
 Sample Name : Mezcla1  
 Sample Type : Standard  
 Injection Volume : 1microL  
 Dilution Factor : 1



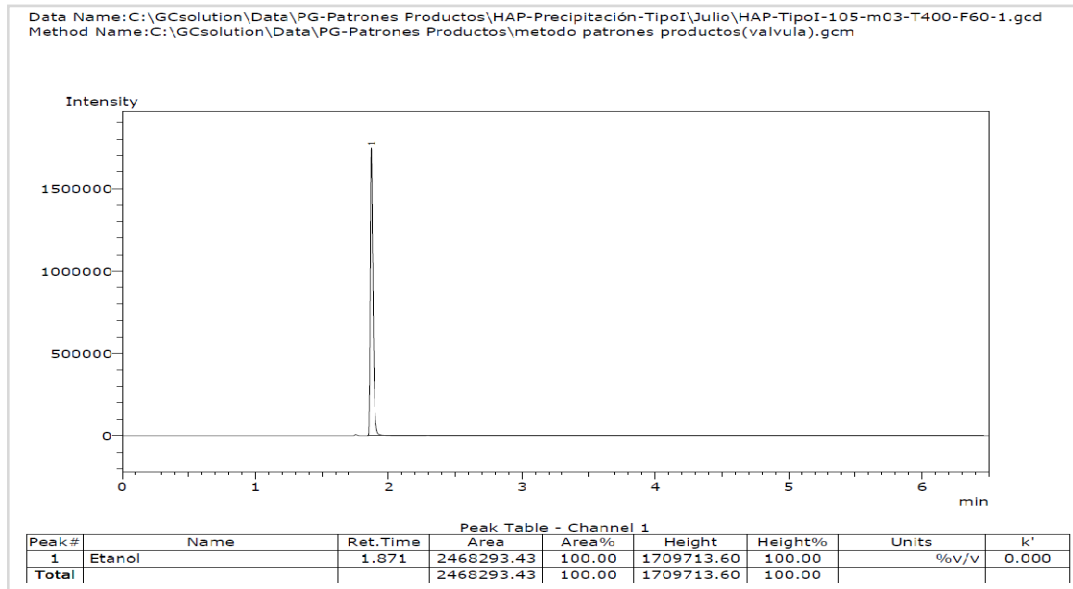
Data Name : C:\GCsolution\Data\PG-Patrones Productos\Patrones Manual\Mezcla1-5.gcd  
 Method Name : C:\GCsolution\Data\PG-Patrones Productos\metodo patrones productos.gcm



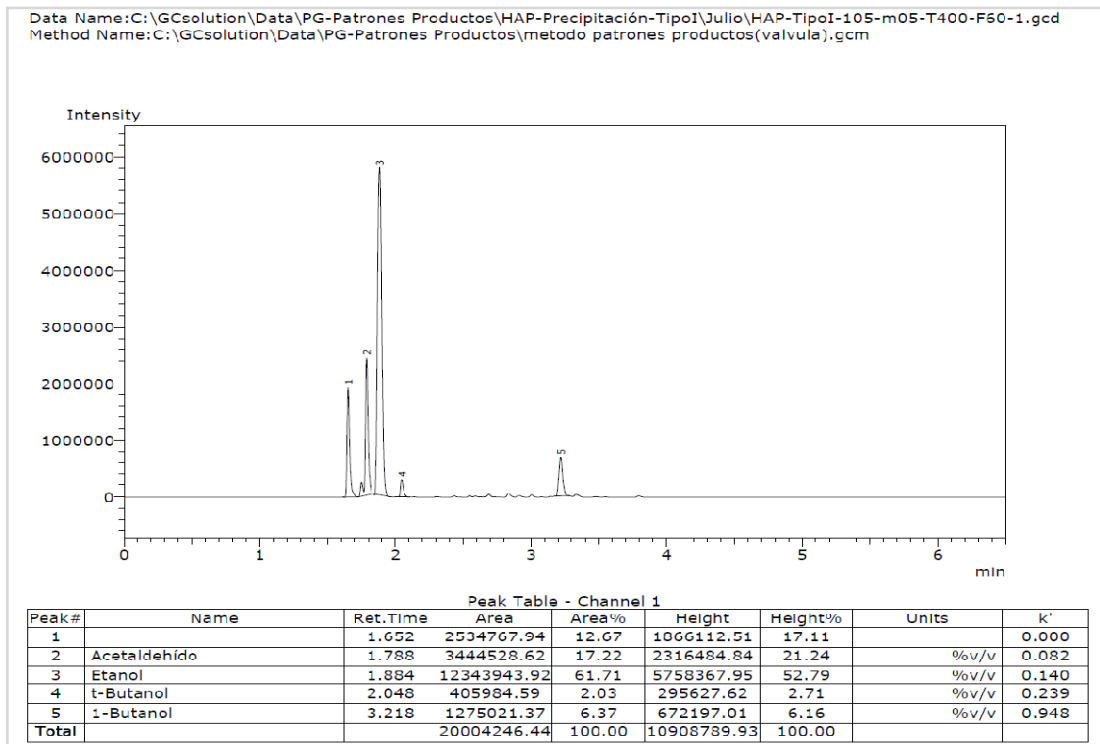
Peak Table - Channel 1

| Peak#        | Name         | Ret.Time | Area            | Area%         | Height          | Height%       | k'    |
|--------------|--------------|----------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-------|
| 1            | Etanol       | 1.851    | 3384587         | 8.21          | 2310424         | 12.37         | 0.000 |
| 2            | t-Butanol    | 2.089    | 3123291         | 7.57          | 2063477         | 11.05         | 0.128 |
| 3            | Propanol     | 2.258    | 3633110         | 8.81          | 2261827         | 12.11         | 0.220 |
| 4            | 2-Butanol    | 2.557    | 2919947         | 7.08          | 1723923         | 9.23          | 0.381 |
| 5            | i-Butanol    | 2.813    | 3069020         | 7.44          | 1658986         | 8.88          | 0.520 |
| 6            | 3-Buten-1-ol | 2.884    | 567574          | 1.38          | 343994          | 1.84          | 0.558 |
| 7            | 1-Butanol    | 3.232    | 1653438         | 4.01          | 855720          | 4.58          | 0.746 |
| 8            | n-Heptano    | 4.066    | 9523632         | 23.09         | 3845565         | 20.59         | 1.196 |
| 9            | 1-Hexanol    | 8.863    | 3796760         | 9.20          | 851265          | 4.56          | 3.788 |
| 10           | 3-Octanona   | 12.020   | 3700217         | 8.97          | 1079797         | 5.78          | 5.493 |
| 11           | 2-Octanol    | 12.597   | 4004724         | 9.71          | 1045298         | 5.60          | 5.805 |
| 12           | 1-Octanol    | 14.274   | 1871204         | 4.54          | 641018          | 3.43          | 6.711 |
| <b>Total</b> |              |          | <b>41247504</b> | <b>100.00</b> | <b>18681294</b> | <b>100.00</b> |       |

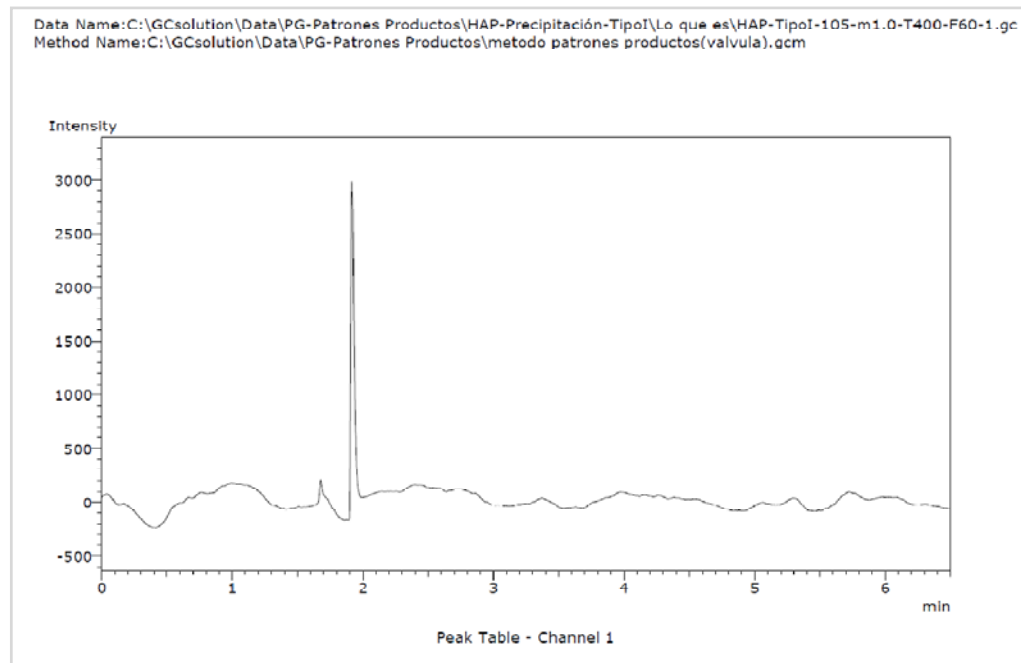
**Anexo 3.** Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,3 g, utilizando el reactor 1.



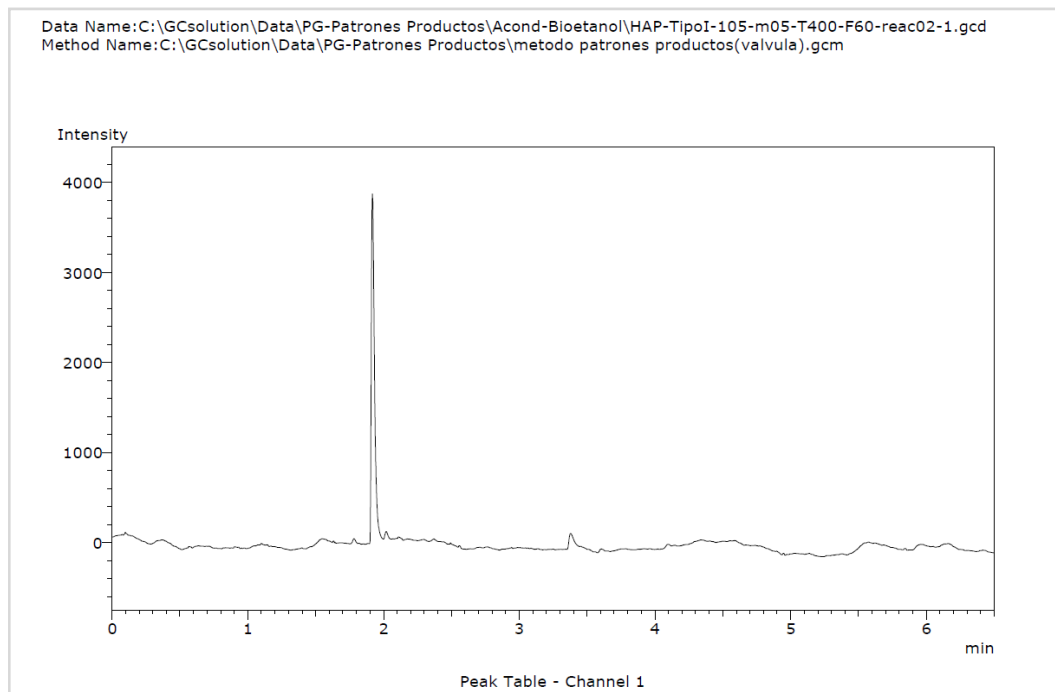
**Anexo 4.** Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,5g, utilizando el reactor 1.



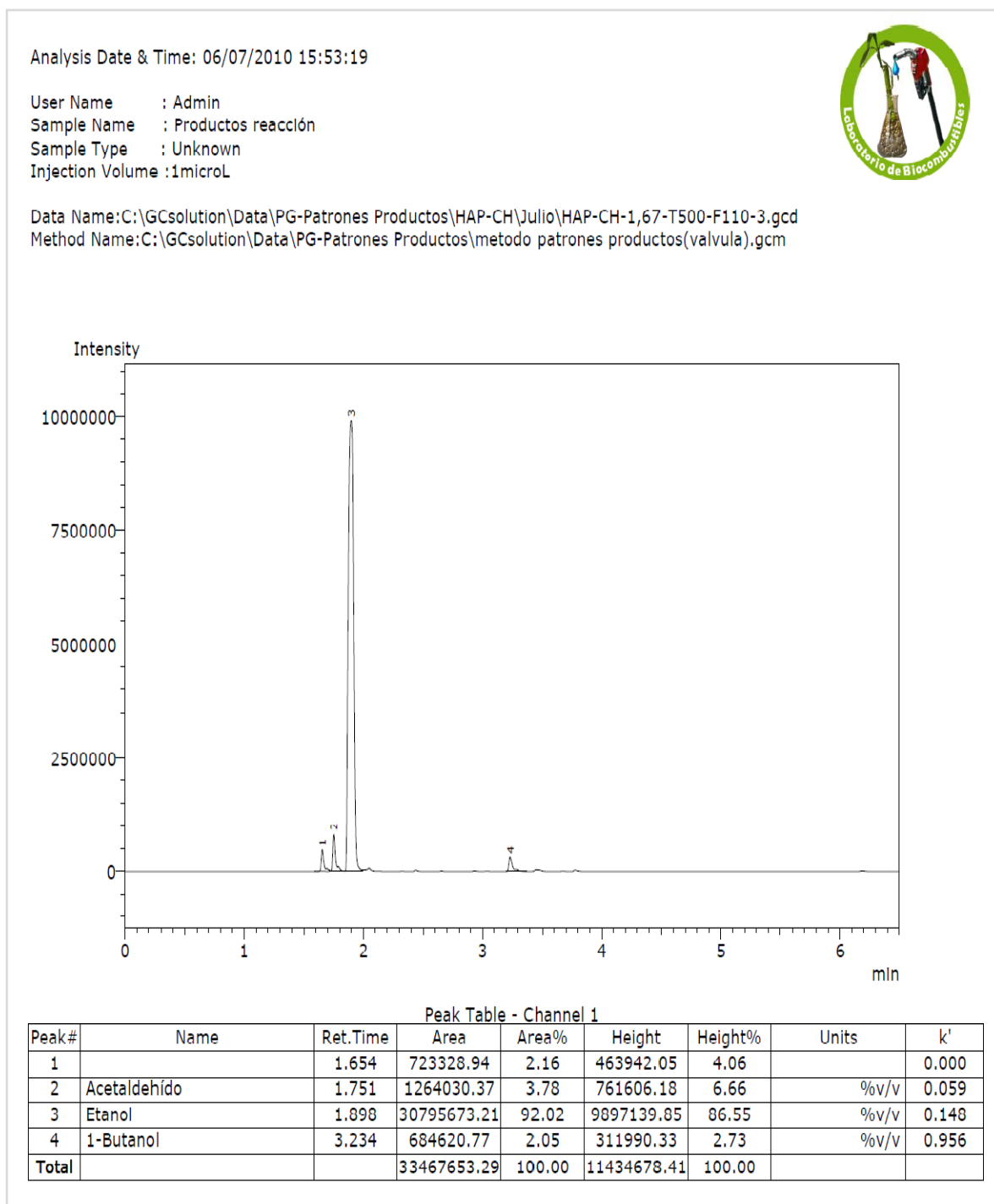
**Anexo 5.** Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 1,0 g, utilizando el reactor 1.



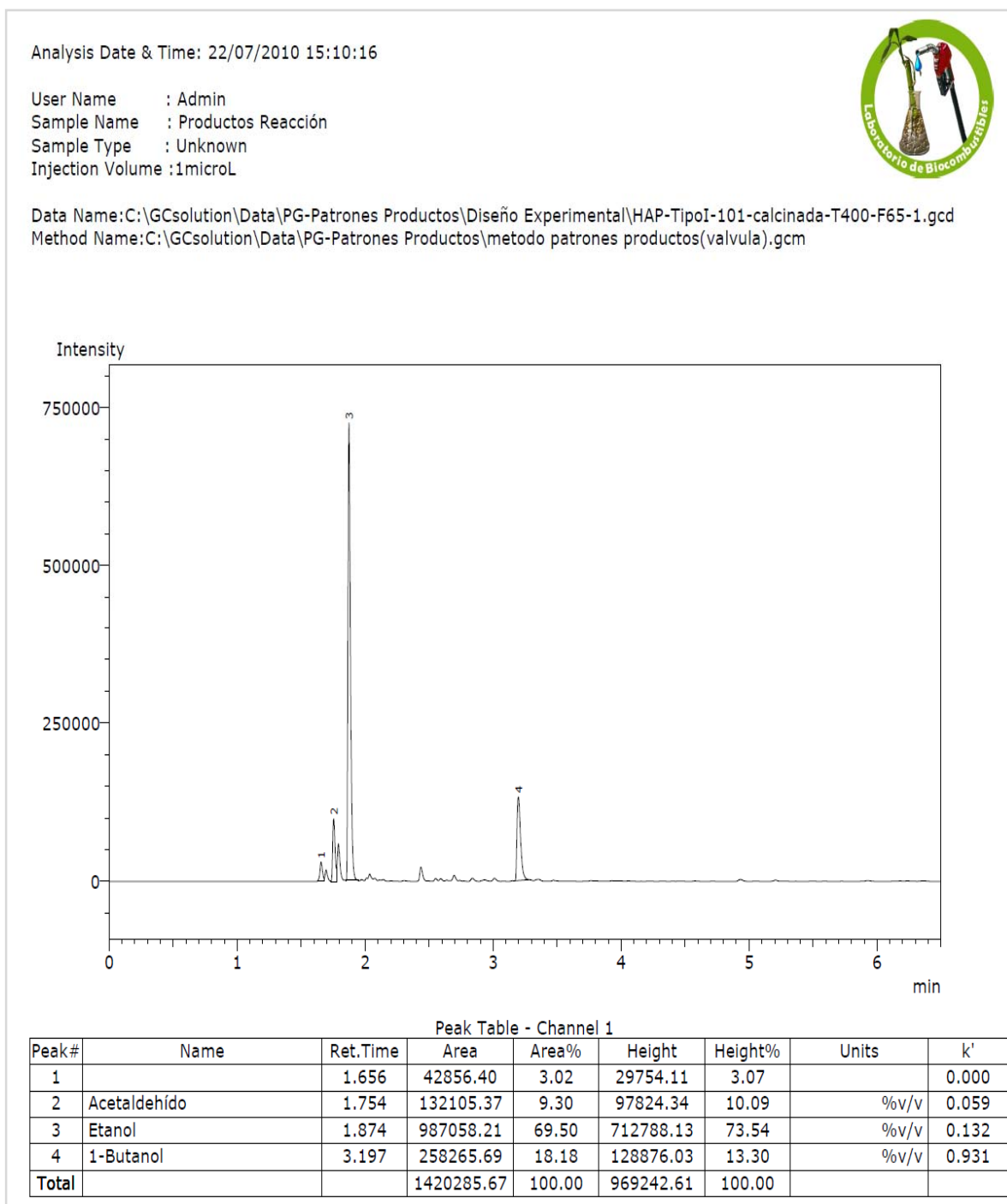
**Anexo 6.** Cromatograma obtenido con una masa de catalizador de 0,5g, utilizando el reactor 2.



**Anexo 7.** Cromatograma de los resultados de la reacción con HAP's 108 sintetizadas por combustión.



**Anexo 8.** Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 101 sintetizadas por el método precipitación Tipo I.



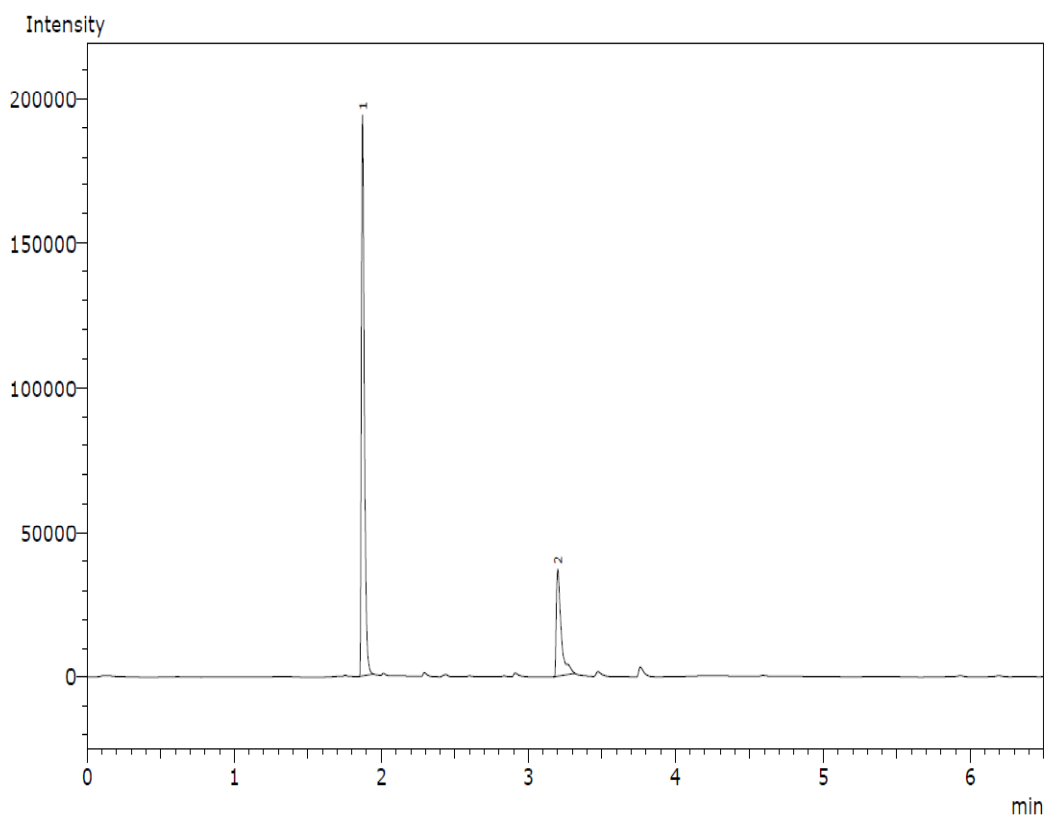
**Anexo 9.** Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 105 sintetizadas por el método precipitación Tipo I.

Analysis Date & Time: 19/07/2010 15:23:00

User Name : Admin  
 Sample Name : Productos Reacción HAP-CH  
 Sample Type : Unknown  
 Injection Volume : 1microl



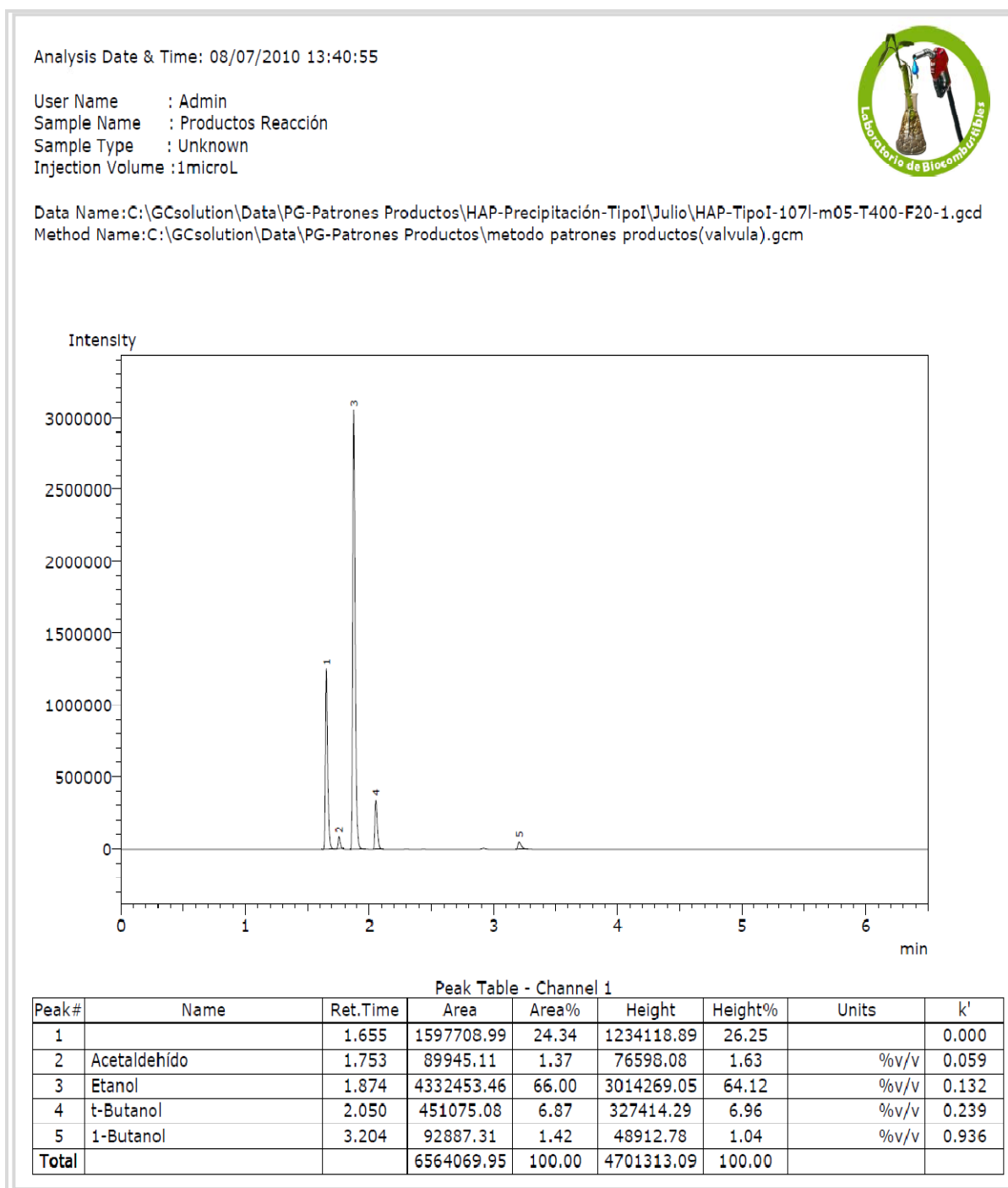
Data Name: C:\GCsolution\Data\PG-Patrones Productos\Diseño Experimental\HAP-TipoI-A-calcinadas-T400-F110-2.gcd  
 Method Name: C:\GCsolution\Data\PG-Patrones Productos\metodo patrones productos(valvula).gcm



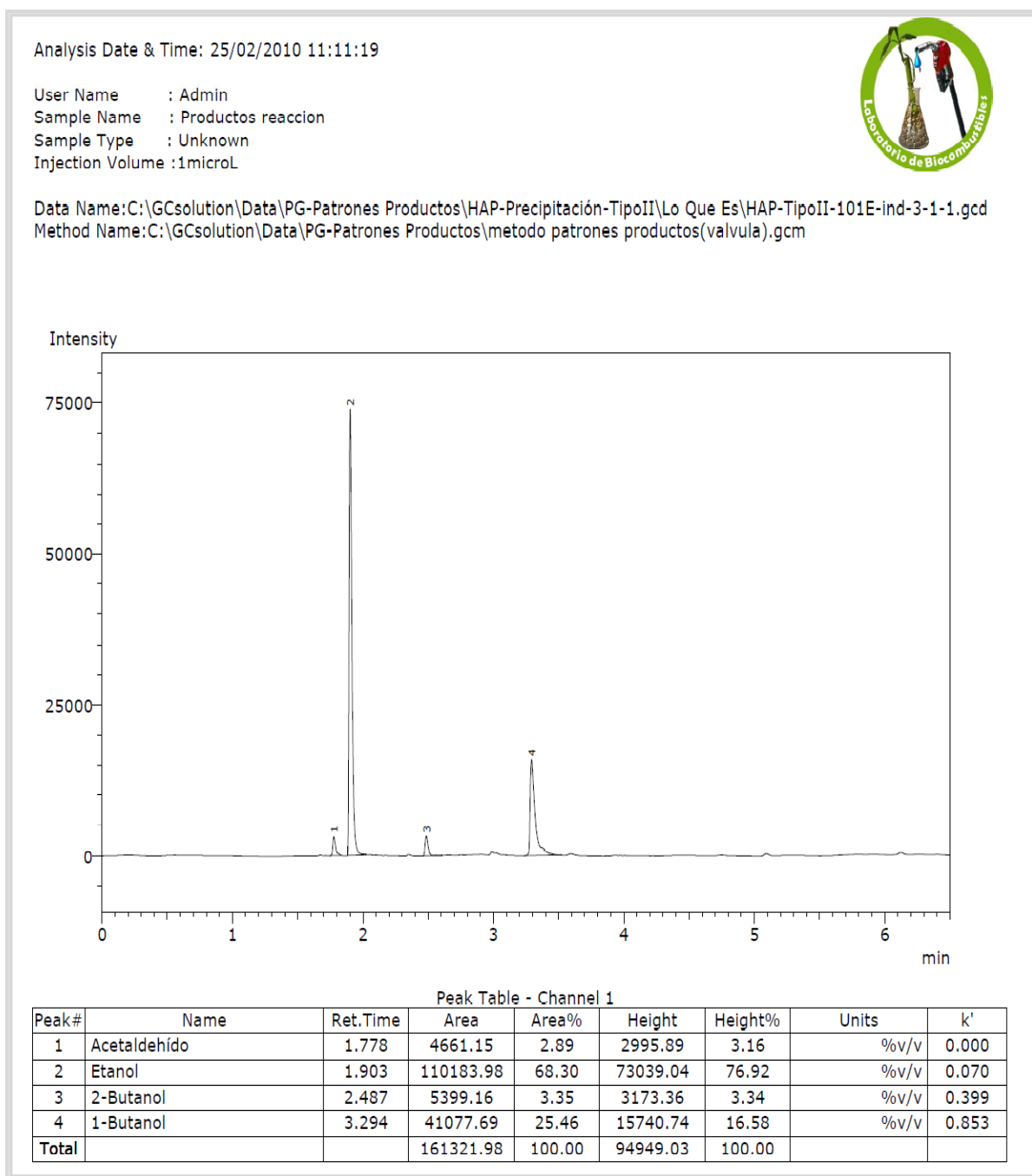
Peak Table - Channel 1

| Peak#        | Name      | Ret.Time | Area             | Area%         | Height           | Height%       | Units | k'    |
|--------------|-----------|----------|------------------|---------------|------------------|---------------|-------|-------|
| 1            | Etanol    | 1.873    | 271954.13        | 75.95         | 188231.33        | 83.62         | %v/v  | 0.000 |
| 2            | 1-Butanol | 3.201    | 86110.18         | 24.05         | 36872.85         | 16.38         | %v/v  | 0.709 |
| <b>Total</b> |           |          | <b>358064.31</b> | <b>100.00</b> | <b>225104.18</b> | <b>100.00</b> |       |       |

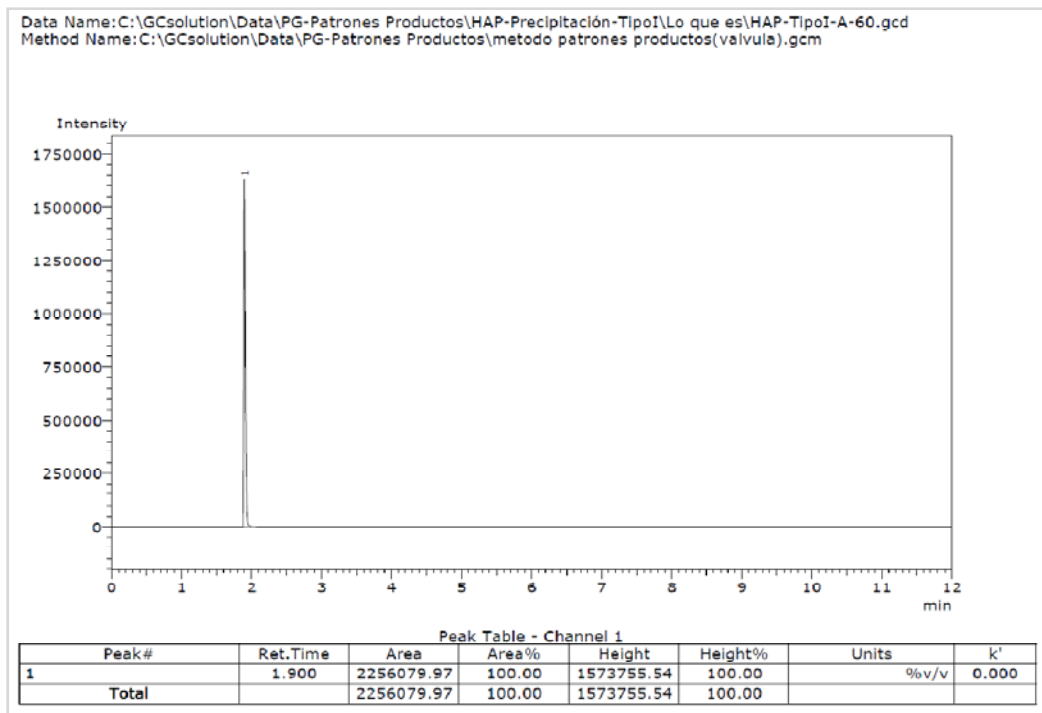
**Anexo 10.** Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 107 sintetizadas por el método precipitación Tipo I.



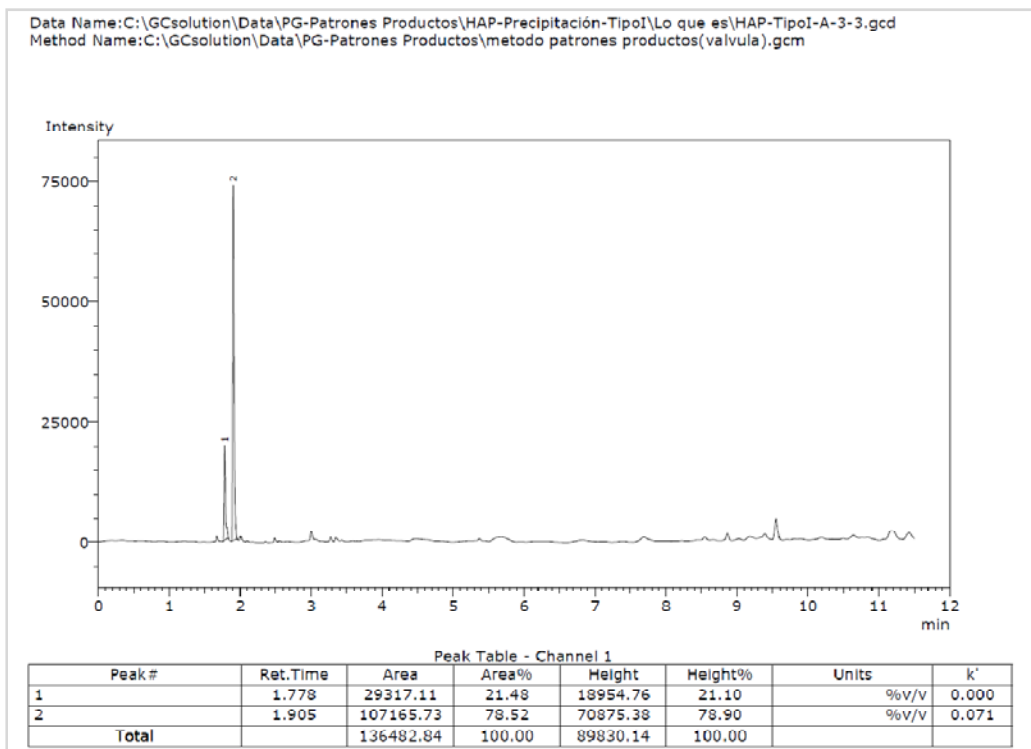
**Anexo 11.** Cromatograma de los productos de la reacción con HAP's 101 sintetizadas por el método precipitación Tipo II.



**Anexo 12.** Cromatograma de la reacción sobre HAP's a 300 °C.



**Anexo 13.** Cromatograma de la reacción sobre HAP's a 350 °C.



## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. **CASCONE, R.** Biobutanol-A Replacement for Bioethanol? *En: Chemical Engineering Progress*. 2008, Vol. 4, págs. 4-6.
2. **TSUCHIDA, T. et al.** Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. *En: American Chemical Society*. 2006, Vol. 45, págs. 8634-8642.
3. **LOZANOFF, M. et al.** Revisión de Tecnologías para la Producción de Bioenergía en Países Emergentes. *En: Observatorio de Políticas Públicas*. 2007, págs. 1-46.
4. **MARTÍNEZ, I. et al.** Producción de Bioetanol. *Tesis de Pregrado*. 2008, Universidad Iberoamericana, Ciudad de México, México.
5. **TSUCHIDA, T. et al.** Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. *En: American Chemical Society*. 2008, Vol. 47, págs. 1443-1452.
6. **ATSUMI, S. et al.** Metabolic Engineering of Escherichia Coli for 1-Butanol production. *En: Metabolic Engineering*. 2008, Vol. 10, págs. 305-311.
7. **EZEJI, T y QURESHI, N. y BLASCHEK, H.** Continuous Butanol fermentation and feed starch retrogradation: Butanol fermentation sustainability using Clostridium Beijerinckii BA1101. *En: Biotechnology*. 2005, Vol. 115, págs. 179-187.
8. **KANEDA, K. et al.** Design of High Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry. *En: Chemical Society*. 2006, Vol. 7, págs. 981-1016.

9. **UEDA, W. et al.** A low Pressure Guerbet Reaction over Magnesium Oxide Catalyst. *En: Journal of Chemical*. 1990, págs. 1558-1559.
10. **TSUCHIDA, T. et al.** Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of Catalyst. *En: Journal of Catalysis*. 2008, Vol. 259, págs. 183-189.
11. **POE, R.** Greater Selectivity in the Guerbet Reaction. United States Patent Office, 1967, págs. P. 1-3. Patent 3,328,470.
12. **AMAYA, A. y SARMIENTO, M.** Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatitas No Estequiométricas por los Métodos de Precipitación, Sol-Gel y Combustión. Tesis de Pregrado. 2009. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
13. **COOMBS, J.** Production of fuel alcohol from biomass. *En: Enzyme Microbiology Technology*. 1981, Vol. 3, págs. 171-173.
14. **EZEJI, T.C. y QURESHI, N. y BLASCHEK, H.** Production of Acetone Butanol Ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degemmed corn and *Clostridium Beijerinckii*. *En: Process Biochemistry*. 2007, Vol. 42, págs. 34-39.
15. **BAHRMANN, H. et al.** New Synthesis with Carbon Monoxide. *Springer-Verlag*. 1980, New York.
16. **UEDA, M. y KONDO, A.** Frontier of Eco-Bioenergy – Construction of Sustainable Society systems Oriented Zero Emission. *En: CMC-Books*. 2005.
17. **ALZATE, C. y TOTO, O.** Energy Consumption Analysis of Integrated Flowsheets for Production of Fuel Ethanol from Lignocellulosic Biomass. *En: Energy*. 2006, Vol. 31, págs. 2447-2459.

18. **QURESHI, N. y BLASCHEK, H.** Production of Acetone Butanol Ethanol (ABE) by a Hyper-Producing Mutant Strain of *Clostridium Beijerinckii* BA1101 and Recovery by Pervaporation. En: *Biothechnology*. 1999, Vol. 15, págs. 594-602.
19. **VEIBEL, S. y NIELSEN, J.** On the mechanism of the Guerbet Reaction. En: *Tetrahedron*. 2001, Vol. 23, págs. 1723-1733.
20. **TAHERZADEH, M. y KARIMI, K.** Acid-Base Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Biomass Materials: A review. En: *BioResources*. 2007, Vol. 2, págs. 472-499.
21. **RAJCHENBERG-CECEÑA, E. et al.** Producción Microbiológica de Butanol. En: *Biotecnología*. 2009, Vol. 13, págs. 26-37.
22. **LEE, S.Y. et al.** Fermentative butanol production by clostridia. En: *Biothechnology Bioengineering*. 2008, Vol. 101, págs. 209-228.
23. **MARCU, I. et al.** Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. En: *Catalysis Today*. 2009, Vol. 147, págs. 231-238.
24. **MORRISON, R y BOYD, R.** Química Orgánica. *Pearson-Addison Wesley*. Quinta Edición, 1990. Massachusetts, págs. 740-743.
25. **YANG, T. y JIANG S. y ZHANG, T.** One Step synthesis of n-butanol from ethanol condensation over alumina-supported metal catalysts. En: *Journal of Catalysis*. 2004, Vol. 15, págs. 1497-1500.

26. **WILKINSON, G. et al.** Comprehensive Organometallic Chemistry, The Synthesis, Reaction and Structures of Organometallic Compounds. *Pergamon Press*. 1981, Massachusetts, págs. 8-10.
27. **PRIMO, E.** Química Orgánica Básica y Aplicada. *Reverté*. Primera Edición, 1996. Madrid, pág. 517.
28. **CARLINI, C. et al.** Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction. *En: Molecular Catalysis*. 2003, Vol. 200, págs. 137-146.
29. **NAGARAJAN, V.** Kinetics of a Complex Reaction System. Preparation of n-Butanol from Ethanol in One Step. *En: Indian Journal of Technology*. 1971, Vol. 9, págs. 380-386.
30. **NDOU, A. y PLINT, N. y COVILLE, N.** Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *En: Applied Catalysis*. 2003, Vol. 251, págs. 337-345.
31. **DOROZHKIN, S.** Calcium orthophosphates. *En: Journal of Materials*. 2007, Vol. 42, págs. 1061-1095.
32. **GÓMEZ, J. y ELIZONDO, N. y GUERRERO, H.** Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita. *En: Facultad Ciencias Físico-Matemáticas UNAL Ingenierías*. 2004, Vol. 24, págs. 46-50.
33. **BETT, J. y CHIRSTNER, I. y HALL, K.** Studies of the Hydrogen Held by Solids. XII. Hydroxyapatite Catalysts. Contribution from the Mellon Institute. 1967. Pennsylvania.

34. **LIPTÁKOVÁ, B., HRONEC, M. y CVENGROŠOVÁ, Z.** Direct synthesis of phenol from benzene over hydroxyapatite catalysts. *En: Catalysis Today*. 2000, Vol. 61, págs. 143–148.
35. **MORI, K. et al.** Hydroxyapatite-bound cationic ruthenium complexes as novel heterogeneous. Lewis acid catalysts for Diels-Alder and aldol reactions. *En: Journal of American Chemical Society*. 2003, Vol. 125, págs. 11460-11461.
36. **LONDOÑO, M. y ECHAVARRIA, A. y DE LA CALLE, F.** Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *En: Revista EIA, ISSN 1794-1237*. 2006, Vol. 5, págs. 109-118.
37. **VALLET, R. y RODRIGUEZ, L. y SALINAS, A.** Synthesis and Characterisation of calcium deficient apatite. *En: Solid State Ionics*. 1997, Vols. 101-103, págs. 1279-1285.
38. **IVANOVA, I. et al.** Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition. *En: Journal of Solid State Chemistry*. 2001, Vol. 160, págs. 340-349.
39. **LACERDA, A. y LAMEIRAS, F. y SILVA, V.** Avaliação da Biodegradação de Matrizes Porosas à Base de Hidroxiapatita para Aplicação como Fontes Radioativas em Braquiterapia. *En: Química Nova*. 2009, Vol. Vol. 32, págs. 237-245.
40. **PARK, J. and LAKES, R.** Biomaterials: an introduction. *Plenum Press*. Segunda Edición, 1992. New York, págs. 121-124.

41. **MEYER, J. y BRUCE, O.** Lattice Defects in Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite. A Chemical Approach. *En: Inorganic Chemistry*. 1982 , Vol. 21, págs. 3029-3035.
42. **RODRÍGUEZ-LORENZO, L. y VALET-REGÍ, M.** Controlled crystallization of calcium phosphate apatites. *En: Chemical Materials*. 2000, Vol. 12, págs. 2460-2465.
43. **LIU, Y. et al.** Factors influencing phase compositions and structure of plasma sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment. *En: Applied Surface Science*. 2003, Vol. 206, págs. 345-354.
44. **BERNACHE-ASSOLLANT, D. et al.** Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Calcination and particle growth. *En: Journal of the European Ceramic Society*. 2003, Vol. 23, págs. 229-241.
45. **GARCÍA, C. y PAUCAR, C.** Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por ruta de precipitación. *En: Revista de Facultad de Minas. Medellín: Universidad Nacional de Colombia*. 2005, págs. 9-15.
46. **KIM, S. y KUMTA, P.** Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder. *En: Materials Science and Engineering*. 2004, Vol. 111, págs. 232-236.
47. **SASIKUMAR, S. y VIJAYARAGHAVAN, R.** Low Temperature Synthesis of nanocrystalline Hydroxiapatite from eggs Shells by Combustion Method. *En: Trends Biomater*. 2006, Vol. 19, págs. 70-73.

48. **KHOR, K. y CHEANG, P. y WANG, B.** The thermal spray processing of HA powders and coatings. *En: Journal of Minerals, Metals & Materials Society*. 1997, Vol. 49, págs. 51-57.
49. **AOKI, H.** Medical Applications of Hydroxyapatite. *EuroAmerica Inc.* 1994, Japón.
50. **DYKMAN, A.** Nature of Catalytic Activity of Defective Calcium Hydroxyapatites. *En: Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003, Vol. 76, págs. 226-228.
51. **ELLIOT, J.** Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. *En: Studies in Inorganic Chemistry*. 1994, Vol. 18, págs. 112-115.
52. **EZEJI, T. y QURESHI, N. y BLASCHEK, H.** Bioproduction of Butanol from biomass: from genes to bioreactors. *En: Environmental Biotechnology*. 2007, Vol. 18, págs. 220-227.
53. **FATHI, M.** Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method. *En: Journal of Alloys and Compounds*. 2007, Vol. 7, págs. 6-11.
54. **GUTOWSKA, I. y MACHOY, Z. y MACHALIN, B.** The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the HyperChem software. *En: Wiley InterScience*. 2005, págs. 788-793.
55. **HAN, J.** Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method. *En: Materials Chemistry and Physics*. 2006, Vol. 99, págs. 235–239.

56. **KANAZAWA, T.** Inorganic Phosphate Materials. 1989, págs. 15-103.
57. **OLSON, SHARMA and AULICH.** Higher –alcohols biorefinery- Improvement of catalyst for ethanol conversion. *En: Journal of Chemical.* 2004, Vol. 113, págs. 913-932.
58. **GÓMEZ DEL RÍO, J.; CICERONE, D. y MORANDO, P.** Aplicación de Materiales Naturales a Purificación de Efluentes: Columnas de Hidroxiapatita y Calcita como Intercambiadores de Metales Pesados. *En: Jornadas SAM-CONAMET-AAS.* 2001, Vol. 1, págs. 25-32.
59. **SUGIYAMA, S. et al.** Effects of nonstoichiometry of calcium and strontium hydroxyapatites on the oxidation of ethane in the presence of tetrachloromethane. *En: Journal of Molecular Catalysis.* 1998, Vol. 135, págs. 199-208.
60. **SUGIYAMA, S. et al.** Effects of redox of Cu-species in copper-strontium hydroxyapatites on the oxidative dehydrogenation of propane. *En: Journal of Chemistry Engeenering.* 2003, Vol. 36, págs. 210-215.
61. **Crude Oil and Commodity Prices, 2010.** [Citada 7 de Febrero de 2010; 14:40:00]. Disponible en internet: <http://www.oil-price.net..>
62. **Faircompanies.** Etanol, Un Combustible que Genera Gases Contaminantes. [Citada 7 de Febrero de 2010; 15:11:00]. Disponible en internet: <http://faircompanies.com/news/view/etanol-un-combustible-que-genera-gases-contaminantes/>.
63. **BiodiSol.** Fabrican Butanol más Barato mediante la utilización de la Biomasa. [Citada 18 de Abril de 2010; 10:07:08]. Disponible en internet:

<http://www.biodisol.com/biocombustibles/fabrican-butanol-mas-barato-mediante-la-utilizacion-de-la-biomasa-energias-renovables-biocombustibles/>.

64. **GARCÍA, D.** Diseño de un Reactor Catalítico para la obtención de Butanol a partir de Bioetanol. Tesis de Pregrado. 2009. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

65. **O.I.V.** Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. *En: Publicaciones Normativas de la O.I.V.* 2009, Vol. 1, pág. 9.

66. **REYES, A. et al.** Estudio Comparativo de Diferentes Métodos Analíticos para la determinación de tres parámetros de interés enológico: Grado Alcohólico, Acidéz Volátil y Dióxido de Azufre Libre y Total. *En: Jornadas Técnicas Vitinícolas Canarias.* Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de la Laguna. 1998, págs. 21-27.