

Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes

Morán Velázquez Adrián, Santana Cruz Alejandra*, Flores Moreno Jorge Luis, Soto Portas María Lídice, Aduna Espinosa Enrique

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: sca@correo.azc.uam.mx

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

2/septiembre/2017

Palabras clave

Óxidos Mixtos, combustión, cianoetilación de alcoholes

Keywords

Mixed oxides, combustion, cyanoethylation of alcohols

RESUMEN

La síntesis de los óxidos mixtos se realizó mediante el método de combustión, en el cual una solución de nitratos con un combustible se hace reaccionar a temperaturas elevadas, en este caso glicina como combustible y nitratos de Mg^{2+} y Al^{3+} con relaciones molares 2 y 3, la reacción ocurre en una mufla a una temperatura de 450°C. El proceso de obtención de hidróxidos dobles laminares (HDL) mediante rehidratación de óxidos mixtos, ocurrió en un reactor de lecho fijo en forma de U. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron, difracción de rayos-X, fisisorción de N_2 (área BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Este material en su forma de HDL presenta sitios básicos de Brönsted y ácidos de Lewis, por lo que puede ser evaluada en la reacción de cianoetilación de alcoholes. En cuanto a la reacción de cianoetilación, se presentaron conversiones mayores al 90% a las 2 h, siendo ligeramente mejor el sólido con relación $Mg/Al = 2$.

ABSTRACT

The synthesis of mixed oxides was made by the combustion method, in which a solution of nitrates with a fuel react at high temperature, around 500 °C, for this work glycine is used as fuel and nitrates of Mg^{2+} and Al^{3+} with molar ratios of 2 and 3. The reaction was made in a muffle at a temperature of 450 °C. The process of obtaining layered double hydroxides (LDH) by rehydration of mixed oxides was made in a fixed bed reactor. The characterization techniques were: X-ray diffraction (XRD), nitrogen absorption (BET surface), scanning electronic microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This material in its form LDH presents basic sites of Brönsted and acid sites of Lewis, whose presence can be evaluated in the cyanoethylation of alcohols reaction. For the cyanoethylation reaction, there were conversion greater than 90% at 2 h, being slightly better with $Mg/Al=2$ ratio.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas (HDL) pueden ser encontradas en la naturaleza, pero son escasas. Por lo tanto, son usualmente sintetizadas. Dos métodos clásicos son co-precipitación y sol-gel. Sin embargo, muchas variaciones pueden ser encontradas en la literatura (descomposición-recristalización, método de urea y radiación de microondas), estos procedimientos requieren grandes cantidades de agua y consumen tiempo (Dávila et al., 2008).

La primera fórmula exacta de las hidrotalcitas, $[Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ y otros compuestos isomorfos fueron presentados por el profesor de mineralogía de la universidad de Florencia, E. Manasse, que fue también el primero en reconocer que los iones carbonato son indispensables para este tipo de estructura. La opinión de la época persistente por muchos años afirma que su composición correspondía a la de hidróxidos mixtos (Cavani, Trifirò y Vaccari, 1991).

Su estructura es similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$ en el cual el Mg se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo, estos octaedros se arreglan adyacentes unos a otros formando láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con las moléculas de agua.

Cuando las hidrotalcitas se someten a un tratamiento térmico, la coordinación de los iones es parcialmente reducida de octaédrica a tetraédrica, la estructura de los HDL se colapsa a temperaturas entre 200 y 400 °C, debido a la descarbonatación y deshidroxilación de las capas en su estructura, se evidencia la deformación por medio en las constantes de red, a temperaturas de entre 350 y 550 °C la estructura se contrae, y a temperaturas entre 550 y 700 °C conduce a la formación de óxidos mixtos con nuevas fases cristalinas (Cherepanova et al., 2015; Lanoş et al., 2008). Cuando estos óxidos mixtos se colocan en una solución conteniendo aniones, CO_3^{2-} por ejemplo, ocurre una transformación de fase y se observa la regeneración de la estructura laminar correspondiente a las hidrotalcitas. Este comportamiento es referido en la literatura como efecto memoria.

Recientemente el método de combustión ha emergido como una importante técnica para la síntesis y procesamiento de cerámicos avanzados, entre ellos óxidos mixtos de Mg y Al. De acuerdo a la naturaleza de los reactantes, elementos o compuestos y la exotermicidad,

la síntesis por combustión tiene distintas variantes entre ellas: síntesis por combustión autopropagada a altas temperaturas (Suryanarayana 1999, síntesis por combustión a baja temperatura (Xie et al., 2000), síntesis de solución en combustión, (Patil, Aruna y Mimani, 2002).

La síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al para formar una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$) mediante el método de solución en combustión ha sido reportada, variando el tipo de combustible (Lanoş y Lazau, 2008) o incluso usando mezcla de combustibles (Bai et al., 2011; Robert Lanoş et al. 2008). Cambiar el tipo de combustibles le proporciona características fisicoquímicas diferentes al material.

En literatura se ha reportado la síntesis exitosa de óxidos mixtos por el método de solución en combustión usando sacarosa como combustible. Dado que la entalpía requerida para la formación de enlaces Mg-O es menor a aquella necesitada para la formación de enlaces Al-O, en ausencia de combustible o con deficiencia de él, se generan defectos en la creación de los óxidos mixtos, generando fases de óxido de magnesio, pero con la cantidad adecuada de combustible y debido a que la capacidad calorífica del óxido de magnesio es relativamente baja (47-53 J/ K mol), este material requiere poca energía para incrementar su temperatura, en consecuencia se incrementa la vibración en la red y esto permite la incorporación de átomos de Al, un óxido mixto es el resultado, precursor para la formación de hidrotalcitas por hidratación (Dávila et al., 2008).

En la literatura se puede encontrar que óxidos mixtos de Mg y Al, son transformados con relativa facilidad a su forma de hidrotalcitas por su efecto memoria y su estabilidad estructural (Cherepanova et al., 2015), si la estructura no es regenerada de manera correcta se presenta la forma periclase típica de los óxidos mixtos de Mg y Al, en las hidrotalcitas frescas, la región interlaminar está ocupada normalmente por aniones como carbonatos e hidróxidos, sin embargo, se ha encontrado mejor actividad catalítica cuando la región interlaminar está ocupada por aniones OH^- , esto se logra rehidratando.

El proceso de rehidratación se puede llevar a cabo por distintos métodos, como reconstrucción en fase líquida o intercambio directo de iones en un HDL ya sintetizada (Miyata, 1983), el método usual consiste en poner un flujo de agua descarbonatada en una corriente de N_2 en diferentes periodos de tiempo.

En la reconstrucción se aíslan los óxidos mixtos de carbonatos en una corriente inerte, normalmente de nitrógeno, y se rehidratan para contener solamente OH^- (Pfeiffer et al.,

2010 with different Mg/Al molar ratios (2.0, 2.5, 3.0, 3.5, and 4.0) este tipo de material se conoce como meixnerita, materiales tipo meixnerita o hidrotalcitas activadas (Campanati et al., 2004).

Este trabajo pretende explorar el método de solución en combustión como una alternativa en la síntesis de materiales tipo meixnerita, un derivado de las hidrotalcitas con mayor potencial básico y su aplicación en la reacción de cianoetilación de alcoholes.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al

La preparación de los óxidos mixtos se realizó con el método de solución en combustión reportado por Dávila y colaboradores (Dávila et al., 2008). Como precursores se usaron nitrato de aluminio nohidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y nitrato de magnesio hexahidratado $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, como combustible se utilizó glicina $[C_2H_5NO_2]$ (Bera, Hegde y Patil 2001), la cantidad de combustible deseada se calcula con el método reportado en la literatura (Jain, Adiga y Pai, 1981), de manera general se ocupando un ligero exceso que compensa posibles pérdidas. Una vez obtenida la solución que contiene al combustible y las sales metálicas, se evaporó el exceso de agua hasta que el líquido adquirió un aspecto de gel. Posteriormente el gel se introdujo en una mufla precalentada a 450 °C, la mezcla hizo autoignición al cabo de unos segundos liberando una gran cantidad de gases, su volumen aumentó y se formó un sólido de textura espumosa. Para remover los posibles restos carbonosos se necesitó moler el material y hacer un tratamiento térmico a 450 °C en una mufla durante 12 h que los eliminó.

Obtención de óxidos mixtos rehidratados

La obtención de óxidos mixtos rehidratados se hizo en un reactor de lecho fijo en forma de U equipado de una placa porosa para colocar el sólido en estudio. Durante el proceso de rehidratación, el reactor se introducirá en un horno tubular para mantener al sólido a 80 °C. El agua de rehidratación (X, Y, Z... mL) se introducirá por un extremo del reactor; este flujo lo mantendrá con un porcentaje de humedad relativa y gracias al flujo de nitrógeno ésta es arrastrada en forma de vapor y llevada hacia el sólido.

Técnicas de caracterización

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT

PRO, las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80 en 2 θ . Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. El área superficial se obtuvo por medio de fisisorción de nitrógeno en un equipo BELSTROP-max, (BEL-JAPAN). Para caracterizar la morfología a cada paso, se llevó a cabo el análisis en un microscopio electrónico de barrido (SUPRA 55V (Zeiss)) y en el mismo equipo se realizó la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en la reacción de cianoetilación de alcoholes, la cual permite al mismo tiempo evaluar los sitios básicos de Brønsted y ácidos de Lewis. Las condiciones de reacción fueron similares a las reportadas en la literatura (Valente et al., 2011). Típicamente 20 mL de metanol son agregados a 5.319 mL de acrilonitrilo con 200 mg de catalizador, en agitación constante a 50 °C, idealmente el catalizador debe tener intercalada solamente por moléculas de agua, se toman alícuotas periódicamente y son analizadas por medio de un cromatógrafo de gases.

Resultados y discusión

Análisis estructural

A partir de aquí y en posteriores referencias, la nomenclatura usada para la identificación de los óxidos mixtos recién sintetizados será X-Mg(Al)O, para el material después de tratamiento térmico X-Mg(Al)O-T y para los óxidos mixtos después de ser rehidratados X-Mg(Al)O-RT, donde X representa la relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} y T representa el tiempo sometido a la humedad relativa usada en la rehidratación, así para un sólido rehidratado por 120 min y relación molar 2 será 2-Mg(Al)O-R120.

Óxidos mixtos sintetizados

En la Figura 1 se pueden ver un par de ejemplos de los patrones de difracción de los óxidos mixtos sintetizados con relación molar Mg/Al = 3 y 2 (superior e inferior respectivamente), éstos coinciden con los óxidos mixtos de magnesio aluminio Mg(Al)O reportados en la literatura (JCPDS-45-0946), cuyos planos característicos son el 111, 200 y el 220. El patrón de difracción es idéntico al obtenido con la fase periclase del MgO, esto se debe a la gran dispersión de los átomos de Al dentro de la estructura.

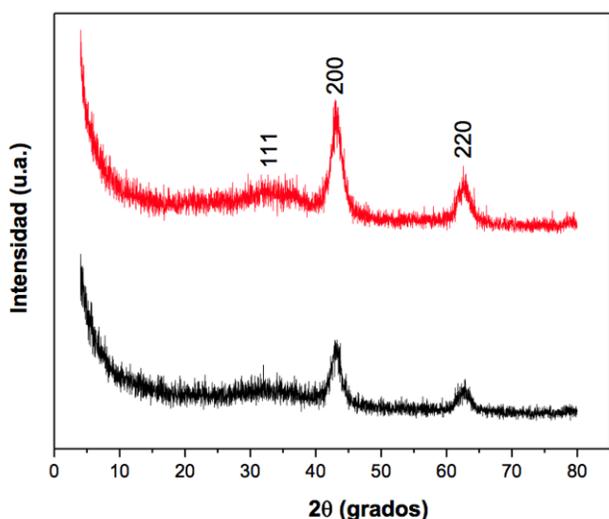


Figura 1. Difractogramas de los sólidos 2-Mg(Al)O y 3-Mg(Al)O antes de tratamiento térmico.

El tamaño promedio de cristal es obtenido usando la ecuación de Scherrer, para conocer este tamaño de partícula en los óxidos mixtos solamente es necesario usar el pico de difracción obtenido en el plano 200, este tamaño es mayor al obtenido en la literatura por coprecipitación (Pavel et al., 2008). El tamaño de partícula es nanométrico, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula de los óxidos mixtos determinados con la ecuación de Scherrer en el plano 200.

Relación molar Mg/Al	D (nm)
3	4.5
2	5.1

Óxidos mixtos rehidratados

La rehidratación de óxidos mixtos conduce de manera espontánea a un compuesto tipo HDL, mediante difracción de rayos-X es posible comprobar este cambio de estructura, el difractograma obtenido (Figura 2) contiene los picos característicos de esta estructura.

Con el método de rehidratación se obtuvo un porcentaje de humedad relativa de alrededor de 52% para todos los casos.

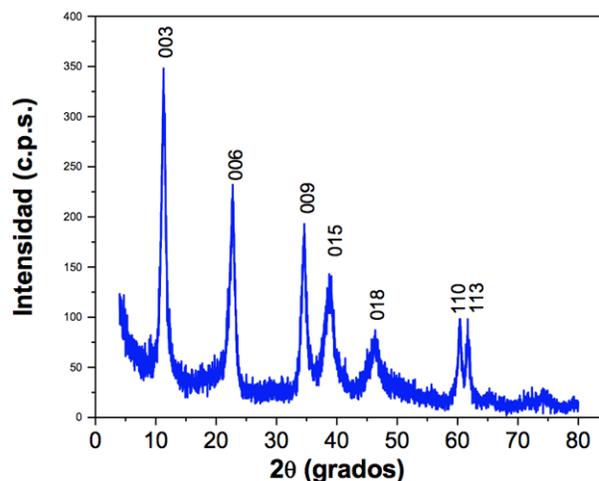


Figura 2. Difractograma de los óxidos mixtos 3-Mg(Al)O-R luego de rehidratación.

Análisis de grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo

El análisis se hizo antes y después de la rehidratación y se presentan en la figura 3 para el sólido con relación molar 3 y en la figura 4 para sólidos con relación molar de 2. Los grupos funcionales y la ubicación en un espectro de infrarrojo, perteneciente a este tipo de compuestos son (Tabla 2):

Tabla 2. Grupos funcionales presentes en compuestos tipo HDL.

Grupo funcional	Ubicación de la banda (cm ⁻¹)
Estiramiento de los grupos OH ⁻	3460
Estiramiento de los grupos CO ₃ ²⁻	1360
Torsión de grupos OH ⁻	1646
Grupos M-O donde M = Mg o Al	800-400

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de HDL calcinadas, que conducen a la formación de óxidos mixtos (Kirm et al. 2004) que tienen bandas de vibración en el rango perteneciente a OH⁻, en la figura 3 el óxido 3-MgAl-T (inferior), muestra solamente las bandas pertenecientes a este tipo de compuesto, es decir, no existen bandas pertenecientes a la glicina utilizada como combustible, la remoción de restos carbonosos fue efectiva. Posterior a la rehidratación (superior) existe una disminución en la banda de estiramiento de grupos CO₃²⁻ (1360), se puede asumir un desplazamiento de este tipo de iones debido a la rehidratación y posterior inserción de grupos OH dentro de la estructura.

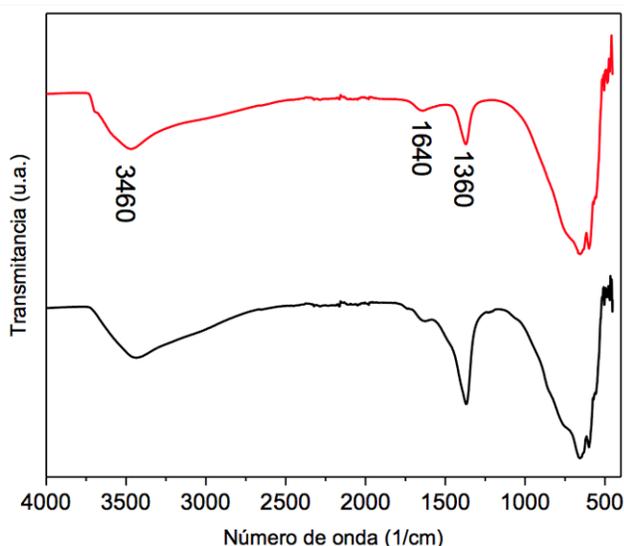


Figura 3. Espectro de infrarrojo del sólido 3-MgAl-T y 3-MgAl-R52

En el espectro del sólido con relación molar 2, Figura 4, aparecen una vez más los grupos funcionales pertenecientes a este tipo de compuestos, en el sólido originalmente sintetizado (parte superior), posterior a la rehidratación hay incrementos en las bandas pertenecientes al estiramiento de grupos OH y CO_3^{2-} , aunque son menos importantes en comparación con los sólidos rehidratados, el agua de rehidratación podría contener aniones CO_3^{2-} , o bien durante la manipulación del material, debido a la afinidad de los HDL con este tipo de iones la contaminación puede suceder.

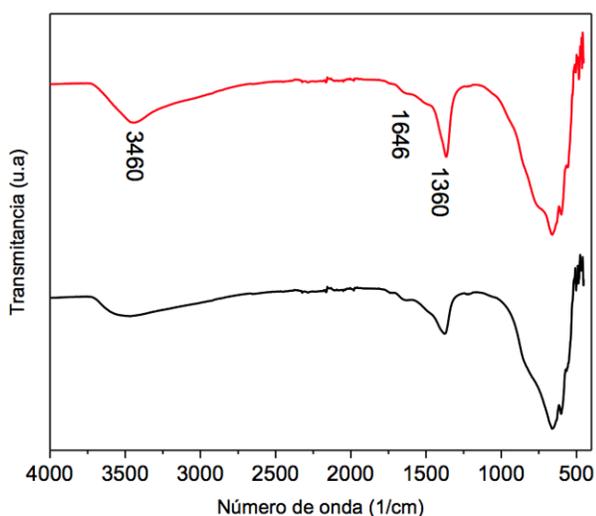


Figura 4. Espectro de infrarrojo del sólido 2-MgAl-T y 2-MgAl-R con 2.7 mL.

Fisiorción de N_2 (área BET)

Los resultados de fisiorción de N_2 para ambos Mg(Al) O-T, arrojaron un gráfico presentado en la Figura 5, dicho grafico muestran una isoterma del tipo IV y lazo de histéresis del tipo H3 de acuerdo a la IUPAC, que corresponde a aglomerados de poros de placa paralela, ambos resultan ser mesoporosos, siendo el sólido con relación molar de 2 el que tiene mayor área y menor tamaño de poro, una relación razonable existe en los resultados cristalográficos y los resultados de fisiorción pues la reducción de tamaño de poros puede relacionarse con la disminución de los parámetros cristalograficos y por tanto, mayor área superficial, los resultados de fisiorción se resumen en la Tabla 3. Resumen de resultados fisiorción de N_2 Tabla 3.

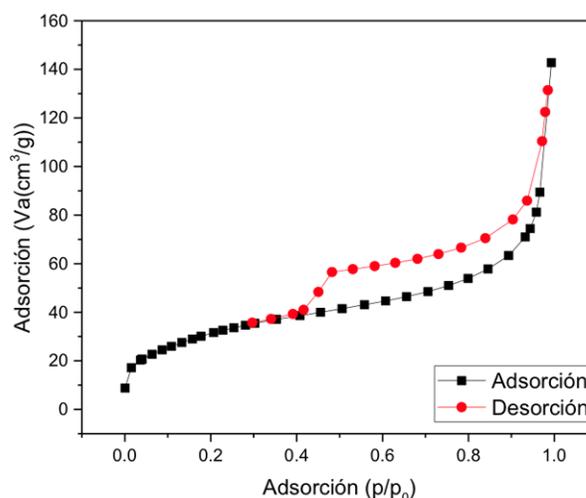


Figura 5. Grafico fisiorción de N_2 para óxidos mixtos.

Debido al cambio de estructura no se puede esperar una relación directa entre las propiedades del óxido y el HDL, ambos sólidos rehidratados tienen un área superficial similar, sin embargo, el sólido con relación molar de 3 tiene un tamaño de poro considerablemente mayor, llegando a ser macroporoso, un mejor ordenamiento a nivel atómico puede generar áreas superficiales relativamente altas, aun cuando sus poros son de mucho mayor tamaño que el de relación molar de 2, ambos tienen áreas superficiales similares, siendo ligeramente mayor el de relación molar de 2, que se refleja en sus propiedades catalíticas (Figura 6).

Los sólidos vuelven a presentar lazos de histéresis H3 de geometría característica de estructuras con poca curvatura en sus poros (Sing y Williams 2004).

Tabla 3. Resumen de resultados fisisorción de N₂.

Relación Mg ²⁺ /Al ³⁺	2	3
	Óxidos mixtos	
a _s , BET (m ² /g)	115.45	70.165
Diámetro de poro promedio (nm)	7.2998	15.548
	HDL	
a _s , BET (m ² /g)	48.86	40.86
Diámetro de poro promedio (nm)	19.63	56.17

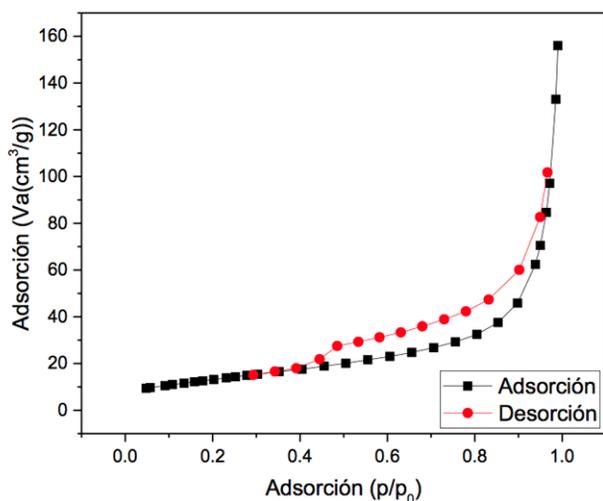


Figura 6. Gráfico de fisisorción de N₂ para sólidos rehidratados.

Microscopía electrónica de barrido

La morfología observada en los óxidos mixtos, es claramente diferente, creando una superficie altamente porosa en los óxidos mixtos preparados por combustión, cuando los reactivos son mezclados moléculas de glicina están uniformemente distribuidas en la solución, en el paso de reacción, esta glicina hace combustión generando gases, éstos forman poros dentro de la estructura, bajo la misma magnificación su estructura es similar, formando aglomerados que asemejan agujas, con una clara diferencia en la porosidad del preparado por combustión (Figura 7).

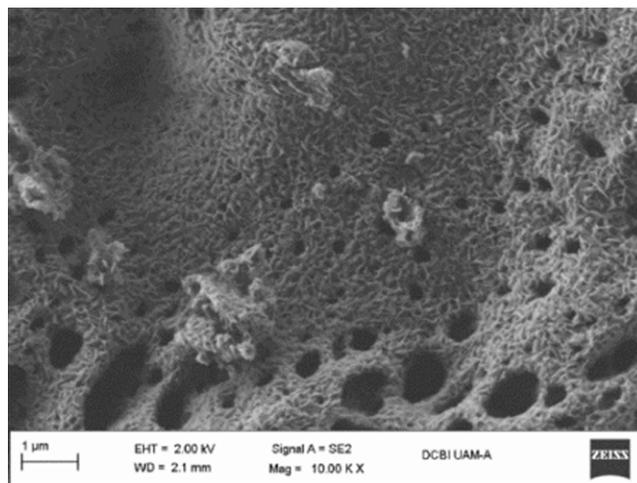


Figura 7. Óxido mixto 3-Mg(Al)O sintetizado por combustión.

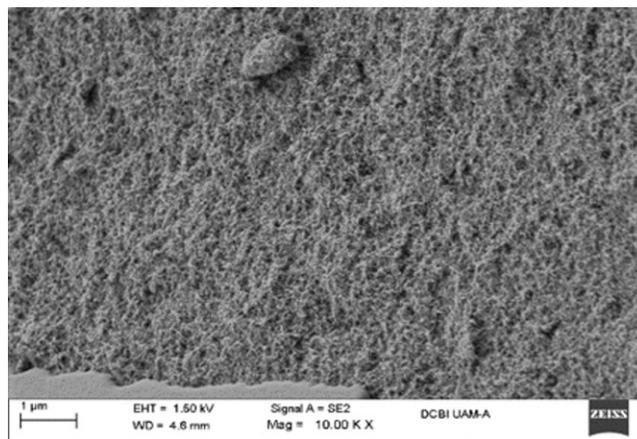


Figura 8. Óxido mixto 3-Mg(Al)O generado en la calcinación de un HDL preparado por coprecipitación.

En sólidos usados como catalizadores es importante obtener un área superficial grande, esto se logra disminuyendo el tamaño de partícula catalítica, sin embargo, también es importante tener una buena difusión dentro de la molécula, esto se logra obteniendo un sólido con tamaño de cristal nanométrico y poco poroso, debido a que la porosidad puede dificultar la difusión de los reactivos dentro de la superficie.

El análisis elemental EDX revela de manera general los compuestos presentes en los sólidos estudiados Mg, Al, C, O, pero no H. El análisis FTIR ha revelado anteriormente la presencia de una estructura tipo HDL, con carbonatos intercalados dentro de la estructura, es por ello que se toma como composición teórica la fórmula de los HDL.

Para una relación molar Mg/Al de 3, la fórmula teórica es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, (Tabla 4) y para una relación molar de 2, la fórmula experimental $Mg_{0.675}Al_{0.324}(OH)_2(CO_3)_{0.162} \cdot 0.77H_2O$, (Tabla 5) fue obtenida en la literatura (Pfeiffer et al., 2010) with different Mg/Al molar ratios (2.0, 2.5, 3.0, 3.5, and 4.0, de esta manera es posible obtener las composiciones teóricas esperadas y compararlas con las obtenidas experimentalmente por medio de EDX.

Tabla 4. Tabla comparativa %peso de HDL vs %peso óxido mixto rehidratada relación molar de 3.

Elemento	Masa del elemento en HDL	%Peso sin H	De EDX (%Peso)
Mg	145.83	25.15	25.80
Al	53.96	9.31	16.99
O	367.99	63.47	54.86
C	12.01	2.07	2.35

Tabla 5. Tabla comparativa %peso de HDL vs %peso óxido mixto rehidratada relación molar de 2.

Elemento	Masa del elemento en HDL	%Peso sin H	De EDX (%Peso)
Mg	16.41	22.17	18.76
Al	8.74	11.81	11.41
O	46.91	63.39	54.95
C	1.95	2.63	8.16

A pesar de que las composiciones son locales, se puede ver una similitud en las composiciones, en el caso del aluminio para la relación molar de 3, el porcentaje peso es significativamente mayor, esto puede ser explicado gracias a la conformación de las HDL, en el proceso de formación una lámina tipo brucita comienza a vibrar debido a la adición de energía, esta vibración permite la inserción de un átomo de aluminio dentro de la estructura, de esta manera el área analizada pudo corresponder a una zona rica en aluminio, sin embargo, el análisis EDX del mismo sólido en su forma de óxido mixto arroja una proporción molar Mg/Al = 3.64, por su parte para el sólido con relación molar de dos, en el análisis EDX arroja una relación molar Mg/Al = 2.47. El carbono C también es proporcionalmente mayor en ambas muestras, debido a que el análisis se hizo sobre un soporte de carbono.

Efecto del agua de rehidratación sobre óxidos mixtos con relación molar Mg/Al = 3

En relación a la cantidad de agua de hidratación, la figura 9 muestra cuatro difractogramas en orden descendente

de sólidos sintetizados con relación molar Mg/Al = 3, tiempo de rehidratación, de abajo a arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160, el difractograma 1, tiene presencia mayoritariamente de una difracción tipo óxidos mixtos, mientras que en el 2 comienza a presentar picos característicos una estructura HDL, el siguiente difractograma presenta la mejor estructura, con picos intensos y bien definidos, llegando a cierto punto la estructura comienza a corromperse, como puede verse en el último difractograma, es decir, la cantidad de agua de rehidratación tiene un efecto claro en la estructura del sólido rehidratado, tiempos pequeños de rehidratación no tienen un efecto reconocible y su estructura general sigue siendo de óxidos mixtos, pero se incrementa la cantidad el tiempo paulatinamente la intensidad de los picos aumenta, es decir el agua de rehidratación tiene un doble efecto, el primero consiste en la transformación de la estructura tipo periclasa y el segundo la reformación a una tipo HDL.

En relación a la estructura laminar se puede inferir que el reacomodo de los átomos forma las láminas con carga parcialmente positiva, que permite la retención de aniones, cuando ambas cargas son balanceadas se obtiene un sólido con alta cristalinidad, los difractogramas 3 y 4 escalados a la misma dimensión son prácticamente iguales.

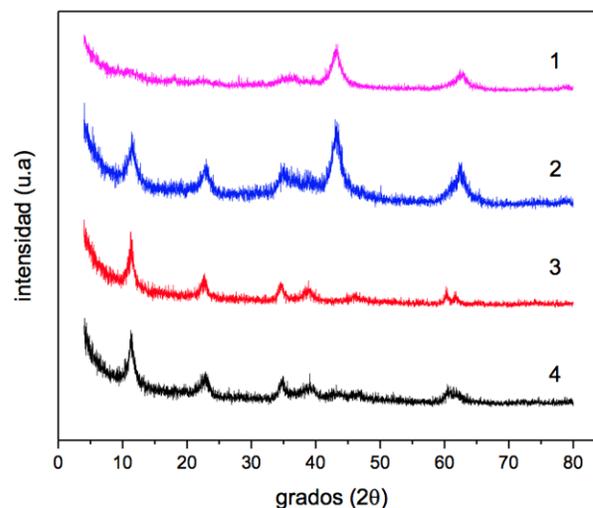


Figura 9. Difractogramas 3-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160.

La tabla 6, se muestra el porcentaje de conversión obtenido en la reacción de cianoetilación de metanol con distintos tiempos de rehidratación, para observar la tendencia de la conversión con respecto al tiempo de rehidratación, la estructura determina las propiedades, es claro que una cristalinidad mejor tiene mejores resultados dentro de la reacción, si bien este no fue el objetivo del trabajo.

Tabla 6. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

Número	Tiempo de rehidratación (min)	Conversión
1	87	4.5
2	116	0.9
3	144	98.8
4	160	58.6

Efecto del agua de rehidratación sobre óxidos mixtos con relación molar Mg/Al = 2

En cuanto a relación molar de Mg/Al = 2 mostrados en la figura 10, con tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 116, 145, 174 y 188 el grado de rehidratación tiene repercusión en la cristalinidad. Un hecho importante aparece, aunque la intensidad varía, todos poseen picos de difracción bien definidos, la formación de un compuesto HDL no es garantía de obtener buenas conversiones (Tabla 7).

Se debe recordar la función para la que fue creado el catalizador, promover la reacción proporcionando sitios básicos de Brønsted y ácidos de Lewis, la primera es proporcionada por los OH dentro de la unidad octaédrica tipo brucita y la acides es proporcionada por la presencia de átomos trivalentes en las láminas, el grupo funcional OH, es intercalado en el catalizador por medio de la rehidratación, que incrementa la cantidad de sitios activos, de esta manera, el mejor equilibrio entre estas dos funciones puede generarse aun cuando la cristalinidad no sea estrictamente la mejor, dicho de otra manera, la reacción alcanzará mejores resultados cuando el equilibrio de sus propiedades ácidas y básicas sea el adecuado.

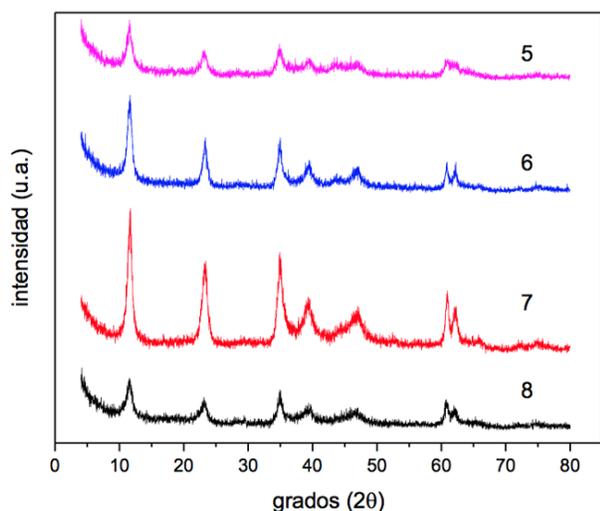


Figura 10. Difractogramas 2-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de arriba hacia abajo en minutos, 116, 145, 174 y 188.

Tabla 7. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

Número	Tiempo de rehidratación (min)	Conversión
5	116	0
6	145	14
7	174	99.54
8	188	86.29

Observando el avance de reacción a través del tiempo (Figura 11), es posible percibir que la relación molar de 2 tiene mejores resultados, ambos sólidos alcanzan una conversión de más del 95% a los 120 min.

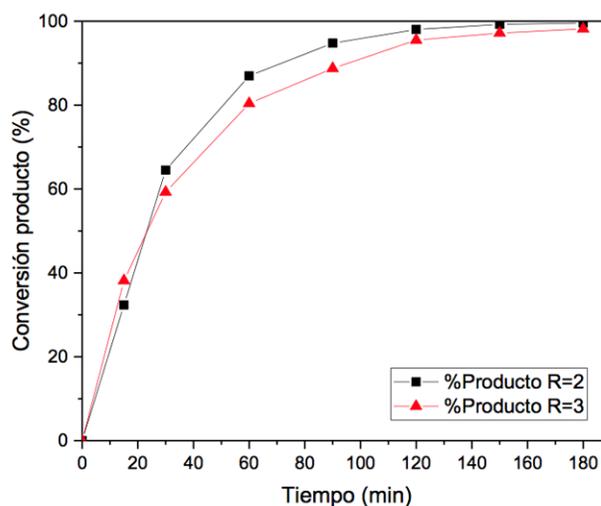


Figura 11. Porcentaje de conversión, sólidos 2-Mg(Al)O-R2.7 y Mg(Al)O-R2.25.

Confrontando los difractogramas obtenidos, se puede advertir que la relación molar de 2 obtiene mejores cristalinidades, sin embargo, esto no es reflejo de mejores conversiones, un cambio de apenas 0.45 mL provoca un cambio importante en la conversión, no así en su estructura, la misma idea prevalece, la reacción tendrá mejores conversiones cuando haya un buen equilibrio entre aniones y la carga positiva en las láminas, responsables de la actividad catalítica del material.

Las velocidades de reacción fueron determinadas para ambos sólidos con las mejores conversiones, se muestra la comparación con sólidos preparados por coprecipitación en la misma reacción (Tabla 8).

Tabla 8. Comparación conversiones obtenidas con sólidos preparados por combustión y coprecipitación con mismas relaciones molares.

Relación molar Mg/Al	Tiempo de rehidratación (min)	Velocidad de reacción x 10 ³ (mol/g cat min)	
		Combustión	Coprecipitación
2	174	6.01	13
3	144	5.52	24

Conclusiones

El método de combustión es un método rápido para la obtención de óxidos mixtos Mg(Al)O nanométricos con relaciones molares $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$ y 3. Dichos óxidos mixtos son mesoporosos para ambas relaciones molares.

Mediante rehidratación de los Mg(Al)O se obtuvieron sólidos nanométricos tipo HDL resultando en sólidos mesoporosos para la relación molar de 2 y macroporosos para la relación molar de 3.

Se alcanzan conversiones mayores al 90% a las 2 h en la reacción de cianoetilación, con velocidades de reacción menores a las preparadas por coprecipitación.

Agradecimientos

Al equipo de trabajo del laboratorio del área de química de materiales (edificio W).

Referencias

Bai, Jiahai, Juncheng Liu, Chengfeng Li, Guochang Li, Qingyang Du. (2011). "Mixture of Fuels Approach for Solution Combustion Synthesis of Nanoscale MgAl₂O₄ Powders." Elsevier 22: 72–76.

Bera, Parthasarathi, M S Hegde, and K C Patil. (2001). "Combustion Synthesized Ce_{1-x}PtxO_{2-D} a Novel Room Temperature H₂-O₂ Recombination Catalyst." Current Science 80 (12): 1576–78.

Campanati M. S., Franceschini O., Piccolo A., Vaccari A., Zicmanis. (2004). "Catalytic Condensation of Aromatic Aldehydes with Acetone on Activated Mg-Al Mixed Oxides." Catalysis Communications 5 (3): 145–150.

Cavani F., Trifirò A., F. Vaccari. (1991). "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications." Catalysis Today 11 (2) (December): 173–301.

Cherepanova S. V., Natalya N. Leont'Eva, A. B., Arbuzov V. A., Drozdov O. B., Belskaya., Antonicheva N. V. (2015). "Structure of Oxides Prepared by Decomposition of Layered Double Mg-Al and Ni-Al Hydroxides." *Journal of Solid State Chemistry*.

Dávila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P. (2008). "Mixed Mg(Al)O Oxides Synthesized by the Combustion Method and Their Recrystallization to Hydrotalcites." *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (3): 240–246.

Cavani F., Trifirò F., Vaccari A., Dipartimento. (2008). "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties And Applications."

Ianoş R, Lazău I. (2008). "Application of New Organic Fuels in the Direct MgAl₂O₄ Combustion Synthesis." *European Journal of Inorganic Chemistry*: 931–938.

Ianoş R, Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. (2008). "Solution Combustion Synthesis of MgAl₂O₄ Using Fuel Mixtures." *Materials Research*

Jain S. R., Adiga K. C, Pai Verneker. V. R. (1981). "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures." *Combustion and Flame* 40 (C): 71–79.

Kashinath P. C., Aruna, S. T., Mimani T. (2002). "Combustion Synthesis: An Update." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (6): 507–512.

Kirm I, Medina F, Rodríguez X, Cesteros Y, Salagre P, Sueiras J. (2004). "Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide Using Hydrotalcites as Heterogeneous Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 272 (1-2): 175–185.

Miyata S. (1983). "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds." *Clays and Clay Minerals* 31 (4): 305–311.

Pavel O. D., Birjega R., Che M., Costentin G., Angelescu E., Serban S. (2008). "The Activity of Mg/Al Reconstructed Hydrotalcites by 'Memory Effect' in the Cyanoethylation Reaction." *Catalysis Communications* 9 (10): 1974–1978.

Pfeiffer, Heriberto, Martínez D. L., Lima E., Flores J., Vera M. A., Valente J. S. (2010). "Influence of Mg/Al Ratio on the Thermokinetic Rehydration of Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides." *Journal of Physical Chemistry C*.

Sing K. S. W., Williams R. T. (2004). "Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous

Materials.” *Adsorption Science and Technology* 22
(December 2015): 773–782.

Suryanarayana C. (1999). Non-Equilibrium Processing of
Materials. *Pergamon Materials Series*. Elsevier Science.

Valente J. S., Pfeiffer H., Lima E., Prince J., Flores J. (2011).
“Cyanoethylation of Alcohols by Activated Mg-Al Layered
Double.

Xie K., Zhan P., Yan W., Jin L., Zhan W. (2000). “Size-
Controllable Gly-Nitrate Low Temperature Combustion
Synthesis of Nanocrystalline $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ”.