



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Implementación de un sistema de evaluación
catalítica para la producción de etileno”**

TESIS

**que para obtener el título de
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

Rita Andrea Martínez Peláez

TUTORA

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre



Ciudad Universitaria, CD MX, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente Prof. Rodolfo Ruiz Trejo

Vocal: Prof. Aída Gutiérrez Alejandre

Secretario Prof. José Gabriel Téllez Romero

Suplente 1 Prof. Óscar Hernández Meléndez

Suplente 2 Prof. Hugo Ortiz Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Química

UNAM

ASESORA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Aline Villarreal Medina

SUSTENTANTE:

Rita Andrea Martínez Peláez

Agradecimientos

Se agradece profundamente el apoyo financiero al programa PAIP No. 5000-9072.

A la doctora Aída Gutiérrez Alejandre, por su apoyo, entusiasmo y paciencia, gracias por las enseñanzas y por todo.

Al doctor Rogelio Cuevas García por su gran apoyo en la implementación del programa de análisis de productos de reacción por cromatografía de gases.

A la doctora Aline Villareal por su apoyo técnico en el diseño y construcción del sistema de reacción.

A Ana por hacer más ameno el tiempo en el laboratorio.

Índice

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	2
1.1 Etileno en la actualidad.....	2
1.2 Producción de etileno a partir de petróleo.....	2
1.3 Energía renovable	4
1.4 Uso de etanol	5
Capítulo 2. Marco teórico	7
2.1 Biomasa	7
2.2 Etanol	7
2.3 Etileno.....	8
2.3.1 Usos del etileno	10
2.3.2 Ruta química hacia el etileno.....	11
2.3.3 Ruta biológica hacia el etileno.....	13
2.4 Deshidratación catalítica de etanol.....	14
2.5 Alúminas	16
2.5.1 Ácidos de Lewis	19
2.5.2 Ácidos de Brønsted	19
2.6 Mecanismo de reacción de deshidratación catalítica de etanol.....	20
2.6.1 Mecanismo de deshidratación intramolecular de etanol	24
2.6.2 Mecanismo de deshidratación intermolecular de etanol	25
2.7 Reactor.....	26
2.8 Cromatografía de gases	27
2.8.1 Elementos del cromatógrafo de gases.....	28
Capítulo 3. Antecedentes	34
Capítulo 4. Objetivos.....	37
4.1 Objetivo general.....	37
4.2 Objetivos particulares	37
Capítulo 5. Desarrollo experimental	38
5.1 Acondicionamiento de un sistema de reacción	38
5.2 Material.....	45

5.3	Programa de temperatura para el reactor	46
5.4	Filosofía de operación.....	47
5.4.1	Arranque de equipo.....	47
5.4.2	Paro del equipo.....	48
5.5	Pretratamiento del catalizador.....	48
5.6	Concentración de etanol.....	48
5.7	Análisis de productos de reacción. Programa de cromatografía de gases	50
5.8	Condiciones de reacción	52
Capítulo 6. Resultados y discusión.....		54
6.1	Avance de reacción.....	54
6.2	Conversión de etanol.....	57
6.3	Rendimiento	59
Capítulo 7. Conclusiones		64
Capítulo 8. Referencias bibliográficas.....		66
Apéndice		68



Resumen

Las estrategias para el reemplazo sostenible de combustibles fósiles finitos se persiguen intensamente en la investigación fundamental, la ciencia aplicada y la industria. Tal es el caso del etileno, un compuesto ampliamente producido y utilizado en la industria química, que se deriva del petróleo.

El principal proceso para producir etileno actualmente es el Craqueo de hidrocarburos, aproximadamente el 99% del etileno usado globalmente es sintetizado por este método. Sin embargo, para reducir las emisiones contaminantes se buscan métodos alternativos para reemplazar el uso del petróleo, por lo que se estudió la reacción de deshidratación de etanol catalizada con alúmina comercial, siendo este material un catalizador que brinda los sitios ácidos necesarios para romper los enlaces en el alcohol y obtener el etileno.

Para llevar a cabo la deshidratación de etanol se diseñó un sistema de reacción que opera a las condiciones que la reacción requiere, también se buscó un método analítico, para cuantificar los productos. La técnica de cromatografía de gases se utilizó para la identificación de los productos.

Los experimentos desarrollados se llevaron cabo a condiciones de presión atmosférica, a temperaturas de reacción, en intervalos de 50 °C, de 200 hasta 350 °C. La alimentación contenía 0.1 fracción mol de etanol, en nitrógeno y un flujo de 80 cm³/min, por una cama catalítica de 0.25 g de alúmina malla 60-70.



Capítulo 1. Introducción

1.1 Etileno en la actualidad

El etileno es uno de los productos químicos que más se sintetiza en el mundo y representa una de las materias primas más importantes de la industria petroquímica con un alto valor agregado en la producción de derivados. En la actualidad, alrededor del 75% de los productos químicos se producen a partir de etileno, incluyendo acetaldehído, ácido acético, óxido de etileno, etilenglicol, etil benceno, cloroetanol, cloruro de vinilo, estireno, dicloruro de etileno, acetato de vinilo, etc. También, se puede utilizar como reactivo de polimerización para producir una variedad de productos químicos orgánicos y polímeros, tales como polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, etc.^[1]

La capacidad de producción mundial de etileno aumentó de 167 millones de toneladas en el año 2014, a un estimado de 208.5 millones de toneladas para el año 2017, siendo Estados Unidos y China quienes producen un tercio de este producto, de acuerdo con la Global Data, firma internacional de investigación y consultoría. Estados Unidos es productor líder en Norteamérica, teniendo la capacidad mayor de producción de etileno, llevándola de 35.6 millones de toneladas en el año 2014 a 46 millones de toneladas en 2017.^[2]

1.2 Producción de etileno a partir de petróleo

La producción de etileno se ha considerado como uno de los indicadores para medir el nivel de desarrollo petroquímico en países de todo el mundo y desempeña un papel vital en el desarrollo industrial y económico de muchas naciones. Debido a que los recursos petroleros son cada vez más escasos se restringe el desarrollo de la industria del etileno. El principal proceso técnico para producir etileno actualmente



es Craqueo de Hidrocarburos, aproximadamente el 99% del etileno usado globalmente es sintetizado por este método.

El uso de hidrocarburos en la petroquímica representa un potencial impacto ambiental por las diversas emisiones de sustancias nocivas con un alto nivel de toxicidad, los compuestos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no quemados (HNQ) y partículas orgánicas volátiles (POV) son emitidos continuamente al medio ambiente al sintetizar y utilizar productos derivados de reservas fósiles, tales como el petróleo, carbón, gas natural y gas licuado del petróleo, los cuales son procesados para obtener productos químicos que la industria requiere.

En los últimos años, la capacidad de producción industrial y la demanda de combustibles fósiles año tras año han aumentado en la vida cotidiana y en la producción industrial. Los combustibles fósiles no renovables se enfrentan al problema inevitable de disminución de sus reservas, llegando indudablemente a su agotamiento final. Por lo tanto, es urgente buscar fuentes renovables de energía alternativa. Algunos esfuerzos en la investigación y desarrollo de nuevos métodos para el uso de recursos no petroleros como materias primas para producir etileno son la alternativa al craqueo tradicional de hidrocarburos para la síntesis de etileno.

En la situación donde los recursos fósiles son cada vez más escasos, el uso de materia de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, son susceptibles a ser usados para la síntesis de etanol, la materia prima para la deshidratación catalítica de etanol y producir etileno tiene un mayor potencial de desarrollo y una amplia perspectiva. Este método ha despertado la atención del mundo, además la materia orgánica es considerada como una de las más importantes fuentes de recursos energéticos.



1.3 Energía renovable

La energía de origen biológico puede sustituir parte del consumo de energía derivada de reservas fósiles tradicionales, como el petróleo o el carbón. Es una fuente potencial de energía renovable, la cual podría generar nuevos y grandes mercados de productos químicos alternos para disminuir la dependencia del uso de petróleo. Sin embargo, sólo algunos de los productos orgánicos que se han sintetizado y estudiado son viables, de los cuales la mayoría implica altos costos sociales e irónicamente, ambientales.

Los efectos que los biocompuestos ofrecen deben debatirse ampliamente y es necesario evaluarlos cuidadosamente antes de extender los programas de implementación y su uso a gran escala. Las estrategias de los países respecto al uso de estos compuestos para reemplazar los derivados del petróleo deben basarse en una evaluación minuciosa de costo-oportunidad a mediano y largo plazo, uno de los factores a tener en cuenta es que las reservas de petróleo se acabarán en un plazo mediano, así como también, el aumento de los costos de los derivados de este recurso no renovable.

Los derivados orgánicos ofrecen disminuciones en las emisiones de sustancias tóxicas de por lo menos el 50%, comparando con derivados de petróleo de las reservas fósiles. Además, se producen a partir de cultivos agrícolas, que son fuentes renovables. Su producción de compuestos orgánicos tiene desventajas, como por ejemplo, el alza del precio de los alimentos que se utilizan para producirlos, ya que se utiliza suelo agrario para el cultivo directo de los alimentos, en lugar de aprovechar exclusivamente los restos de otros cultivos. Así se ha comenzado a producir un efecto de competencia entre la producción de comida y de biocompuestos, resultando en el aumento del precio de los alimentos, esto conlleva a la sobre explotación de la tierra y el agua, por consiguiente, a la deforestación.



Un paso fundamental para maximizar las oportunidades y las ventajas que ofrece el uso de químicos alternos, es dar seguimiento a los procedimientos de evaluación de impacto ambiental, que es un instrumento decisivo para tomar la decisión de usar o no estos recursos. Los principales obstáculos están relacionados con incrementos en la demanda de insumos y energía, con los riesgos potenciales sobre la calidad del agua y la conservación del ecosistema.

Una ventaja muy marcada al usar químicos alternos es la preservación ambiental, sin embargo, cualquier proceso que lleve a una reducción en el consumo de energía no renovable se contrapone a generar un margen de ganancias extraordinarias, lo que niega la esencia del libre mercado, el cual puede ayudar a innovar en los procesos de fabricación de compuestos químicos alternos para venderlos con más beneficios, como por ejemplo los biocompuestos serán de ayuda para conservar el medio ambiente y proveerán energía suficiente para algún requerimiento, no obstante el acto de la preservación ambiental se lleva a cabo sin fines de lucro.^[3]

1.4 Uso de etanol

El mundo se encuentra frente a una enorme revolución energética, donde se debe incorporar de la forma más rápida posible diferentes materias primas tales como: caña de azúcar, soya, maíz, colza, remolacha, etc., a la producción de materia orgánica como sustitutos de los combustibles fósiles derivados de petróleo. Las principales justificaciones para este fenómeno tienen su fundamento en el calentamiento global y en la contaminación del medio ambiente.

La energía que se pretende extraer de la agricultura se obtiene como resultado de la fotosíntesis: el sol, el agua y los nutrientes que cada año se adquieren con las cosechas. Por otro lado, la energía contenida en las reservas fósiles, la cual representa el 80% de la energía consumida en el mundo, tiene el mismo origen,



pero con la diferencia que es resultado del ahorro de la fotosíntesis producida a lo largo de millones de años. Actualmente, se pretende sustituir todo el consumo de energía fósil utilizando compuestos químicos derivados de materia orgánica.

Uno de los productos que se obtiene de los compuestos orgánicos es el etanol. Especialmente, el desarrollo en el proceso donde el etanol reaccione a etileno tiene amplias perspectivas, comparado con el proceso de obtención de etileno a partir del petróleo. Las investigaciones se han estado redirigiendo con interés en el proceso de producción de etileno partiendo de materia prima alterna al petróleo, por lo que, el estudio de catalizadores y mecanismos de reacción para implementar un proceso que sustituya al petróleo como fuente de producción de etileno es de gran relevancia. La reacción de etanol a etileno se produce a través de la deshidratación de etanol bajo condiciones de temperatura apropiada y con el efecto de un catalizador ácido, siendo además un proceso económicamente factible.



Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Biomasa

Biomasa es un término dado a cualquier materia orgánica que haya derivado de animales y vegetales como resultado de un proceso de conversión fotosintético; la energía de la biomasa deriva del material vegetal y animal, como la madera de los bosques, los residuos de procesos agrícolas y forestales, de los desechos industriales, humanos o animales.^[3]

2.2 Etanol

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. Las plantas crecen gracias al proceso de fotosíntesis, en el que la luz del sol, el dióxido de carbono de la atmósfera, el agua y los nutrientes de la tierra forman moléculas orgánicas complejas como el azúcar, los hidratos de carbono y la celulosa, que se concentra en la parte fibrosa de la planta.

El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido aproximado de 5% agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar ampliamente. Además de la hidrólisis y la fermentación, es decir, la ruta bioquímica para obtener bioetanol, la biomasa lignocelulósica puede convertirse en etanol mediante procesos termoquímicos.^[4] En la Figura 1, se muestra de manera esquemática las etapas principales para producir bioetanol a partir de sacarosa (de caña, remolacha, etc.), almidón (de maíz, trigo, tubérculos, etc.) y residuos lignocelulósicos (pajas, residuos agrícolas e industriales, bagazo de caña, etc.), en



el caso de su utilización se debe tomar en cuenta que estos residuos lignocelulósicos ofrecen dificultades técnicas importantes por las características de la lignocelulosa, lo que encarece el costo de producción y el de inversión.^[3]

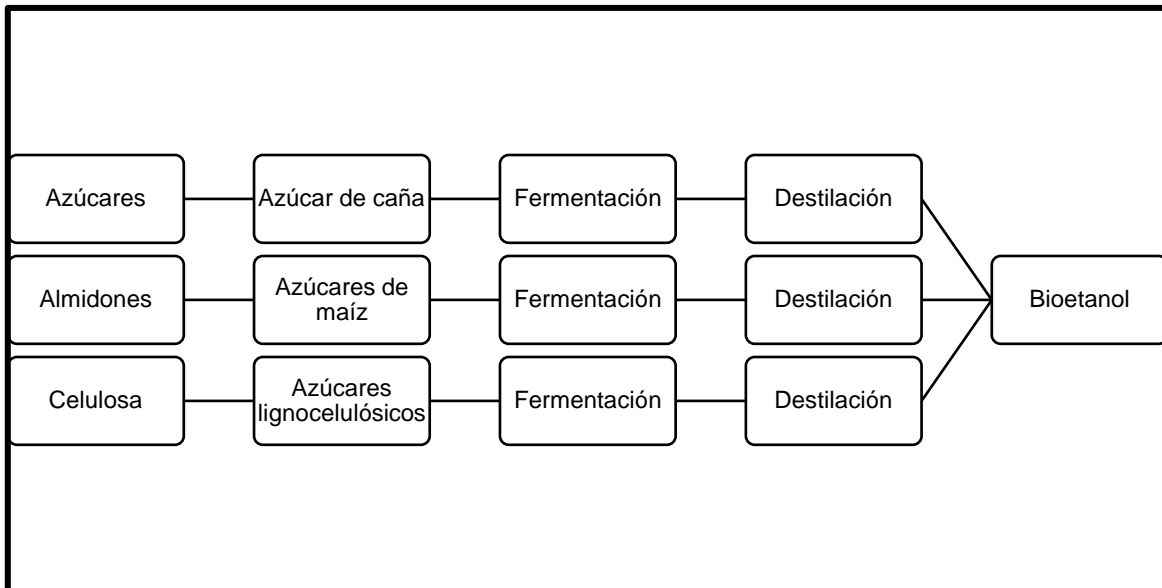


Figura 1. Etapas principales para producir bioetanol.

2.3 Etileno

El etileno es un compuesto químico orgánico formado por dos átomos de carbono enlazados mediante un doble enlace. Es uno de los productos químicos más importantes de la industria química, siendo el compuesto orgánico más utilizado en todo el mundo.

La molécula de etileno es plana, formada por cuatro enlaces simples de elementos carbono-hidrógeno (C-H) y un enlace doble carbono-carbono (C=C), el cual le impide rotar. El ángulo entre los dos enlaces carbono-hidrógeno es de 121.3° , muy próximo a los 120° correspondientes a una hibridación sp^2 . La región del doble



enlace es un centro nucleófilo (rica en densidad electrónica) y puede reaccionar con electrófilos (con deficiencia de electrones) a través de reacciones de adición. En la Tabla 1 se resumen algunas de las propiedades físico-químicas del etileno.

El etileno, es el hidrocarburo olefínico o insaturado más sencillo. En condiciones normales (0 °C y 1 atm) se encuentra en estado gaseoso, como un gas incoloro, con olor débil y agradable. Es altamente inflamable, se polimeriza y reacciona violentamente con oxidantes y cloro en presencia de luz. En la Figura 2, se muestran las distancias entre átomos que conforman la molécula de etileno, así como las medidas de los ángulos que corresponden entre los átomos.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de etileno

Punto de fusión	-169.4 °C
Punto de ebullición	-103. 8 °C
Densidad del vapor	0.9852 (aire=1)
Tensión superficial al punto de ebullición	16.5 dinas/cm
Viscosidad a 0 °C	0.000093 poises
Calor de vaporización al punto de ebullición	118.5 cal/g
Calor de hidrogenación	32.8 Kcal/mol
Calor de combustión (bruto)	337.28 Kcal/mol
Temperatura crítica	9.90 °C
Presión crítica	50.7 atm
Densidad crítica	0.227
Límite de inflamabilidad en el aire	
Mín.	3-3.5 %
Máx.	16-29 %
Temperatura de autoignición en aire a Pa	490 °C

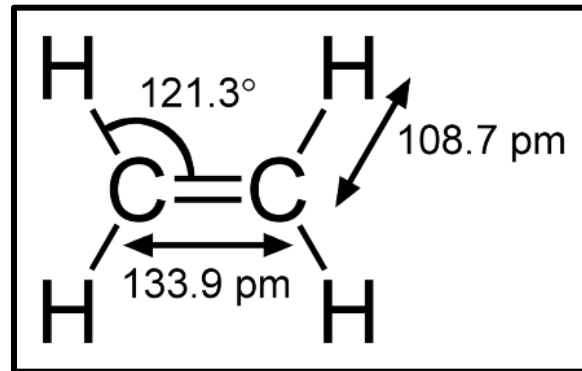


Figura 2. Molécula de etileno (*pm= picómetros).

2.3.1 Usos del etileno

El etileno es un precursor esencial intermedio en la industria química. Sirve como materia prima o monómero para la síntesis de polietileno (PE), un material que se emplea ampliamente para la producción de películas para envasar. También es materia prima de materiales como el politereftalato de etileno (PET), el cloruro de polivinilo (PVC) y el poliestireno (PS), fibras y otros productos químicos orgánicos, como el óxido de etileno. Estos productos se utilizan en una gran variedad de mercados industriales, tales como el envasado, el transporte, las industrias eléctrica, electrónica, textil y de construcción, productos químicos de consumo cotidiano, revestimientos y adhesivos.

Significativamente, el polietileno, ya sea LDPE (polietileno de baja densidad) o HDPE (polietileno de alta densidad), es el polímero más utilizado en el mundo y este proceso por sí solo consume hasta la mitad del etileno producido, siendo así la demanda de polietileno en la industria química la que supera a otros polímeros, es decir, polipropileno, cloruro de polivinilo, etc.



El siguiente consumidor más grande de etileno es el óxido de etileno (EO) que se utiliza principalmente para producir etilenglicol. La mayoría del monoetilenglicol (MEG) se utiliza para fabricar fibras de poliéster para aplicaciones textiles, resinas, PET para botellas, películas de poliéster y anticongelantes. Otros derivados del EO incluyen etoxilados, para su uso en shampoo o limpiadores de cocina, éteres de glicol para disolventes y combustibles, también etanolaminas para tensoactivos y productos de cuidado personal.

2.3.2 Ruta química hacia el etileno

Convencionalmente, la producción comercial de etileno es a través del craqueo térmico del petróleo con vapor, el cual conlleva el rompimiento de moléculas de hidrocarburo a altas temperaturas. Hidrocarburos que van desde etano, propano, fracciones pesadas de petróleo como naftas y gasóleos o incluso petróleo crudo, se utilizan como materias primas en el proceso de craqueo para producir etileno y una amplia variedad de subproductos, incluyendo, butadieno, compuestos aromáticos, e hidrógeno. Cuando el etano es la materia prima en el craqueo térmico, se obtienen cantidades altas de etileno, al usar propano y fracciones de petróleo más pesadas, la obtención de etileno es menor. Las fracciones pesadas producen cantidades de butadieno; mezclas aromáticas, comúnmente denominadas BTX; y compuestos no aromáticos pesados.^[5]

El proceso de craqueo normalmente se lleva a cabo a una temperatura de proceso mayor a 973 K (700 °C) y produce menor rendimiento de etileno, en comparación con la deshidratación catalítica de etanol. La temperatura es la variable operativa más importante en este proceso que es altamente endotérmico, grandes cantidades de calor deben transferirse, por lo que, se consume mucha energía. Este proceso usa vapor de alta presión a 1200 psig, el cual es generado en el mismo proceso a partir de los vapores de hidrocarburos, a su vez se utiliza para accionar las turbinas



y comprimir el gas craqueado, el compresor de refrigeración de propileno y el compresor de refrigeración de etileno. De esta manera, una planta de etileno en funcionamiento no necesita importar vapor para impulsar sus turbinas de vapor. Un craqueador de vapor es una de las plantas más complejas, técnicamente en la industria química, aunque el costo de producción se reduce continuamente por las mejoras hechas en el rendimiento energético del horno, las condiciones de operación severas, es decir, temperatura y presión elevadas, no han cambiado los craqueadores de vapor para procesar petróleo, por lo que, la inversión de una unidad de etileno producido a partir de la deshidratación de etanol es menor que la del craqueo térmico de hidrocarburos.

La atención ha cambiado recientemente hacia alternativas para la fabricación de etileno, con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles limitados, liderando la tendencia verde está la producción de etileno por deshidratación catalítica de etanol.^[4] En la Figura 3 se resumen las características del proceso de obtención de etileno a partir de petróleo.

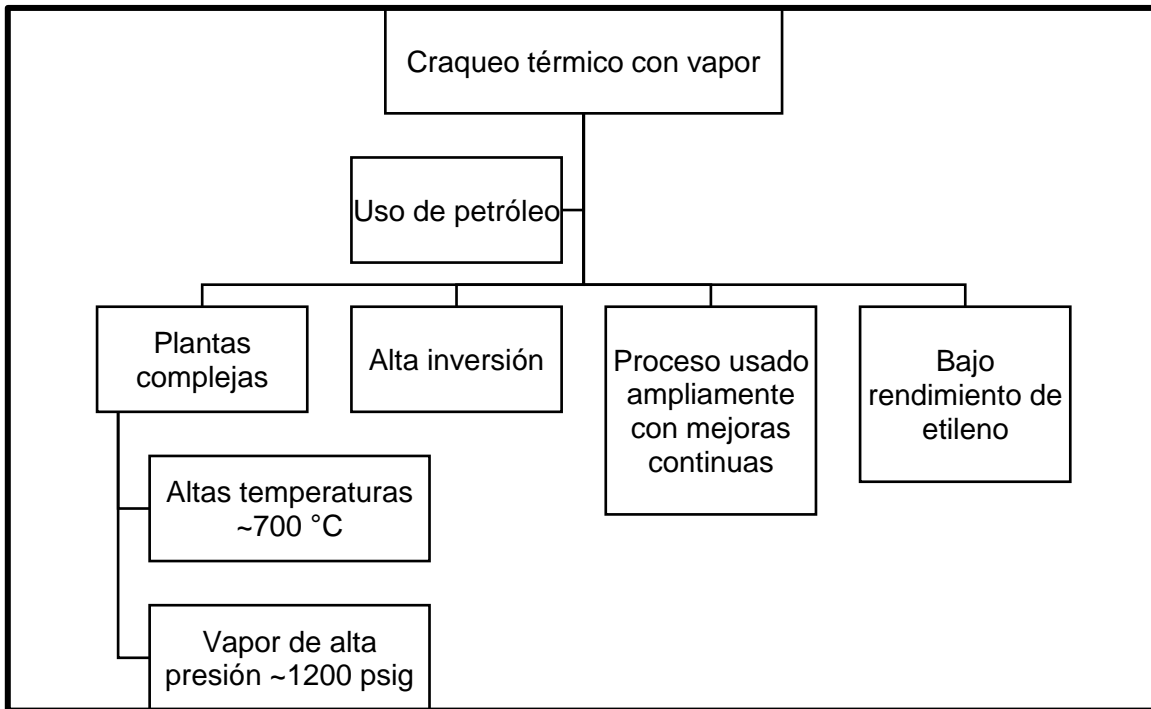


Figura 3. Características del craqueo térmico con vapor del petróleo.

2.3.3 Ruta biológica hacia el etileno

El bioetanol puede producirse mediante la fermentación de una variedad de fuentes de biomasa vegetal, que luego se convierte en bioetileno mediante deshidratación catalítica. Aunque el proceso de etanol a etileno (ETE) es relativamente simple, apenas se ha utilizado durante varias décadas, y se espera que las mejoras tecnológicas favorezcan aún más el rendimiento del proceso ETE.

En comparación con el proceso de producción de etileno a través del petróleo, el proceso de deshidratación de etanol, obtenido de la biomasa, a etileno tiene las siguientes ventajas:

- La pureza del bioetileno es alta. El costo de separar y refinar el etileno es muy bajo, la inversión es pequeña, el período de construcción es corto y los retornos son rápidos.



- Las materias primas están fácilmente disponibles, no está limitado por la distribución de los recursos, y puede promover el desarrollo de la economía cíclica.
- No se necesitan tecnologías o equipos complejos, el proceso se puede mejorar fácilmente. En la era de la escasez de recursos de petróleo, la deshidratación de etanol de biomasa a etileno es seguro que se convertirá en un proceso químico muy prometedor.^[1]

En la Figura 4 se resumen las características del proceso de la reacción catalizada de deshidratación de etanol.

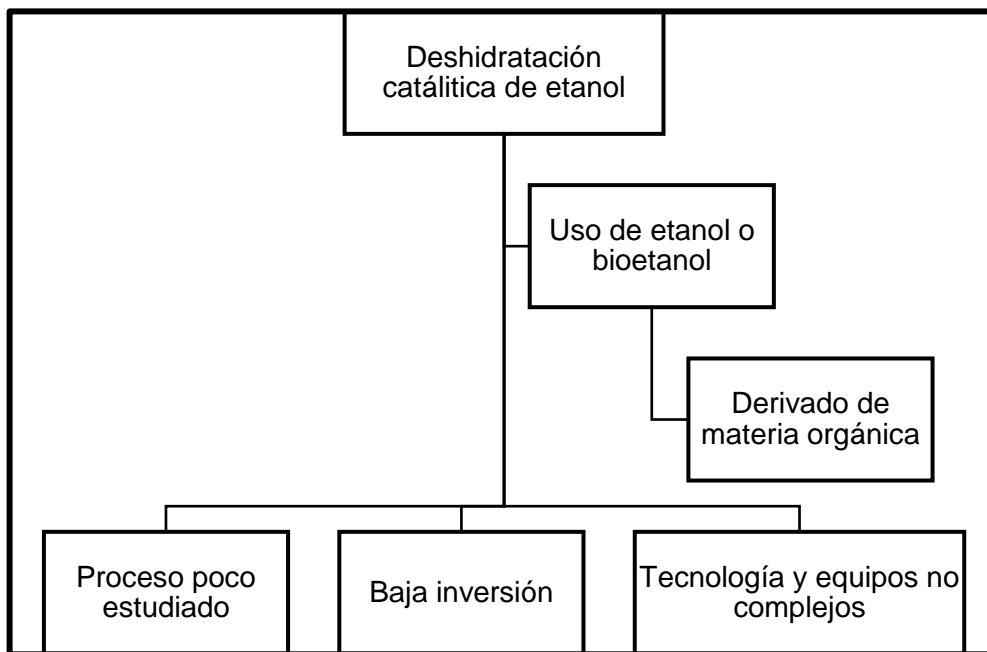


Figura 4. Características de la deshidratación catalítica de etanol.

2.4 Deshidratación catalítica de etanol

La deshidratación de alcoholes catalizada por materiales catalíticos ácidos, los cuales debe aportar sitios activos requeridos para que se dé una buena conversión a etileno, ya que se compite con la producción de etil éter, se tomará para este



proceso el etanol como reactivo, debido a que éste es uno de los alcoholes más atractivos porque no es corrosivo ni tóxico y se puede obtener de la biomasa.

Los alcoholes se deshidratan sobre Al_2O_3 para formar ya sea olefinas o éteres a través de una reacción unimolecular o bimolecular, respectivamente, ambas vías conducen a la producción de agua como subproducto. En la Figura 5, se muestra un esquema de deshidratación de alcoholes por medio de alúmina, de esta manera el alcohol que se utilice dará el alqueno correspondiente con el mismo número de átomos de carbono.

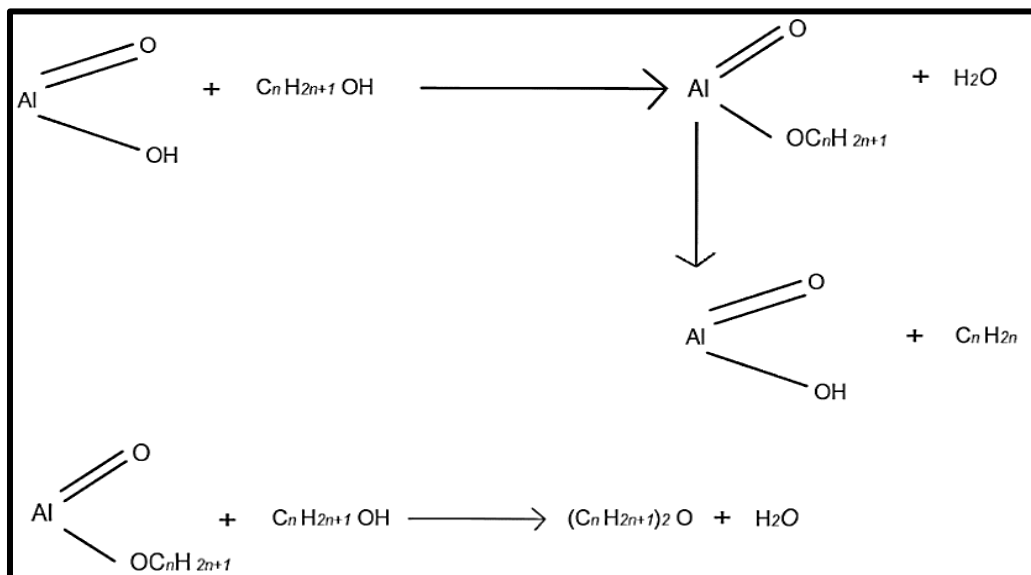


Figura 5. Esquema de la deshidratación catalizada de alcoholes por alúmina.^[6]

El etanol reacciona para producir etileno por deshidratación catalítica de acuerdo con las siguientes reacciones:





La reacción (1) es endotérmica y reversible, siendo favorecido el equilibrio por temperaturas altas, obstaculizada por presiones altas y presencia de vapor de agua en la alimentación. La reacción (1) compite con la producción de etil éter, como se muestra en la reacción (2), esta reacción es exotérmica, por lo tanto, se favorece a baja o a temperatura moderada.^[7]

La selectividad a etileno depende de la conversión de etanol, cuanto mayor es la conversión de etanol, mayor será la selectividad a etileno; cuanto menor es la conversión de etanol, mayor será la selectividad hacia etil éter. En la conversión de etanol completa, el etil éter no se forma. Esto sugiere que la presión parcial de etanol es un factor clave que favorece la reacción hacia etil éter, siendo que, a baja conversión de etanol la producción de etil éter es mayor.^[8]

2.5 Alúminas

La alúmina es uno de los materiales más importantes utilizados en la catálisis heterogénea, poseen una superficie con baja reactividad y son estables en varias aplicaciones, donde se utiliza como una fase activa en sí misma o como material de soporte para fases catalíticamente activas. Su carácter ácido o ácido-básico es su propiedad crucial, ya que implica una buena dispersión de las especies activas soportadas.^[9]

Un esquema de las vías más relevantes en las transformaciones polimórficas de la alúmina se describe en la Figura 6. Como se observa, al final de la transformación térmica de las alúminas siempre se forma Corindón o alfa alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con áreas superficiales de $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, esta fase es el polimorfo termodinámicamente estable. En este polimorfo, los iones forman una red cristalina hexagonal compacta (hcp) y todos los cationes de Al^{3+} están coordinados octaédricamente. También la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede producirse por descomposición térmica del Diásporo u oxo-hidróxido



de aluminio (α -AlOOH) o por calcinación de cualquier otro óxido de aluminio a una temperatura alta.^[9]

Los polimorfos de alúmina transicionales más comunes que se aplican en el campo de la catálisis son aquellos que pueden prepararse por descomposición térmica de la Boehmita, un óxido hidróxido de aluminio (γ -AlOOH) o de la Bayerita, un hidróxido de aluminio (α -Al(OH)₃). A diferencia del Corindón, estos polimorfos de alúmina están basados en aniones de O²⁻ dispuestos en un conjunto cúbico. El producto de la calcinación de Boehmita a 450 °C se denomina gamma-alúmina (γ -Al₂O₃), mientras que el producto de la calcinación de Bayerita a 230 °C se denomina eta-alúmina (η -Al₂O₃). Ambas fases, cuya estructura todavía no está completamente definida, se convierten a temperaturas más altas en theta-alúmina (θ -Al₂O₃), cuya estructura está definida y es la misma estructura que se presenta en la molécula de β -Ga₂O₃. La η -Al₂O₃ se convierte directamente en θ -Al₂O₃ a una temperatura de calcinación de 850 °C, mientras que se observan fases intermedias en la conversión de γ -Al₂O₃ en θ -Al₂O₃.

La gamma alúmina o γ - Al₂O₃ es un catalizador sólido industrialmente relevante debido a su área superficial alta de 50 a 300 m² g⁻¹ y estabilidad térmica de hasta 873 K (600 °C). La deshidratación de alcoholes sobre γ - Al₂O₃, por lo tanto, puede servir como un material de prueba para dilucidar y evaluar los requisitos del sitio catalítico en el cual se lleva a cabo la reacción, así como también los esquemas de reacción molecular sobre este importante material.

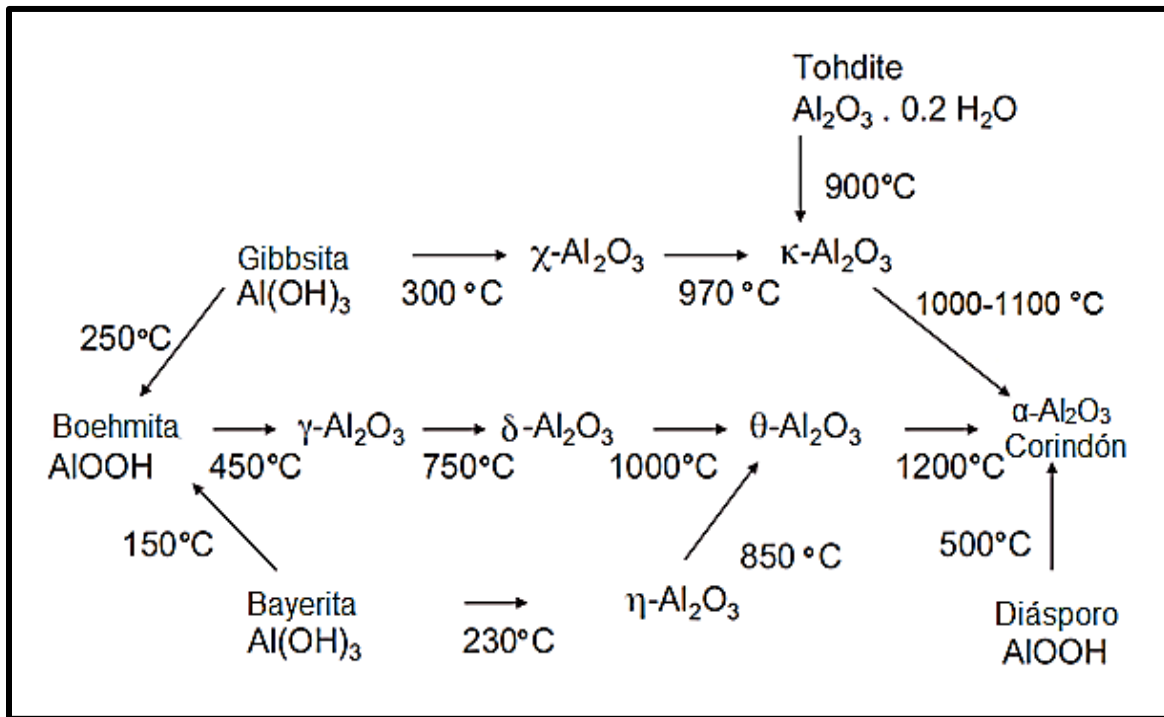


Figura 6. Esquema de las principales transformaciones en estado sólido de las alúminas.^[9]

Los catalizadores a base de alúmina se utilizan como catalizadores sólidos en diversos procesos industriales petroquímicos y, en general, en diversos campos tecnológicos. La aplicación de estos materiales cerámicos en el campo de la catálisis es como soporte de catalizadores metálicos y de sulfuros. Sin embargo, puras o modificadas, las alúminas hoy en día son importantes catalizadores a granel que ofrecen una gran versatilidad.

Debido a su importancia, se han dedicado esfuerzos experimentales tanto prácticos como teóricos a la caracterización de las propiedades catalíticas de la alúmina en las reacciones de deshidratación del alcohol. Durante las últimas décadas, se han hecho muchos intentos para comprender la naturaleza de las superficies de alúmina, especialmente los diversos sitios ácidos de Brønsted y Lewis que se consideran centros activos donde se llevan a cabo las reacciones catalizadas. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, los mecanismos de las reacciones de



deshidratación del alcohol no han sido completamente entendidos. Una cuestión significativa ha sido que las propiedades intrínsecas de baja cristalinidad y tamaños de partícula muy pequeños de la Al_2O_3 hacen muy difícil aplicar técnicas analíticas bien establecidas para su caracterización.

La superficie de la Al_2O_3 contiene grupos hidroxilo OH^- con un comportamiento de ácido de Brønsted, sitios ácidos de Lewis en forma de átomos de aluminio Al^{3+} , así como átomos de oxígeno superficial O^{2-} capaces de comportarse como sitios básicos de Lewis.^[10]

2.5.1 Ácidos de Lewis

En 1932 el químico norteamericano G. N. Lewis formuló una definición. Postuló lo que actualmente se denomina una *base de Lewis* como una sustancia que puede donar un par de electrones. Un *ácido de Lewis* es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones. Por lo tanto, una reacción ácido-base de Lewis es aquella que implica la donación de un par electrones de una especie a otra. Dicha reacción no produce una sal y agua. La importancia del concepto de Lewis es que es mucho más general que otras definiciones.^[11]

2.5.2 Ácidos de Brønsted

En 1932 el químico danés Johannes Brønsted propuso una definición de ácidos y bases. Un *ácido de Brønsted* es cualquier molécula que puede transferir o donar un protón a otra molécula y una *base de Brønsted* es una molécula que acepta un protón.



Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de par conjugado ácido-base, que se define como un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted. Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado.^[11]

2.6 Mecanismo de reacción de deshidratación catalítica de etanol

Desde mediados del siglo XX, muchos investigadores han realizado estudios sobre el mecanismo de reacción de deshidratación de etanol con diferentes catalizadores, incluyendo alúminas activadas, fosfatos, óxido de magnesio, zeolitas, heteropoliácido, etc., pero hasta ahora no ha habido consenso, y la investigación en este campo continúa. Además del producto: etileno, del subproducto: etil éter, sin dejar de lado que en toda reacción de deshidratación se produce agua, también se puede generar una pequeña cantidad de subproductos secundarios, tales como: acetaldehídos, hidrocarburos como metano, etano, propileno o butileno y gases como CO₂, CO, H₂, etc. De esta manera siendo la cantidad de subproductos secundarios muy pequeña, la mayor parte del mecanismo de reacción para la investigación de deshidratación del etanol sobre alúminas sólo considera la producción de etileno, etil éter y agua.

Es evidente que los equilibrios de adsorción/desorción de agua y etanol pueden competir, debido al carácter ácido-básico y volatilidades similares de agua y etanol. Por lo tanto, las moléculas moderadamente básicas, como los alcoholes, pueden desplazar el agua o los grupos hidroxilo incluso de los sitios de Lewis muy fuertes en la superficie del catalizador.



Se puede decir que hay tres tipos de rutas posibles que se pueden llevar a cabo en el esquema de reacción, las cuales son: (1) reacciones paralelas, (2) una reacción en serie y (3) una reacción en serie paralela. La principal controversia radica en sí que el etileno se genera directamente a partir de etanol, indirectamente a partir del etil éter, o ambas rutas coexisten. Estas tres rutas de reacción se refieren a tres reacciones reversibles, la deshidratación intramolecular de etanol a etileno, la deshidratación intermolecular de etanol a éter y la deshidratación de éter a etileno, en la Figura 7 se muestran las tres rutas de reacción posibles en el mecanismo de reacción de deshidratación catalítica de etanol.

Dos de las vías para la deshidratación catalítica de etanol a etileno son competitivas entre sí, estas son las reacciones en paralelo por medio de la deshidratación intramolecular y la reacción en serie por medio de la deshidratación intermolecular.

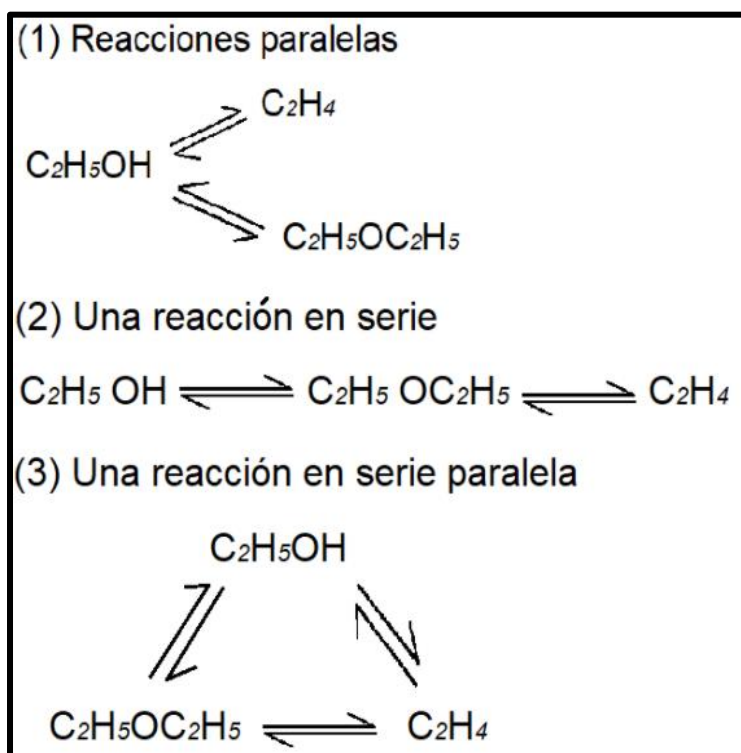


Figura 7. Rutas de reacción para la deshidratación catalítica de etanol.^[1]



La deshidratación intramolecular de etanol en etileno es endotérmica, donde solo una molécula de etanol se adsorbe en la superficie del catalizador y la etapa limitante de velocidad de la formación de etileno implica la ruptura de un enlace carbono-hidrógeno en la molécula de etanol (probablemente el enlace C_{β} -H más ácido) o la desorción de una molécula de agua de la superficie de la alúmina en la que se rompe un enlace oxígeno-hidrógeno superficial con el átomo de hidrógeno que se origina de la molécula de etanol. La deshidratación intermolecular de etanol a etil éter es exotérmica, esta vía implica una adsorción bimolecular de etanol para formar etil éter, esto es que dos moléculas de etanol se adsorben en la superficie del catalizador, por lo tanto, esto conlleva a la escisión del enlace C_{α} -O en la molécula de etanol o un enlace Al-O en la superficie del catalizador como la etapa limitante de la velocidad de reacción. Estas dos reacciones pueden ocurrir en paralelo durante la deshidratación catalítica del etanol. Por consiguiente, a alta temperatura se favorece la para producción de etileno mientras que a baja temperatura de reacción se favorece la formación de etil éter y tanto los átomos de aluminio Al^{3+} que son ácidos de Lewis, como los grupos hidroxilo HO^- que son ácidos de Brønsted comprenden los sitios activos para la formación de etileno y de etil éter.

En la reacción de deshidratación de etanol catalizada por alúminas para la obtención de etileno, el reactivo se adsorbe disociativamente sobre los sitios pares ácido-base de Lewis presentes en el catalizador, pero también puede desplazar agua y/o grupos hidroxilo desde sitios ácidos de Lewis del ión Al^{3+} para formar la especie intermediaria etoxi ($CH_3-CH_2-O^-$), los grupos etoxi son especies intermedias, para producción de etil éter y etileno. El etil éter se forma por una reacción de sustitución nucleófila donde grupos etoxi atacan como nucleófilos el átomo de carbono de etanol. La deshidratación de etanol produce el alqueno correspondiente con el mismo número de átomos de carbono, etileno y preferentemente mediante un mecanismo de eliminación tipo E2. Esta reacción es reversible y se inhibe por la formación de dímeros de etanol-agua a altas temperaturas.



La síntesis de etileno es independiente de la presión de etanol, si ésta es mayor a 5 kPa, y disminuye con el aumento de la presión del agua, lo que refleja la competitividad de adsorción de dímeros de etanol-agua con monómeros de etanol; la formación de etil éter se favorece a menos presión de agua y es dependiente de la presión de etanol cuando su valor es menor a 5 kPa, lo que significa que se presenta una competencia por los sitios activos entre dímeros de etanol-agua y dímeros de etanol^[10]. La Figura 8 muestra el mecanismo de reacción para la deshidratación de etanol, por la ruta de reacción unimolecular y bimolecular, así como la formación de los dímeros que inhiben la formación del producto deseado, el etileno.

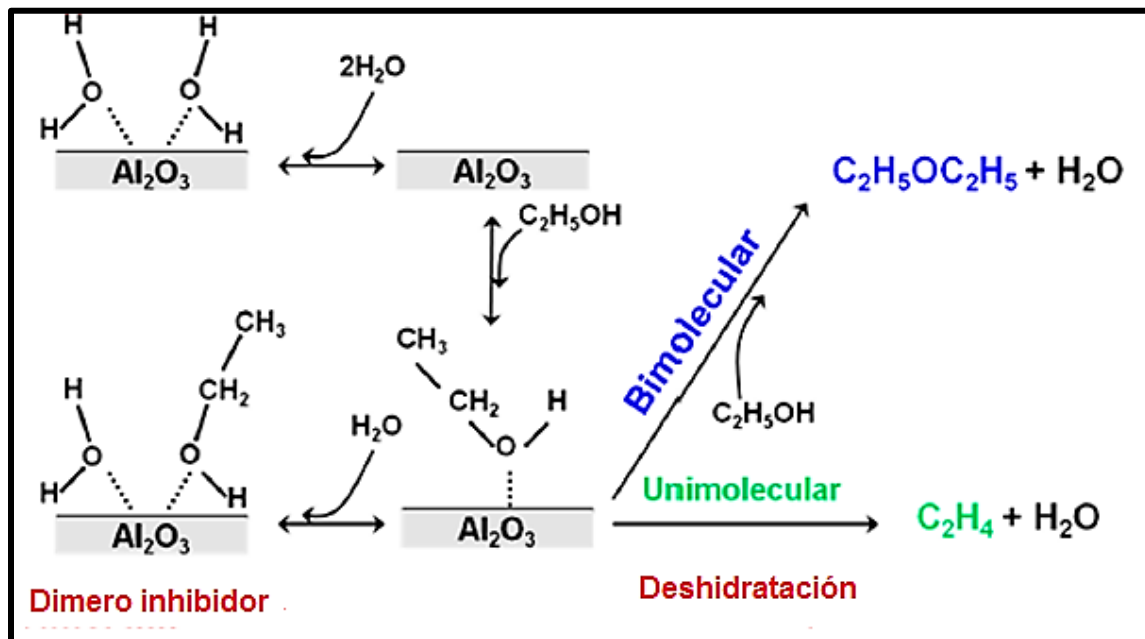


Figura 8. Mecanismo de reacción para la deshidratación de etanol sobre alúmina.^[12]



2.6.1 Mecanismo de deshidratación intramolecular de etanol

En este mecanismo, una molécula de etanol se adsorbe inicialmente en un sitio ácido de Lewis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se disocia en la superficie para formar una especie etóxido y un grupo hidroxilo, formado por el átomo de hidrógeno a partir de etanol y un átomo de oxígeno de la superficie del catalizador en el mismo sitio ácido de Lewis. Los enlaces $\text{C}_\beta\text{-H}$ y $\text{C}_\alpha\text{-O}$ se separan y, posteriormente, la especie etóxido se desorbe de la superficie para formar una molécula de etileno y un grupo hidroxilo en la superficie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo ésta la etapa limitante de la velocidad. La desorción del grupo hidroxilo y un protón de la superficie forman una molécula de agua, así se da la regeneración de la superficie del catalizador y se completa el ciclo catalítico.

El sitio activo puede ser inhibido por la adsorción de una molécula de agua, junto con la adsorción subsecuente de una molécula de agua o etanol adicional para formar ya sea un dímero agua-agua o un dímero de etanol-agua, respectivamente. El dímero de etanol-agua, alternativamente, podría formarse a partir de la adsorción de una molécula de agua a un sitio activo ocupado por una molécula de etanol unida a la superficie. Estas dos rutas para la formación del dímero de etanol-agua no pueden ser cinéticamente distinguibles. El sitio activo también podría ser inhibido por el dímero de etanol-etanol formado a partir de la adsorción de una segunda molécula de etanol después de la formación de las especies de etanol unidas a la superficie. En la Figura 9 se muestra el esquema de deshidratación intramolecular de etanol, donde se forma etileno al término del ciclo catalítico y los posibles dímeros que ocupan los sitios activos en el catalizador inhibiendo la producción de etileno.

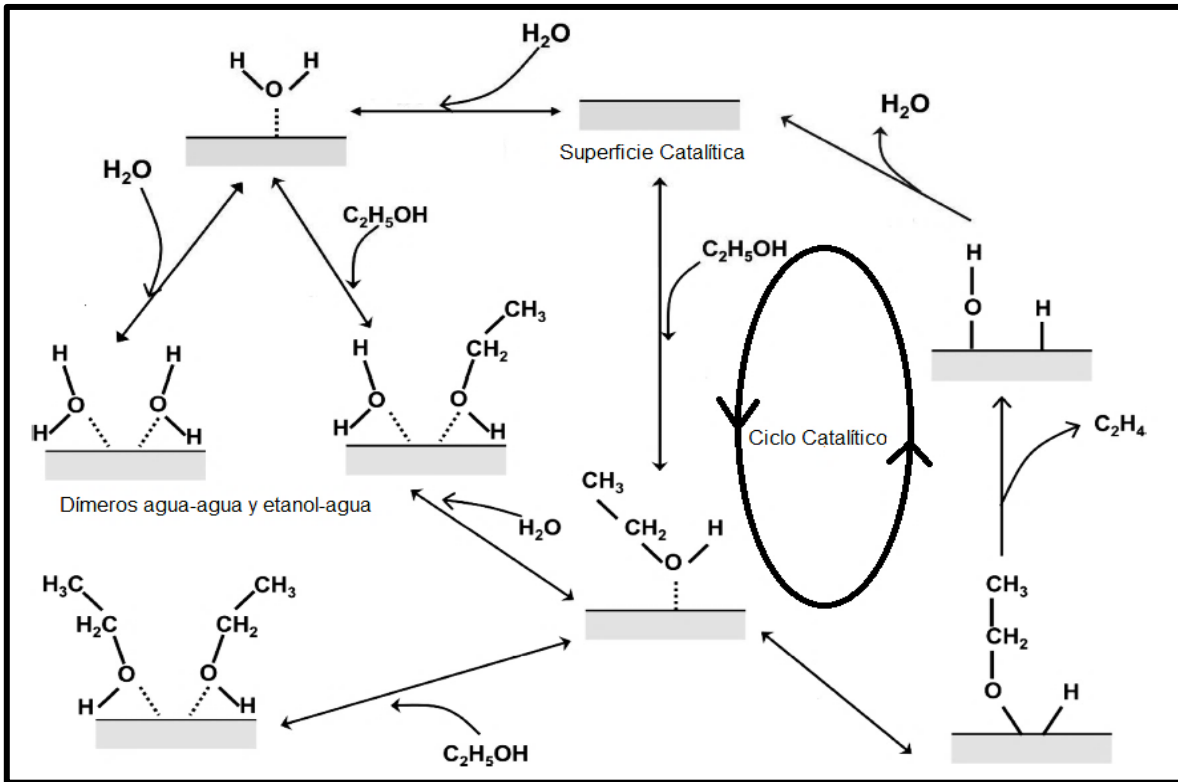


Figura 9. Esquema de deshidratación catalítica intramolecular de etanol sobre alúmina.^[12]

2.6.2 Mecanismo de deshidratación intermolecular de etanol

En un mecanismo de deshidratación intermolecular de etanol se favorece la formación de etil éter. Inicialmente, una molécula de etanol se adsorbe sobre el sitio activo del catalizador seguido de la adsorción de otra molécula de etanol para formar un complejo o dímero de etanol en la superficie. A continuación, este dímero se descompone en una etapa limitante de velocidad que implica la escisión de un enlace C-O en el etanol o Al-O en la superficie del catalizador para formar una molécula de etil éter y una molécula de agua en fase gaseosa, regenerando la superficie del catalizador en el proceso y completando el ciclo catalítico.

Alternativamente, una molécula de agua puede adsorberse compitiendo por el sitio activo y la subsiguiente adsorción de una molécula de agua adicional o una molécula de etanol para formar un dímero de agua-agua o de etanol-agua,



respectivamente. La formación de estos dímeros puede inhibir la velocidad de formación de etil éter. Como con la formación de etileno a partir de la deshidratación intramolecular de etanol, el dímero de etanol-agua podría también ser formado a partir de la adsorción de una molécula de agua sobre un sitio ocupado por una molécula de etanol unida a la superficie. En la Figura 10 se presenta el esquema de deshidratación intermolecular de etanol. Además, se ilustra el ciclo catalítico que proporciona el etil éter y los dímeros que inhiben esta reacción.

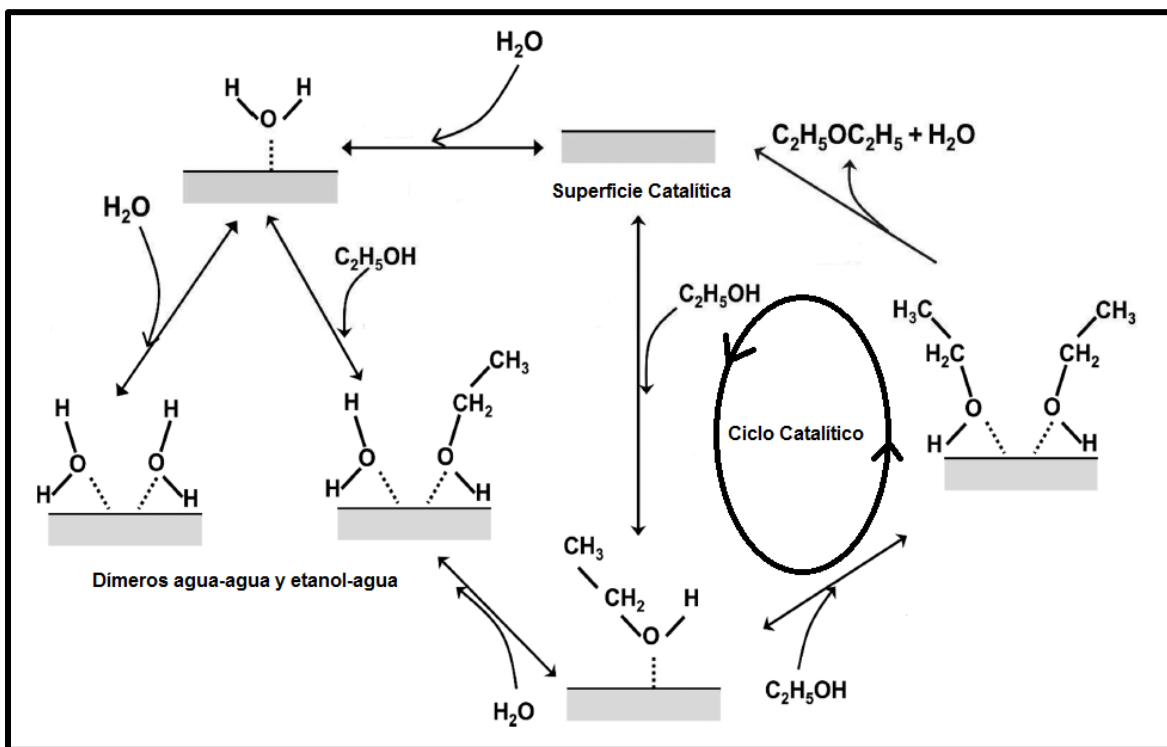


Figura 10. Esquema de deshidratación catalítica intermolecular de etanol sobre alúmina.^[12]

2.7 Reactor

Para la deshidratación del etanol a etileno se emplean dos tipos de reactores principalmente, el reactor de lecho fijo y el reactor de lecho fluidizado. El reactor de lecho fijo se utiliza en producciones industriales y en investigaciones a nivel



laboratorio, donde se lleva a cabo la reacción en fase gas-sólido. A su vez, el uso de este tipo de reactor puede ser de dos tipos: reactor isotérmico y reactor adiabático, siendo este último, la forma más básica.

El reactor de lecho fluidizado tiene un desarrollo relativamente corto en el estudio de esta reacción y tiene ventajas, tales como, alta transferencia de calor y masa, temperatura uniforme del lecho y funcionamiento relativamente estable. Es especialmente adecuado para la producción a gran escala y se dice que el proceso del reactor de lecho fluidizado en la deshidratación de etanol a etileno tiene una perspectiva de desarrollo prometedora, pero también hay problemas urgentes que deben resolverse como la fricción y la colisión entre las partículas de catalizador y entre las partículas de catalizador y las paredes del reactor; así como también, la resistencia al desgaste del catalizador debe ser mejorado.^[1]

2.8 Cromatografía de gases

En la caracterización y cuantificación de los productos obtenidos por la deshidratación catalítica de etanol se requiere de un método analítico para fases gaseosas, dado que se presentan reacciones competitivas, la cromatografía de gases es el más utilizado.

La cromatografía es un método de separación físico, constituido por dos fases, una consiste en un lecho estacionario con alta área superficial, puede ser un líquido o un sólido que actúe como soporte (fase estacionaria) y otra es un fluido que pasa a través de la fase estacionaria (fase móvil). Dicho fluido se mueve en una dirección definida y se usa como portador de la mezcla a analizar. Esta técnica es un método de separación por el cual se analizan los componentes en una muestra, la separación se basa en el reparto de los componentes entre la fase estacionaria y la fase móvil.



Se puede clasificar a la cromatografía por su utilidad y con base en el material que se utilice como eluyente para separar los solutos. Por su utilidad, la cromatografía se clasifica en: analítica, utilizada para determinar los químicos presentes en una mezcla y en qué concentración y preparativa, utilizada para purificar grandes cantidades de químicos.

La diferente retención que ejerce la fase estacionaria sobre los diversos componentes que integran la mezcla a analizar hace que estos migren por dichas fases a diferentes velocidades, este fenómeno es común en todas las técnicas de cromatografía. Un elemento de diferenciación dentro de la cromatografía es el estado físico de agregación en que se encuentren la fase móvil y estacionaria.

En la cromatografía de gases se separan los compuestos basándose en sus volatilidades y las diferencias de partición que se presentan en la fase móvil gaseosa integrada por la mezcla a analizar y un gas portador (inerte). La fase estacionaria puede ser un líquido o sólido depositado como relleno en la columna, permitiendo que sean analizados.^[13]

2.8.1 Elementos del cromatógrafo de gases

Un cromatógrafo de gases no es más que la concatenación funcional de una serie de elementos. A continuación, se describen algunos elementos presentes en el cromatógrafo de gases, los cuales varían según la técnica requerida para la separación de los componentes.

- ✓ Fase móvil. Gas, líquido o fluido supercrítico, estas fases son generalmente gases inertes como helio, argón o nitrógeno. El gas portador lleva las moléculas del analito a través de la columna, este movimiento es inhibido por



la adsorción que presenta el analito en las paredes de la columna y en los materiales empaquetados en la misma.

Un analito es un componente (elemento, compuesto o ión) de interés analítico en una muestra. Es una especie química cuya presencia o contenido se desea conocer, identificable y cuantificable, mediante un proceso de medición química.

- ✓ Puerto de inyección. Es un dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador. El inyector consiste en una cámara situada a la entrada de la columna, suele tener una membrana de caucho a través de la cual se introduce la muestra con la ayuda de una microjeringa. El puerto de inyección se calienta a una temperatura superior del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra.

La inyección de la muestra se introduce a la columna a través de un septo de plástico (estable a la temperatura de inyección, debe ser reemplazado periódicamente). La temperatura de inyección debe ser de 10 a 50 °C mayor que la temperatura de la columna. La inyección debe ser rápida para introducirla en una sola descarga y no debe haber aire en la jeringa.

- ✓ Columna. Es el elemento donde se realiza la separación. La columna está formada por un tubo de material diverso (vidrio, cobre, aluminio, acero inoxidable, etc.), dentro del cual se encuentra la fase estacionaria. En el interior del cromatógrafo se sitúa la columna, donde se debe tener una buena regulación de la temperatura.

En la cromatografía de gases el tipo de columnas que se utilizan se conocen como columnas capilares, hay de tubo abierto y de relleno, estas proporcionan la mayor capacidad de separación. En la columna se realiza la separación de los componentes en una mezcla en diferentes tiempos de retención.



- ✓ Fase estacionaria. Está colocada sobre un sólido que actúa como soporte (columna). Es la encargada de separar los componentes de la muestra, puede presentarse en fase sólida, constituida de materiales como aluminio, sílica gel, carbón o tierra de diatomeas; o líquida, con la condición de que debe tener una baja viscosidad y una alta diferencial de selectividad respecto a los componentes del analito, esto para que la constante de reparto de los componentes a separar, entre la fase móvil y la estacionaria, sean diferentes. Así, la fase estacionaria opone resistencia al paso de los componentes a separar.

Cuando la fase estacionaria es un sólido, la interacción que puede tener con la fase móvil se puede clasificar en:

- Adsorción
- Intercambio iónico
- Filtración sobre geles porosos

Cuando es un líquido, la interacción con la fase móvil recibe el nombre de reparto, siendo la forma más común de hacer cromatografía de gases. Para obtener la mejor resolución de las sustancias dentro de la columna, se requiere tener una fase estacionaria donde su selectividad proporcione una buena separación a la salida de la columna.

- ✓ Detector. Se encuentra al final de la columna y es la visión cuantitativa de los gases que salen de ésta. Los detectores son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas proveniente de la columna con los componentes ya separados e informa el tiempo en que emergen los componentes de la mezcla gaseosa, convirtiéndola en una señal de tipo eléctrico, que es una propiedad física comparable. Esta señal se transmite a un colector y amplificador de señal para ser interpretada. La señal es elaborada por una comparación entre el gas acarreador puro (blanco) y el gas a analizar, midiendo la concentración de cada componente en el gas portador o la cantidad de éstos a lo largo del tiempo.



Los detectores se clasifican en destructores (consumen el componente al realizar su detección) y no destructores (no consumen el componente al realizar su detección). Un buen detector es altamente sensible, tiene una respuesta lineal sobre un amplio rango de concentración y es insensible a variaciones de flujo y temperatura, dando paso a que también pueden ser clasificados por:

- **Selectividad:** son universales, responden a la mayoría de los solutos, son específicos-selectivos con respuesta a un grupo particular de sustancias.
- **Recuperación de la muestra:** en referencia a que si la muestra es destruida o no.
- **Sensibilidad:** el detector indica la intensidad de la respuesta ante un cambio en la propiedad física que mide, lo cual se debe a la presencia de una menor o mayor cantidad de componente en el detector. Así, la sensibilidad se considera como la respuesta frente a la variación de la cantidad de componente.
- **Linealidad:** la respuesta del mismo debe ser proporcional a la variación de la cantidad de componente que se encuentre en el detector en un tiempo dado.
- **Límites de detección:** el límite inferior está dado por la sensibilidad del detector y la amplitud de las señales de fondo. El límite superior es el correspondiente a las condiciones en que el detector deja de ser lineal.
- **Modo de respuesta:** dependiente del flujo de masa (cantidad de soluto independientemente de la cantidad de gas portador) y de la concentración (cantidad de soluto por unidad de volumen de gas portador). El tiempo de respuesta es el que transcurre entre un cambio de cantidad de componente en el detector y su manifestación en el cromatograma (representación gráfica de intensidad de la señal eléctrica frente al tiempo).
- **Proceso de detección:** los detectores más utilizados son el Detector de Conductividad Térmica (TCD) y el Detector de Ionización de Flama (FID). El Detector de Conductividad Térmica (TCD) es tipo comparativo, ya que proporciona una señal eléctrica por comparación entre las conductividades



térmicas del gas portador puro y del gas portador, llevando cada componente separado por la columna cromatográfica.

Para la medición de estas conductividades se dispone de dos celdas separadas calentadas eléctricamente, cuya resistencia es función de su temperatura. El paso del gas provoca el enfriamiento de las celdas, de acuerdo con las conductividades térmicas propias del gas. En estos detectores se utilizan filamentos de platino o tungsteno como termistores que actúan como elementos sensibles, y donde la temperatura de los termistores es inversamente proporcional a su resistencia eléctrica.

El Detector de Ionización de Flama (FID) es ampliamente usado en cromatografía de gases, a veces se le refiere como un detector selectivo de carbono con una respuesta molar casi igual para hidrocarburos, basada en su número de átomos de carbono.

La señal FID es el resultado de la combustión de compuestos orgánicos en una pequeña llama de difusión de hidrógeno-aire. El gas portador de la columna se mezcla con hidrógeno y se quema en un orificio estrecho en una cámara a través de la cual fluye aire en exceso. Una bujía de incandescencia acoplada momentáneamente al arranque sirve como encendedor. Los iones producidos en la llama se recogen mediante la aplicación de una pequeña tensión entre la punta de la llama y un electrodo cilíndrico situado a pocos milímetros por encima de la llama.

- ✓ Soporte. La función básica del soporte sólido es sostener la fase estacionaria, debe de tener alta superficie por unidad de volumen, estabilidad térmica, dureza mecánica, ser inerte y baja resistencia al paso del gas portador y los componentes separados y contenidos en éste.
- ✓ Sistema de registro de datos. La acción del detector se traduce en una señal de tipo eléctrico, que se amplifica e interpreta mediante un registrador gráfico o un integrador que proporcionan los aspectos cualitativos y cuantitativos de dicha señal en forma de un cromatograma.



Para un detector instantáneo se obtiene un cromatograma de picos. Este cromatograma se compone de parámetros como: pico de aire, línea base, altura del pico, anchura del pico y área del pico. La señal registrada en el detector y la concentración de un componente dado son proporcionales, de esta manera para una interpretación cuantitativa del cromatograma estaría dada por el área de los picos registrados en éste, siendo el área del pico una función de la cantidad de componente o de las concentraciones del mismo.^[13, 14]

Siendo así la cromatografía de gases la que se utilizará como método de análisis de productos.



Capítulo 3. Antecedentes

La deshidratación catalítica de etanol ha sido de interés desde hace tiempo para producir etileno y etil éter a partir de materias primas renovables. En la última década, esta reacción ha atraído una atención significativa en el contexto del desarrollo sostenible, ya que se podría encontrar un renovado interés en el futuro para convertir el bioetanol producido por la fermentación en bioetileno, en el marco de una nueva química industrial orgánica basada en las energías renovables. También, se ha utilizado la deshidratación de etanol recientemente como una reacción de prueba para la investigación de las propiedades superficiales de las alúminas.

La reacción de deshidratación de etanol se lleva a cabo en fase gaseosa en presencia de catalizadores ácidos sólidos, tales como óxidos metálicos. El etil éter es el producto termodinámicamente preferido, se produce predominantemente a temperaturas más bajas, mientras que, la selectividad al etileno aumenta con el aumento de la temperatura de reacción a expensas del etil éter.^[7]

Phung y col.^[8] estudiaron la conversión de etanol a etil éter en cuatro diferentes catalizadores comerciales a base de alúmina: P90 (Puralox Sba90 Sasol), P200 (Puralox Sba200 Sasol), V200 (Versal 250 UOP), D100 (Aeroxide Degussa/Evonik) y una sílice-alúmina: SA330 (con 13% en peso de Al_2O_3). Su interés en esta investigación fue múltiple: i) Dar viabilidad a nuevos esquemas para la conversión de materias primas renovables en productos útiles; ii) Completar el cuadro de sus estudios sobre la conversión de etanol con vapor (reformado con vapor) sobre catalizadores soportados con alúmina, donde la actividad de soporte tiene un papel importante; iii) Caracterizar diferentes alúminas y profundizar en la comprensión de las propiedades fisicoquímicas de esta importante familia de materiales y del mecanismo de deshidratación del etanol.



Los experimentos que realizaron arrojaron resultados satisfactorios para la deshidratación de etanol. Las pruebas experimentales que llevaron a cabo fueron en condiciones de presión atmosférica, usando un reactor de flujo tubular. Encontraron que las alúminas son catalizadores eficaces para la producción de etileno a partir de la deshidratación de etanol en un rango de temperatura de 150 a 450 °C.

En otro trabajo reportado por Alharbi y col.^[15] se investigó una amplia gama de catalizadores del tipo de los heteropoliácidos (HPA) para la deshidratación de etanol en la interfaz gas-sólido centrada en la formación de etil éter en lugar de etileno. El experimento se realizó en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, con temperaturas en un intervalo de 90 a 220 °C. En particular, examinaron el efecto de la fuerza ácida del catalizador sobre la capacidad de producción de etil éter. Entre los catalizadores estudiados están $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) y $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW) soportados sobre SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 y ZrO_2 con cobertura de HPA en submonocapa. También estudiaron las sales ácidas de Cs a granel de HPW ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Cs}_{2.25}\text{H}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) y los correspondientes materiales núcleo-coraza con la misma composición total (15% de HPW/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y 25% HPW/ $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, respectivamente) que comprenden HPW soportado sobre la sal neutra $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Afirmaron que los catalizadores núcleo-coraza son superiores a las sales de Cs en masa con respecto a su fuerza ácida y actividad catalítica.

Proietti y col.^[7] llevaron a cabo la deshidratación de etanol sobre distintas zeolitas, como H-FER, H-MFI, H-MOR, H-BEA, H-Y y H-USY, alúmina y sílice-alúmina comercial. Caracterizaron los catalizadores mediante espectroscopia FT-IR para estudiar los grupos OH^- superficiales y sus propiedades ácidas a través de la adsorción de CO y piridina. Aplicaron UV-Vis, Raman y TG-DTA para determinar el coque formado en H-MOR y H-BEA. Encontraron que las H-zeolitas son catalizadores definitivamente más activos que la sílice-alúmina y alúmina en la deshidratación de etanol. Entre las muestras de las diferentes zeolitas, la H-MOR



es la zeolita más activa en la deshidratación del etanol a baja temperatura, pero las muestras H-MFI con Si/Al con relación de 280 y 50 muestran una mayor velocidad de reacción, la zeolita H-FER muestra el mayor rendimiento de etileno de 99.9% a una temperatura de 300 °C. Por otra parte, en las zeolitas H-BEA y H-MFI a temperatura más baja de 180 a 200 °C y velocidades espaciales más altas a 1 h⁻¹, se forma etil éter con un alto rendimiento (mayor a 70%).

En la Tabla 2 se resume las condiciones de operación que, de acuerdo con lo reportado en la literatura, favorece la producción de etileno o etil éter, productos provenientes de la reacción de deshidratación catalítica de etanol, mostrando algunas de las variables clave para el desarrollo de esta reacción.

Tabla 2. Condiciones de Operación

Variable	Intervalo	Producto favorecido
Temperatura	150 a 300 °C	Etil éter
	250 a 450 °C	Etileno
Presión	0.9 a 4.7 kPa	Etil éter
	1.9 a 7 kPa	Etileno
Catalizador	Alúmina, sílice-alúmina, heteropoliácidos, zeolitas.	El etanol se adsorbe en un sitio activo para producir etileno <hr/> Dos moléculas de etanol se adsorben en un sitio activo para producir etil éter



Capítulo 4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Establecer las condiciones de reacción mediante el análisis de productos obtenidos a partir de la deshidratación de etanol a nivel micro-reacción.

4.2 Objetivos particulares

1. Diseñar e implementar un sistema de evaluación de catalizadores a nivel micro-reacción para la deshidratación de etanol.
2. Establecer un programa de análisis de productos de reacción por cromatografía de gases.
3. Analizar el desempeño catalítico del material de referencia.
4. Analizar los productos de reacción para obtener una conversión y rendimiento de los productos principales, etileno y etil éter.



Capítulo 5. Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental en la adecuación de las condiciones de reacción necesarias para la síntesis de etileno a partir de la reacción de deshidratación de etanol, la cual es catalizada con alúmina.

5.1 Acondicionamiento de un sistema de reacción

En la implementación de un equipo de reacción para llevar a cabo la reacción de deshidratación de etanol catalizada por alúmina, con el fin de obtener etileno de una manera sustentable y tomando en cuenta las condiciones en que la reacción se lleva a cabo, se diseñó un equipo donde se pudiera realizar dicha reacción, en el laboratorio UNICAT. Se tenía un equipo previo en el laboratorio donde se hacían reacciones en estado gaseoso. Partiendo de este equipo, el nuevo sistema de reacción se acondicionó de acuerdo con los requerimientos de la reacción de deshidratación. Con las condiciones aproximadas para realizar las reacciones de deshidratación de etanol, utilizando datos de la literatura, se puso en marcha la fabricación del equipo contactando a una empresa que pudiera fabricar lo que se requería.

La Figura 11 muestra el modelo previo con el que se explica las necesidades al fabricante, donde se toma en cuenta el equipo que se tenía instalado en el laboratorio UNICAT y los requisitos para la implementación de la deshidratación de etanol. Se obtuvo respuesta del proveedor con cotizaciones y bosquejos para la fabricación del sistema de reacción, proporcionando diagramas donde se muestra lo que el fabricante entendió acerca del diagrama que se entregó con anticipación. En la Figura 12 se muestran algunos de los componentes para la fabricación del equipo de reacción y un diagrama en perspectiva del modelo preliminar.

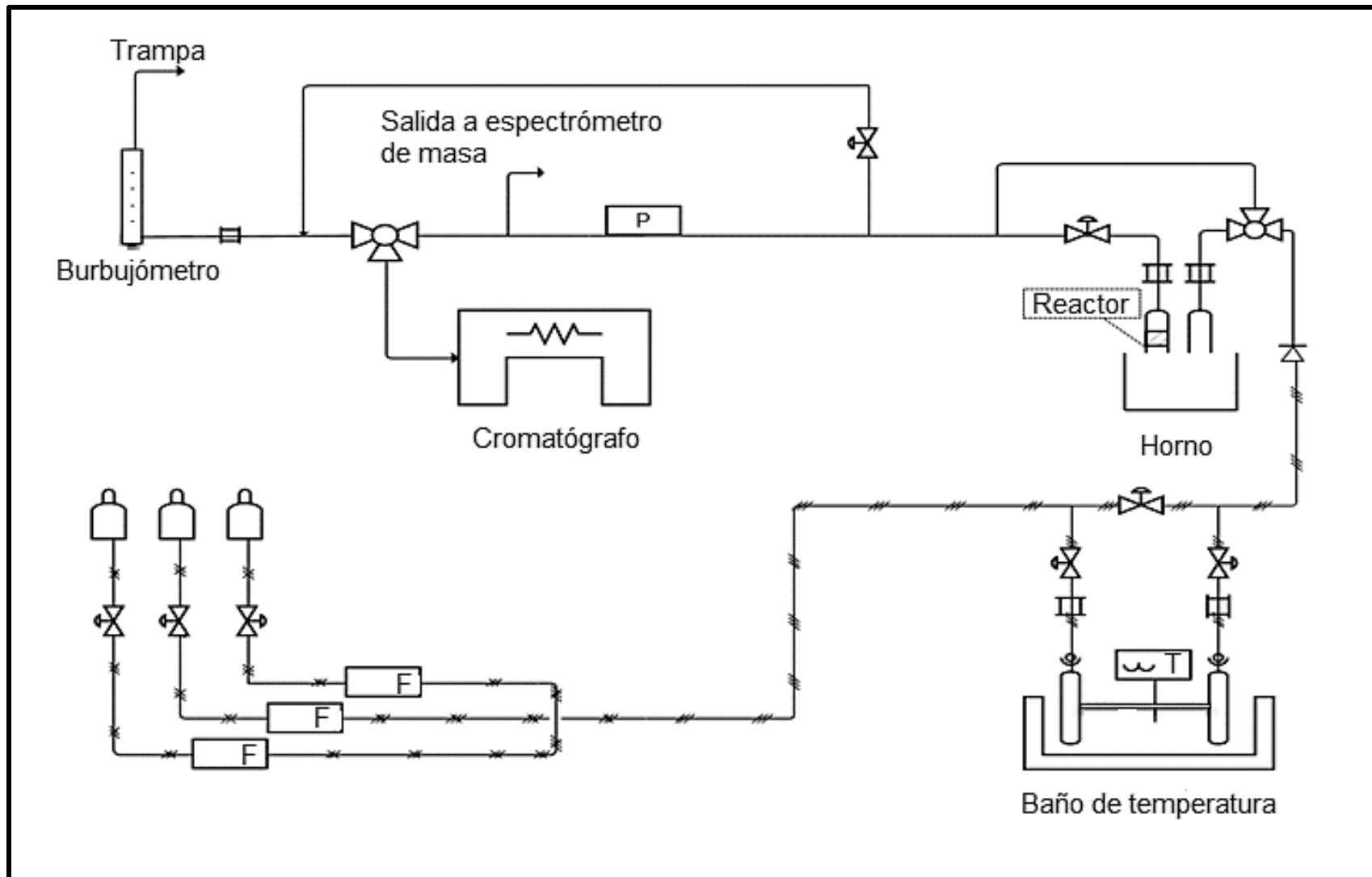


Figura 11. Diagrama de equipo de reacción propuesto para su evaluación.



Posición	Unidad	Cantidad	Descripción
1	pza.	1	Válvula de bola, Al-316, 1/8" OD
2	pza.	6	Válvula de bola, Al-316, 1/4" OD
3	pza.	1	Válvula de bola de tres vías, Al-316, 1/8" OD
4	pza.	1	Válvula de bola conmutadora de 5 vías, Al-316, 1/8" OD
5	pza.	1	Válvula de aguja, Al-316, 1/8" OD
6	pza.	1	Regulador industrial, Al-316, presión máx. de entrada 100 psig. Rango de regulación 0-25 psig. Puertos de conexión 1/4" NPTH
7	pza.	2	Manómetro industrial, Al 304, rango: 0 a 30 PSIG, escala: PSIG/BAR, conexión inferior 1/4 NPTM
8	pza.	2	Conector, Al-316, 1/4 OD A 1/4" NPTH
9	pza.	3	Unión Te inoxidable, 1/8 pulg OD
10	pza.	3	Reducción, Al-316, 1/4" OD a 1/8" tubo adaptador
11	pza.	2	Te unión, Al-316, 1/4" OD
12	pza.	1	Unión cruz, Al-316, 1/4" OD Swagelok
13	pza.	1	Unión, Al-316, 1/4" OD a 1/8" OD
14	pza.	1	Tapón macho, Al-316, 1/8" OD
15	m.	2	Tapón sin soldadura, Al-316, 1/8" OD, espesor de pared 0.028"
16	m.	2	Tapón sin soldadura, Al-316, 1/4" OD, espesor de pared 0.049"

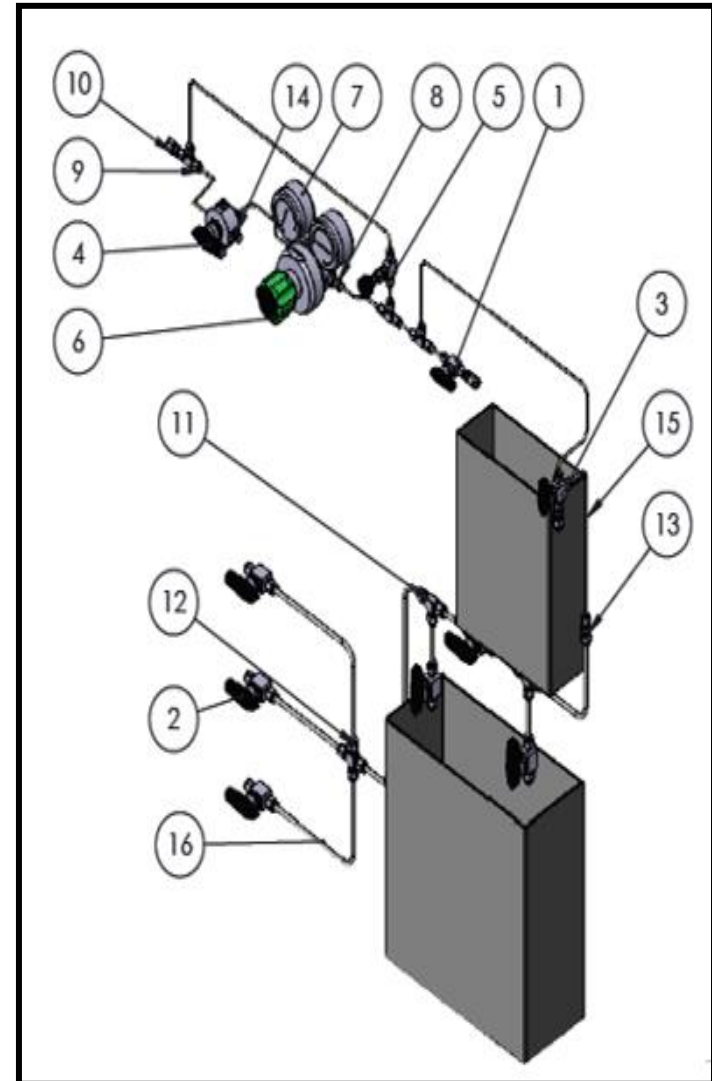


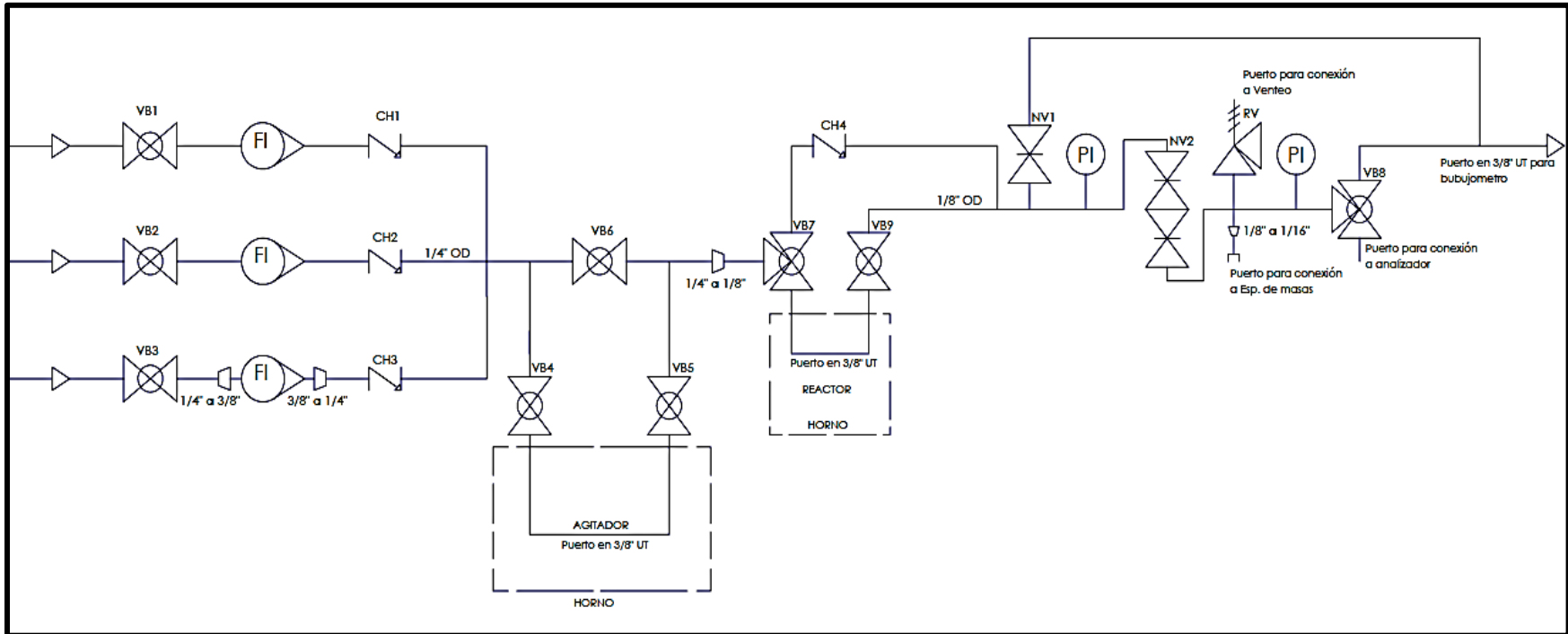
Figura 12. Diagrama detallado propuesto por proveedor.



Luego de las correcciones y observaciones que se realizaron sobre los diagramas mostrados por el proveedor, se dio el visto bueno para la fabricación del equipo de reacción. De esta manera, se procedió a proporcionar la información necesaria al fabricante, con lo cual se instaló el equipo para la deshidratación catalítica de etanol en el laboratorio UNICAT. En la Figura 13 se muestra el DTI (Diagrama de Tubería e Instrumentación) del equipo que se construyó y en la Figura 14 se observa el diagrama detallado de la instalación del equipo de reacción.

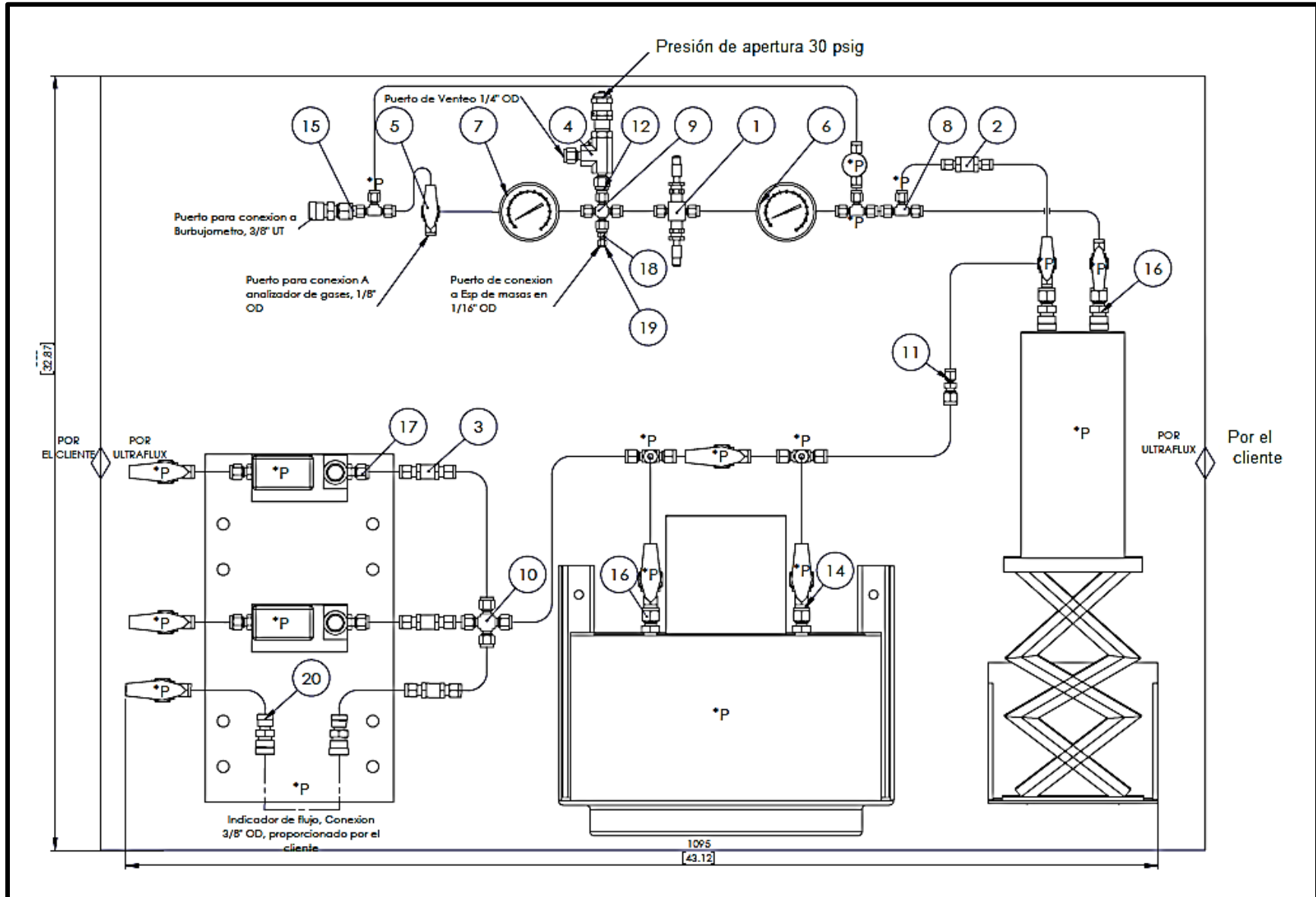
Una vez instalado el equipo de reacción se comenzó con pruebas de funcionamiento, para esto se dejó pasar gas nitrógeno por las tuberías, probando las válvulas y medidores de presión, verificando el paso correcto de gas por la línea. Al mismo tiempo se fue comprobando que no se presentaran fugas en las uniones metal-vidrio, en las conexiones de válvulas, en los puertos disponibles para conectar los aparatos de detección, etc. En el caso donde se presentaron fugas se corrigieron uniendo correctamente las piezas en cuestión, éstas se identificaron con líquido anti-fugas.

Luego de verificar que el flujo de gas nitrógeno fuera constante y se llevara a cabo correctamente su paso por la línea, se procedió a aislar la línea de reacción, esto con el propósito de mantener una temperatura uniforme en las tuberías, entre los elementos que conforman el equipo, como válvulas, saturadores, reactor, medidores de presión, etc., de esta manera se puede evitar la condensación de los gases y no tener presencia de líquidos en las líneas, reduciendo el daño al equipo que se diseñó para reacciones en fase gas. La temperatura se mantuvo constante en la línea mediante resistencias conectadas a un reóstato y tela aislante.



Código	Descripción
VB1, VB2, VB3, VB4, VB5 VB6	Válvula de bola, Al-316, 1/4" OD
VB9	Válvula de bola, Al-316, 1/8" OD
VB7, VB8	Válvula de bola conmutadora de 5 vías, Al-316, 1/8" OD
NV1	Válvula de aguja, Al-316, 1/8" OD
NV2	Válvula de microrregulación, Al-316, 1/8" OD
RV	Válvula de alivio, presión de apertura 30 psig, Al-316, 1/4" OD

Figura 13. DTI proporcionado por el proveedor.





Posición	Descripción	Unidad	Cantidad
1	Válvula de microrregulación en Al-316, 1/8" OD	Pieza	1
2	Válvula check, Al-316, 1/8" OD, presión de apertura a 1/3 psig	Pieza	1
3	Válvula check, Al-316, 1/4"OD, presión de apertura a 1/3 psig	Pieza	3
4	Válvula de alivio, Al-316, 1/4" OD	Pieza	1
5	Válvula de bola de 3 vías, Al-316, 1/8" OD	Pieza	1
6	Manómetro industrial, Al 304, rango de medición: 0 a 160 PSIG, escala: PSIG/BAR, conexión central posterior: 1/4" OD	Pieza	1
7	Manómetro carátula: 63 mm, rango de medición: 0 a 60 psig, escala: PSIG/BAR, conexión central posterior: 1/4" OD	Pieza	1
8	Unión Te inoxidable, 1/8" OD	Pieza	2
9	Unión cruz inoxidable, 1/8" OD	Pieza	1
10	Unión cruz, Al-316, 1/4" OD Swagelok	Pieza	1
11	Unión, Al-316, 1/4" OD a 1/8" OD	Pieza	1
12	Puerto conector, Al-316, 1/4" OD a 1/8 "OD	Pieza	1
13	Reducción, Al-316, 1/4" OD a 1/8" OD tubo adaptador	Pieza	2
14	Tubo manguito conector reductor inoxidable, 3/8" OD a 1/4" OD	Pieza	2
15	Puerto conector, Al-316, 3/8" OD a 1/8" OD	Pieza	3
16	Conexión ultra-torr, Al-316, 3/8" UT a 3/8" OD	Pieza	5
17	Tuerca para Racor Swagelok en Al-316, 1/4" OD	Pieza	4
18	Reducción, Al-316, 1/16" OD a 1/8" OD	Pieza	1
19	Tapón para Racor, Al-316, 1/16" OD	Pieza	1
20	Unión reductora ultra-torr inoxidable, 3/8" a 1/4" OD	Pieza	2

*P: Elementos proporcionados por el cliente

Figura 14. Diagrama detallado.



5.2 Material

El catalizador de alúmina que se utilizó para efectuar la reacción de deshidratación de etanol es una alúmina comercial en esferas de tamaño 2.5/210, de la marca Sasol PURALOX[®], la cual se compone de óxidos de aluminio en fase gamma (γ -Al₂O₃) de alta pureza. La alúmina se tamizó en una malla 60-70 para tener partículas de tamaño uniforme de 0.210-0.250 mm. En la Tabla 3 se presentan las características de esta alúmina.

El etanol empleado fue etanol anhidro con un contenido de agua de 0.003% marca Sigma-Aldrich[®], el cual contiene metanol (3 a 5% peso) y 2-propanol (4 a 6% peso). Como gas acarreador se utilizó gas nitrógeno, el cual se burbujea en el etanol contenido en los saturadores.

Tabla 3. Características del catalizador de alúmina ^[16]

	Unidades	Esferas 2.5 / 210
Diámetro	mm	2.5
Resistencia a la compresión	N	mín. 65
Densidad a granel	g/L	500-600
Área superficial	m ² /g	200-220
Volumen de poro	mL/g	mín. 0.75

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio con plato poroso para mantener el lecho fijo. La temperatura del lecho se midió con un termopar tipo K situado en la superficie externa del reactor y se mantuvo a la temperatura de reacción usando un horno vertical y un controlador de temperatura marca WEST modelo 4400.



5.3 Programa de temperatura para el reactor

Se fijó un programa de temperatura para el horno que calienta el reactor, midiendo con un termopar justo al lado de la cama catalítica. La reacción inició a una temperatura de 200 °C y se llevó hasta 350 °C en incrementos de 50 grados con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

El sistema se mantuvo isotérmico durante una hora a cada temperatura, para dar tiempo al sistema de reacción a que se estabilizara. La Figura 15 muestra el programa de temperatura utilizado para el calentamiento del horno, desde temperatura ambiente, de aproximadamente 25 °C a 200 °C en 10 minutos, esto es, calentando 17.5 °C por minuto, al alcanzar esta temperatura se mantiene en 200 °C por una hora, para aumentar a 250 °C en 5 minutos, con la misma velocidad de calentamiento, de esta manera se programó que fuera aumentando el calentamiento hasta llegar a 350 °C.

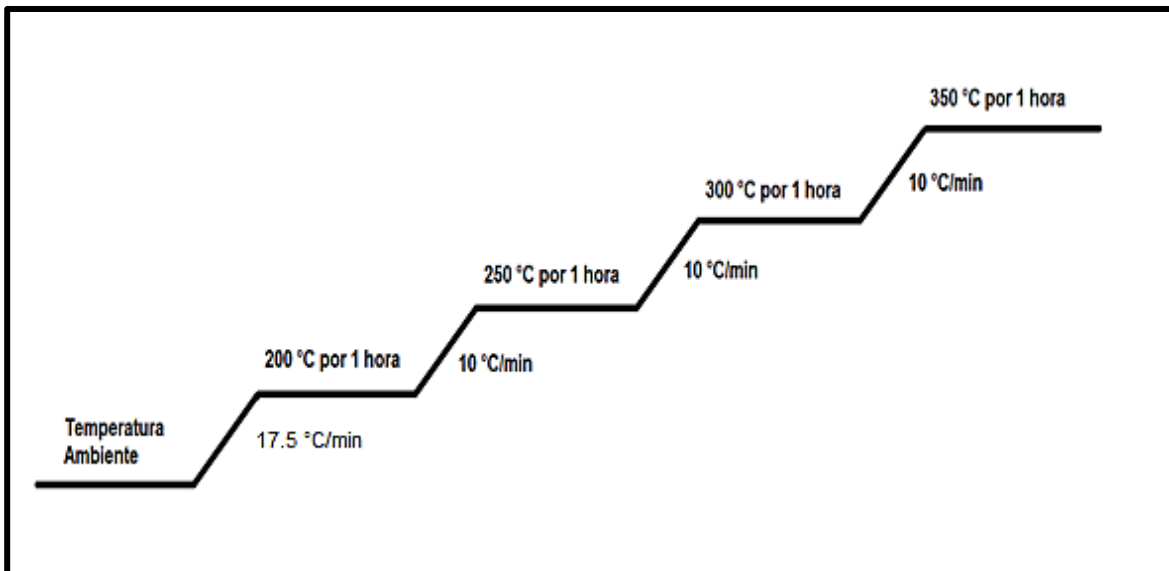


Figura 15. Programa de temperatura para calentamiento de horno.



5.4 Filosofía de operación

Se desarrolló una filosofía de operación, para asegurar un mejor control en la operación del equipo de reacción. A continuación, se describe la filosofía de arranque y paro del equipo de reacción de deshidratación de etanol catalizada por alúmina.

5.4.1 Arranque de equipo

- Llenar el baño de temperatura con agua, para mantener los saturadores a una temperatura constante de 25 °C.
- Colocar etanol en los saturadores al nivel deseado y ubicarlos en su posición.
- Poner la muestra de catalizador en el reactor y ubicarlo en su posición.
- Alinear las válvulas en el equipo, manteniendo cerrada la válvula de nitrógeno.
- Abrir la línea de nitrógeno, para esto se debe abrir el tanque de nitrógeno o verificar que ya esté abierto, después abrir las dos válvulas de paso previas a la línea de reacción.
- Poner el reóstato en posición y encenderlo, con el fin de mantener una temperatura constante de aproximadamente 200 °C en la línea.
- Para usar los saturadores, encender el baño de temperatura al deseado.
- En caso contrario utilizar el by pass para pasar directamente la corriente de gas al reactor.
- Ajustar el flujo de nitrógeno con el medidor de flujo másico para gases.
- En caso de usar el reactor, iniciar el programa de temperatura.
- Utilizar el by pass en el reactor para pasar el flujo por la línea del equipo de reacción.
- Se recomienda verificar la temperatura de los saturadores, del reactor, la posición del reóstato y el flujo de gas que está circulando por la línea.



5.4.2 Paro del equipo

- Cerrar el paso de flujo de nitrógeno por los saturadores, y abrir la válvula del by pass.
- Apagar el baño de temperatura de los saturadores.
- Dejar enfriar el reactor con flujo de nitrógeno.
- Apagar el programa de temperatura del reactor.
- Una vez frío el reactor, cerrar el flujo de nitrógeno.
- Apagar el reóstato.
- Cerrar las válvulas de paso de nitrógeno y del tanque.
- Retirar el reactor y guardar la muestra de catalizador.

5.5 Pretratamiento del catalizador

Previo al inicio de la reacción, se llevó a cabo el pretratamiento del catalizador. Se dejó pasar nitrógeno por la línea de las tuberías manteniendo los saturadores cerrados, esto es, sin presencia de etanol. El reactor permaneció abierto al paso del gas acarreador y cargado con la muestra de catalizador. La temperatura del reactor se elevó desde temperatura ambiente hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Se mantuvo a esta temperatura por media hora. De esta manera disminuyó la humedad que pudiera presentar la alúmina y así no tener dificultades con la reacción, ya que se desfavorece la síntesis de etileno al tener presencia de agua tanto en la muestra de catalizador como en la alimentación.

5.6 Concentración de etanol

Para el etanol dispuesto en los saturadores se calculó su concentración a partir de las constantes de Antoine, considerando que el etanol se encuentra a una temperatura de 25 °C y la presión de 585 mmHg, esto es a temperatura ambiente y



presión atmosférica, al momento de ser burbujeado por el gas acarreador nitrógeno. En la Tabla 4 se disponen las constantes de Antoine utilizadas para el cálculo de la concentración de etanol y a continuación se presenta el algoritmo utilizado.

Tabla 4. Constantes de Antoine^[17]

Etanol a 25 °C		
A	B	C
5.33675	1648.22	230.918

$$\log_{10}P^{\circ} = A - \frac{B}{T + C}$$

Donde: $P^{\circ} = \text{bar}$ y $T = ^{\circ}\text{C}$

Despejando la presión de vapor:

$$P^{\circ} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de Antoine y la temperatura:

$$P^{\circ} = 10^{\left(5.33675 - \frac{1648.22}{25+230.918}\right)}$$

$$P^{\circ} = 0.0788 \text{ bar} = 0.07773 = 59.07 \text{ mmHg}$$

@ presión atmosférica: $P_T = 585 \text{ mmHg}$

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{P^{\circ}}{P_T}$$

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{59.07 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}} = 0.1$$

$$C_{T0} = \frac{P_T}{R * T}$$

$$R = 0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$



$$C_{T_0} = \frac{(0.7697 \text{ atm})}{\left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (298.15 \text{ K})} = 3.148 * 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

A partir del valor de la concentración de etanol se calculó el flujo molar del etanol, así como el flujo molar total, siguiendo el siguiente algoritmo:

$$F_{T_0} = Q_0 * C_{T_0}$$

$$@ Q_0 = 80 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \dots \text{valor propuesto, tomado de la literatura}^{[6]}$$

$$F_{T_0} = \left(80 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}\right) \left(3.149 * 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}\right) = 2.5 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_{A_0} = F_{T_0} * y_{A_0}$$

$$F_{A_0} = \left(2.5 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}\right) (0.1) = 2.5 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

5.7 Análisis de productos de reacción. Programa de cromatografía de gases

A partir de pruebas y ajustes, se pudo establecer un programa de calentamiento de la columna del cromatógrafo de gases para la detección y análisis, con el cual se pudo identificar los productos que se obtienen en la reacción de deshidratación de etanol catalizada por alúmina. En la Figura 16 se muestra el programa que se utilizó. Las muestras derivadas de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 5890 series II, equipado con una columna Agilent HP-PLOT/Q, de dimensiones: 30 m x 0.530 mm x 40 µm, y un detector de ionización de flama FID.

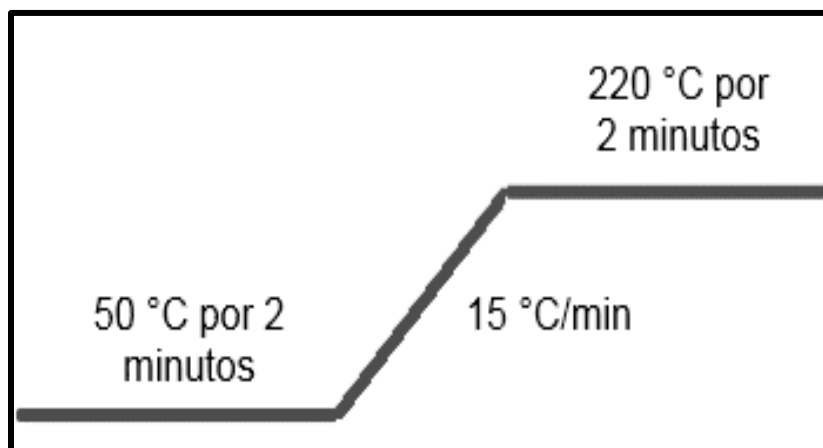


Figura 16. Programa de calentamiento de la columna en el cromatógrafo de gases.

Al inyectar las muestras en el cromatógrafo de gases, el orden en que aparecen las especies presentes en el gas de salida en el análisis del cromatógrafo es de menor a mayor peso molecular del compuesto que se trate, así el tiempo de retención en la columna es mayor al tener un peso molecular mayor de las especies producidas por la deshidratación de etanol. En la Tabla 5 se muestra el orden de aparición de los posibles productos de la reacción con su peso molecular.

Tabla 5. Peso molecular de los posibles compuestos a detectar

Orden de aparición en cromatograma	Componente	PM (g/mol)
1	Etileno	28.05
2	Metanol	32.04
3	Etanol	46.07
4	2-Propanol	60.10
5	Etil éter	74.12



5.8 Condiciones de reacción

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en condiciones de temperatura y presión normales, esto es a 585 mmHg y 25 °C, usando un reactor de flujo tubular empacado, en el cual se colocaron 0.25 g de alúmina como catalizador tamizado en malla 60-70. El tamaño de partícula que se utilizó es con el fin de disminuir los problemas de transferencia de masa interna.

La alimentación contenía una fracción de etanol de 0.1 acarreado con nitrógeno, en un caudal total de 80 cm³/min. El gas portador nitrógeno se hizo pasar a través de dos burbujeadores en serie, los cuales contenían etanol al 90% de pureza.

La reacción se realizó por cuatro horas y cuarenta minutos, en este tiempo la temperatura en el experimento se varió por etapas de 200 a 350°C, con incremento de temperatura de 50 °C. En esta prueba los gases de salida se analizaron mediante un cromatógrafo de gases (GC) HP series II 5890. Se tomaron muestras a distintos tiempos de avance de reacción. También, se siguió la filosofía de operación y el pretratamiento del catalizador antes descrito para comenzar a realizar la deshidratación de etanol catalizada por alúmina.

Antes de hacer pasar la corriente de alimentación a través del lecho del catalizador se hicieron tres inyecciones de la alimentación con el fin de identificar el porcentaje de etanol en la mezcla de alimentación. En la Figura 17 se presenta un ejemplo de cromatograma obtenido de la corriente de alimentación, donde puede observarse la presencia de tres picos bien definidos asignados, de menor a mayor tiempo de retención, a metanol, etanol y 2-propanol.

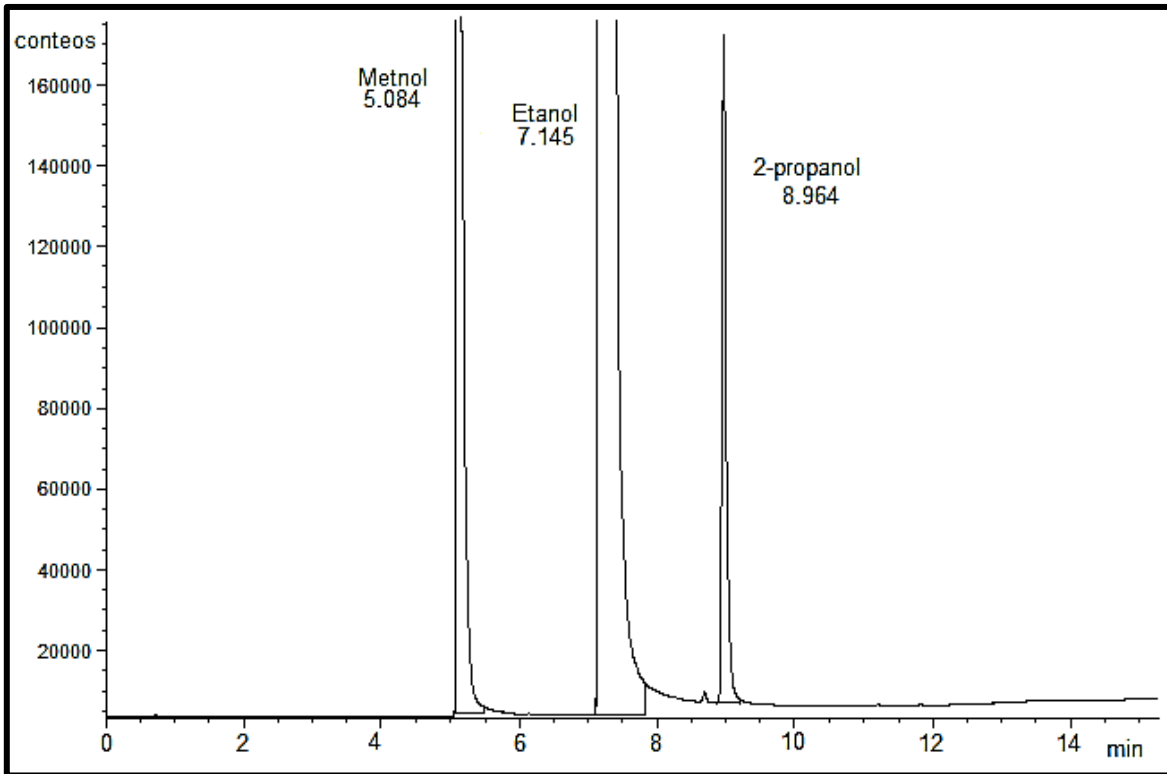


Figura 17. Cromatograma de la alimentación.



Capítulo 6. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados para definir las condiciones de reacción que permitieron llevar a cabo la deshidratación de etanol para obtener un alto rendimiento del producto deseado: etileno.

Posteriormente, se presentan los resultados del análisis de productos de reacción obtenidos mediante cromatografía de gases, la conversión de etanol y rendimiento versus temperatura de operación.

6.1 Avance de reacción

A partir del análisis de la muestra de reacción que el cromatógrafo de gases aporta, se procedió al tratamiento de datos provenientes de los cromatogramas. En la Tabla 6 se muestra el avance de la reacción con los conteos obtenidos del área bajo la curva para los diferentes picos del cromatograma (conteos por segundo) correspondientes a los productos identificados, el tiempo de reacción y la temperatura del reactor.

En la Figura 18 se muestra un cromatograma de los productos de reacción cuando esta se llevó a cabo a una temperatura de 350 °C.

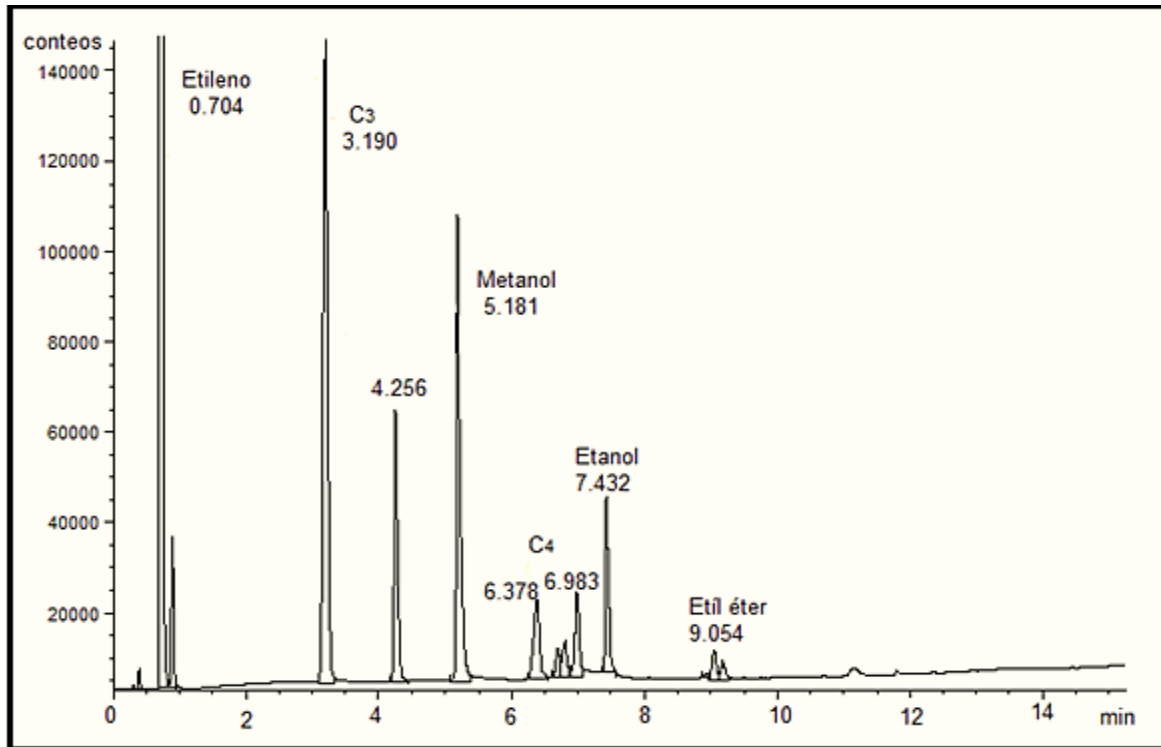


Figura 18. Cromatograma a 350 °C.

Tabla 6. Avance de reacción para la deshidratación de etanol catalizada con 0.25 gramos de alúmina

Inyección	Temperatura [°C]	Tiempo reacción [min]	Área [conteos por segundo]				Suma
			Etileno	Etanol	Etil éter	Otros*	
1	Alimentación	0	0	28 730 000	0	2 959 542	31 689 542
2	200	7	22 290	9 413 310	17 960	1 282 468	12 236 028
3	200	52	103 322	11 359 800	1 336 790	1 145 998	13 945 910
4	250	76	641 177	6 230 950	5 414 810	2 265 603	14 552 540
5	250	98	701 979	5 889 680	5 625 480	2 253 185	14 470 324
6	250	120	569 259	7 240 080	5 558 350	2 249 234	15 616 923
7	300	143	10 702 700	2 129 030	2 475 320	2 433 818	17 740 868
8	300	179	9 380 550	4 080 428	3 149 690	1 215 960	17 826 628
9	350	207	16 402 600	137 687	5 679	1 737 288	18 283 253
10	350	248	15 012 800	138 640	16 386	167 409	16 840 236

*Otros: Metanol, 2-propanol y productos no identificados en la alimentación.



Se realizaron diez inyecciones al cromatógrafo a lo largo del experimento, de las cuales la primera es la muestra en blanco, inyectando el alcohol utilizado en la reacción. Las inyecciones posteriores se realizaron en el intervalo temperatura de 50 °C, iniciando en 200 hasta 350 °C.

Partiendo de la premisa que el área bajo la curva resultado del cromatograma es proporcional al porcentaje en peso de reactivo o producto, se observa que la concentración de los alcoholes que se alimentaron junto al etanol, es decir, metanol y 2-propanol, así como también, los compuestos indeseados que se forman como consecuencia de la interacción de los reactivos con el catalizador se mantienen constante en cada intervalo de temperatura conforme avanza la reacción, lo cual representa el estado estacionario. Por lo tanto, en este capítulo se discutirán sólo los productos principales derivados de la deshidratación de etanol, etileno y etil éter.

Una comparación de las concentraciones obtenidas en la prueba en blanco, esto es la inyección uno, con las muestras inyectadas después ($t > 0$), se tiene una disminución de la concentración de etanol con respecto al aumento de la temperatura, debido a la acción del catalizador se forma la olefina (etileno) y el éter correspondiente (etil éter).

De los resultados mostrados en la Tabla 6, se observa que los conteos de productos, etileno y etil éter, siguen un comportamiento donde a baja temperatura se favorece la formación de etil éter. Como era de esperarse, los conteos de etanol disminuyen al aumentar los de etil éter en el intervalo de tiempo que va del inicio de la reacción a los 120 minutos, aquí la temperatura va de 200 a 250 °C. Por el contrario, al incrementar la temperatura, los conteos de etileno van en aumento con la consiguiente disminución de la producción de etil éter hasta llegar a un valor mínimo, donde el etanol se convierte a etileno llegando a una máxima conversión con una temperatura de 350 °C y en un tiempo de 207 minutos de reacción.



6.2 Conversión de etanol

La conversión de etanol indica la fracción del etanol que se está convirtiendo en productos. Para este cálculo se siguió el algoritmo que se muestra a continuación, donde se determinó el número de moles con la fracción molar, lo cual da paso a la definición de conversión de etanol.

$$x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}$$
$$x_3 = \frac{\frac{\%Peso_3}{100}}{\frac{\%Peso_1}{PM_1} + \frac{\%Peso_2}{PM_2} + \frac{\%Peso_3}{PM_3} + \frac{\%Peso_4}{PM_4} + \frac{\%Peso_5}{PM_5}}$$
$$n_3 = \frac{\%Peso_3}{100} \times PM_3$$
$$X_3 = \frac{n_3(entrada) - n_3(salida)}{n_3(entrada)} \times 100$$

Donde:

x = Fracción molar de la especie

n = Número de mol

$\%Peso$ = $\%Área$

PM = *Peso molecular*

Subíndices = 1: Etileno, 2: Metanol, 3: Etanol, 4: 2 – propanol, 5: Etil éter

X = *Conversión*

En la Tabla 7 se presentan los valores de conversión, donde la inyección uno es la prueba en blanco, sólo se tiene el número de moles de etanol, siendo la muestra con el número de mol más alto (0.0197 mol) de etanol. Este valor corresponde a moles de entrada que se considerará para el cálculo de la conversión de etanol.



Tabla 7. Conversión de etanol

Inyección	T [°C]	Área etanol [%]	n_{EtOH}	X_{EtOH}	$\%X_{\text{EtOH}}$
1	0	90.66	0.0197	0	0
2	200	76.93	0.0167	0.1514	15.14
3	200	81.46	0.0177	0.1015	10.15
4	250	42.82	0.0093	0.5277	52.77
5	250	40.70	0.0088	0.5511	55.11
6	250	46.36	0.0101	0.4886	48.86
7	300	12.00	0.0026	0.8676	86.76
8	300	22.89	0.0050	0.7475	74.75
9	350	0.75	0.0002	0.9917	99.17
10	350	0.82	0.0002	0.9909	99.09

En cada intervalo de temperatura se alcanzó estado estacionario. En la Tabla 8 se presenta el promedio de conversión para cada temperatura.

Tabla 8. Conversión de etanol promedio

T (°C)	$\%X_{\text{EtOH}}$ promedio
200	12.65
250	52.25
300	80.76
350	99.13

En la Figura 19 se muestra la conversión promedio de etanol (%) versus la temperatura (°C) de reacción. Se observa que, a una temperatura de 200 °C la conversión de etanol tiene un valor de 12.65%, la cual es baja y se favorece la formación de etil éter. Al incrementar la temperatura a 250 °C la conversión de etanol comienza a ser significativa, mayor a 50%. Sin embargo, a dicha temperatura



se sigue favoreciendo la formación del producto secundario: etil éter. Cuando se alcanzan los 300 °C la conversión de etanol aumentó considerablemente a 80.76% y la formación de etileno se favoreció. Finalmente, a la temperatura de 350 °C se llega a un máximo de conversión de etanol con valor de 99.13%, en esta temperatura de reacción se obtuvo que la concentración de etileno es máxima y la concentración de etil éter es mínima.

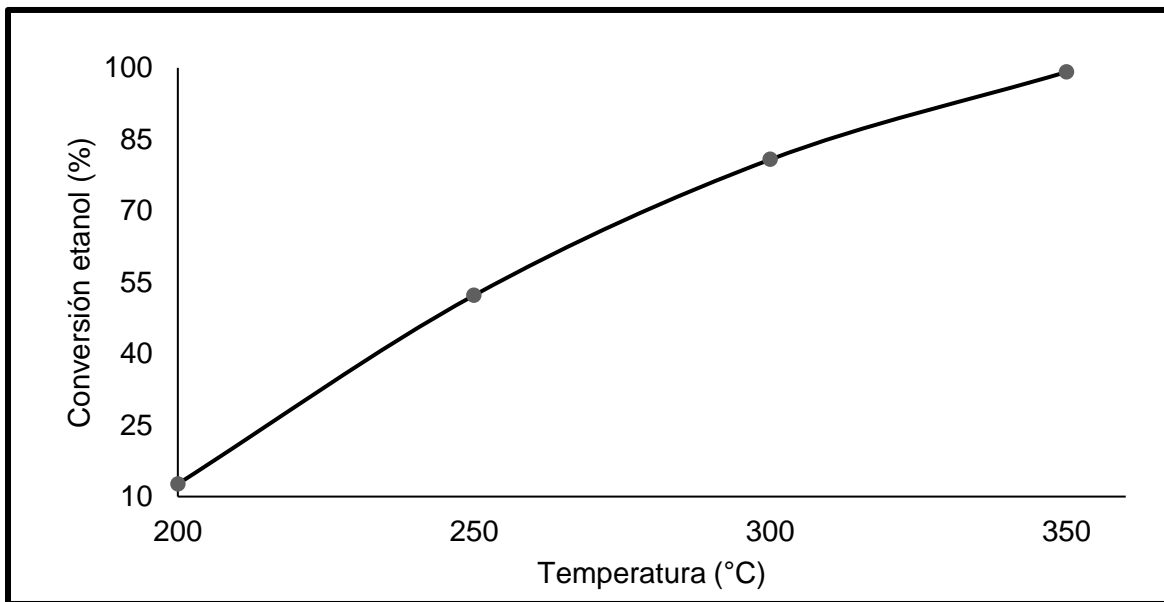


Figura 19. Conversión de etanol vs temperatura.

6.3 Rendimiento

En la reacción de deshidratación analizada, ocurren más de una reacción química que se llevan a cabo simultáneamente, por lo que, se dice que se tienen reacciones múltiples. En este caso, se debe lograr que el etanol sólo se transforme en etileno. Esto quiere decir que la ruta preferida es la deshidratación unimolecular de etanol catalizada por alúmina. Sin embargo, la deshidratación no fue la única reacción que se llevó a cabo, provocando que no todo el etanol reaccionara para formar el



producto deseado. De esta manera se calculó el rendimiento como la relación entre la cantidad de producto obtenido de la reacción y la cantidad del producto deseado.

$$\text{Rendimiento} = R = \frac{\text{conteos}_{\text{molécula}}}{\text{conteos}_{\text{total}}}$$

En la Tabla 9, se resumen los resultados obtenidos de rendimiento para los productos presentes en el gas de salida y los productos no identificados rotulados como “Otros”. Se presenta un valor de rendimiento de etileno máximo de 0.8971 en la inyección nueve a una temperatura de 350 °C y 0.3888 para el etil éter en la inyección cinco, esto a una temperatura de 250 °C. Los valores mínimos en estas inyecciones tienen un valor de 0.0003 para el etil éter, en la inyección nueve a la temperatura de reacción 350 °C y 0.0018 para el etileno en la inyección dos a una temperatura de 200 °C.

Tabla 9. Rendimiento, obtenido a diferente temperatura utilizando catalizador de alúmina

Inyección	T (°C)	Rendimiento				Suma	X_{EtOH}
		Etileno	Etanol	Etil éter	Otros		
1	0	0	0.9066	0	0.0934	1	0
2	200	0.0018	0.7693	0.1241	0.1048	1	0.1514
3	200	0.0074	0.8146	0.0959	0.0822	1	0.1015
4	250	0.0441	0.4282	0.3721	0.1557	1	0.5277
5	250	0.0485	0.4070	0.3888	0.1557	1	0.5511
6	250	0.0365	0.4636	0.3559	0.1440	1	0.4886
7	300	0.6033	0.1200	0.1395	0.1372	1	0.8676
8	300	0.5262	0.2289	0.1767	0.0682	1	0.7475
9	350	0.8971	0.0075	0.0003	0.0950	1	0.9917
10	350	0.8915	0.0082	0.0010	0.0993	1	0.9909



Con los valores de la Tabla 9 y tomando en cuenta que en cada intervalo de temperatura se alcanzó el estado estacionario, se promedió el rendimiento de los productos de la deshidratación de etanol, así en la Tabla 10 se obtuvieron los rendimientos promedio en cada intervalo de temperatura estudiada y se retoman los valores de conversión de etanol promedio para su análisis.

Tabla 10. Rendimiento promedio

Etileno	Rendimiento promedio			X_{EtOH} promedio	T (°C)
	Etanol	Etil éter	Otros		
0	0.9066	0	0.0934	0	0
0.0046	0.7919	0.1100	0.0935	0.1265	200
0.0430	0.4329	0.3723	0.1518	0.5225	250
0.5647	0.1745	0.1581	0.1027	0.8076	300
0.8943	0.0079	0.0006	0.0972	0.9913	350

Se graficaron las curvas que describen el comportamiento del rendimiento promedio de los productos de la reacción con respecto a la conversión promedio de etileno con forme el tiempo de reacción avanzaba. En la Figura 20 se muestra la curva del rendimiento con respecto a la conversión de etanol a cada intervalo se temperatura.

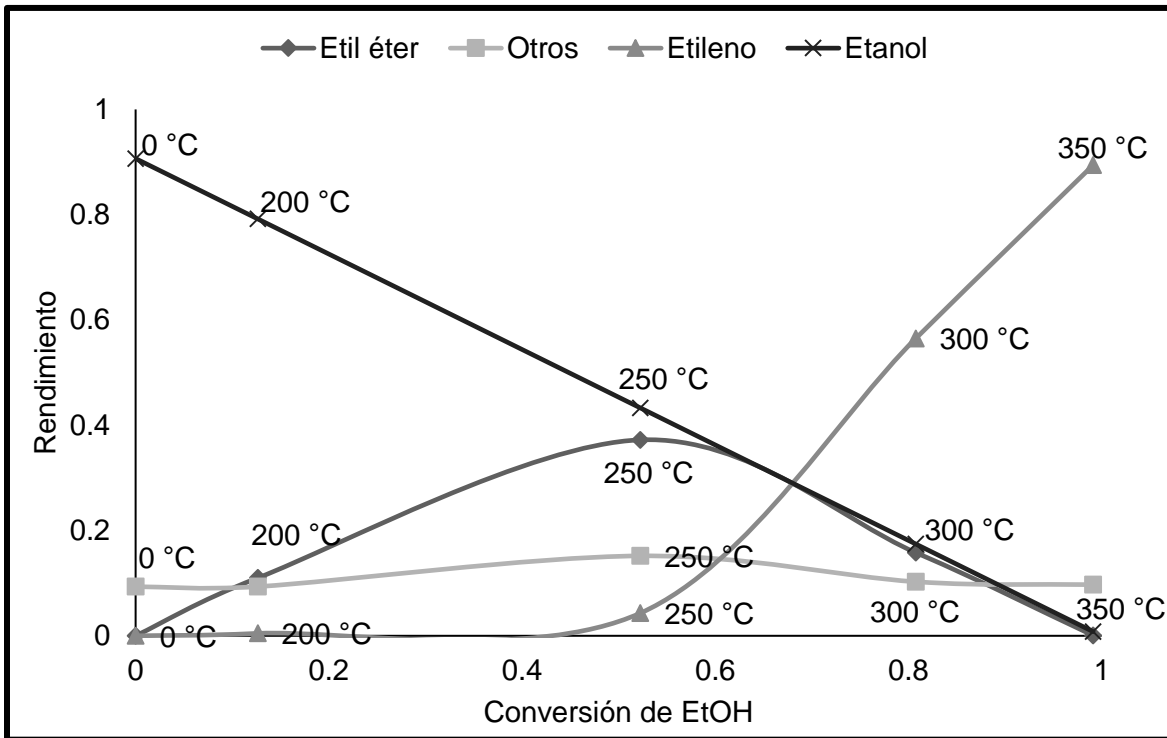


Figura 20. Rendimiento de los productos principales de la deshidratación de etanol catalizada con 0.25 g vs conversión de etanol.

También se graficaron los rendimientos contra las temperaturas estudiadas, en la Figura 21 se observan las curvas que describen el comportamiento de el rendimiento de los productos con el aumento de la temperatura.

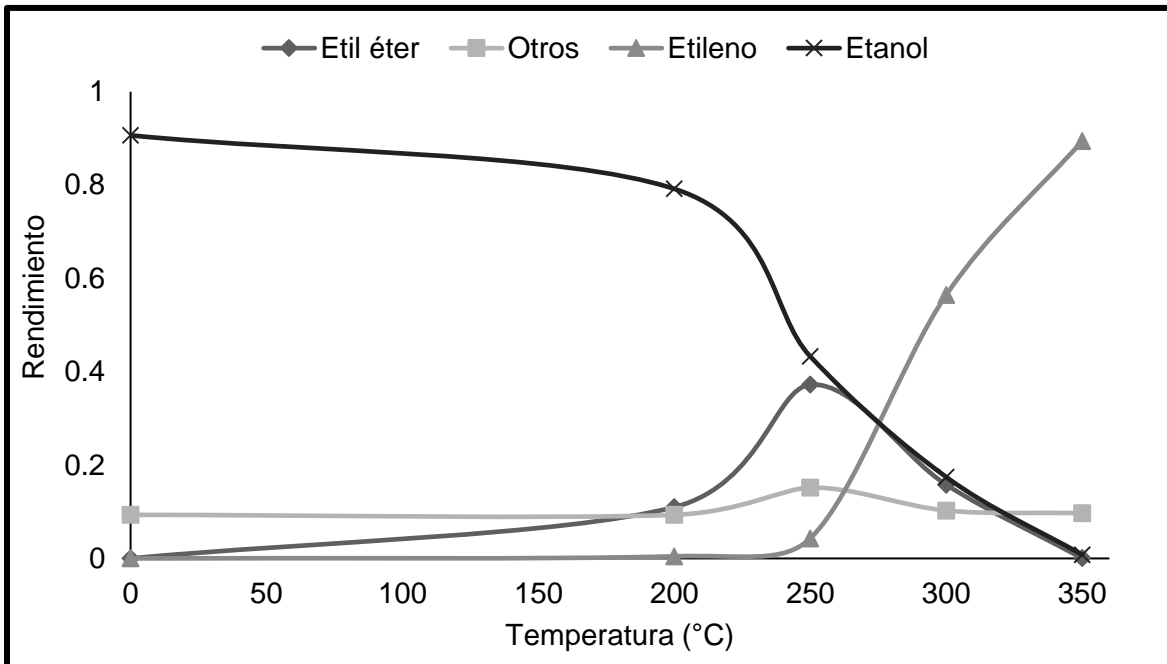


Figura 21. Rendimiento de los productos principales de la deshidratación de etanol catalizada con 0.25 g de alúmina vs temperatura.

En las dos figuras anteriores se observa que a conversiones bajas de etanol se tiene un alto rendimiento a etil éter, un producto no deseado, lo cual ocurre en la temperatura de reacción que va de 200 a menor de 300 °C, por otra parte, el rendimiento de etileno se favorece cuando se tiene una alta conversión de etanol y temperatura mayor a 300 °C. Cabe destacar que al alcanzar una conversión de etanol máxima resulta en un máximo de rendimiento para el etileno y un mínimo para etil éter, esto sucede a una temperatura de 350 °C.



Capítulo 7. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas de este estudio se muestran a continuación:

- ❖ Los experimentos que se realizaron presentaron un buen desarrollo en la deshidratación de etanol usando alúmina como catalizador ácido para la obtención de etileno.
- ❖ El sistema de reacción diseñado permite llevar a cabo la evaluación catalítica de materiales para la deshidratación de etanol a presión atmosférica y en reactor continuo de lecho fijo.
- ❖ El sistema de análisis de productos de reacción implementado mediante cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de flama permitió reconocer los productos principales de reacción.
- ❖ El catalizador utilizado, alúmina, permitió seguir el avance de reacción para la producción de etileno a partir de etanol en un intervalo de temperatura de 200 a 350 °C. Este material actúa como un ácido de Lewis en sus interacciones con alcoholes simples.
- ❖ Los resultados obtenidos cumplen con la premisa identificadas en la literatura, donde a mayor conversión de etanol, mayor es la formación de etileno. Por otro lado, cuando se alcanza la conversión máxima de etanol, el producto no deseado (etil éter) se produce en cantidades mínimas.
- ❖ Luego de contar con el equipo necesario para llevar a cabo la deshidratación de etanol, se puede estudiar a fondo esta reacción partiendo de premisas como: qué cantidad de etileno formado en las condiciones implementadas es la máxima. También, se puede estudiar la competencia entre agua y etanol



para ocupar los sitios de adsorción, de esta manera minimizar el fenómeno de adsorción de agua y optimizar la producción de etileno.

- ❖ Como trabajo a futuro podría ser el uso de un catalizador que brinde un mayor número de sitios activos ácidos que mejoren la producción de etileno con las condiciones implementadas en el presente documento.



Capítulo 8. Referencias bibliográficas

- [1] M. Zhang, Y. Yu (2013). Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Ind. and Eng. Chem. and Res*, 52, 9505–9514.
- [2] www.plastico.com/temas/Estados-Unidos-y-China-lideraran-capacidad-mundial-de-etileno-para-2017+102577; Londres, Reino Unido, enero de 2015.
- [3] F. Serna, L. Barrera, H. Montiel (2011). Impacto Social y Económico en el Uso de Biocombustibles. *J. Technol. Manag. Innov.* 6,100-114.
- [4] OECD (2014), *Biobased Chemicals and Bioplastics: Finding the Right Policy Balance*, OECD Science, Technology and Industry Policy Papers, No. 17, OECD Publishing, <http://dx.doi.org/10.1787/5jxwwfjx0djf-en>.
- [5] L. F. Albright, B. L. Crynes, L. Tan (2003). Thermal Cracking. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, 613–626.
- [6] H. Pines, J. Manassen, (1966). The Mechanism of Dehydration of Alcohols over Alumina Catalysts. *Adv. Catal. Relat. Subject.* 16, 49–93.
- [7] T. K. Phung, L. P. Hernández, A. Lagazzo, G. Busca (2015). Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects, *Applied Catalysis: A General* 493, 77-89.
- [8] T. K. Phung, A. Lagazzo, M. A. R. Crespo, V. S. Escribano, G. Busca (2014). A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol, *Journal of Catalysis* 311, 102–113.
- [9] G. Busca. (2014). The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today* 226, 2-13.
- [10] J. H. Kwak, D. Mei, C. H. F. Peden, R. Rousseau, J. Szanyi. (2011). (100) facets of γ -Al₂O₃: The active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions. *Cat Lett*, 141, 649-655.



-
- [11] R. Chang. Química. Décima Edición. Editorial McGraw-Hill. China 2010.
- [12] J. F. DeWilde, H. Chiang, D. A. Hickman, C. R. Ho, and A. Bhan. (2013). Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition. ACS Catalysis, 3 (4), pp 798–807.
- [13] Storch de Garcia y Ascencio J. M. Fundamentos de la cromatografía de gases. 2ª edición. Editorial Alhambra. Madrid, España, 1975.
- [14] CF Poole (2016). Detectors. Wayne State University, Detroit, MI, USA. Elsevier Inc. All rights reserved, pp. 1-13. Recuperado de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472117196>
- [15] W. Alharbi, E. Brown, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov (2014). Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase. Journal of Catalysis, 319, 174–181.
- [16] Sasol, researching new frontiers (2015). Recuperado de: 121015_Spheres_Extrudates_Shapes.pdf
- [17] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell. The Properties of Gases and Liquids. 5th edition. McGraw Hill, New York, 2001.



Apéndice

A continuación, se presenta el cromatograma de la primera inyección realizada, donde la muestra solo contiene el alcohol utilizado en la reacción, los resultados fueron obtenidos del análisis hecho por el cromatógrafo de gases usado para detectar los gases de salida en la deshidratación de etanol catalizada por alúmina.

Tabla 11. Inyección 1, prueba en blanco, reactor cerrado, saturadores abiertos

Pico #	Tiempo [min]	Área [%]	Área [conteos*s]	Compuesto
1	5.084	6.90045	2.19E+06	Metanol
2	7.145	90.66082	2.87E+07	Etanol
3	8.964	2.43873	7.73E+05	2-propanol
Total:		100	3.16895E+07	

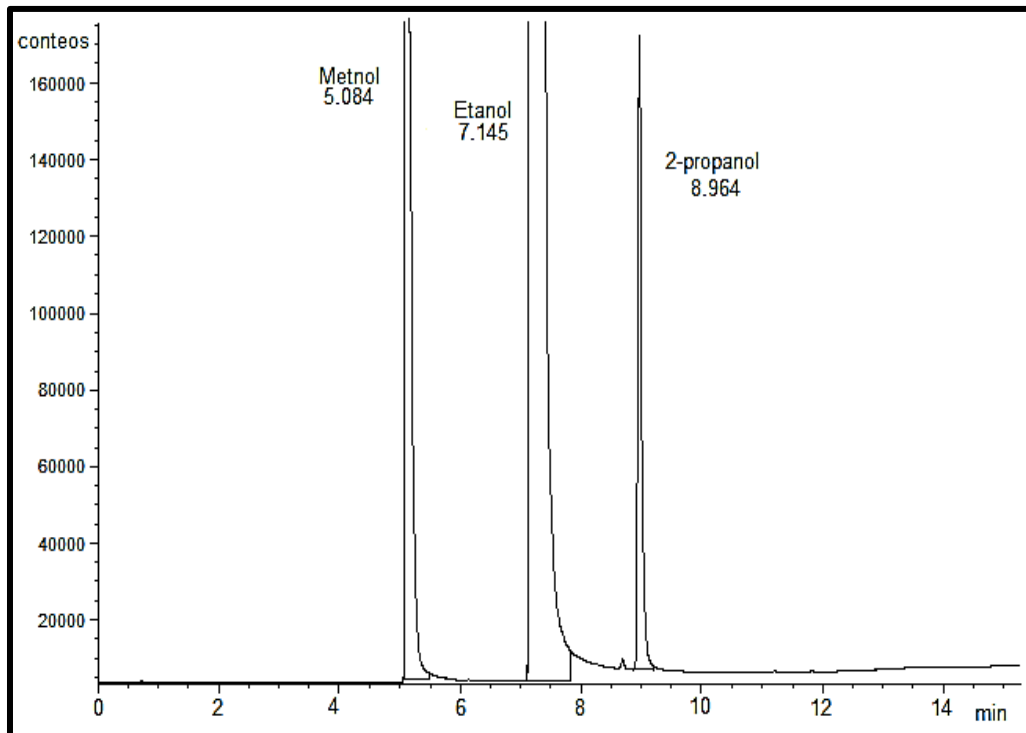


Figura 22. Cromatograma resultado de la prueba en blanco.