



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

*Producción de etileno por deshidratación de bioetanol
utilizando heteropoliácidos soportados*

Tesis

Que para obtener el título de
Ingeniero químico

Presenta

Jonatán Vladimir Martínez Domínguez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



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: | Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo |
| VOCAL: | Profesor: Aída Gutiérrez Alejandre |
| SECRETARIO: | Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda |
| 1er. SUPLENTE: | Profesor: Hugo Ortiz Moreno |
| 2° SUPLENTE: | Profesor: Alejandra Mendoza Campos |

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE
QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUSTENTANTE:

Jonatán Vladimir Martínez Domínguez

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química por brindarme una formación académica y las herramientas para desarrollar satisfactoriamente una vida laboral.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre por su guía académica, técnica, paciencia y tiempo dedicado para la realización de este trabajo escrito y experimental además del apoyo para la conclusión de este proyecto y mis estudios de licenciatura.

Al UNICAT por la oportunidad ofrecida para la realización del trabajo experimental de este trabajo escrito.

Al IQ Iván Puente Lee de la USAII-FQ por los análisis de Sem – eds.

A los apoyos financieros:

- Proyecto DGAPA-PAPIIT IN 113518
- PAIP FQ-UNAM 5000-9072

A mis compañeros del Laboratorio 221, por su ayuda, consejo y sobretodo su amistad que a pesar que vayamos por caminos diferentes, seguirá presente.

J

R y M



Tabla de contenido

| | |
|---|----|
| Nomenclatura | 3 |
| 1. Resumen | 4 |
| 2. Introducción | 5 |
| 3. Antecedentes..... | 7 |
| 3.1. Tecnología ATJ..... | 8 |
| 3.2. Deshidratación de etanol | 10 |
| 3.3. Alúmina | 13 |
| 3.4. Heteropoliácidos | 16 |
| 4. Marco Teórico..... | 22 |
| 4.1. Técnicas analíticas..... | 22 |
| 4.1.1. Cromatografía de gases (CG) | 23 |
| 4.1.2. Espectrómetro de masas (EM) | 25 |
| 4.2. Análisis textural | 27 |
| 4.2.1. Método BET..... | 28 |
| 4.2.2. Método BJH..... | 29 |
| 4.3. Adsorción | 30 |
| 4.3.1. Fisorción | 31 |
| 4.3.2. Condensación capilar | 31 |
| 4.3.3. Tamaño de poro | 31 |
| 4.3.4. Isotermas de adsorción | 32 |
| 4.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)..... | 35 |
| 4.5. Análisis FTIR para Py adsorbida. Determinación de acidez superficial | 39 |
| 5. Hipótesis..... | 41 |
| 6. Objetivo | 42 |
| 6.1. General | 42 |
| 6.2. Particulares | 42 |
| 7. Metodología de trabajo | 43 |
| 7.1. Síntesis del catalizador | 43 |
| 7.2. Pruebas de actividad catalítica..... | 44 |
| 7.2.1. Acondicionamiento del equipo de reacción | 44 |
| 7.2.2. Desempeño catalítico | 44 |



| | | |
|---------|--|-----|
| 7.3. | Caracterización del catalizador | 46 |
| 7.3.1. | Acidez superficial. Adsorción de Py..... | 47 |
| 8. | Resultados y análisis | 48 |
| 8.1. | Actividad catalítica | 48 |
| 8.2. | Caracterización de los catalizadores..... | 55 |
| 8.2.1. | Propiedades Texturales. Fisisorción de nitrógeno..... | 56 |
| 8.2.2. | Acidez superficial de los catalizadores | 58 |
| 8.2.3. | Cuantificación de sitios ácidos superficiales..... | 61 |
| 8.2.4. | Rendimiento vs acidez superficial. | 64 |
| 8.3. | Estabilidad catalítica | 66 |
| 9. | Conclusiones | 67 |
| 10. | Referencias bibliográficas | 68 |
| 11. | Anexo | 74 |
| 11.1. | Anexo 1. Preparación de catalizadores | 74 |
| 11.2. | Anexo 2. Curvas de histéresis | 77 |
| 11.3. | Anexo 3. Análisis textural de los catalizadores | 81 |
| 11.4. | Anexo 4. Resultados del análisis en cromatógrafo | 85 |
| 11.5. | Anexo 5. Resultados del análisis por FTIR..... | 90 |
| 11.6. | Anexo 6. Estabilidad del catalizador HPA5..... | 94 |
| 11.7. | Anexo 7. Memoria de cálculo..... | 95 |
| 11.7.1. | Cálculo de la fracción mol y concentración al inicio del EtOH..... | 95 |
| 11.7.2. | Cálculo de WHSV..... | 96 |
| 11.7.3. | Cálculo de sitios ácidos..... | 97 |
| 11.7.4. | Cálculo de rendimiento de C=C y conversión de EtOH..... | 98 |
| 11.8. | Anexo 8. Índices | 99 |
| 11.8.1. | Índice de ilustraciones..... | 99 |
| 11.8.2. | Índice de gráficas | 101 |
| 11.8.3. | Índice de tablas | 102 |



Nomenclatura

| | |
|-----------|---|
| AFM | Ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) |
| AFT | Ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) |
| Al_2O_3 | γ -Alúmina |
| ATJ | Alcohol to Jet |
| ASM | Ácido silicomolibdico ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) |
| AST | Ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| C=C | Etileno |
| CG | Cromatógrafo de gases |
| DEE | Dietil éter |
| EM | Espectrómetro de masas |
| EtOH | Etanol |
| FTIR | Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier |
| H-Cl | Ácido Clorhídrico |
| HPA | Heteropoliácido |
| HPAx | % en peso de HPA |
| IR | Infrarrojo |
| Mo | Molibdeno |
| N_2 | Nitrógeno |
| Py | Piridina |
| SAPO | Silicoaluminofosfatos |
| TCD | Detector de conductividad térmica |
| WHSV | Weight hourly space velocity (Velocidad espacial como el cociente del peso de la alimentación por masa de catalizador por hora) |



1. Resumen

Durante años se ha buscado la manera de crear combustibles que aporten una menor carga de contaminantes al medio ambiente, así como, la reducción de los que existen en la atmósfera. Entre los combustibles de vanguardia que se tienen, los biocombustibles son una alternativa a los ya existentes de origen fósil.

Se han desarrollado nuevas tecnologías que deriven en la obtención y aprovechamiento de combustibles que no dañen el medio ambiente. Una alternativa ha sido la producción de etileno a partir de la deshidratación de bioetanol. El etileno es uno de los compuestos precursores para la producción de varios compuestos orgánicos así como de plásticos y polímeros entre otros. La deshidratación de bioetanol, para obtener etileno, es uno de los primeros pasos de la tecnología ATJ (Alcohol To Jet), esta reacción se efectúa en los sitios ácidos de un catalizador soportado; en el caso de este proyecto, se sintetizaron a partir de un heteropoliácido (HPA) como el ácido fosfomolibdico (AFM) soportado en alúmina y variando la concentración de AFM. Los materiales se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas para analizar sus propiedades texturales y adsorción de piridina para evaluar la acidez superficial. El desempeño catalítico se evaluó en la prueba de interés (deshidratación de etanol) a temperaturas de 200, 300 y 350 °C.

Los resultados muestran que, a 350 °C, se favorece una alta conversión de etanol y el rendimiento a etileno. A baja temperatura (200°C) se tiene solamente la producción de dietil éter.

El aumento de la carga de AFM no muestra un mejor rendimiento en la producción de etileno pero sí un incremento, a la concentración más elevada (5% HPA), en el rendimiento a productos de un mayor número de carbonos; principalmente propileno y butileno mostrando una correlación entre el número total de sitios ácidos y la formación de olefinas de mayor número de carbonos.



2. Introducción

En los últimos años, se ha dado un incremento en la contaminación del aire, este problema representa un riesgo para la salud y bienestar de la población humana.

Los contaminantes atmosféricos que causan el deterioro, tanto de la atmósfera como de la salud humana, consisten en una gran variedad de vapores, gases y partículas. Algunos de los contaminantes más comunes en el aire, consisten en gases inorgánicos, especialmente óxidos de nitrógeno, azufre y carbono. Estos contaminantes tienen una clasificación por su origen, composición química o estado de agregación molecular.

Por su origen, se clasifican en contaminantes primarios y secundarios: como contaminantes primarios, se tiene: óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, que son emitidos directamente a la atmósfera. Los contaminantes secundarios, son los que se forman en la atmósfera por reacciones fotoquímicas o por hidrólisis u oxidación, como el ozono.

Para la reducción de estos contaminantes, se han propuesto varias soluciones en relación a los combustibles fósiles que se usan; el uso de energías renovables como los biocombustibles ha sido la vanguardia de una solución real a la contaminación atmosférica generada en fuentes móviles.

Existen tres tipos de clasificación de biocombustibles, los convencionales o de primera generación, que son los hechos a base de almidón, azúcar o aceite vegetal, los de avanzada o segunda generación, que están hechos de biomasa lignocelulósica o cultivos de tipo madera y de residuos agrícolas, y los de tercera generación se producen mediante microorganismos como bacterias, hongos y algas, lípidos de composiciones similares a los aceites vegetales.

La producción de biocombustibles convencionales, según la naturaleza de la biomasa y el tipo de combustible deseado, puede utilizar diferentes métodos para obtenerlos: procesos mecánicos (astillado, trituración, compactación), termoquímicos (combustión, pirolisis y gasificación), biotecnológicos (micro bacterianos o enzimáticos) y extractivos. [1]



Otra forma de obtener biocombustibles es por medio de la reacción de oligomerización de moléculas de cadena corta como el etileno, propileno y butileno, provenientes, por ejemplo, de la deshidratación de alcoholes.

Por lo tanto, se requiere el estudio de materiales catalíticos para la producción de olefinas de cadena corta (C_2-C_4). Este tipo de compuestos se obtiene a partir de la deshidratación de alcoholes por lo que se requiere que los catalizadores tengan la acidez superficial óptima para llevar a cabo la reacción.



3. Antecedentes

En la literatura se reporta el uso de zeolitas con alto rendimiento a etileno (H-Ferrierita H-Mordenita, H-ZSM5, H-BEA, H-Y y H-USY) sin embargo, los sitios ácidos presentan una fuerza elevada lo que provoca una rápida desactivación del catalizador [2], por lo que se requieren catalizadores con sitios ácidos de fuerza media.

Otro tipo de catalizadores de acidez media que se reportan en la literatura y que producen alto rendimiento a etileno (90% a 320 °C) son los silicoaluminofosfatos (SAPO-n), sin modificar [3] y modificados, estos últimos modificados con Mn^{2+} y Zn^{2+} y de acuerdo con Yu Chen et al. [4] el rendimiento a etileno obtenido con Mn-SAPO-34 fue de 97.8% a 340 °C y WHSV de 2 h⁻¹, no observando desactivación del catalizador durante 10 horas de reacción. En otro trabajo de investigación reciente realizado por Zhong et al. [5] en contraste con lo reportado por Yu Chen [4] y donde se evalúa el desempeño catalítico de SAPO-34 dopada con cationes de Zinc en la reacción de metanol a olefinas, se muestra un rendimiento a etileno de ~55% a 475 °C y WHSV de 2 h⁻¹ durante 3 horas de reacción y con formación de coque en la superficie de los materiales por lo que no hay consenso en lo publicado en la literatura para este tipo de materiales.

Existen algunos trabajos en los que se reporta el uso de heteropoliácidos (HPA's) sin soportar tales como el ácido fosfotúngstico (AFT), ácido fosfomolibdico (AFM) y el ácido silicotúngstico (AST), obteniendo un rendimiento de hasta 77% de etileno con AFT a 250 °C [6]. Además la presencia de moléculas de agua en la estructura de tipo Keggin de los HPA's incrementó la fuerza ácida de éstos. Sin embargo, no se reportan resultados de su estabilidad.

En otros trabajos relacionados al uso de HPA's como el de Bokade et al. [7] para el AFT soportado en arcilla montmorillonita, se reportan conversiones de etanol de 74-75% con rendimientos de etileno del 92%, a una temperatura relativamente baja de 250 °C [7]. Estos autores consideran que la arcilla participa en la reacción como parte del catalizador, tal como lo hace el soporte de Al_2O_3 ; pero para este caso en particular, la arcilla sólo actúa como soporte de la fase activa. En este estudio los



autores no reportan la desactivación del catalizador durante las 6 horas en que se efectuó la reacción.

En resumen son varios los trabajos de investigación reportados sobre el uso de HPA's con y sin soporte en donde se presenta un buen desempeño catalítico en cuanto a selectividad a etileno (hasta del 92%) y temperatura baja (250 °C) pero no se reporta la estabilidad de los catalizadores con el tiempo de reacción y conociendo que los HPA's son ácidos fuertes se puede considerar que éstos sufrirán desactivación por formación de coque de manera similar a las zeolitas.

Por lo tanto, con la información obtenida del buen desempeño de los HPA's en cuanto a rendimiento y selectividad a etileno por la deshidratación de etanol se propone en ese trabajo de investigación modular su acidez soportando un heteropoliácido, en este caso el AFM en un soporte de menor acidez como lo es la alúmina, que adicionalmente tiene la ventaja de presentar buenas propiedades mecánicas. Se espera que el AFM soportado en alúmina además de mostrar conversión de bioetanol y selectividad a etileno mayores al 90% éste no se desactive rápidamente por formación de coque.

3.1. Tecnología ATJ

El combustible obtenido por ATJ (alcohol-to-jet fuel), también llamado oligomerización de alcohol, es un combustible que es transformado a partir de alcoholes como metanol, etanol, butanol y alcoholes grasos de cadena larga. El porcentaje máximo de etanol es del 10% - 15% para la mayoría de los vehículos a gasolina lo que crea una barrera en este tipo de mezcla y dificulta que su penetración en el mercado sea mayor. Por lo tanto, el mejoramiento de etanol como mezcla para combustible para aviones representa una ruta potencial para el desarrollo de combustibles alternos para este mercado. [8]

En el presente trabajo se revisará lo publicado en la literatura especializada acerca del etanol como principal fuente para la producción de este biocombustible (combustible para aviones). Cabe mencionar que además del etanol como principal fuente para la producción de biocombustibles, también se puede utilizar butanol, dejando a estos dos alcoholes como principales alcoholes para la conversión de combustible.



Como ya se mencionó, esta tecnología ATJ permite llegar a un biocombustible partiendo de un alcohol, ya sea extraído de biomasa o producido, a partir de una destilación. Para hacer este biocombustible para avión, las diferencias entre las propiedades físicas y químicas de los alcoholes y el combustible convencional para aviones tienen que ser mínimas. [9]

El proceso típico ATJ consta de tres pasos, durante los que un alcohol se convierte en combustible para aviones. [a, b] Este proceso incluye deshidratación, oligomerización e hidrogenación del alcohol. El diagrama general de este proceso se muestra en la ilustración 1.

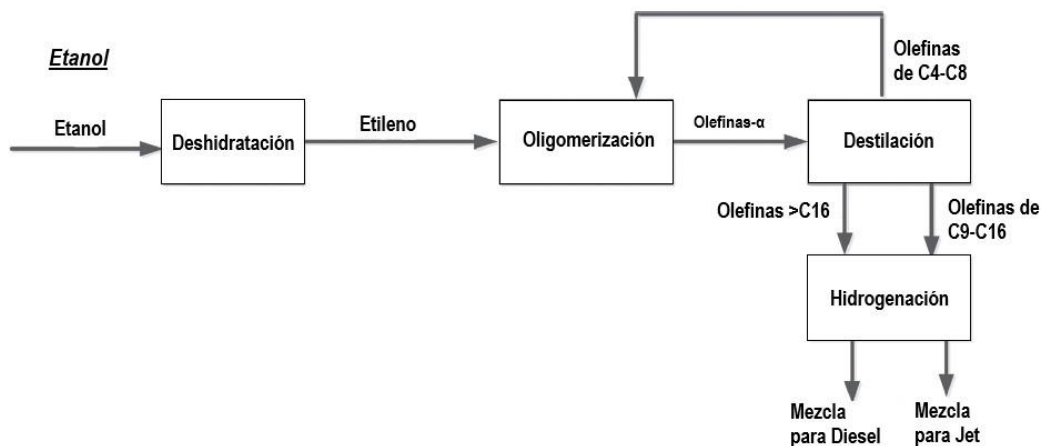


Ilustración 1. Proceso *Alcohol to jet*. Etanol a Jet[8]

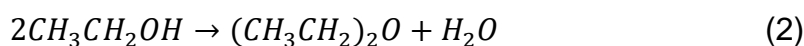
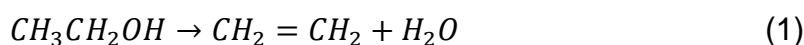
La ventaja que tienen todos estos pasos del proceso, es que se han probado a escala comercial relevante por lo que se espera que el riesgo de escalamiento sea reducido. Sin embargo, es necesario el desarrollo y demostración del proceso integrado sobre los intermediarios derivados de la biomasa. [a, b]

Para poder desarrollar el proceso descrito se necesita la ayuda de catalizadores, se comenzó utilizando alúmina y óxidos de metales de transición, posteriormente se utilizaron SAPO, catalizador de tipo zeolita (HZSM5) y catalizadores de heteropoliácidos como se menciona en la sección de antecedentes. [10]



3.2. Deshidratación de etanol

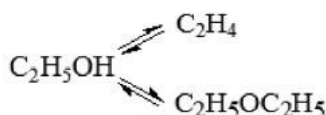
Desde mediados del siglo XX, muchos investigadores han llevado a cabo estudios sobre el mecanismo de reacción de la deshidratación del etanol con diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos, incluyendo alúmina activada, ácido fosfórico y sulfúrico, óxido de magnesio, tamiz molecular, heteropoliácido, zeolitas etc., pero hasta ahora, todavía no ha habido consenso, y la investigación en este campo continúa. [11]. Esto se debe a que la deshidratación del etanol (EtOH) (Ec. (1) y (2)) ha sido de gran interés para producir etileno y éter dietílico (DEE) a partir de materias primas renovables no petrolíferas. [12]



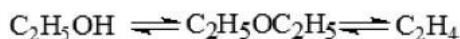
La mayor parte del mecanismo de investigación de la reacción de deshidratación del etanol, como se muestra en la ilustración 2, considera principalmente la generación de etileno (C=C) y éter, que se puede resumir en tres tipos de rutas: (1) reacciones paralelas, (2) una serie de reacciones y (3) una reacción en serie paralela. [11]

(1) Reacciones Paralelas

1) Reacciones Paralelas



2) Serie de Reacciones



3) Serie de Reacciones Paralelas

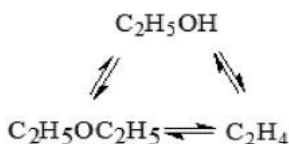


Ilustración 2. Condensado de rutas de reacción, reacción paralela [11]

Se sugiere que la deshidratación de etanol para producir etileno (Ec. (1)) se efectúa a través de la vía de eliminación E2 (eliminación bimolecular), que implica la



escisión concertada de enlaces C-O y C-H en el alcohol utilizando como sitio catalítico sitios pares ácido-base

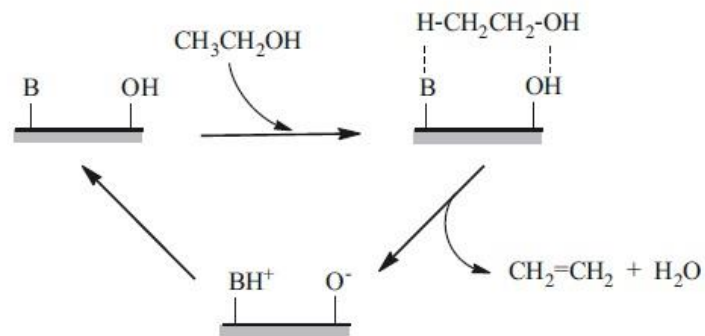


Ilustración 3. Eliminación E2 de etanol para formar etileno en la base (B) y en los sitios ácidos tipo Brønsted (OH) del catalizador. [12]

La formación de DEE (Ec. (2)) puede estar representada por dos vías diferentes denominadas la vía asociativa y la vía disociativa similar al mecanismo propuesto para la formación de dimetiléter a partir de metanol.

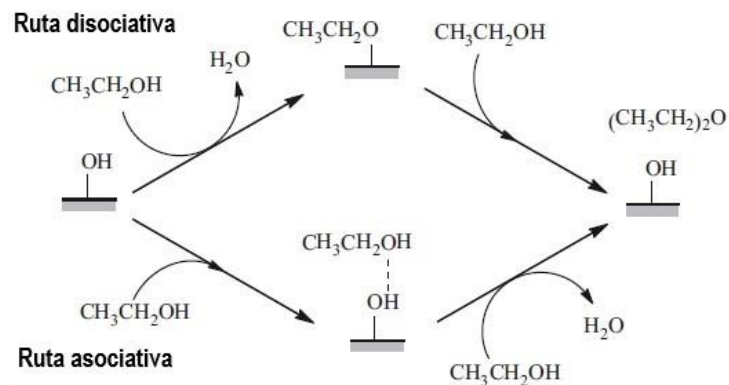


Ilustración 4. Rutas asociativas y disociativas para la reacción de etanol a DEE. [12]

La vía asociativa (concertada) implica la adsorción de dos moléculas de alcohol, que reaccionan para formar el éter directamente. La vía disociativa (paso a paso) involucra la adsorción inicial de alcohol, seguida de la eliminación de agua, lo que conduce a un grupo alquilo adsorbido y agua. El grupo alquilo reacciona con una segunda molécula de alcohol para formar el éter. [12]

Los catalizadores a base de alúmina se utilizan en la mayoría de los reactores industriales actuales de producción de etileno. Se usa etanol a una concentración



del 95% (p/p) como materia prima y las condiciones de operación son temperatura de 300-500 °C, presión de 0.1-0.2 MPa y velocidad espacial de 0.1-1 h⁻¹. El rendimiento de etileno puede alcanzar 94-99%.

En la literatura se encontró el estudio sistemático realizado por Pearson sobre los factores de influencia de la operación del proceso de deshidratación de etanol a etileno, incluyendo la temperatura de reacción, presión de operación, velocidad espacial, contenido de agua en la materia prima de etanol, etc. [13]

La reacción de deshidratación de etanol a etileno es una reacción endotérmica y requiere relativamente más calor, con una temperatura de reacción más alta; mientras tanto, la temperatura de reacción juega un papel vital en la selectividad del producto objetivo, el etileno. [11]

Es decir, la ecuación (1) es endotérmica (+44.9 kJ/mol), pero ya está ampliamente favorecida termodinámicamente a temperaturas moderadas (por ejemplo, 473-573 K). La deshidratación de etanol a etileno se ha aplicado a nivel industrial en la década de 1960 utilizando alúminas como catalizadores.

La ecuación (1) compite con la ecuación (2), que es la producción de DEE, siendo ésta exotérmica (-25.1 kJ/mol) por lo que se favorece de temperatura baja a moderada (de 150 a 200 °C). [2]

La catálisis ácida heterogénea por HPA ha despertado gran interés tanto en la investigación fundamental como aplicada debido a su potencial para generar importantes beneficios económicos y ambientales. La mayoría de las aplicaciones catalíticas utilizan los HPA más estables y fácilmente disponibles como los de tipo Keggin que contienen heteropolianiones de fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, donde X es el heteroátomo (P^V, Si^{IV}, etc.) y M es el átomo agregado (Mo^{VI}, W^{VI}, etc.). [12]. Los heteropoliácidos tienen acidez de Brønsted fuerte superior a aquella observada en catalizadores sólidos convencionales tales como óxidos ácidos y zeolitas.

Los HPA's y sus sales ácidas se han utilizado como catalizadores para la deshidratación del etanol, se ha encontrado que exhiben actividades catalíticas más elevadas que los catalizadores de óxidos y zeolitas. [12]



El catalizador de heteropoliácido utilizado para la deshidratación de etanol a etileno, tiene la ventaja de utilizar una temperatura de reacción baja de 250 °C, pero la velocidad de conversión de etanol también es relativamente baja < al 70%. Cuando se utilizan heteropoliácidos como catalizadores normalmente se necesita que se soporten, con los problemas de seria pérdida de la estructura y altos costos de preparación. Por lo tanto, se requieren mayores estudios con este tipo de materiales para optimizarlos.

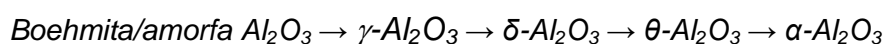
3.3. Alúmina

El óxido de aluminio, es un óxido que se encuentra en la naturaleza en forma de diversos minerales como la bauxita, el corindón, etc. Este es un polvo cristalino inodoro blanco, tiene una fórmula química Al_2O_3 , es de naturaleza anfótera y es insoluble al agua.

Sus propiedades (tanto físicas como químicas) varían de acuerdo con el método de preparación; obteniéndose diferentes fases cristalinas. A alta temperatura, la fase obtenida es químicamente inerte. [c]

La Al_2O_3 , se utiliza como adsorbente, agente desecante y catalizador, tiene ventajas tales como sus propiedades térmicas, químicas y físicas en comparación con varios materiales cerámicos, además de ser usada ampliamente en la fabricación de cementos, ladrillos refractarios, abrasivos y paquetes de circuitos integrados (IC). [14][15]

Las características principales de la estructura $\gamma-Al_2O_3$, generalmente se reportan para el óxido obtenido por deshidratación térmica (calcinación) de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio.



Se ha reportado que la estructura de $\gamma-Al_2O_3$ se obtiene a temperaturas entre 350 y 1000 °C, cuando se forma a partir de precursores cristalinos o amorfos, y es estable a temperaturas tan altas como 1200 °C cuando este último se utiliza como el material de partida.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencional (macroestructura); se prepara típicamente por deshidratación térmica de partículas gruesas bien definidas de boehmita a una temperatura superior a 400-450 °C. El óxido obtenido generalmente presenta un área superficial y un volumen de poro por debajo de 250 m² g⁻¹ y 0,50 cm³ g⁻¹, respectivamente.

La ilustración 5, presenta la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual se considera comúnmente como un tipo de espinela cúbica defectuosa.

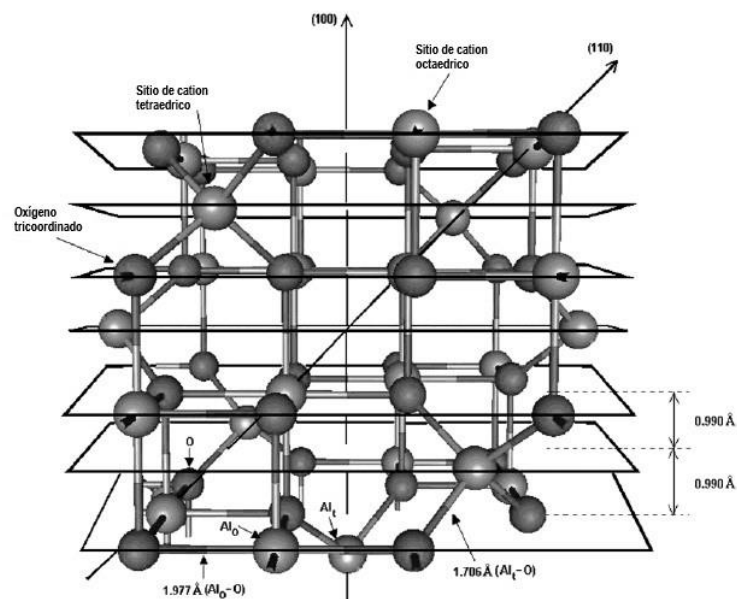


Ilustración 5. Celda unitaria tipo espinela de $\gamma\text{-Alúmina}$ [14]

Cabe señalar que las Al_2O_3 's de "transición" se usan con frecuencia como soportes preformados para preparar catalizadores de múltiples fases que consisten en una fase activa dispersa en un soporte. Las propiedades de la fase activa dependen principalmente de la manera en que se introduce el componente activo del catalizador (precursor) sobre el soporte y la naturaleza y la fuerza de las interacciones precursor-soporte.

La ruta principal para la preparación de un catalizador soportado se hace por medio de soluciones acuosas, es decir, por impregnación simple (impregnación húmeda o humedad incipiente) o por depósito homogénea-precipitación, intercambio iónico y adsorción específica. La elección de una u otra ruta generalmente se hace considerando la naturaleza y la fuerza de las interacciones soporte-precursor. Los



pasos posteriores comunes son el lavado y el secado, acompañados de una transformación irreversible del catalizador (su activación). [16]

La actividad catalítica de las alúminas de "transición", en particular de γ -, η -, δ - y θ - Al_2O_3 , está en la mayoría de los casos indudablemente relacionada con la acidez superficial de tipo Lewis originada por un pequeño número de iones aluminio superficiales de baja coordinación. Las diferencias entre estos materiales polimorfos con respecto a la actividad catalítica de las reacciones catalizadas por ácido, surge principalmente de las variaciones en el área específica y en la morfología, ya que la calidad de los sitios ácidos es muy similar según los experimentos espectroscópicos.

Los sitios ácidos de Lewis se han caracterizado ampliamente mediante la adsorción de moléculas sonda combinadas con análisis por espectroscopía o calorimetría. Con estos estudios se ha encontrado que el número de sitios ácidos de Lewis fuertes es menor que el número de grupos hidroxilo eliminados de la superficie por deshidroxilación, demostrando que sólo una fracción de los iones Al^{3+} liberados por desorción de agua se convierten en sitios fuertes de Lewis.

La densidad superficial de los sitios ácidos de Lewis más fuertes tiende a disminuir ligeramente al aumentar el tiempo y la temperatura de calcinación; es decir, la temperatura máxima utilizada durante la calcinación de la alúmina puede desempeñar un papel muy importante en las características del material final. También se ha encontrado que el número de sitios ácidos más fuertes por gramo disminuye por la disminución del área de superficial, mientras que la estabilidad del catalizador aumenta.

Con base en los resultados espectroscópicos, la mayoría de los autores coinciden en que existen al menos tres tipos diferentes de sitios ácidos de Lewis (con una fuerza ácida débil, media y alta) en las alúminas de transición. [17]

M. Villa García et al. reportan la adsorción de piridina en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente activada a una temperatura de 800 °C encontrando que en las regiones del IR las bandas resultantes entre 1630-1580 cm^{-1} y 1460-1435 cm^{-1} , se muestra la presencia de diferentes especies adsorbidas molecularmente es decir la adsorción de piridina en sitios ácidos de Lewis. La ausencia de absorciones de luz IR características de



iones piridinio en la región cercana a 1635 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} , excluye la presencia de especies de piridina protonadas, es decir ausencia de sitios ácidos de Brønsted. Las especies de mayor estabilidad térmica se caracterizan en la frecuencia IR de 1621 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} .

Su gran desplazamiento hacia mayores frecuencias con respecto a los valores de la molécula en fase gas (1583 cm^{-1} y 1436 cm^{-1}) indica que esta especie está coordinada sobre sitios ácidos de Lewis muy fuertes, es decir, hay una baja coordinación de iones Al^{3+} . Las especies de menor estabilidad térmica, caracterizadas por absorciones a una frecuencia más baja (1612 , 1595 y 1578 cm^{-1} , además 1447 , 1450 cm^{-1}) se identifican como sitios ácidos de Lewis más débiles que los anteriores. [18]

Estos resultados muestran la importancia de las condiciones de tratamiento térmico antes y después de la adsorción de piridina donde éstos pueden alterar la densidad de sitios ácidos superficiales.

De igual manera, Li Jun-Cheng et al. demostraron mediante un estudio de adsorción de piridina y su análisis por FTIR como cambia la acidez total y la distribución de sitios ácidos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al ser sometida ésta a diferentes tiempos de reacción hidrotérmico, encontrando que entre mayor era el tiempo de tratamiento se tenía una disminución tanto del área específica como de la acidez superficial total debido al crecimiento del tamaño de cristal. [19]

3.4. Heteropoliácidos

Un heteropoliácido se puede definir como todo aquel ácido que provenga de un grupo de ácidos complejos que contienen oxígeno, derivados de dos diferentes ácidos inorgánicos o más, por medio de eliminación de agua de dos o más moléculas de estos ácidos. Específicamente se habla de un ácido que se considera formado por la combinación de varias moléculas de un anhídrido de ácido (como trióxido de molibdeno o trióxido de tungsteno), con un segundo ácido que proporciona el átomo central (como fósforo o silicio) del complejo, al que se le llama isopoliácido. [d]

Aunque la mayoría de los óxidos metálicos y las sales de polioxiión son insolubles, o tienen una química de la solución poco definida o limitada, la clase de isopoli- y heteropolioxoaniones de los primeros elementos de transición constituye una importante excepción. Estos complejos pueden estar representados por las fórmulas generales:



Donde M es generalmente molibdeno o tungsteno, con menor frecuencia vanadio, niobio o tántalo, o mezclas de estos elementos, en sus estados de oxidación más altos (d^0 , d^1); X es el heteroátomo, generalmente un elemento de grupo principal (P, Si, Ge, As) y O es la cantidad de oxígenos de la estructura principal. [20]

El anión fosfomolibdato ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) está formado por 12 octaedros (MoO_6) de molibdeno (VI) compartiendo bordes mismo que rodean a un tetraedro PO_4 (estructura primaria de Keggin) (Ilustración 6). La estructura Keggin puede formar estructuras secundarias relativamente estables con moléculas de agua que llenan el espacio interconectado entre las unidades Keggin. Debido a la naturaleza variable de la estructura secundaria, el heteropoliácido puede absorber moléculas polares o básicas tales como alcoholes en sólido, lo que conduce a una reacción en una fase de "pseudolíquido". Este comportamiento permite que los heteropoli compuestos tengan una alta actividad catalítica y una selectividad única. [21]

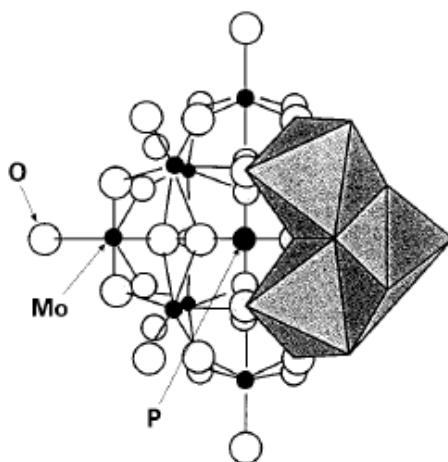
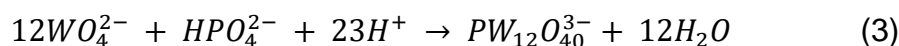


Ilustración 6. La estructura de la unidad de Keggin es la de un fosfato central tetraédrico rodeado por cuatro grupos de tres octaedros de molibdato que comparten bordes. [21]

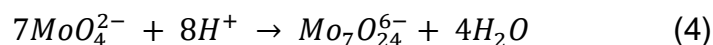


En algunos casos, las reacciones catalíticas llevadas a cabo por heteropolicompuestos pueden efectuarse no solamente en la superficie exterior o en la superficie de los poros, sino también en el bulk (comportamiento de pseudo líquido). En este caso, los protones del bulk pueden participar en la catálisis, de modo que a menudo se observa una actividad catalítica muy alta y una selectividad única, particularmente a bajas temperaturas. Una alta actividad catalítica reportada para la deshidratación de alcoholes parece deberse principalmente a este comportamiento. [22]

Los heteropolianiones son oxoaniones poliméricos formados por la condensación de más de dos oxoaniones mononucleares diferentes, como se muestra en Ec. (3):



Los heteropolianiones formados de un tipo de polianión se llaman isopolianiones, como se muestra en Ec. (4):



Los elementos ácidos tales como Mo, W, V, Nb y Ta, que están presentes como oxoaniones en solución acuosa, tienden a polimerizar por deshidratación a pH bajo, formando polianiones y agua.

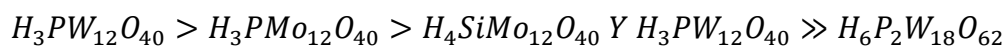
El término "heteropolicompuesto" se usa en esta revisión para las formas ácidas, como, $H_3PW_{12}O_{40}$, o sus sales, como, $Cs_3PW_{12}O_{40}$. Los catalizadores de los que el principal componente son compuestos heteropoli o compuestos derivados se referirán aquí como catalizadores de heteropolicompuestos. Los compuestos derivados de heteropolianiones pueden ser, orgánicos y complejos metal orgánicos de polianiones. Aunque hay muchos tipos de heteropolianiones, los que tienen la estructura de Keggin son los más ampliamente investigados como catalizadores debido a su estabilidad y facilidad de síntesis. [23]

Las formas de hidrógeno y las sales del grupo A (p. Ej., Na, Mg), que se preparan a partir de soluciones acuosas, tienen áreas superficiales bajas ($1-15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que refleja su alta solubilidad en agua. A veces se produce una hidrólisis parcial debido a un aumento del pH durante los procesos de neutralización y secado. Por otro lado, las áreas específicas de las sales del grupo B (Cs, NH_4 , etc.) son mucho más altas



(50-200 m² g⁻¹). Las partículas muy finas se precipitan instantáneamente cuando estos cationes se valoran en soluciones acuosas de H₃PW₁₂O₄₀ y H₃PMo₁₂O₄₀ [24]. Este último tiene un área específica baja de 1-10 m² g⁻¹ y puede descomponerse a temperatura entre 373-423 K. [25]

Hay varios tipos de estabilidades, por ejemplo, estabilidad térmica y estabilidad en solución, mismas que cambian dependiendo del tipo de HPA. Algunos HPA sólidos son térmicamente estables y utilizables para reacciones en fase de vapor realizadas a alta temperatura. La estabilidad térmica de las formas de hidrógeno de HPA cambia con la estructura de heteroátomo, poliátomo y polianión de la siguiente manera:



³¹P NMR y el termoanálisis indica que la termólisis de H₃PMo₁₂O₄₀ procede por pérdidas de agua de cristalización y posteriormente agua constitucional para formar PMo₁₂O_{38.5}. La presencia de PMo₁₂O_{38.5} aún no se ha confirmado en estado puro. Por encima de 723 K, la estructura Keggin de H₃PMo₁₂O₄₀ está completamente destruida.

La estabilidad térmica de H₃PMo₁₂O₄₀ y sus sales cambia con los contracationes. Las sales de metales bi y trivalentes no son estables. La forma de hidrógeno y la sal de amonio se descomponen a 693 y 743 K, respectivamente. [24]

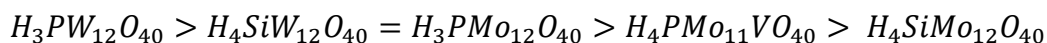
Una de las características notables es que algunos HPA sólidos (grupo A, formas de hidrógeno incluidas) absorben fácilmente una gran cantidad de moléculas polares o básicas como alcoholes y bases nitrogenadas en la masa sólida. La absorción depende de la basicidad y el tamaño de la molécula a ser absorbida además de la rigidez de la estructura secundaria. En cuanto a la desorción, los alcoholes absorbidos pueden abandonar fácilmente la masa, pero la desorción de piridina y amoníaco necesita una temperatura elevada. Las moléculas no polares como los hidrocarburos generalmente se adsorben solo en la superficie de las sales del grupo A y B.

Los coeficientes de difusión medidos cuantitativamente para H₃PW₁₂O₄₀ son mucho más bajos que los de los microporos de las zeolitas, pero son similares a los de la



fase líquida. La cantidad de moléculas absorbidas tiende a ser múltiplos enteros del número de protones. [24]

En cuanto a la fuerza ácida de los heteropoliácidos, se ha reportado el siguiente orden para el compuesto en acetona:



La fuerza ácida disminuye cuando el átomo de W se reemplaza por Mo o V y cuando el átomo central de P se reemplaza por Si.

Como se muestra en la ilustración 7, la acidez aumenta en general con una disminución en la carga negativa del heteropolianión, o un aumento en la valencia del átomo central (la valencia del átomo central aumenta en el orden $Co < B < Si, Ge < P$). Este orden es razonable, ya que los tamaños de los polianiones son casi iguales; por lo tanto, la interacción entre el protón y el polianión disminuiría a medida que la carga negativa del polianión disminuye. [23]

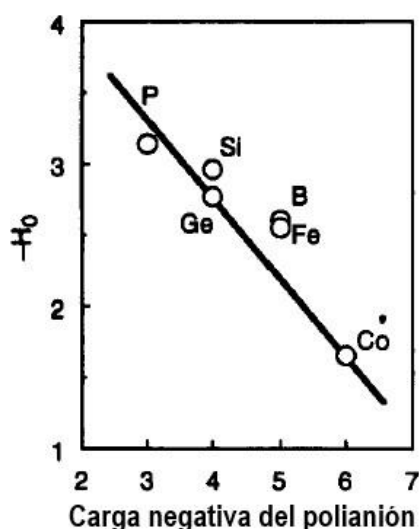


Ilustración 7. Valores de la función de acidez de Hammett (H_0) de $H_nXW_{12}O_{40}$ en función de la carga negativa del polianión [23]

Los heteropoliácidos sólidos como $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ son ácidos de Brønsted puros y son más fuertes que los ácidos sólidos convencionales tales como $SiO_2-Al_2O_3$. De acuerdo con una prueba de indicador, $H_3PW_{12}O_{40}$ tiene una función de acidez Hammett menor que -8.2, por lo que se ha sugerido que se trata de un superácido. Un superácido es un ácido con una fuerza mayor que la del 100% de



H_2SO_4 , es decir, un valor de $H_0 < -12$. La desorción térmica de moléculas básicas también revela las propiedades ácidas. La piridina adsorbida en $SiO_2-Al_2O_3$ está completamente desorbida a 573 K. Pero cuando se adsorbe, en $H_3PW_{12}O_{40}$ permanece a esta temperatura, lo que indica que $H_3PW_{12}O_{40}$ es un ácido muy fuerte. [23]



4. Marco Teórico.

4.1. Técnicas analíticas

En los últimos 30 años, nuestro conocimiento de la naturaleza química de la vida vegetal y animal, así como el ambiente del mundo físico se ha incrementado enormemente gracias a la capacidad analítica en la potencia de la instrumentación. Los métodos de uso común, ahora son tan sensibles como 1 μg , una cantidad demasiado pequeña para el ojo humano, pero que ya se detecta e identifica fácilmente. Incluso una millonésima parte de esa cantidad, 1 pg , aún puede detectarse e identificarse mediante algunas técnicas. Todos estos métodos instrumentales se basan en principios relativamente bien conocidos y bastante simples de la física y la química. [26]

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM) es indispensable en los campos de la ciencia ambiental, medicina forense, atención médica, investigación médica y biológica, salud y seguridad, la industria de sabores y fragancias, seguridad alimentaria, envasado y muchos otros; además de que es una técnica analítica más ubicua para la identificación y cuantificación de sustancias orgánicas en matrices complejas. [27]

La combinación sinérgica de ambas, forman dos potentes técnicas microanalíticas. Por un lado, el cromatógrafo de gases separa los componentes de una mezcla en el tiempo, y el espectrómetro de masas proporciona información que ayuda en la identificación estructural de cada componente. Esta combinación tiene varias ventajas [28]. En primer lugar, separa los componentes de una mezcla compleja para que los espectros de masa de los compuestos individuales puedan obtenerse con fines cualitativos; segundo, puede proporcionar información cuantitativa sobre estos mismos compuestos. Las técnicas de ionización por espectrometría de masas que requieren analitos en fase gas son ideales para CG/EM porque la volatilidad de la muestra es un requisito de la CG. [27]

La importancia de la cromatografía de gases y líquidos se explica por su capacidad para separar componentes de una mezcla. Todas las formas de cromatografía implican la división de compuestos entre dos diferentes fases, una móvil y otra estacionaria. Cada compuesto en una mezcla se parte en un grado diferente entre



estas dos fases para que a medida que se llevan a lo largo del lecho de la fase estacionaria la separación se produce. Cuanto más tiempo se le permita a este proceso continuar, mayor será la separación lograda hasta que los componentes emergen del lecho uno por uno en el detector.

4.1.1. Cromatografía de gases (CG)

La CG es una forma específica del proceso de separación más general de la cromatografía. Todas las formas de cromatografía implican la distribución, o partición, de un compuesto entre dos fases diferentes, una móvil y otra estacionaria. En una mezcla, los compuestos se reparten en un grado diferente entre las dos fases, dependiendo de su solubilidad respectiva en cada fase. A medida que los compuestos en una mezcla son transportados por la fase móvil sobre un lecho fijo de la fase estacionaria, serán retardados en grado diferente por su solubilidad desigual y se separarán físicamente. Aquellos con mayor solubilidad en la fase estacionaria, tardan más en salir del lecho que aquellos con menor solubilidad. En CG, la fase móvil es un gas portador inerte y la fase estacionaria es un material de alto peso molecular que se deposita en la superficie de partículas finamente divididas o en las paredes de un tubo capilar largo.

Un instrumento CG (ver ilustración 8), tiene componentes simples. Por lo general, el gas de helio, hidrógeno o nitrógeno comprimido en cilindros se utiliza como gas portador. El flujo del gas portador a un dispositivo de inyección de muestra de temperatura controlada se controla mediante reguladores de presión y válvulas dosificadoras de gas. Se une una columna CG al puerto de inyección y se introducen muestras en la corriente de gas portador a una temperatura suficiente para asegurar la vaporización de todos los componentes. Normalmente, la muestra se inyecta con el uso de una micro jeringa que se introduce a través de un septum en el puerto de inyección. Un detector conectado directamente a la salida de la columna monitorea los componentes individuales a medida que salen de ésta. El detector debe ser insensible al gas portador, mientras detecta los componentes de la muestra que van saliendo.

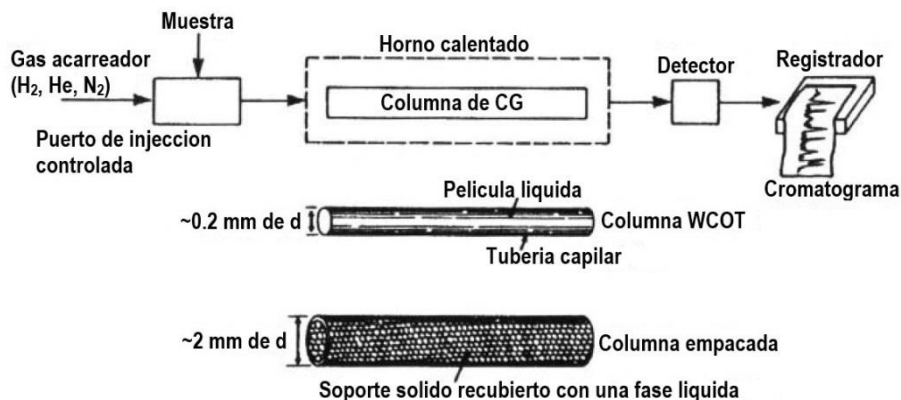


Ilustración 8. Esquema del instrumento CG [26]

En la cromatografía de gases el problema de detección es la sensibilidad que se tiene para detectar una pequeña cantidad de compuesto orgánico en el gas portador. Estas cantidades pueden variar desde 10^{-3} g en 10 ml de gas hasta 10^{-12} g en 0.05 ml. Para detectar estos compuestos en una amplia variedad de condiciones, se han desarrollado varios detectores.

El detector de conductividad térmica (TCD) fue uno de los primeros detectores de CG desarrollados. Se basa en el simple concepto de que existe una diferencia en la conductividad térmica del gas portador cuando el compuesto orgánico está presente en el pico de efluente de CG. El TCD es un dispositivo relativamente simple y sensible. Depende de la medición de las diferencias en la transferencia de calor desde su elemento sensor de calor a través del gas de efluente de la columna a las paredes de la celda TCD. El diseño del TCD debe intentar volverlo insensible a las variables operativas de la columna del CG, a la temperatura ambiente, al caudal de gas portador y a la presión ambiental.

El diseño real del TCD es más sofisticado de lo que implica este diagrama, pero sin embargo es un dispositivo simple, robusto y no destructivo capaz de medir 10^{-9} g/ml en su máxima sensibilidad.

Sus características se detallan en la tabla 1



Tabla 1. Características de algunos detectores [26]

| Comparación de las características de detectores de CG | | | | |
|--|--|---|-----------------------------------|---|
| Detector | Principio | Selectividad | Sensibilidad (g s ⁻¹) | Rango lineal |
| Detector de conductividad térmica (TCD) | Mide la diferencia de la conductividad térmica de los gases | Responde universalmente a todos los compuestos | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁴ |
| Detector de ionización de flama (FID) | Quema compuestos con una flama de H ₂ /O ₂ a 2000°C y mide los iones creados | Responde a todos los compuestos de carbono que sean oxidables | 10 ⁻¹² | 10 ⁷ |
| Detector de captura de electrones | Mide los cambios en la corriente de electrones causada por la reacción del compuesto orgánico con electrones | Responde a todos los compuestos que reaccionen a electrones | 10 ⁻¹⁴ | 10 ³ (10 ⁶ en operación de pulso) |

4.1.2. Espectrómetro de masas (EM)

Cuando una molécula se ioniza en el vacío, se forma un grupo característico de iones de diferentes masas. Cuando estos iones se separan, la gráfica de su abundancia relativa versus masa constituye un espectro de masas. Este espectro se puede utilizar para identificar la molécula.

La EM se puede dividir en dos procesos separados: ionización, y separación en masa y registro de los iones formados. Se pueden combinar diferentes métodos de ionización con las diferentes técnicas de separación de masas dependiendo de los resultados deseados.

4.1.2.1. Ionización electrónica

La cámara de ionización esquemática que se muestra en la ilustración 9 se puede usar para describir los principios y características de la ionización por electrones. La cámara estará inicialmente a una presión muy baja de 10^{-8} Torr. Los electrones de un filamento de alambre caliente se enfocarán a través de la cámara y se atraerán a un electrodo con un potencial de 70 V. Esto le da a cada electrón una energía de 70 eV. Cuando una muestra como CH_4 se introduce en la cámara de ionización en cantidad suficiente para aumentar la presión a 10^{-5} Torr, las colisiones entre los electrones y las moléculas de CH_4 causan una serie de reacciones de fragmentación. Esto resulta en la producción de todos los iones positivos concebibles a partir de la ruptura de enlaces en la molécula, como se presenta en la ilustración 10, porque los electrones de 70 eV tienen suficiente energía para romper todos los enlaces en la molécula.

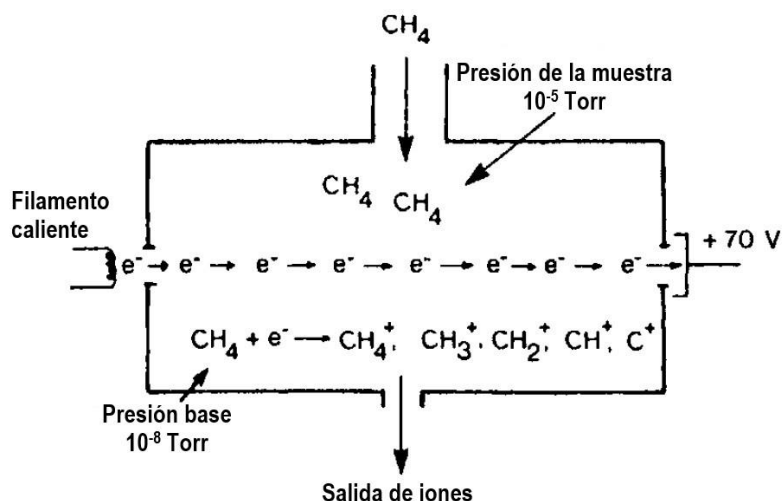


Ilustración 9. Esquema de la cámara de ionización para producir iones por bombardeo electrónico. [26]

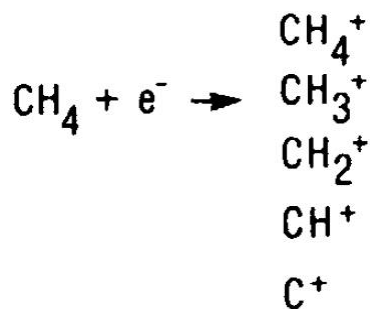


Ilustración 10. Iones producidos por bombardeo electrónico de metano. [26]



4.1.2.2. Ionización química

En la espectrometría de masas de impacto electrónico, el haz de electrones interactúa con las moléculas de muestra en la fuente de iones para dar una mezcla compleja de iones. Los iones de fragmentación producidos pueden proporcionar información estructural y su abundancia relativa puede usarse para establecer identidades de compuestos. Si se conociera el peso molecular además de estos datos estructurales, la identificación del compuesto se facilitaría enormemente. Sin embargo, bajo las condiciones de impacto electrónico, muchas moléculas no tienen iones moleculares estables y la abundancia relativa del ion molecular puede ser tan pequeña que no se puede hacer una identificación positiva. Esto es especialmente cierto para compuestos homólogos como alcanos de cadena lineal, alquenos o alcoholes. Puede ser imposible distinguir entre homólogos de cadena larga basándose en la apariencia de sólo sus respectivos espectros de masas de impacto electrónico.

Bajo condiciones de impacto electrónico, los iones se forman por procesos unimoleculares mientras que bajo condiciones de ionización química se producen reacciones de moléculas de iones. En la espectrometría de masas por ionización química, se introduce un gas reactivo en la fuente de iones y se mantiene una presión relativamente alta (típicamente alrededor de 1 Torr). El gas reactivo es ionizado por el haz de electrones para producir iones reactivos que luego pueden interactuar con las moléculas de la muestra. La ionización directa de las moléculas de muestra por el haz de electrones no se produce en un grado apreciable debido a la concentración relativamente grande de moléculas de gas reactivo. Sin embargo, la probabilidad de que la muestra interactúe con los iones reactivos es alta debido a la alta presión mantenida en la fuente.[26]

4.2. Análisis textural

El análisis de propiedades texturales mediante fisisorción de gases puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas, siendo la más común la porosimetría manométrica basada en la medida de la presión en el equilibrio, registrada a una temperatura determinada, para el sistema adsorbato-adsorbente considerado. Así, los resultados del análisis de fisisorción de gases están condicionados por la calidad en la medida de esta presión. El resultado de estos análisis es la 'isoterma de



adsorción-desorción, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión. La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite analizar las propiedades texturales. [e]

4.2.1. Método BET

Desde principios del siglo pasado, se ha buscado analizar la interacción de una solución al ponerla en contacto con un material poroso. Freundlich utilizó una ecuación empírica, con la cual, describía una condensación en la superficie del material poroso, y con ella pudo obtener algunos resultados. Años después, Langmuir describió una teoría con los estudios que Raleigh et al. habían encontrado en sus estudios del tema; Raleigh encontró una ligera capa de aceite que recubría las moléculas de agua. Con esto Langmuir, se plantea el nivel de adsorción de la solución en el material poroso, midiendo esta monocapa o capa monomolecular, que se registraba sobre el material.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller (BET) publicaron su trabajo [29] relacionado en una manera más efectiva para poder medir el área superficial de estos materiales porosos, utilizando adsorción de un gas a bajas temperaturas. Este método se basa en un modelo simplificado de adsorción por multicapas. [30]

La teoría de BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción presentado por Langmuir, en el que la superficie o el sólido se consideraron como una serie de sitios de adsorción. Se postuló un estado de equilibrio dinámico en el que la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gas y se condensan en sitios vacíos es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. [31]

Al intentar determinar el área de superficie de un catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco, Emmett y Brunauer (1937) midieron las isotermas de adsorción de varios gases diferentes en o cerca de sus respectivos puntos de ebullición (N_2 a 196 °C ; O_2 , Ar y CO a 183 °C ; CO_2 a 78.5 °C ; $n\text{-}C_4H_{10}$ a 0 °C). Las áreas de superficie hipotéticas se calcularon a partir de cada uno de los cuatro puntos característicos (A, B, C y D en la ilustración 11) en el supuesto de que uno de estos correspondería a una monocapa. Se encontró que el acuerdo más cercano entre los diversos valores teóricos del área superficial estaba dado por las

adsorciones en el punto B y esto parecía ser consistente con otras pruebas experimentales, en particular la disminución apreciable en la energía diferencial de la adsorción en las proximidades del punto B.

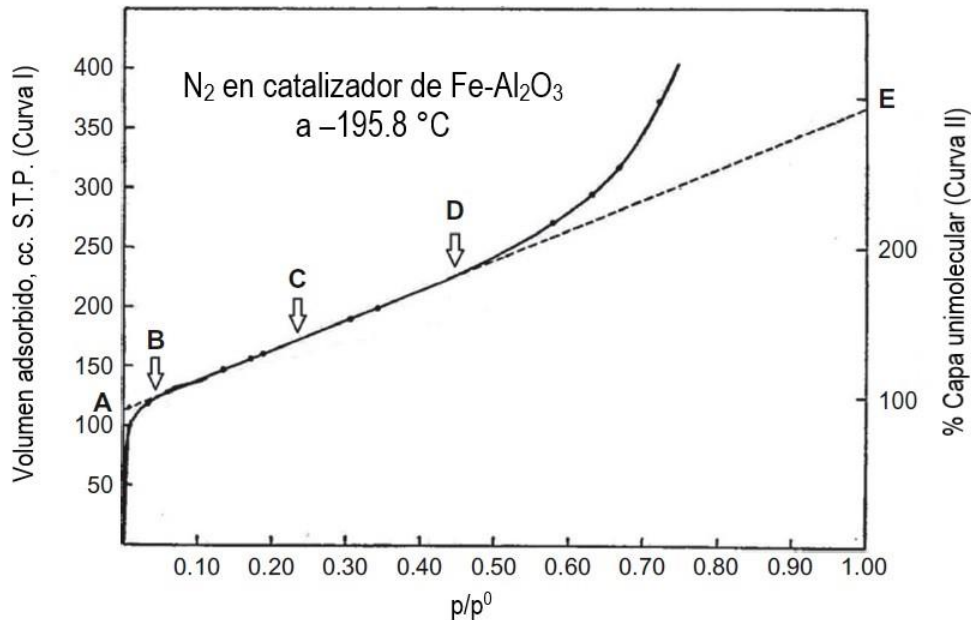


Ilustración 11. Puntos característicos de la isoterma de adsorción tipo II. [32]

Al introducir una serie de consideraciones, Brunauer et al. (1938) [33] pudieron extender el mecanismo de Langmuir a la adsorción multicapa y obtener una ecuación de la isoterma (la ecuación BET), que tiene el carácter Tipo II. El tratamiento BET original implicaba una extensión de la teoría cinética de Langmuir de la adsorción monomolecular a la formación de un número infinito de capas adsorbidas a la presión de saturación, p^0 . [32]

4.2.2. Método BJH

El método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), propuesto en 1951, fue diseñado originalmente para adsorbentes de poros relativamente anchos con una amplia distribución del tamaño de poro. Sin embargo, se demostró repetidamente que se puede aplicar con éxito a prácticamente todo tipo de materiales porosos. El modelo se basa en la consideración de que los poros tienen una forma cilíndrica y que el radio de poro es igual a la suma del radio de Kelvin y el espesor de la película adsorbida en la pared del poro [34].



El algoritmo BJH para la determinación de una distribución de tamaño de poro a partir de los datos de adsorción de nitrógeno hace varias consideraciones que pueden no ser válidas para materiales con mesoporos más grandes ($> \sim 35$ nm) y/o macroporos (> 50 nm). El algoritmo de BJH supone que todo el espacio vacío está lleno de nitrógeno líquido en la parte superior de la isoterma. Sin embargo, debido a las limitaciones del instrumento, a menudo es difícil lograr la condensación capilar en poros grandes a presiones relativas cercanas a un valor de 1. Por lo tanto, si el vapor de nitrógeno todavía está presente en los poros más grandes, la adsorción multicapa en estos poros se confundirá con la condensación capilar en poros más pequeños en el algoritmo BJH. La isoterma de desorción de nitrógeno también sería incompleta. [35]

Se tiene que tener en consideración que la estimación de BJH se mantiene para un rango relativamente pequeño de tamaño de poro, $d \leq 60$ nm, ya que la condensación de poros no puede ocurrir para poros más grandes. También a partir de la interpretación BJH de la isoterma de adsorción, el área específica de los poros se evalúa a través del volumen de condensación de los poros y el tamaño promedio con el supuesto de la geometría de los poros cilíndricos. Se debe tener en cuenta que el rango de presión relativa p/p^0 para la evaluación de Langmuir/BET es de 0.05-0.35, mientras que para la evaluación de BJH es de 0.4-0.967. [36]

4.3. Adsorción

El término adsorción es para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, que es diferente del término absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran el sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase [31]; es decir, en la absorción, las moléculas de una sustancia se distribuyen uniformemente en la mayor parte dentro de otra sustancia, mientras que en la adsorción, las moléculas de una sustancia están presentes en mayor concentración en la superficie de otra sustancia.

Su contraparte, la desorción, denota el proceso inverso, en que la cantidad adsorbida disminuye.



La adsorción y la desorción a menudo se usan adjetivamente para indicar la dirección desde la que se han aproximado valores de adsorción determinados experimentalmente, por ejemplo, las curvas de adsorción y desorción. [37]

4.3.1. *Fisisorción*

La fisisorción (o adsorción física) es la adsorción en la que las fuerzas involucradas son fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals) del mismo tipo que las responsables de la imperfección de los gases reales y la condensación de los vapores, y que no implican un cambio significativo en los patrones orbitales electrónicos de las especies involucradas. [38]

4.3.2. *Condensación capilar*

Se dice que la condensación capilar ocurre cuando, en sólidos porosos, la adsorción multicapa desde un vapor procede hasta el punto en que los espacios de poro se llenan con líquido separado de la fase gaseosa por un menisco. [38]

Dicho de otra manera, la condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos porosos. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor.

Pero este concepto de condensación capilar pierde su sentido cuando las dimensiones de los poros son tan pequeñas que el término menisco deja de tener un significado físico. La condensación capilar a menudo va acompañada de histéresis. [38]

4.3.3. *Tamaño de poro*

La mayoría de los adsorbentes que tiene un área superficial alta, son porosos, lo cual resulta complicado para distinguir entre su área interna y externa. El área externa generalmente se considera como la que rodea las partículas discretas o aglomerados.

Una convención sugerida es que se tome el área externa para incluir todas las prominencias y también la superficie de aquellas grietas que son más anchas que profundas; el área interna comprende entonces las paredes de todas las grietas,



poros y cavidades que son más profundas que anchas y accesibles para el adsorbente.

En la práctica, es probable que la demarcación dependa de los métodos de evaluación y de la naturaleza de la distribución del tamaño de poro. Debido a que la accesibilidad de los poros puede depender del tamaño y la forma de las moléculas de gas, del área y el volumen encerrado, el área interna determinada por la adsorción de gas puede depender de las dimensiones de las moléculas de adsorción. [39]

Los poros pueden clasificarse de acuerdo con su tamaño: [32]

- Los poros con abertura que exceden aproximadamente los 50 nm (0.05 μm) se llaman *macroporos*.
- Los poros de abertura entre 2 nm y 50 nm se llaman *mesoporos*.
- Los poros de abertura que no exceda aproximadamente los 2 nm se llaman *microporos*.
- Los poros con aberturas inferiores a 100 nm se llaman *nanoporos*.

4.3.4. *Isotermas de adsorción*

La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas, se conoce como isoterma de adsorción.

En la literatura se pueden encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad, la mayoría son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC como se puede ver en la ilustración 12.

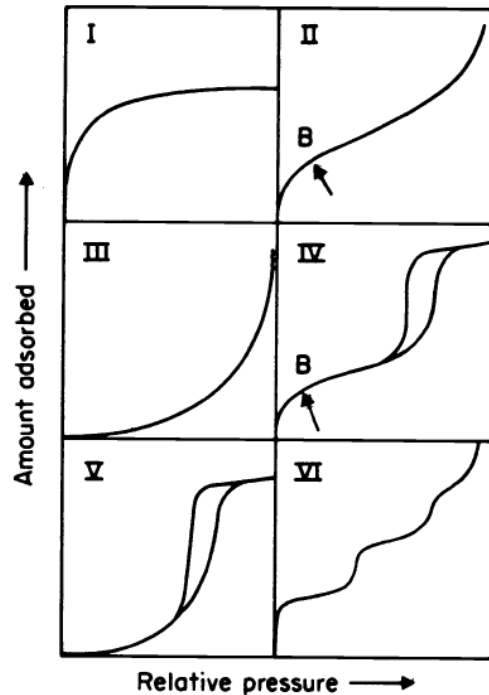


Ilustración 12. Isotermas de adsorción [32]

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

Aquí cabe destacar a las isotermas de tipo IV y V, ya que estos dos tipos presentan el ciclo de histéresis; la rama inferior de la cual representa las mediciones obtenidas por la adición progresiva de gas al sistema, y la rama superior por extracción progresiva; los efectos de histéresis pueden aparecer en las isotermas de los otros tipos también. [31]

Las características de la isoterma Tipo IV son su ciclo de histéresis, que está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la absorción límite en un rango de alta p/p° . La parte inicial de la isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa ya que sigue el mismo camino a la parte correspondiente de una isoterma de tipo II obtenida con el adsorbente dado en la misma área superficial del adsorbente en una forma no porosa. [37]

La isoterma tipo V es inicialmente convexa al eje p/p° y también se nivela a presiones relativas altas. Como en el caso de la isoterma tipo III, esto es indicativo de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero aquí en un sólido microporoso o mesoporoso. Una isoterma de tipo V generalmente muestra un ciclo de histéresis asociado al llenado y vaciado de los poros. Estas isotermas son relativamente raras. [32]

La histéresis de adsorción surge cuando las isotermas de adsorción y desorción no coinciden. [37]

Este ciclo de histéresis que se forma también tiene una clasificación de acuerdo con la IUPAC, como H1, H2, H3 y H4, como se puede observar en la ilustración 13.

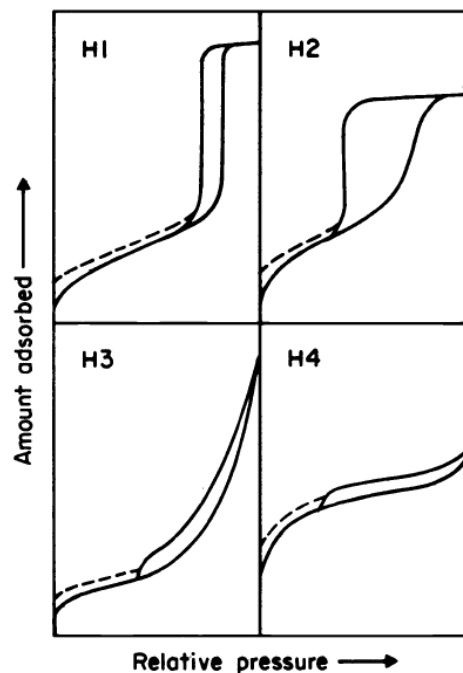


Ilustración 13. Tipos de ciclos de histéresis [32]

Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción no se comprende completamente, las formas de los ciclos de histéresis a menudo se han identificado con estructuras de poro específicas:

El Tipo H1 a menudo se asocia con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de esferas aproximadamente uniformes, en una



disposición bastante regular, por lo tanto, tienen distribuciones estrechas del tamaño de poro.

El Tipo H2 es especialmente difícil de interpretar: en el pasado se atribuía a una diferencia en el mecanismo entre los procesos de condensación y evaporación en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (a menudo denominados poros de "botella de tinta"), pero ahora se reconoce que esto proporciona una imagen demasiado simplificada y se debe tener en cuenta el papel de los efectos de red.

El ciclo tipo H3, que no muestra ninguna adsorción limitante a alta p/p° , se observa con agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros en forma de ranura.

De manera similar, el ciclo de Tipo H4 a menudo se asocia con poros estrechos con forma de hendidura, pero en este caso el carácter de isoterma de Tipo I es indicativo de microporosidad.

Con muchos sistemas, especialmente aquellos que contienen microporos, se puede observar una histéresis a baja presión (indicada por las líneas punteadas en la ilustración 13), que se extiende hasta las presiones más bajas alcanzables. [37]

4.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo aporta información acerca de qué tipo de moléculas están presentes en una muestra y en qué concentraciones.

Para poder describir el funcionamiento de IR, primero se deben definir los términos que se van a utilizar. El término apropiado para describir a la luz es radiación electromagnética. La luz se compone de ondas eléctricas y magnéticas, a éstas se les denomina como vector eléctrico y vector magnético. Es la interacción del vector eléctrico con la materia lo que conduce a la absorción de la luz. La amplitud del vector eléctrico cambia con el tiempo y tiene la forma de una onda sinusoidal. Como el movimiento de las ondas es repetitivo, pasan por ciclos. Para una onda, un ciclo comienza a una amplitud cero y termina cuando la onda ha cruzado la amplitud cero por tercera vez. La distancia recorrida hacia adelante por una onda durante un ciclo se le llama longitud de onda. Las unidades de la longitud de onda son la distancia por ciclo, aunque normalmente sólo se anotan las unidades de distancia. Otra



propiedad importante de una onda de luz es su número de onda. El número de onda mide el número de ciclos que sufre una onda por unidad de longitud. Los números de onda se miden en unidades de ciclos por centímetro, que con frecuencia se abrevian como cm^{-1} .

Hay muchos tipos de radiación electromagnética en el universo además del infrarrojo, cuya colección se denomina espectro electromagnético.

El infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) se ha colocado intencionalmente en el centro de la ilustración 14. A la derecha del infrarrojo medio, entre 400 y 4 cm^{-1} , se encuentra el infrarrojo lejano. Las moléculas con átomos pesados en ellos, incluidos muchos inorgánicos, se absorben en esta región.

A más alta energía que el infrarrojo medio, de $14,000$ a 4000 cm^{-1} , se encuentra el infrarrojo cercano. Las moléculas vibran cuando absorben la radiación del infrarrojo cercano, pero las características espectrales son menos, más amplias y más difíciles de interpretar que en el infrarrojo medio. Debido a ciertas ventajas del instrumento, la radiación del infrarrojo cercano se usa con frecuencia para medir las propiedades de la muestra en entornos difíciles, como en el medio de un reactor químico o de líquido que fluye a través de una tubería. [40]

| | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| $>14,000 \text{ cm}^{-1}$ | $14,000$ a 4000 cm^{-1} | 4000 a 400 cm^{-1} | 400 a 4 cm^{-1} | $<4 \text{ cm}^{-1}$ |
| Visible y UV | Infrarrojo cercano | Infrarrojo medio | Infrarrojo lejano | Microondas |
| Transiciones Electrónicas | Vibraciones moleculares | Vibraciones moleculares | Vibraciones moleculares | Rotaciones moleculares |

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Alto Número de onda | Bajo Número de onda |
| Alta Frecuencia | Baja Frecuencia |
| Alta Energía | Baja Energía |
| Corta Longitud de onda | Larga longitud de onda |

Ilustración 14. Una parte del espectro electromagnético. [40]



Cuando una molécula absorbe la radiación infrarroja, los enlaces vibran.

Los enlaces también pueden estirarse, contraerse y doblarse. Esta es la razón por la que la espectroscopia infrarroja es un tipo de espectroscopia vibracional. El movimiento vibratorio excitado por la absorbancia infrarroja es complejo. Afortunadamente, el movimiento vibratorio complejo de una molécula se puede descomponer en una serie de vibraciones elementales llamadas modos normales. Todos los sistemas mecánicos tienen modos normales y vibrarán a cierta frecuencia en las condiciones adecuadas.

Diferentes moléculas vibran a diferentes frecuencias porque sus estructuras son diferentes. Esta es la razón por la cual las moléculas se pueden distinguir usando espectroscopia infrarroja.

Sin embargo, no todas las vibraciones de una molécula pueden ser excitadas por la radiación infrarroja.

Anteriormente se mencionó que uno de los componentes de la luz es el vector eléctrico. El vector eléctrico interactúa con la materia para producir absorbancias infrarrojas. El vector eléctrico, tiene signos positivos y negativos que representan su polaridad.

Supongamos un ejemplo; consideremos una molécula de ácido clorhídrico (H-Cl). La molécula de H-Cl se representa como un modelo de "bola y resorte", donde los átomos de la molécula están representados por bolas, y los enlaces químicos están representados por resortes. Debido a la diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el cloro, los electrones en un enlace H-Cl tienen una probabilidad mucho mayor de encontrarse en el cloro que en el hidrógeno. Como resultado, el cloro tiene una carga negativa parcial, y el hidrógeno tiene una carga positiva parcial. La molécula de H-Cl contiene dos cargas separadas por una distancia. Este fenómeno es conocido como un momento dipolo. El momento dipolar es una medida de la asimetría de carga de una molécula.

El momento dipolar es una cantidad vectorial, que tiene una magnitud y una dirección. Si una molécula tiene más de un enlace químico y se conocen los dipolos para cada enlace (momento de dipolo de enlace), estos se agregan para dar el momento de dipolo para toda la molécula. [41].



Una gráfica de la intensidad de la luz infrarroja medida versus una propiedad de la luz se le llama espectro infrarrojo. Por convención, el eje x de un espectro infrarrojo se grafica con un número de onda alto a la izquierda y un número de onda bajo a la derecha. En una gráfica típica obtenida en el infrarrojo medio, la escala alta como por ejemplo, 4000 cm^{-1} está a la izquierda y el valor bajo como 500 cm^{-1} está a la derecha, y el espectro se puede representar en unidades de absorbancia o transmitancia, que miden la cantidad de luz absorbida o transmitida por una muestra respectivamente.

Algunas de las ventajas y desventajas de la espectroscopia de IR como técnica de análisis químico, se enumeran a continuación:

1. Es una técnica casi universal. Muchas moléculas tienen absorbancias fuertes en el infrarrojo medio, lo cual es parte del por qué se miden los espectros en esta región.
2. Los espectros infrarrojos son ricos en información. La posición de las bandas permite identificar la estructura de las moléculas en una muestra, su intensidad, la concentración y el ancho de las bandas son sensibles a la matriz química de la muestra.
3. Medir espectros infrarrojos es relativamente rápido y fácil. Por supuesto, la naturaleza de la muestra y la técnica de muestreo elegida afectarán la velocidad y la facilidad de análisis, y algunas muestras serán más difíciles que otras.
4. Es relativamente económico.
5. Su sensibilidad, que es una medida de la cantidad mínima de material que proporciona un espectro útil.

Dentro de las desventajas, se tiene:

1. Existen varios materiales que no tienen espectros medibles en el infrarrojo medio. Dado que la absorbancia de la luz infrarroja por las moléculas excita las vibraciones, una especie química sin vibraciones no tendrá un espectro infrarrojo.
2. Cuando se tiene como muestra una mezcla, el problema es que cuanto más compleja sea la composición, más complejo se vuelve su espectro, y más



difícil es determinar qué bandas de absorción de luz infrarroja corresponden a qué moléculas.

3. Presencia de agua. El agua es un problema porque sus bandas amplias e intensas pueden enmascarar los espectros de los solutos disueltos en ella.

La espectroscopia infrarroja es una excelente técnica de análisis químico. Sin embargo, tanto la espectroscopia infrarroja como los espectrofotómetros FTIR tienen desventajas y limitaciones como se discutió anteriormente. Esto significa que la espectroscopia infrarroja resolverá muchos, pero no todos los problemas de análisis químico. [40]

4.5. Análisis FTIR para Py adsorbida. Determinación de acidez superficial

La quimisorción de bases tales como piridina (Py), piperidina, amoníaco, quinolina y aminas alifáticas se usan con frecuencia para caracterizar catalizadores sólidos ácidos y para correlacionar su actividad catalítica con la concentración de un tipo particular de sitio ácido. [42]

Entre las técnicas sugeridas para este tipo de determinación, el análisis espectroscópico FTIR de sondas base adsorbidas presenta dos grandes ventajas: las condiciones de medición pueden ser muy similares a las de la aplicación catalítica y los sitios ácidos de Lewis se pueden distinguir fácilmente de los de Brønsted.[43]

Con este análisis, lo que se busca en el catalizador es:

1. Las interacciones entre la molécula sonda base y diferentes sitios ácidos (Lewis y Brønsted) deben identificarse y diferenciarse de manera confiable;
2. La fuerza de los sitios ácidos superficiales
3. La concentración de cada tipo de sitio superficial debería ser determinable independientemente.

Para que esto se lleve a cabo, se necesita de moléculas pequeñas que se puedan adsorber momentáneamente por el catalizador, durante la medición en IR.

El tipo de molécula, tales como las de NH_3 , Py, CH_3CN , NO o CO pueden realizar la caracterización de sitios ácidos superficiales mediante la determinación de cambios



concedidos por las características de adsorción IR (por frecuencia e intensidad) al momento de ser adsorbidas, midiendo grupos funcionales asociados (por ejemplo, grupos OH) de la superficie.

Para el caso particular de esta tesis, se ha preferido Py como molécula base para la medición por IR de las propiedades ácidas superficiales del catalizador, a temperatura ambiente y a temperaturas más altas, ya que: es más estable y selectiva que NH_3 , se adsorbe mucho más fuertemente que CO y CH_3CN y relativamente más sensible a la fuerza de los sitios de Lewis que NO. [44]



5. Hipótesis

Los heteropoliácidos (HPA) soportados en alúmina como el ácido fosfomolibdico presentan sitios ácidos superficiales capaces de llevar a cabo la deshidratación de bioetanol para la producción de bioetileno. La modulación de la acidez al variar la concentración de HPA, permitirá aumentar la estabilidad del catalizador y aumentar el tamaño de cadena de la olefina formada al favorecer reacciones de oligomerización además de la deshidratación.



6. Objetivo

6.1. General

Analizar la producción de bioetileno a partir de la deshidratación de bioetanol utilizando ácido fosfomolibdico soportado

6.2. Particulares

- Sintetizar catalizadores soportados en alúmina con diferente contenido de molibdeno (Mo), utilizando como precursor de Mo el ácido fosfomolibdico (HPA).
- Determinar las propiedades texturales de los catalizadores mediante fisorción de nitrógeno.
- Determinar la conversión de bioetanol a diferentes temperaturas.
- Analizar el rendimiento a etileno y dietil éter con la temperatura y acidez superficial.



7. Metodología de trabajo

En esta sección se presentará la metodología seguida durante el desarrollo del proyecto. Como primer punto se hizo el acondicionamiento del soporte de Al_2O_3 para posteriormente impregnar el HPA a diferentes concentraciones. Una vez obtenido el catalizador, se llevó a cabo la reacción de deshidratación de bioetanol para producir bioetileno analizando los productos de reacción mediante cromatografía de gases utilizando un detector de conductividad térmica.

Los materiales sintetizados fueron también caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales y por espectroscopia de infrarrojo mediante la adsorción de piridina para analizar la acidez superficial y poder correlacionar esta propiedad con los resultados de actividad catalítica

7.1. Síntesis del catalizador

Para preparar el soporte del catalizador se utilizó Al_2O_3 comercial (Sasol) en geometría esférica, de la cual, se pesaron 12 g que posteriormente se trituraron hasta obtener un tamaño de partícula uniforme. Este polvo se secó y calcinó en una mufla (Vulcan 3-550) a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} durante aproximadamente 13 h. Este procedimiento, permite que el soporte se pueda acondicionar para el proceso de impregnación posterior.

Después de tener el soporte listo, se puso en un contenedor de secado, para evitar la adsorción de humedad del ambiente. En una operación posterior, se tomó 1 g de soporte y se le agregó agua destilada para determinar el volumen de impregnación, es decir, el volumen necesario de solución que contiene los elementos a impregnar. (Ver anexo 1)

Se utilizó AFM ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) en concentraciones de 1%, 2% y 5% masa como fuente de molibdeno.

Con el cálculo del volumen de impregnación ya antes realizado para 1 g de soporte, se determina la cantidad de agua destilada en la que se agregaría la masa de AFM para lograr la impregnación del soporte a utilizar, el resultado obtenido fue un volumen total de 4.5 ml para cada una de las concentraciones.



Después de haber impregnado el soporte, se puso en un desecador durante 13 h para retirar el exceso de agua; una vez finalizado este lapso de tiempo se transfiere el catalizador a una cápsula para su secado en estufa a 120 °C por una hora. La nomenclatura utilizada para los catalizadores preparados será HPAX, donde x representa el porcentaje en peso de AFM.

Una vez que se tiene el polvo preparado seco, este, se tamiza para obtener un tamaño de partícula específico para el reactor (250 μm o malla 60), como principal catalizador para realizar las experimentaciones siguientes.

7.2. Pruebas de actividad catalítica

7.2.1. *Acondicionamiento del equipo de reacción*

Para la prueba de actividad catalítica, se utilizó un sistema de reactor de cama catalítica, al cual se le hace pasar una corriente de gas inerte (N_2), que se satura con etanol (saturadores a baño maría a una temperatura de 26°C) y posteriormente para al reactor que se encuentra dentro de un horno a la temperatura requerida para la reacción.

El etanol utilizado dentro de los saturadores a baño maría es un reactivo comercial (Sigma-Aldrich 95% de pureza) con las mismas características químicas que el etanol obtenido a partir de biomasa.

Dentro de este sistema, se tiene que cuidar el flujo del gas inerte, ya que la corriente de salida, esta acoplada a un cromatógrafo con el cual se realizará el análisis de los productos de reacción.

Otro aspecto del acondicionamiento del equipo es el flujo de gas que debe de tener el cromatógrafo para su correcto funcionamiento, éste funciona con nitrógeno para el análisis de la muestra que sale directamente del sistema mencionado, cabe mencionar que el cromatógrafo trabaja con inyección directa, por lo que es importante que siempre se tenga un flujo continuo en el sistema de análisis.

7.2.2. *Desempeño catalítico*

Para realizar la experimentación del desempeño catalítico de los materiales sintetizados, se comenzó realizando un mapeo de temperatura con las diferentes concentraciones que se iban a utilizar. La reacción se realizó a tres temperaturas

(200 °C, 300 °C y 350 °C), cada una de ellas durante el mismo tiempo de reacción (2 h), y un tratamiento de precalentamiento a 200 °C durante una hora con el objetivo de eliminar la humedad del catalizador. El análisis de productos de reacción por muestra se realizó de manera continua cada 13 min (tiempo que toma el análisis en el cromatógrafo).

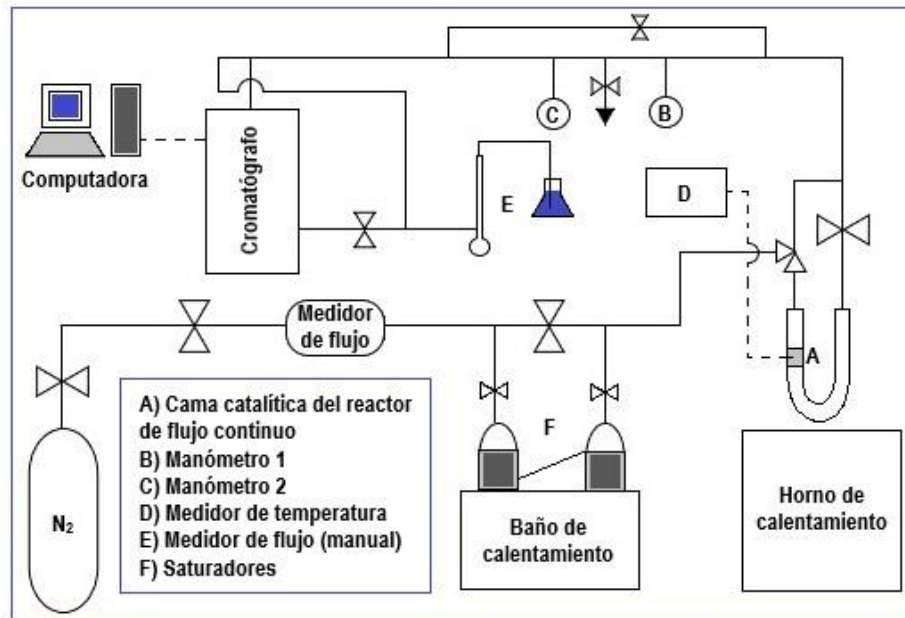


Ilustración 15. Diagrama simplificado del equipo de reacción utilizado.

La corriente de gas N_2 que se utiliza durante el precalentamiento, primero solamente se hace pasar por un reactor de flujo continuo con cama catalítica, es decir no se hace pasar por el sistema de saturadores que contienen etanol ni por el cromatógrafo.



Ilustración 16. Reactor de flujo continuo con cama catalítica

Una vez que el precalentamiento finaliza, se comienza con la toma de muestras hacia el cromatógrafo, haciendo pasar gas N_2 por los saturadores que contienen etanol, y posteriormente, se alimenta al reactor para la inyección de muestra en el cromatógrafo.

Para el análisis de productos de reacción se utiliza un CG de inyección automática (HP 5890 serie II) con detector tipo TCD. Los análisis de cada muestra a las diferentes temperaturas, se efectúan en un lapso de 13 a 19 minutos en promedio, con ello, se obtiene un cromatograma y el reporte del cálculo del área bajo la curva de los diferentes componentes de la mezcla de reacción.



Ilustración 17. Cromatógrafo de gases

7.3. Caracterización del catalizador

Para realizar la caracterización de los catalizadores, se hicieron mediciones de fisisorción de nitrógeno para la determinación de las propiedades texturales como área superficial (método BET), volumen y tamaño promedio de poro (método BHJ). Para ello se utilizaron dos equipos marca Micromeritics; el primero para pretratar las muestras (VacPrep 061) y el otro para realizar las pruebas de fisisorción de nitrógeno (TriStar, surface area and porosity analyzer). La muestra se coloca en el primer equipo para darle un tratamiento en vacío para limpieza, con calentamiento hasta 270 °C por un lapso de 12 h., posteriormente se deja que la muestra se enfríe



hasta temperatura ambiente para poder pasarlo al siguiente equipo donde se procede a realizar la medición por el método antes mencionado.

7.3.1. Acidez superficial. Adsorción de Py.

La metodología a seguir para este análisis, se enumera a continuación:

1. La pastilla se calienta en alto vacío durante 2 horas a 350 °C.
2. Mientras se encuentra en vacío, se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.
3. Se introduce un pulso de 10 Torr de Py a temperatura ambiente.
4. En vacío a diferentes temperaturas se desorbe la Py.

Para la realización de la prueba, se realiza con una pastilla de 5 mg cm⁻². Todo el proceso de calentamiento, adsorción y desorción de PY, se realiza al alto vacío, alcanzando valores de 10⁻⁵ Torr en todo el sistema

Se registran espectros con FTIR marca Thermo Nicolet (Avatar 360 FTIR E.S.P.) antes y después de la adsorción de PY. Se realizan en cada registro 100 barridos con 4 cm⁻¹ de resolución.

Para el análisis cuantitativo con cada uno de los espectros FTIR obtenidos, se le realiza una deconvolución con el software OMNIC 9 utilizando la función Voight para poder diferenciar y cuantificar el tipo de sitio ácido que cada catalizador tiene; estos sitios están representados gráficamente en las diferentes bandas que se obtiene con cada uno de los espectros.



8. Resultados y análisis

Este capítulo de la tesis se dividirá en 3 partes:

En la primera parte se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la actividad catalítica que los catalizadores preparados presentaron durante la reacción de deshidratación de EtOH: conversión de etanol a diferentes temperaturas, así como de los productos obtenidos y prueba de estabilidad del catalizador con el mejor desempeño.

En la segunda parte se mostrarán los resultados de la caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados: las propiedades texturales (área específica, tamaño de poro, volumen de poro y tipo de poro) y la prueba de acidez superficial obtenida mediante la adsorción de Py y su análisis por FTIR para determinar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales (tipo de sitio y fuerza).

En la última parte se analizan los resultados obtenidos con un catalizador (el que mostró el mejor desempeño en la formación de compuestos de mayor número de carbonos) que se evaluó durante un periodo de 10 h para determinar su estabilidad.

8.1. Actividad catalítica

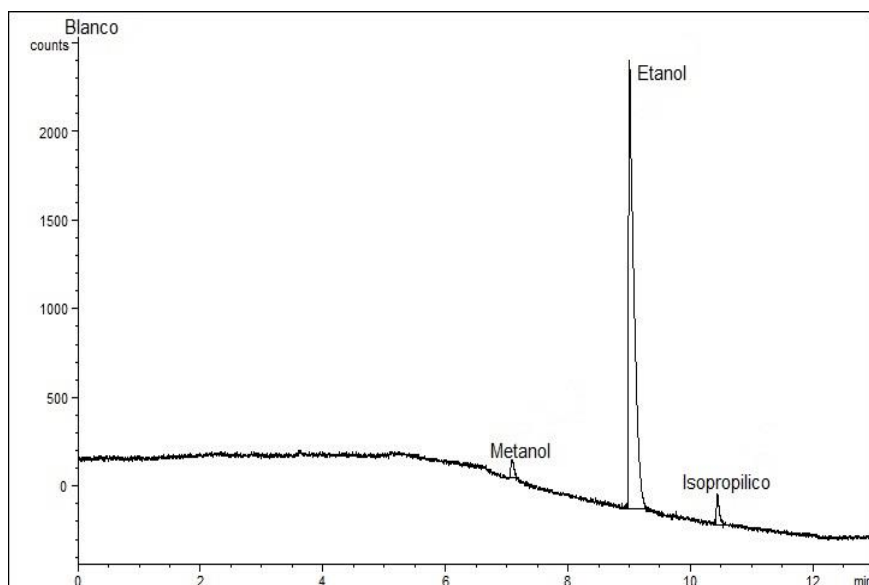
El desempeño de los catalizadores se evaluó en la deshidratación de etanol a diferentes temperaturas: 200, 300 y 350 °C con un flujo constante de 103 ml/min de N₂ saturado de EtOH, con una fracción molar de EtOH de 0.1

La masa de catalizador en el reactor fue de 0.2 g a presión atmosférica.

Antes de hacer pasar la corriente de alimentación en el reactor se realizó un análisis de esta corriente para ser tomada como referencia.

1. Referencia

La gráfica 1 corresponde al cromatograma de la corriente de alimentación, es decir sin pasar a través del reactor. Este resultado será tomado como referencia para el análisis del desempeño de los diferentes catalizadores evaluados.



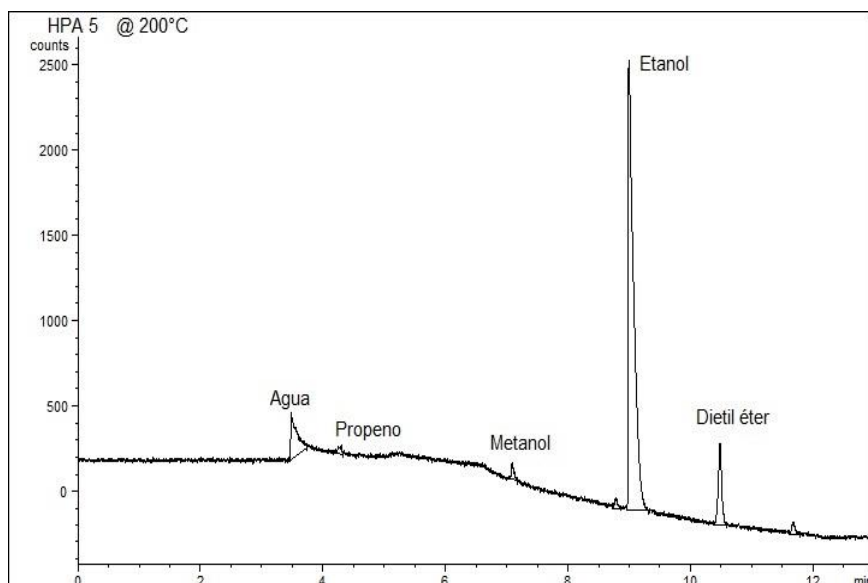
Gráfica 1. Cromatograma de la corriente de alimentación

Ya con un sistema de referencia establecido, se puede saber cuáles son los compuestos que están presentes en la corriente de alimentación además del reactivo principal que es EtOH. Se puede ver en el cromatograma de la gráfica 1 que además del EtOH, se tiene la presencia de metanol y alcohol isopropílico.

El cromatograma muestra picos de metanol y alcohol isopropílico, esto se debe a que el EtOH utilizado, era al 95% de pureza, por ello, ambos compuestos aparecen en el cromatograma correspondiendo al 5% restante.

2. Reacción a 200 °C con catalizador HPAX

En la gráfica 2, se muestra un ejemplo de cromatograma a $T=200\text{ °C}$ para el catalizador HPA5, donde destaca el pico de EtOH como compuesto principal, observándose picos adicionales correspondientes a productos de reacción (DEE y trazas de propeno).



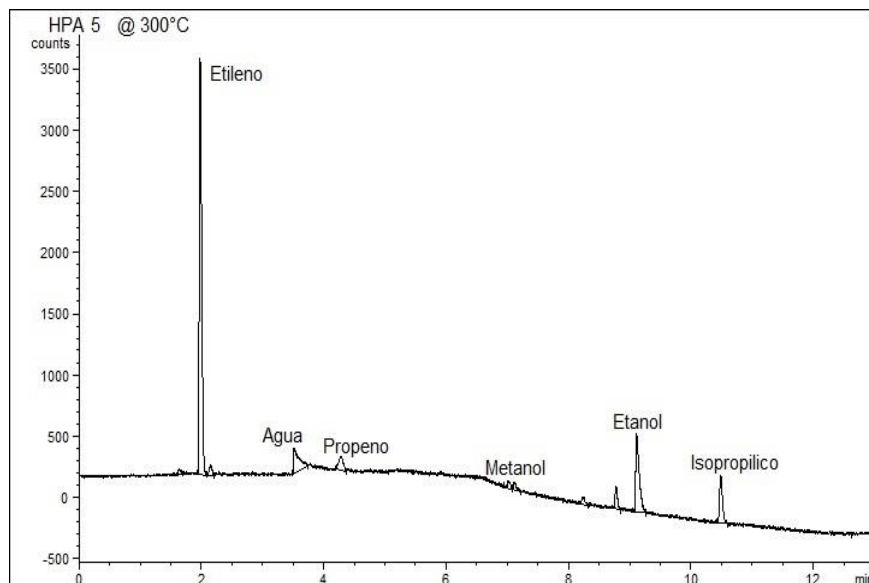
Gráfica 2. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 200 °C

El producto principal obtenido a esta temperatura, es el DEE; este compuesto únicamente se obtuvo a esta temperatura para los tres catalizadores preparados, ya que se favorece a baja temperatura por ser una reacción exotérmica.

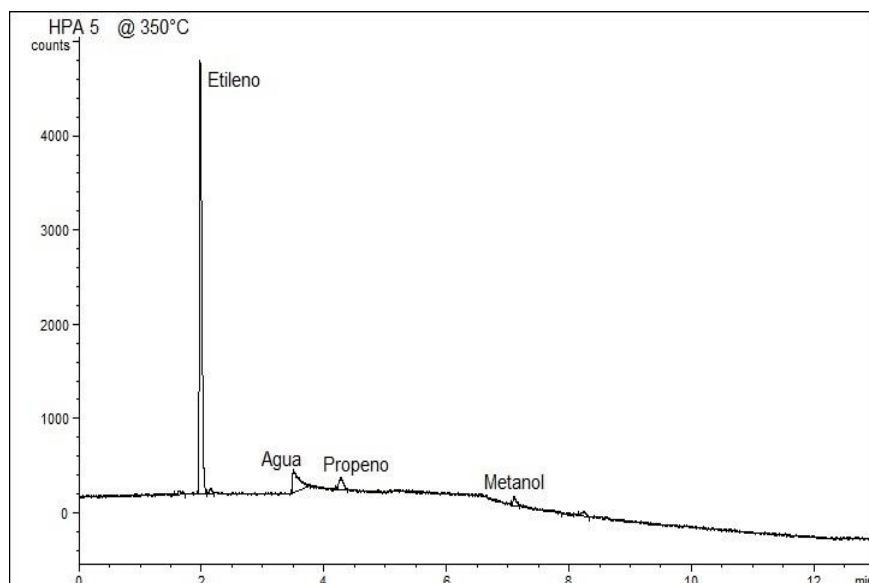
En este cromatograma (Gráfica 2) también se puede observar la presencia de otros productos en menor abundancia como son agua, propeno y parte del alcohol que no reacciona (metanol y etanol).

3. Reacción a 300 y 350 °C con HPAX

En las gráficas 3 y 4 se muestran los cromatogramas obtenidos para las reacciones efectuadas a $T=300\text{ °C}$ (3) y $T=350\text{ °C}$ (4) respectivamente del catalizador HPA5. Sólo se presentan estos cromatogramas como ejemplo ya que para los otros catalizadores se tienen resultados similares. Todos los cromatogramas se pueden consultar en el Anexo 4. A estas temperaturas de reacción (300 y 350 °C) es posible observar la aparición de etileno como producto principal y agua que también es producto de reacción de la deshidratación de etanol, así como trazas de propeno.



Gráfica 3. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 300 °C



Gráfica 4. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 350 °C

Para $T=350\text{ °C}$ ya hay una conversión del 100% de EtOH hacia C=C, sin embargo, el rendimiento obtenido no es del 100% hacia C=C; hay una fracción pequeña de propeno.

La presencia de propeno indica que los catalizadores utilizados pueden además de realizar la deshidratación de EtOH dar lugar a productos de mayor número de carbonos, reacciones para las que habría que optimizar las condiciones de reacción, como temperatura y flujo.



La identificación de los compuestos obtenidos de las reacciones, así como aquellos presentes en la mezcla de alimentación se realizó con la ayuda de un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo (Agilent Technologies 7890B GC system). El análisis hecho con el espectrómetro de masas se realizó después de hacer varias corridas en el sistema de reacción, muestreando entre cada corrida para saber qué compuestos se formaron, cuáles se mantienen constantes durante las reacciones y cuales cambiaron con el tiempo de reacción.

De los compuestos que se obtienen como picos en los cromatogramas y que por análisis en el espectrómetro de masas se identificaron se tiene: a $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ principalmente DEE, agua y metanol. A $T>200\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observó la presencia de C=C, metanol, agua e isopropílico. Además de los compuestos anteriores, se detectaron trazas de lo que parecía ser compuestos de cadena más larga a C_2 como son propeno y buteno.

Los resultados de conversión de etanol a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de conversión de etanol y rendimiento

| Catalizador | T ($^{\circ}\text{C}$) | X_{EtOH} | $Y_{\text{C=C}}$ | Y_{DEE} | Y_{Otros} |
|-------------|--------------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1% de HPA | 200 | 0.20 | 0.00 | 0.88 | 0.12 |
| | 300 | 0.95 | 0.97 | 0.00 | 0.03 |
| | 350 | 1.00 | 0.99 | 0.00 | 0.01 |
| 2% de HPA | 200 | 0.10 | 0.00 | 0.90 | 0.10 |
| | 300 | 0.89 | 0.92 | 0.00 | 0.08 |
| | 350 | 1.00 | 0.95 | 0.00 | 0.05 |
| 5% de HPA | 200 | 0.12 | 0.00 | 0.88 | 0.12 |
| | 300 | 0.91 | 0.84 | 0.00 | 0.16 |
| | 350 | 1.00 | 0.90 | 0.00 | 0.10 |

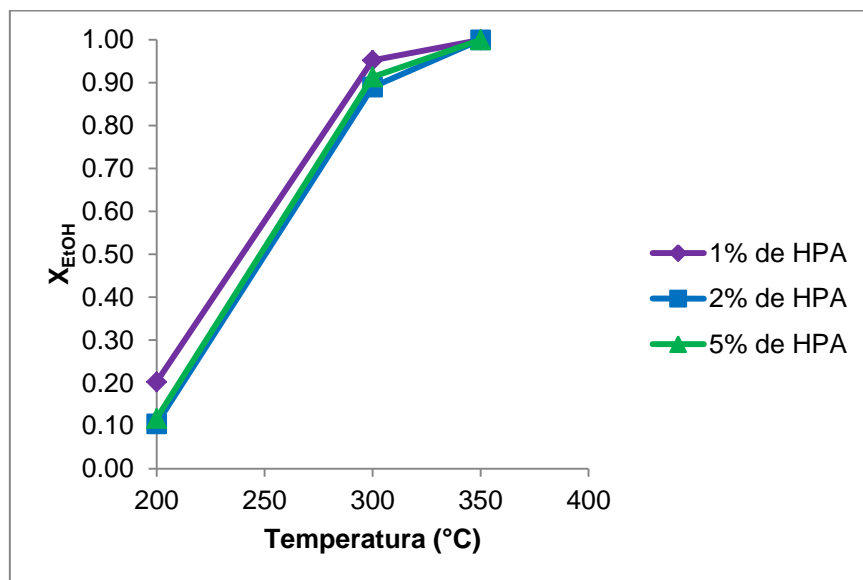
*Flujo de 103 ml/min, Fracción EtOH 0.1, C=C (etileno) y DEE (dietil éter)

En la tabla 2, se observa un aumento de la conversión con la temperatura, como era de esperarse, para una reacción irreversible. Al llegar a la temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, se tiene una conversión del 100%. La columna de rendimiento está referida al principal producto de la reacción a esa temperatura: a $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ el producto principal es DEE, a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ el producto principal es C=C. El resultado de rendimiento está de acuerdo con lo reportado en la literatura ya que debido a que la deshidratación del alcohol para la producción de DEE es una reacción



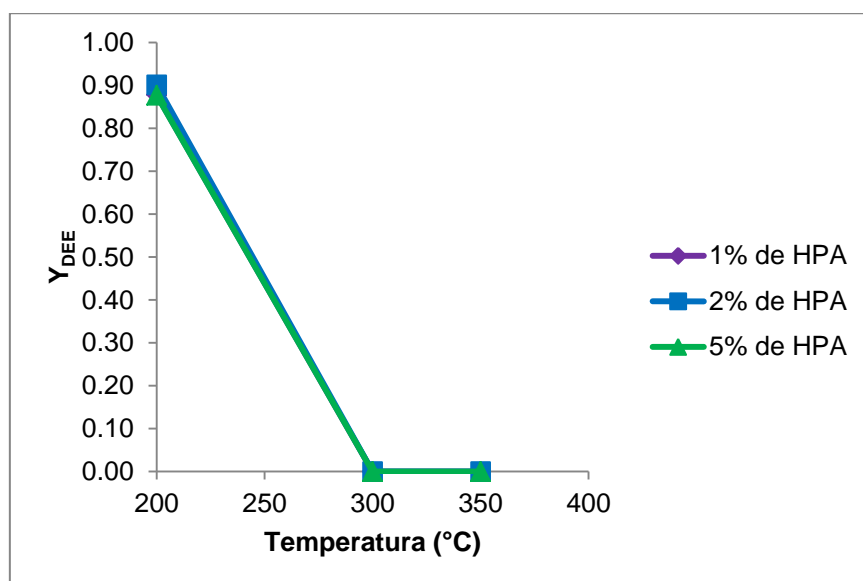
exotérmica, ésta se favorece a bajas temperaturas, caso contrario a lo que sucede en la producción de etileno que es favorecida a alta temperatura por ser una reacción endotérmica [45].

En la gráfica 5 se muestra la relación de conversión de EtOH con respecto a la temperatura para cada catalizador preparado.



Gráfica 5. Conversión de EtOH vs temperatura

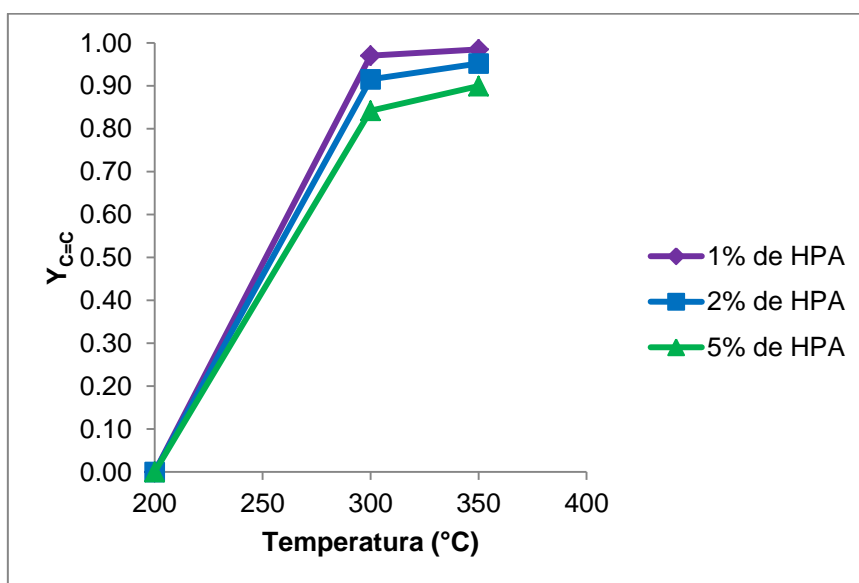
En la gráfica 5 la conversión más alta alcanzada a 200 °C y 300 °C es con el catalizador HPA1. A 350 °C se tiene 100% de conversión con los tres catalizadores sintetizados.



Gráfica 6. Rendimiento DEE en función de la temperatura.



Una de las propiedades importantes para evaluar el desempeño de un catalizador es su selectividad y/o rendimiento. Para el caso del producto obtenido a baja temperatura (DEE) se observa de la tabla 2 que en los tres catalizadores el rendimiento hacia DEE es prácticamente constante sólo hay una mejor conversión para HPA 1. Con respecto al producto de interés (C=C) a partir de $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se tiene un buen rendimiento a etileno ($> 80\%$) mismo que aumenta con la temperatura de reacción pero disminuye con el contenido de HPA en el catalizador. En la gráfica 6, se presenta el rendimiento hacia la producción de DEE con la temperatura de reacción.



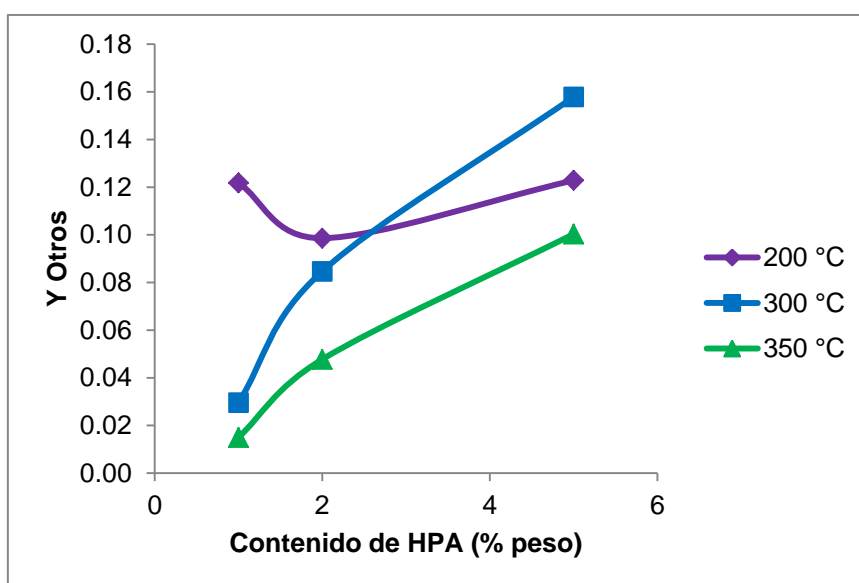
Gráfica 7. Rendimiento de C=C en función de la temperatura.

La actividad mostrada por los catalizadores preparados, para la producción de C=C, muestra la siguiente tendencia: HPA1 > HPA2 > HPA5. Esto puede apreciarse en la gráfica 7. El mejor catalizador obtenido fue HPA1, tanto para la producción de DEE como de C=C.

En la gráfica 8 se presenta el rendimiento a otros compuestos de mayor número de carbonos (C_3 y C_4) versus la temperatura de reacción. El máximo en rendimiento se tuvo en $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ con HPA5, estos compuestos pueden ser identificados mediante espectrometría de masas a las temperaturas de 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$.

Los resultados obtenidos no muestran un aumento del rendimiento a etileno con el contenido de ácido fosfomolibdico, sin embargo, se tiene un aumento en el rendimiento de la producción de moléculas con un número mayor de carbonos como

C₃ y C₄ principalmente, productos que se agruparon en el rendimiento “otros”. Este resultado es interesante ya que indica que con este catalizador es posible llevar a cabo además de la deshidratación del etanol para producir etileno se tiene su oligomerización con el consiguiente aumento de moléculas con un mayor número de carbonos. En el proceso ATJ (descrito en la sección de antecedentes) la oligomerización del etileno es la segunda etapa del proceso de producción de bioturbosina por lo que, si es posible obtener con los catalizadores sintetizados en el presente trabajo que una fracción del etileno formado reaccione mediante oligomerización, esto sería una ventaja desde el punto de vista económico en la producción de bioturbosina.



Gráfica 8. Rendimiento a otros compuestos de la deshidratación de etanol

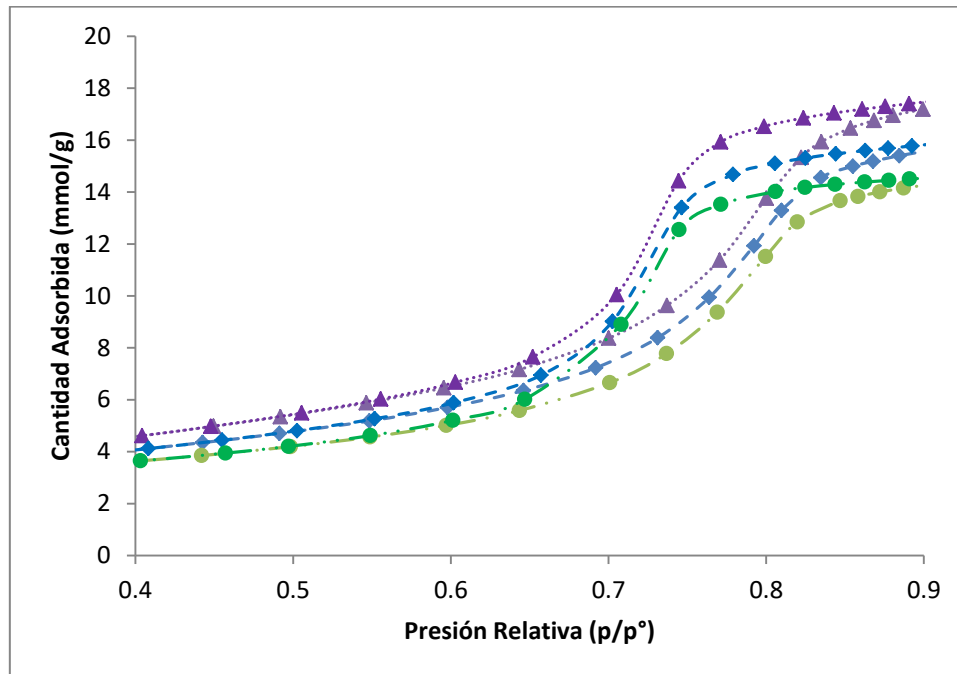
8.2. Caracterización de los catalizadores

Con el propósito de explicar los resultados obtenidos de desempeño catalítico con algunas de las propiedades más importantes de los catalizadores sintetizados como son propiedades texturales y acidez superficial se realizó la caracterización fisicoquímica de los mismos. Mediante fisisorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido se determinaron las propiedades texturales como área superficial (método BET), volumen y tamaño promedio de poro (método BHJ) y la adsorción de Py y su análisis por FTIR permitió evaluar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de los materiales.



8.2.1. Propiedades Texturales. Fisisorción de nitrógeno

Los resultados obtenidos de la fisisorción de nitrógeno se muestran en las gráficas 9 y 10 correspondientes a las isothermas de adsorción-desorción y la curva de distribución de tamaño de poro.

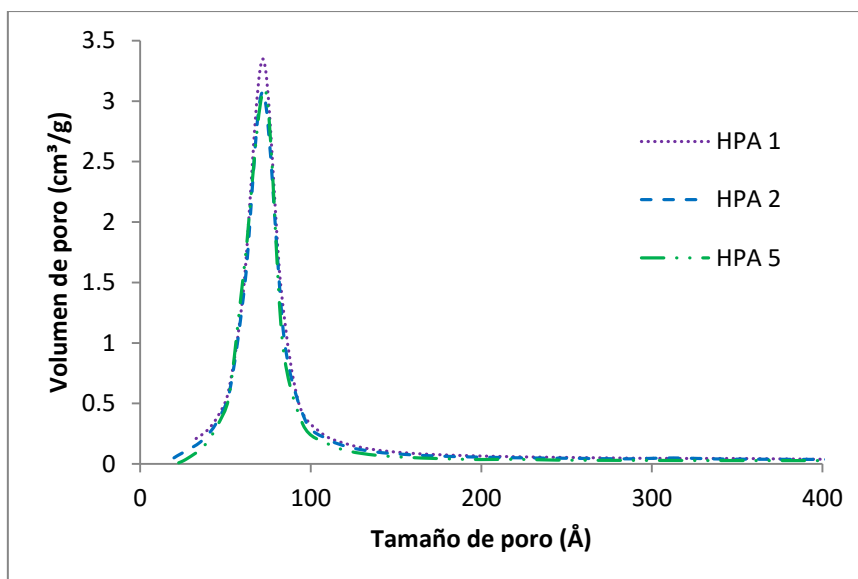


Gráfica 9. Isothermas de adsorción-desorción de catalizadores. El triángulo morado es HPA1, rombo azul, HPA2 y círculo verde HPA5

En la gráfica 9 las isothermas de adsorción-desorción presentan forma similar y corresponden según la clasificación de la IUPAC al tipo IV para sólidos mesoporosos.

En estas isothermas se observa un ciclo de histeresis debido al llenado y vaciado de los poros por capilaridad. Este ciclo de histeresis se clasifica como tipo H2 y se asocia con poros de cuello estrecho y cuerpo ancho (a menudo denominados poros de "botella de tinta"). (Ver sección 4.3.4 del Marco Teórico)

La fisisorción de nitrógeno y la utilización del método permite determinar la distribución del tamaño de poro de los catalizadores.



Gráfica 10. Distribución de tamaño de poro de catalizadores.

En la gráfica 10, se presentan los resultados del análisis de los tres catalizadores con HPA. Las curvas de distribución de poros muestran un comportamiento similar en cuanto a máximo en el diámetro de poro de 72 Å, sólo se observa un ligero descenso en el volumen de poro al incrementar el % en peso de HPA de 2 a 5. Este resultado indica que la distribución de las especies adsorbidas después del proceso de impregnación es homogénea.

Además, en la gráfica 10 también se puede observar que sólo aparece un máximo para cada uno de los catalizadores preparados, indicando que la distribución de poro es monomodal.

En la tabla 3 se reportan las propiedades texturales de las muestras preparadas.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores.

| Catalizador | Área (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Tamaño de poro (Å) |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| HPA1 | 270 | 0.63 | 63 |
| HPA2 | 245 | 0.58 | 66 |
| HPA5 | 224 | 0.54 | 70 |

En cuanto a los resultados de área específica se observa una disminución del área del 10 al 17% al aumentar el % de HPA de 1 al 5%. (Ver anexos 2 y 3)



8.2.2. Acidez superficial de los catalizadores

En la caracterización de la acidez de sólidos, la fuerza, la distribución y la cantidad de sitios ácidos son parámetros importantes que tienen influencia en el desempeño catalítico de los materiales.

Entre las técnicas rutinarias empleadas para la determinación de la acidez se destacan el FTIR de moléculas sonda básicas que permite identificar y cuantificar los sitios ácidos de Brønsted y Lewis [46], de acuerdo con la posición de las bandas resultantes, y determinar la fuerza ácida por el cambio de intensidad con el aumento de temperatura durante el proceso de desgasificación.

La adsorción de Py produce la aparición de bandas en un determinado número de onda dependiendo si la Py se coordina (sitio ácido de Lewis), se protona (sitio ácido de Brønsted) o se enlaza por puente de hidrógeno a grupos hidroxilo de acidez baja. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la región de IR donde se da la absorción de luz para este tipo de sitios va desde 1400 a 1700 cm^{-1} .

A continuación, se asignan las bandas IR principales [47] [48]

- $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a Py coordinada en sitios ácidos Lewis con modo vibracional de estiramiento ν_{19b} .
- $\approx 1490 \text{ cm}^{-1}$: Formada por la contribución de Py adsorbida en ambos tipos de sitios ácidos con modo vibracional de estiramiento ν_{19a} .
- $\approx 1545 \text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a Py protonada en sitios ácidos Brønsted con modo vibracional de estiramiento ν_{19b} .
- $\approx 1579 \text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a Py fisisorbida modo vibracional de estiramiento ν_{8b} .
- $\approx 1595 \text{ cm}^{-1}$ Corresponde a Py enlazada mediante puente de hidrógeno.
- $\approx 1614, 1623 \text{ cm}^{-1}$: Correspondientes a Py coordinada en sitios ácidos Lewis con modos vibracionales de estiramiento ν_{8a} .
- $\approx 1636 \text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a Py protonada en sitios ácidos Brønsted con modo vibracional de estiramiento ν_{8a} .

En la ilustración 18 se presentan los espectros FTIR con Py adsorbida, para el catalizador HPA5; a manera de ejemplo. Para el resto de los catalizadores HPA1 y

HPA2 los espectros IR se muestran en el anexo 5. En general se observa que los sitios ácidos de Brønsted son casi nulos (≈ 1545 y ≈ 1636 cm^{-1}), y que se tiene una predominancia de los sitios ácidos de Lewis (≈ 1450 cm^{-1}).

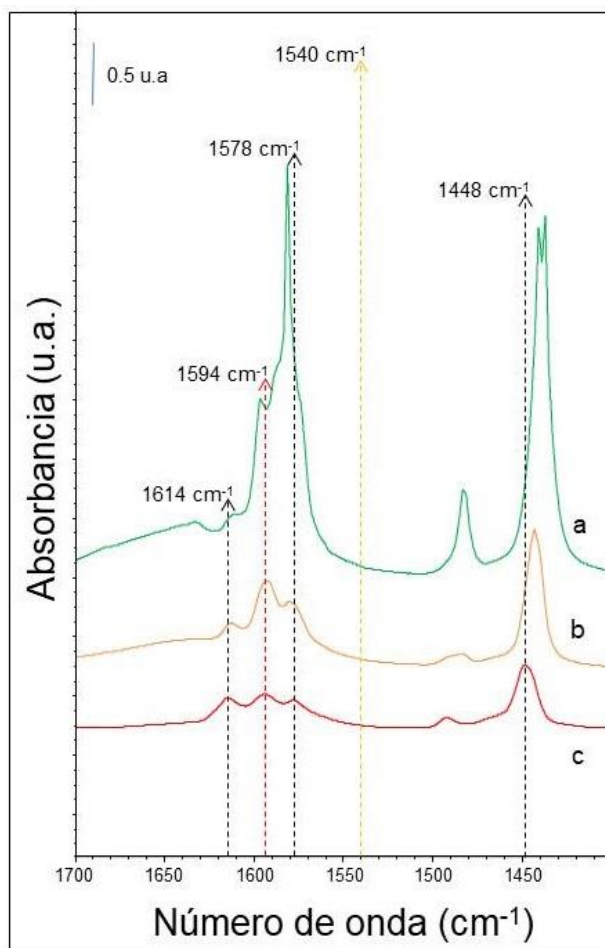


Ilustración 18. Espectros FTIR con Py adsorbida con las bandas para HPA5. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Evacuación a temperatura ambiente, (c) Evacuación a $T=150$ $^{\circ}\text{C}$

Después de la adsorción de Py a temperatura ambiente, se observa la aparición de bandas intensas principalmente debidas a Py fisisorbida con máximos en 1437, 1482 y 1581 cm^{-1} traslapándose con las señales de Py adsorbida en sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. Sin embargo, después de desgasificar la muestra a temperatura ambiente, se observa una disminución considerable de la intensidad de las bandas antes mencionadas (1437, 1482 y 1581 cm^{-1}) y una mejor definición de los máximos asignados a sitios ácidos superficiales de interés.

El posterior tratamiento térmico de la muestra para eliminar la Py fisisorbida permite identificar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. En este trabajo se utilizó como

temperatura de desgasificación 150 °C para este propósito, observándose bandas en 1448, 1577 y 1614 cm^{-1} , señales correspondientes a Py coordinada en sitios ácidos de Lewis. También existe la presencia de una banda asignada a Py enlazada por puente de hidrógeno con grupos hidroxilo localizada en 1593 cm^{-1} . No es evidente la aparición de bandas características de Py protonada por sitios ácidos de Brønsted.

Como ya se mencionó en la descripción de los espectros a diferentes temperaturas, la Py adsorbida a T ambiente representa mayoritariamente Py fisisorbida por lo que la discusión de las bandas para los diferentes catalizadores se realizará con los espectros asociados a Py desgasificada a $T=150\text{ °C}$. La fuerza ácida de los sitios superficiales se evaluará mediante el desplazamiento de las bandas asociadas a cada sitio ácido. Estos resultados se presentan en la ilustración 19 para los diferentes catalizadores sintetizados.

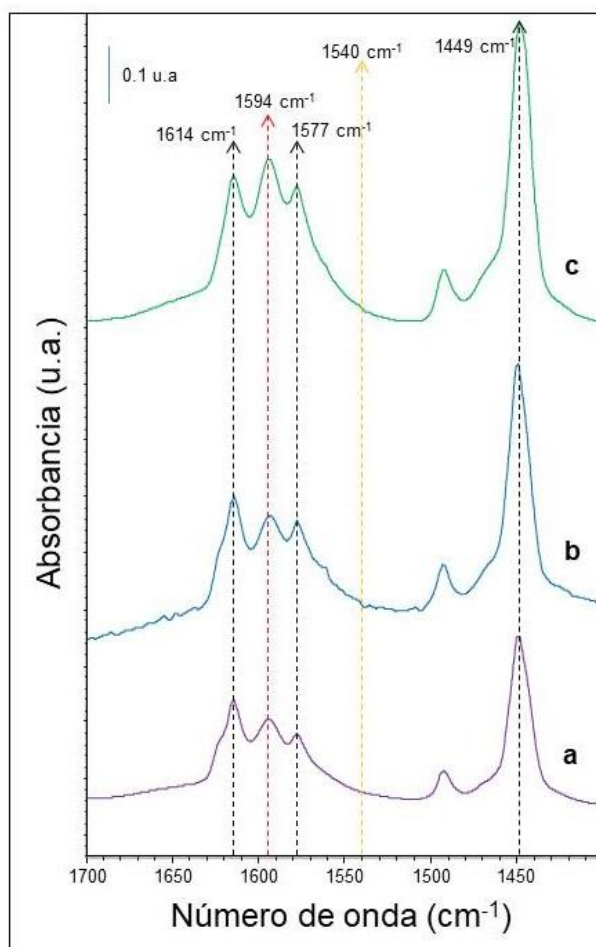


Ilustración 19. Espectros FTIR con Py adsorbida para todos los catalizadores después de evacuación a $T=150\text{ °C}$. (a) HPA5 (b) HPA2 y (c) HPA1



Como ya se mencionó las bandas que aparecen en ≈ 1449 , 1577 y 1614 cm^{-1} denotan sitios ácidos de Lewis, estas bandas se observan en todos los espectros a $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ (ilustración 19), además de que se tiene una banda en $\approx 1594 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a Py enlazada por puente de hidrógeno como menciona Parry [48]. También hay un desplazamiento hacia mayores números de onda de las bandas asociadas a Py coordinada (sitios de Lewis) indicando la presencia de sitios de acidez fuerte.

El máximo $\approx 1490 \text{ cm}^{-1}$ para $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a los sitios conjugados de Brønsted y Lewis, por lo que no será tomada en cuenta para el análisis de sitios.

Se sabe de acuerdo con lo reportado en la literatura [48], que la Al_2O_3 no presenta acidez de tipo Brønsted por lo que en principio se esperaría que los sitios de Brønsted fuesen promovidos por la incorporación de HPA adicionada al soporte. Estos sitios ácidos protonados, se espera que den lugar a bandas en ≈ 1545 y 1636 cm^{-1} . Sin embargo de primera instancia, no se observa algún máximo bien definido, solamente una absorción amplia que posiblemente tenga la contribución de Py protonada por sitios ácidos de Brønsted aportados por la fase soportada. Un análisis de deconvolución de esta banda amplia permitirá evaluar la presencia y concentración de los sitios ácidos con mayor claridad.

Es posible que por medio de otra molécula sonda de menor fuerza básica a la de la Py, se puedan detectar sitios de Brønsted. Corma et al. [42] establecen que la dimetilpiridina puede detectar sitios Brønsted débiles en un soporte de Al_2O_3 .

8.2.3. Cuantificación de sitios ácidos superficiales

Para poder determinar el número de sitios ácidos superficiales en los catalizadores preparados, se realizó una deconvolución a los espectros FTIR obtenidos después de la adsorción de piridina y su desorción a $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ los resultados se presentan en la tabla 4.

Las concentraciones de sitios ácidos Lewis y Brønsted para cada muestra a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C = (CEMI)IA(x)R^2/W_{cat}$$



Donde: C = concentración (mmol/g cat); CEMI = coeficiente de extinción molar integrado; IA(x) = Absorbancia integrada de la banda asignada a Brønsted (B) o Lewis (L) (cm^{-1}); R = radio de la pastilla (cm) y W_{cat} = Peso de la pastilla de catalizador (mg). [49]

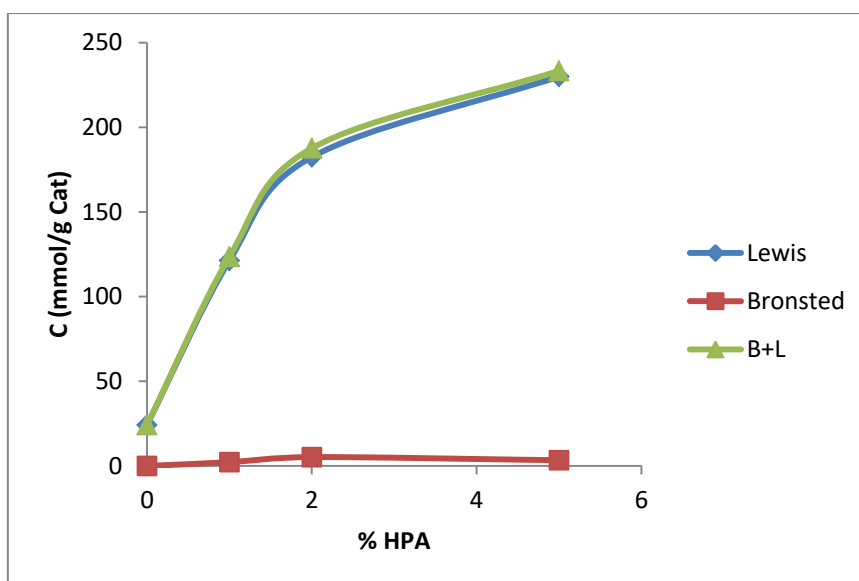
Para los valores de CEMI, se tomó el valor de $1.73 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ específico para la banda en $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ representativa de acidez de Lewis, y $1.23 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ específico para la banda en $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$ representativa de acidez de Brønsted [50]. La acidez total para cada catalizador se calculó sumando la concentración de sitios Lewis y Brønsted.

Tabla 4. Concentración de sitios ácidos superficiales obtenidos mediante adsorción de piridina y su desorción a $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$

| Catalizador | *CP-B $\times 10^3$ (mmol/g cat) | **CP-L $\times 10^3$ (mmol/g cat) | CP-(B+L) $\times 10^3$ (mmol/g cat) |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|
| $\dagger\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.0 | 24.2 | 24.2 |
| HPA1 | 2.2 | 121.3 | 123.5 |
| HPA2 | 5.2 | 182.4 | 187.6 |
| HPA5 | 3.3 | 230.0 | 233.3 |

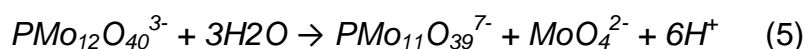
Obtenida con el área bajo la curva de la banda en $\ast 1540 \text{ cm}^{-1}$ y en $\ast\ast 1450 \text{ cm}^{-1}$. † Datos obtenidos de [51]

En la tabla 4 y gráfica 11 se observa una diferencia significativa en la concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, obteniendo un aumento en la concentración con el contenido de HPA. A manera de referencia se ha agregado la concentración de sitios del soporte de alúmina para evidenciar el incremento del número de sitios de Lewis al impregnar el HPA, así como un pequeño aporte del número de sitios ácidos con fuerza suficiente para protonar a la molécula de piridina (sitios ácidos de Brønsted). Cabe hacer mención que el número de sitios Brønsted se incrementa con las dos primera concentraciones de HPA (1 y 2 % peso HPA) disminuyendo al pasar de 2 a 5 % peso de HPA.

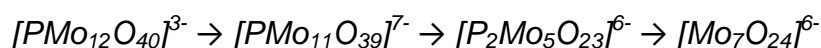


Gráfica 11. Concentración de sitios ácidos superficiales de Lewis, Brønsted y totales

El hecho de no tener una concentración de sitios ácidos tipo Brønsted mayor, por la presencia del HPA en el catalizador, posiblemente se deba a la descomposición de la estructura tipo Keggin durante el proceso de impregnación formando lo que se conoce como estructura lacunar de Keggin. Esta estructura lacunar de Keggin, resulta de la descomposición o fractura del heteropolianión ($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) en aniones más sencillos debido a la disminución del pH de la superficie de Al_2O_3 (pH 8.5) obtenido durante el proceso de impregnación ya que la solución acuosa que contiene el precursor de Mo (HPA) presenta un pH de 1.5 lo que provocaría un cambio en el punto isoeléctrico de la Al_2O_3 de 8.5 a ~5 quedando una superficie protonada. Esto queda representado en la siguiente reacción [52] :



Más precisamente, la descomposición del heteropolicompuerto se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia y en la ilustración 20:



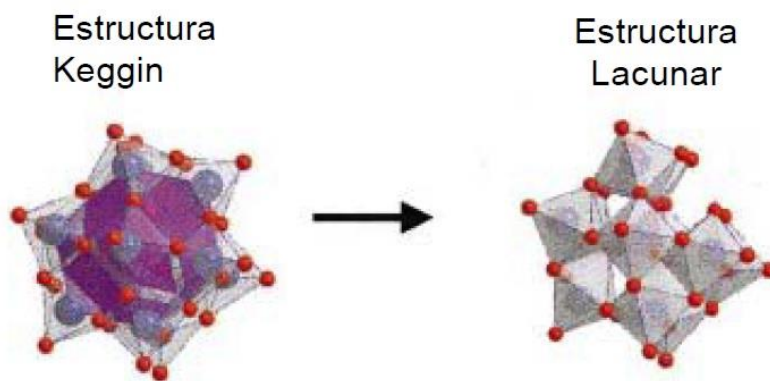
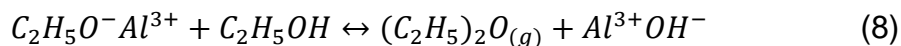
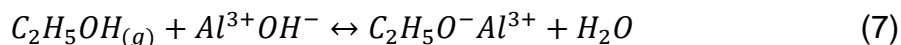


Ilustración 20. Descomposición estructural de anión Keggin [53]

8.2.4. Rendimiento vs acidez superficial.

Como se mostró previamente, el rendimiento a DEE se favorece a baja temperatura y conversión de etanol, no se observa una correlación del rendimiento a DEE con la acidez de Lewis (Véase tabla 5). Sin embargo, de acuerdo con lo reportado por Phung et al. [45] en materiales con acidez de Brønsted la formación de la especie activa etoxi también puede producirse al adsorberse una molécula de etanol en la superficie hidroxilada del catalizador es decir en grupos OH's superficiales. Una parte de estos grupos hidroxilo son los responsables de la protonación de piridina (acidez de Brønsted) que se determinó mediante la deconvolución de los espectros de infrarrojo de los catalizadores HPAx. Por lo tanto, la formación de DEE se puede considerar se lleva a cabo mediante las reacciones 7 y 8.



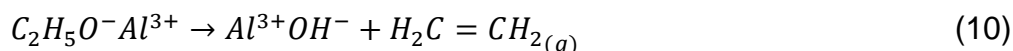
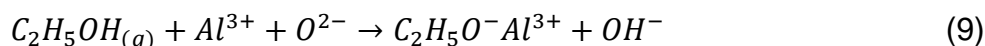
El incremento de temperatura con lleva un aumento en la conversión de EtOH y por lo tanto en el rendimiento a C=C en promedio de 0.91 a 300 °C y de 0.95 a 350 °C.



Tabla 5. Rendimiento y acidez superficial obtenida mediante la adsorción de piridina a 150 °C.

| Catalizador | T (°C) | Y _{C=C} | Y _{DEE} | Y _{OTROS} | CP-B x10 ³ (mmol/g cat) | CP-L x10 ³ (mmol/g cat) | CP-(B+L) x10 ³ (mmol/g cat) |
|-------------|--------|------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| 1% de HPA | 200 | 0 | 0.88 | 0.12 | 2.2 | 121.3 | 123.5 |
| | 300 | 0.97 | 0 | 0.03 | | | |
| | 350 | 0.99 | 0 | 0.01 | | | |
| 2% de HPA | 200 | 0 | 0.90 | 0.10 | 5.2 | 182.4 | 187.6 |
| | 300 | 0.92 | 0 | 0.08 | | | |
| | 350 | 0.95 | 0 | 0.05 | | | |
| 5% de HPA | 200 | 0 | 0.88 | 0.12 | 3.3 | 230.0 | 233.3 |
| | 300 | 0.84 | 0 | 0.16 | | | |
| | 350 | 0.90 | 0 | 0.10 | | | |

El esquema de reacción para la producción de C=C se presenta en las ecuaciones 9 y 10 y es a partir de la adsorción de EtOH en un sitio ácido de Lewis para formar la especie activa etoxi:



Estos resultados muestran una tendencia inversa del rendimiento a etileno con el número de sitios ácidos de Lewis, sin embargo, se observa que el rendimiento a otros productos se ve favorecido al incrementarse el % de HPA en el catalizador lo que indica que se tiene un aumento en la producción de compuestos de mayor número de carbonos. Este tipo de compuestos son deseables cuando se requiere promover la oligomerización de las olefinas formadas por la deshidratación de etanol en la búsqueda de compuestos con un número de carbonos adecuado para la producción de combustibles de transporte como biodiesel y bioturbosina.

No se descarta que exista la posibilidad de que haya una producción de C=C a partir de DEE, siendo este último un producto intermediario de la reacción de deshidratación ya que a mayor conversión de etanol también se tiene mayor concentración de etileno.

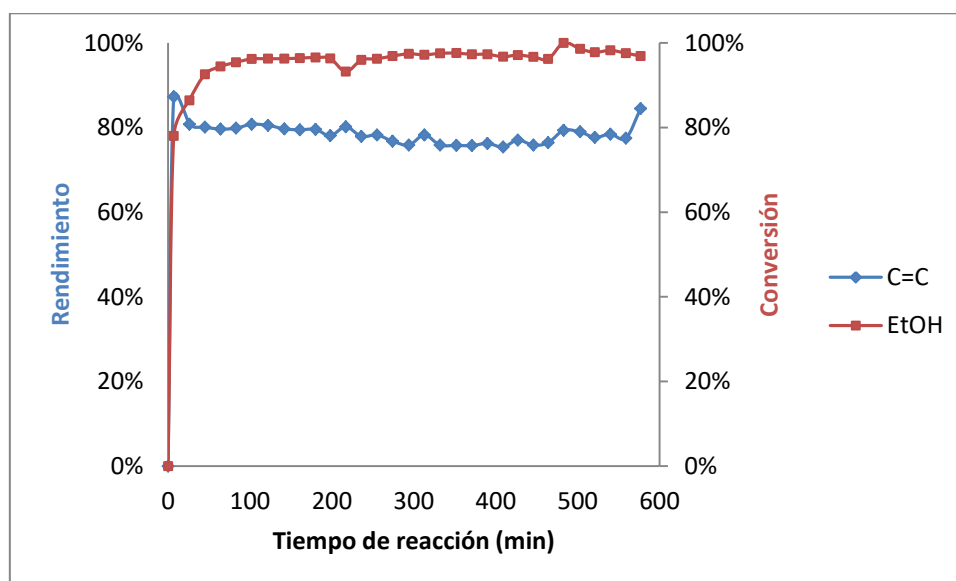


8.3. Estabilidad catalítica

Para poder determinar la estabilidad catalítica, se propuso utilizar el catalizador HPA 5 durante un periodo intermitente de 10 h isotérmicamente a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$; se escogió este catalizador por el rendimiento obtenido hacia otros productos durante la experimentación realizada.

Los resultados de esta reacción muestran prácticamente un 100% de conversión de etanol a etileno durante el tiempo en el que se efectuó. El promedio de rendimiento a etileno fue del 79% y 21% a otros productos de mayor número de carbonos principalmente propileno.

En la gráfica 12 de conversión y rendimiento versus tiempo de reacción, se observa una buena estabilidad del material después de 10 h de reacción por lo que este catalizador puede considerarse como un buen prototipo de catalizador para la producción de olefinas a través de la oligomerización de etileno.



Gráfica 12. Rendimiento a etileno y conversión de etanol a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ versus tiempo de reacción. (Ver anexo 6)



9. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores soportados en alúmina, con diferente contenido de Mo (0.63, 1.26 y 3.20 % peso) utilizando como precursor el ácido fosfomolibdico (1, 2 y 5%). El incremento en el % de Mo causa una disminución máxima del 17 % en el área específica para el catalizador con la mayor carga de HPA.

El rendimiento a dietil éter se favorece a baja temperatura (200 °C) y conversión de bioetanol y el de bioetileno a alta temperatura y conversión, obteniéndose un rendimiento a bioetileno del 99% a 350 °C con el catalizador HPA1.

El rendimiento a bioetileno sigue una tendencia inversa con el número de sitios ácidos totales ya que a mayor contenido de HPA menor rendimiento.

No se obtuvo un aumento en el rendimiento a etileno con el contenido de ácido fosfomolibdico, sin embargo, sí lo hay en la producción de moléculas con un número mayor de carbonos como C₃ y C₄ principalmente con el catalizador HPA5 que tiene buena estabilidad después de 10 h de reacción. Este resultado es interesante porque entonces con este catalizador es posible llevar a cabo, además de la deshidratación de bioetanol, la oligomerización de etileno con el consiguiente aumento de moléculas con un mayor número de carbonos. Lo que resulta en una ventaja, desde el punto de vista económico, en la producción de bioturbosina en el proceso ATJ.

Como trabajo a futuro se plantea la optimización del catalizador y de las condiciones de operación para aumentar el rendimiento a olefinas con mayor número de carbonos con el objetivo principal de utilizar un solo catalizador y poder realizar dos reacciones en un solo paso: deshidratación y oligomerización. También es deseable hacer la evaluación de la acidez superficial utilizando moléculas sonda de diferente basicidad y estructura para evaluar los diferentes sitios ácidos presentes y determinar su influencia en el desempeño catalítico.



10. Referencias bibliográficas

- [1] D.J.A. González, Desarrollar un método para determinar las excedencias de niveles críticos de ozono para estimar daño a cultivos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [2] T.K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, G. Busca, Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 77–89.
- [3] D. Arias, A. Colmenares, M.L. Cubeiro, J. Goldwasser, C.M. Lopez, F.J. Machado, V. Sazo, The transformation of ethanol over AlPO₄ and SAPO molecular sieves with AEL and AFI topology. Kinetic and thermodynamic approach, *Catal. Letters.* 45 (1997) 51–58.
- [4] Y. Chen, Y. Wu, L. Tao, B. Dai, M. Yang, Z. Chen, X. Zhu, Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 717–722.
- [5] J. Zhong, J. Han, Y. Wei, S. Xu, T. Sun, X. Guo, C. Song, Z. Liu, The template-assisted zinc ion incorporation in SAPO-34 and the enhanced ethylene selectivity in MTO reaction, *J. Energy Chem.* (2018).
- [6] D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5349–5352.
- [7] V. V. Bokade, G.D. Yadav, Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 263–271.
- [8] W.-C. Wang, L. Tao, Bio-jet fuel conversion technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 801–822.
- [9] D. Rutz., R. Janssen, *Biofuel Technology Handbook*, Contract. (2008) 152.
- [10] B.W. Howk, W.A. Lazier, The hydration, dehydration and hydrolysis of organic compounds, In: *Twelfth report of the Committee on Catalysis*, (National Research Council), National Academies Press, Washington, D.C., 1940.



- [11] M. Zhang, Y. Yu, Dehydration of Ethanol to Ethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505–9514.
- [12] W. Alharbi, E. Brown, E.F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase, *J. Catal.* 319 (2014) 174–181.
- [13] D.E. Pearson, Process for Catalytic Dehydration of Ethanol Vapor to Ethylene, *US Pat.* (1983) 2–5.
- [14] A. Ionescu, A. Allouche, J.-P. Aycard, M. Rajzmann, F. Hutschka, Study of γ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 9359–9366.
- [15] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders, *Annu. Rep. Adv. Ceram. Res. Cent. Nagoya Inst. Technol.* 9 (2009) 23–31.
- [16] M. Trueba, S.P. Trasatti, γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 3393–3403.
- [17] G. Busca, Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas, in: *Adv. Catal.*, 1st ed., Elsevier Inc., 2014: pp. 319–404.
- [18] M.V. García, G. Garbarino, E. Finocchio, G. Busca, C. del Hoyo Martínez, V.S. Escribano, Characterization of a mesoporous γ -Al₂O₃ catalyst: Influence of their properties on ethanol conversion, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 17515–17524.
- [19] L. Jun-Cheng, X. Lan, X. Feng, W. Zhan-Wen, W. Fei, Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of γ -Al₂O₃ support, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 766–770.
- [20] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates.*, Berlin/Heidelberg, 1983. <https://www.springer.com/us/book/9783662120064>.
- [21] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, Surface Behavior of Supported 12-Heteropoly Acid As Revealed by Nuclear Magnetic Resonance, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared



- Techniques, *Langmuir*. 15 (1999) 469–476.
- [22] M. Misono, Characterization Of Acidic Properties Of Heteropoly Compounds In Relation To Heterogeneous Catalysis, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1985: pp. 147–156.
- [23] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, in: *Adv. Catal.*, 1996: pp. 113–252.
- [24] N. Mizuno, M. Misono, Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199–218.
- [25] M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda, SURFACE PROPERTIES OF 12-MOLYBDOPHOSPHORIC ACID CATALYST, *Chem. Lett.* 7 (1978) 709–712.
- [26] F.W. Karasek, R.E. Clement, *Basic Gas Chromatography – Mass Spectrometry*, Elsevier, 1988.
- [27] O.D. Sparkman, Z.E. Penton, F.G. Kitson, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, 2nd ed., Elsevier, 2011.
- [28] J. Abian, The coupling of gas and liquid chromatography with mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 34 (1999) 157–168.
- [29] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [30] K.S.. Sing, Adsorption methods for the characterization of porous materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 3–11.
- [31] K.S.W. Gregg, S. J.; Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, UK, 1982.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids*, 2014.
- [33] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.



- [34] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [35] S.P. Rigby, R.S. Fletcher, J.H. Raistrick, S.N. Riley, Characterisation of porous solids using a synergistic combination of nitrogen sorption, mercury porosimetry, electron microscopy and micro-focus X-ray imaging techniques, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3467–3481.
- [36] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, P. Dangla, Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 194–204.
- [37] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [38] IUPAC, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 1997.
- [39] M. Michel, M. Sprynskyy, B. Buszewski, Physico-chemical methods for the chromatographic materials heterogeneity evaluation, *Ann. UMCS, Chem.* 64 (2009).
- [40] B.C. Smith, *Fundamentals of TRANSFORM INFRARED FOURIER SPECTROSCOPY*, 2011.
- [41] B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, 1st Editio, CRC Press, 1998.
- [42] A. Corma, Characterization of acid surfaces by adsorption of 2,6-dimethylpyridine, *J. Catal.* 88 (1984) 374–381.
- [43] L.F. T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1401–1407.
- [44] M.I. Zaki, M. a. Hasan, F. a. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General



- considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 261–274.
- [45] T.K. Phung, G. Busca, Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths, *Chem. Eng. J.* 272 (2015) 92–101.
- [46] J.O. Pérez Oliveros, B. del C. Molina García, Determinación de la acidez de sólidos por la prueba catalítica de la deshidratación del 1-butanol 1-Butanol dehydration as catalytic test to determine acidity of solid acids *Revista Facultad de Ingeniería -----* 7, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia [En Línea]*. (2005) 7–20. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43003301>.
- [47] E. Zapata Lopez, Deshidratación de etanol como etapa preliminar en la producción de bioturbosina, estudio de la influencia de la acidez superficial del catalizador en la selectividad a olefinas, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [48] E.P. Parry, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *J. Catal.* 2 (1963) 371–379.
- [49] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [50] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 433–434 (2012) 135–145.
- [51] A.L. Tapia Plascencia, Efecto de la acidez del catalizador en la producción de etileno a partir de la deshidratación de bioetanol, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [52] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C. V. Cáceres, Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid, *Catal. Letters.* 60 (1999) 205–215.
- [53] A. Romero Galarza, Desarrollo de Catalizadores Novedosos de HDS a Partir de Sales de Heteropoliácidos con estructura Keggin de Co, Mo y P., Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.



- [a] Environment Branch of the International Civil Aviation Organization (ICAO). (Octubre 2011). ICAO Review: Sustainable alternative fuels for aviation, de ICAO. Sitio web: https://www.icao.int/Meetings/EnvironmentalWorkshops/Documents/2011-SUSTAF/SUSTAF_Review.pdf Revisado por última vez 18/10/18 a las 14:41
- [b] Environment Branch of the International Civil Aviation Organization (ICAO). (Octubre 2011). Alcohol To Jet ("ATJ") Emerging Through ASTM, de ICAO. Sitio web: https://www.icao.int/Meetings/EnvironmentalWorkshops/Documents/2011-SUSTAF/19_Weiss.pdf Revisado por última vez 18/10/18 a las 14:43
- [c] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; Óxido de aluminio (CID=9989226). Sitio web: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9989226> Revisado por última vez 27/08/18 a las 13:52
- [d] Merriam-Webster.com, (nd). Heteropoly Acid, de Merriam-Webster. Sitio web: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/heteropoly%20acid> Revisado por última vez 11/09/18 a las 13:17
- [e] LABTE Laboratorio de técnicas espectroscópicas. (nd). Adsorción física de gases. de Universidad Rey Juan Carlos. Sitio web: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/propiedades-texturales/adsorcion-fisica-de-gases> Revisado 10/10/2018 a las 14:16



11. Anexo

11.1. Anexo 1. Preparación de catalizadores

HPA1

$$\frac{Xg \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3 + Xg \text{ HPA}} = 1\%$$

$$\frac{X}{1 + X} = 0.01$$

$$X = 0.01(1 + X)$$

$$X = 0.01 + 0.01X$$

$$X - 0.01X = 0.01$$

$$X(1 - 0.01) = 0.01$$

$$X = \frac{0.01}{0.99}$$

$$Xg \text{ HPA al } 1\% = 0.0101g$$

Volumen de impregnación = 1.5 ml para 1 g de Al₂O₃
4.5 ml para 3 g de Al₂O₃

$$5 \text{ mL} \left(\frac{1g \text{ Al}_2\text{O}_3}{1.5 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.0101g \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.0337g \text{ HPA al } 1\%$$



HPA2

$$\frac{Xg \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3 + Xg \text{ HPA}} = 2\%$$

$$\frac{X}{1 + X} = 0.02$$

$$X = 0.02(1 + X)$$

$$X = 0.02 + 0.02X$$

$$X - 0.02X = 0.02$$

$$X(1 - 0.02) = 0.02$$

$$X = \frac{0.02}{0.98}$$

$$Xg \text{ HPA al } 2\% = 0.0204g$$

Volumen de impregnación = 1.5 ml para 1 g de Al₂O₃
4.5 ml para 3 g de Al₂O₃

$$5 \text{ mL} \left(\frac{1g \text{ Al}_2\text{O}_3}{1.5 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.0204g \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.068g \text{ HPA al } 2\%$$



HPA5

$$\frac{Xg \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3 + Xg \text{ HPA}} = 5\%$$

$$\frac{X}{1 + X} = 0.05$$

$$X = 0.05(1 + X)$$

$$X = 0.05 + 0.05X$$

$$X - 0.05X = 0.05$$

$$X(1 - 0.05) = 0.05$$

$$X = \frac{0.05}{0.95}$$

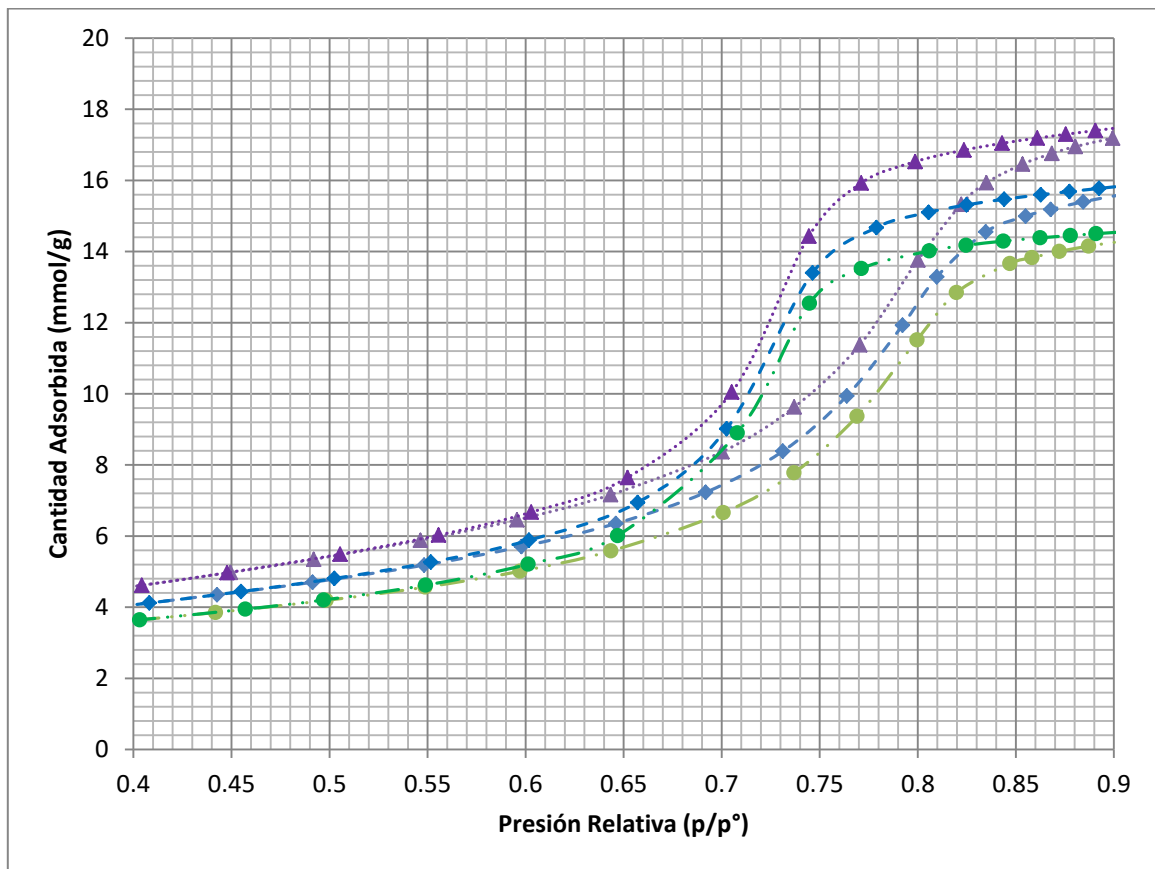
$$Xg \text{ HPA al } 5\% = 0.0526g$$

Volumen de impregnación = 1.5 ml para 1 g de Al₂O₃
4.5 ml para 3 g de Al₂O₃

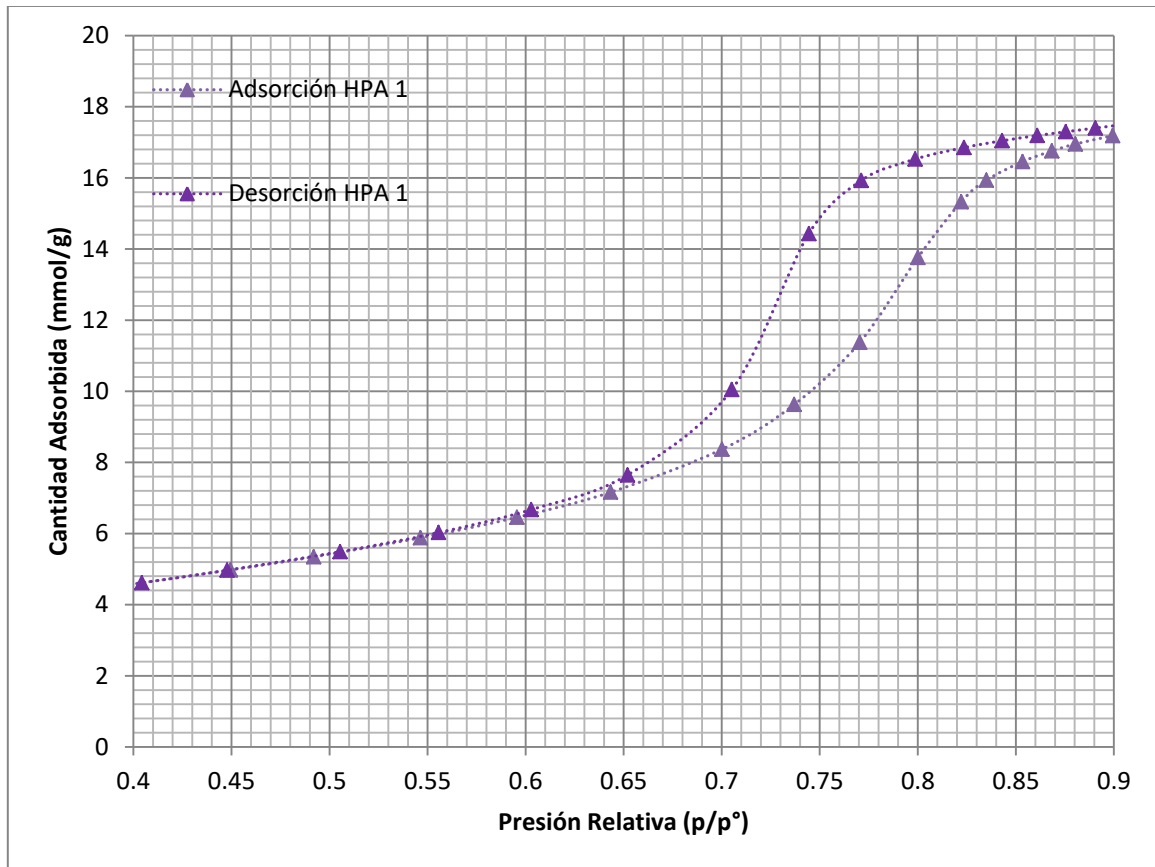
$$5 \text{ mL} \left(\frac{1g \text{ Al}_2\text{O}_3}{1.5 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.0526g \text{ HPA}}{1g \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.1753g \text{ HPA al } 5\%$$



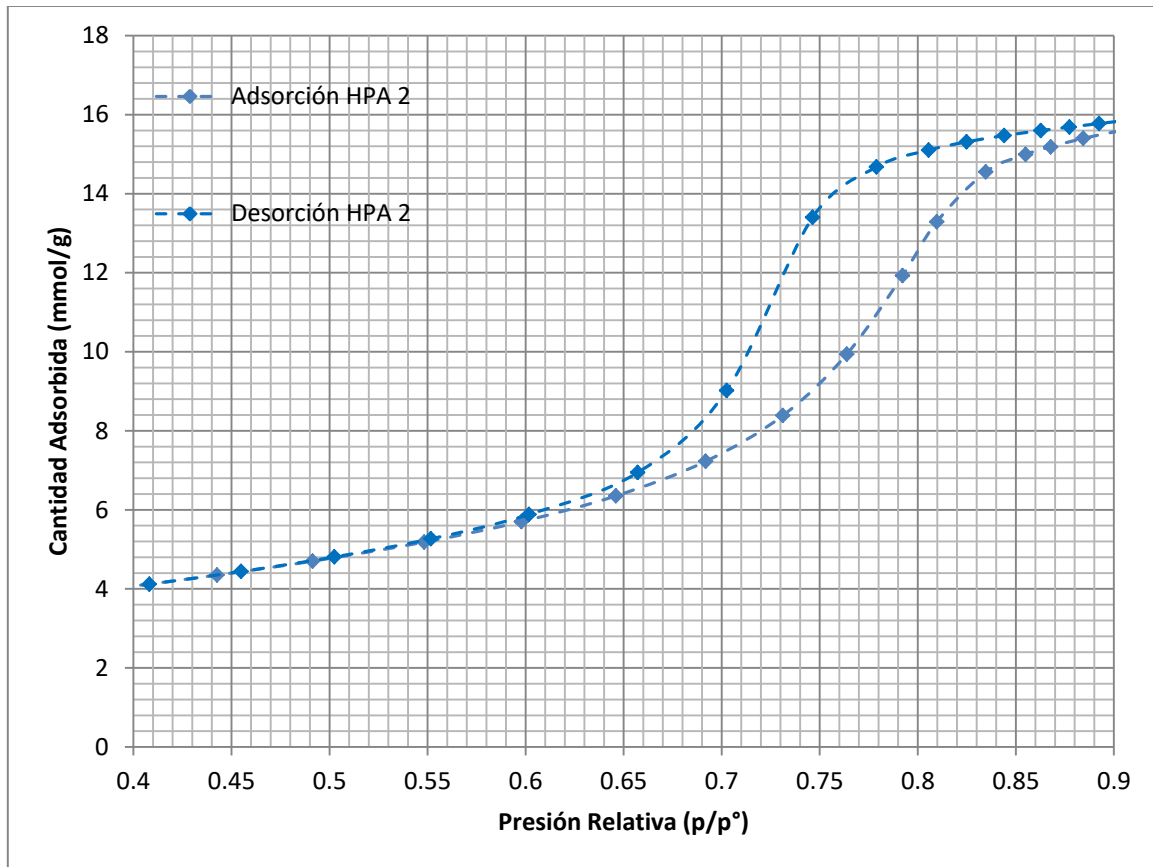
11.2. Anexo 2. Curvas de histéresis



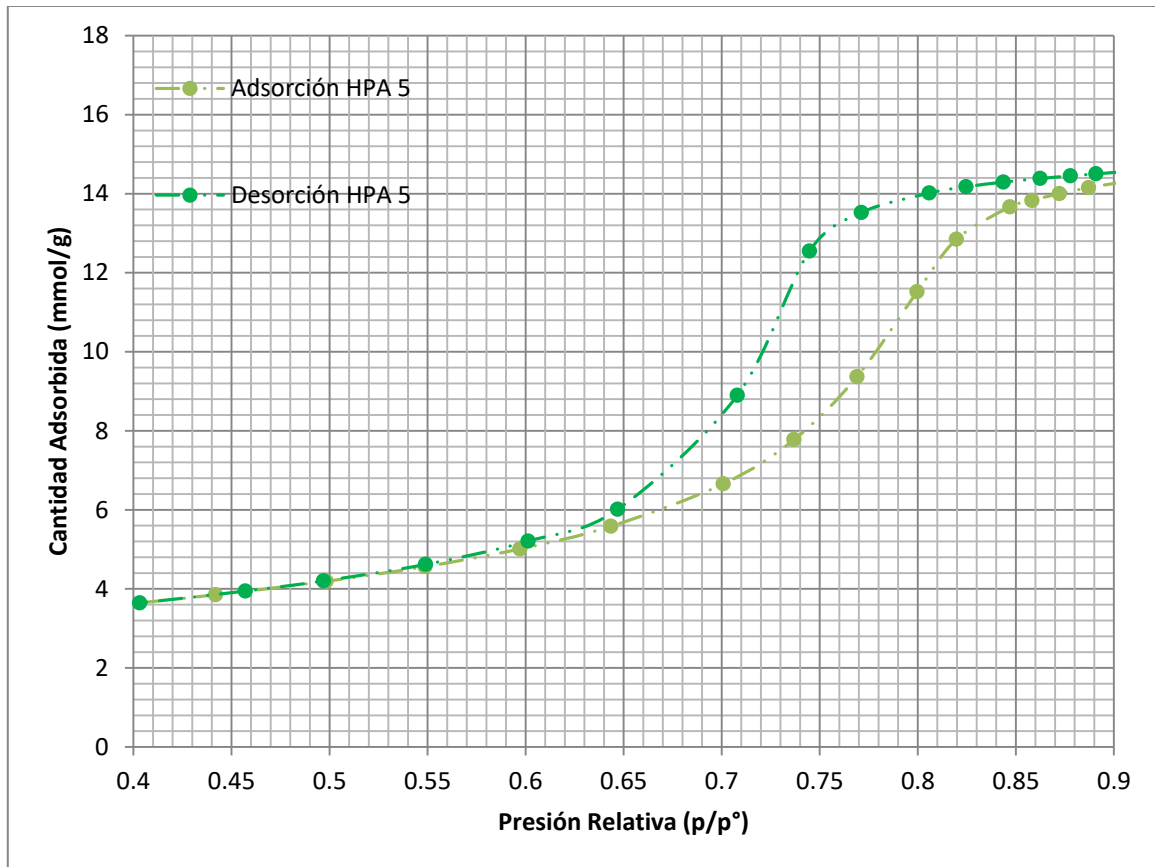
Gráfica 13. Isothermas de adsorción – desorción del catalizador HPAX. El triángulo morado es HPA1, rombo azul, HPA2 y círculo verde HPA5



Gráfica 14. Isothermas de adsorción – desorción del catalizador HPA1



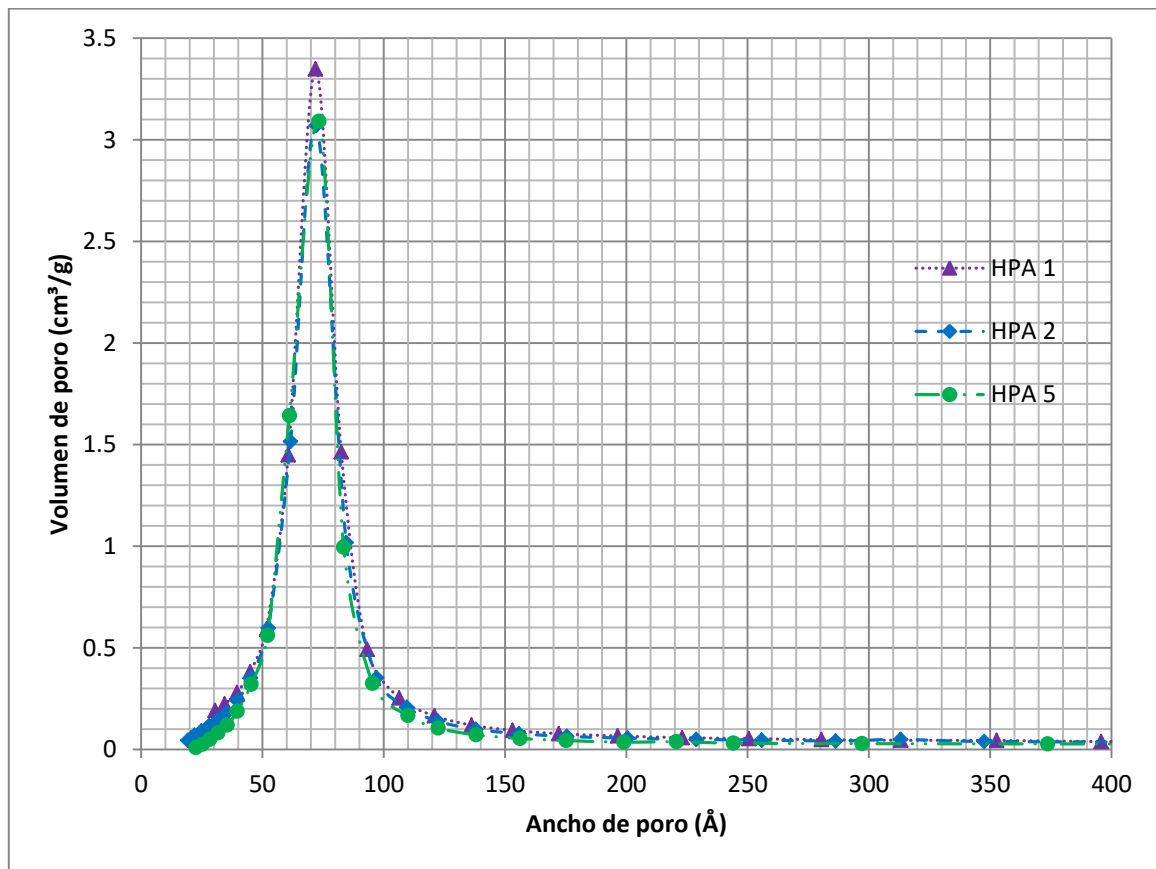
Gráfica 15. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPA2



Gráfica 16. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPA5

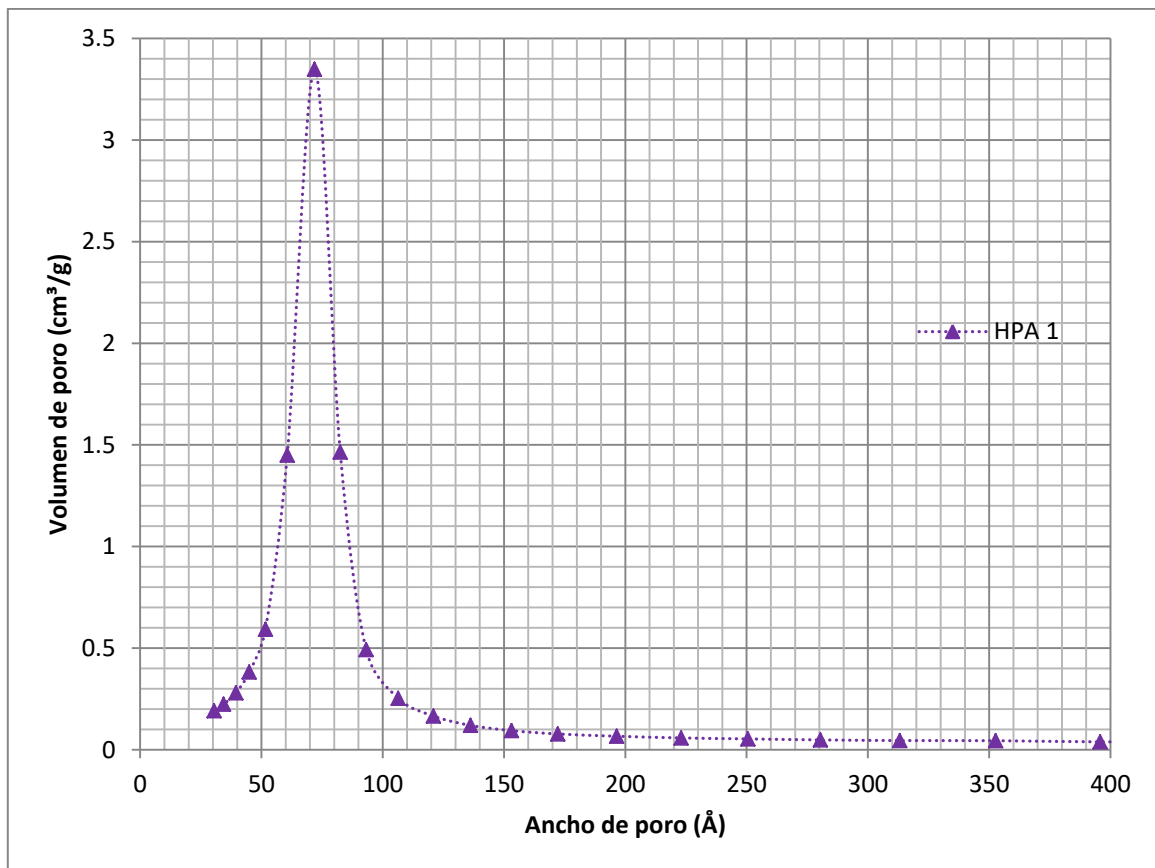
11.3. Anexo 3. Análisis textural de los catalizadores

Distribución de poro



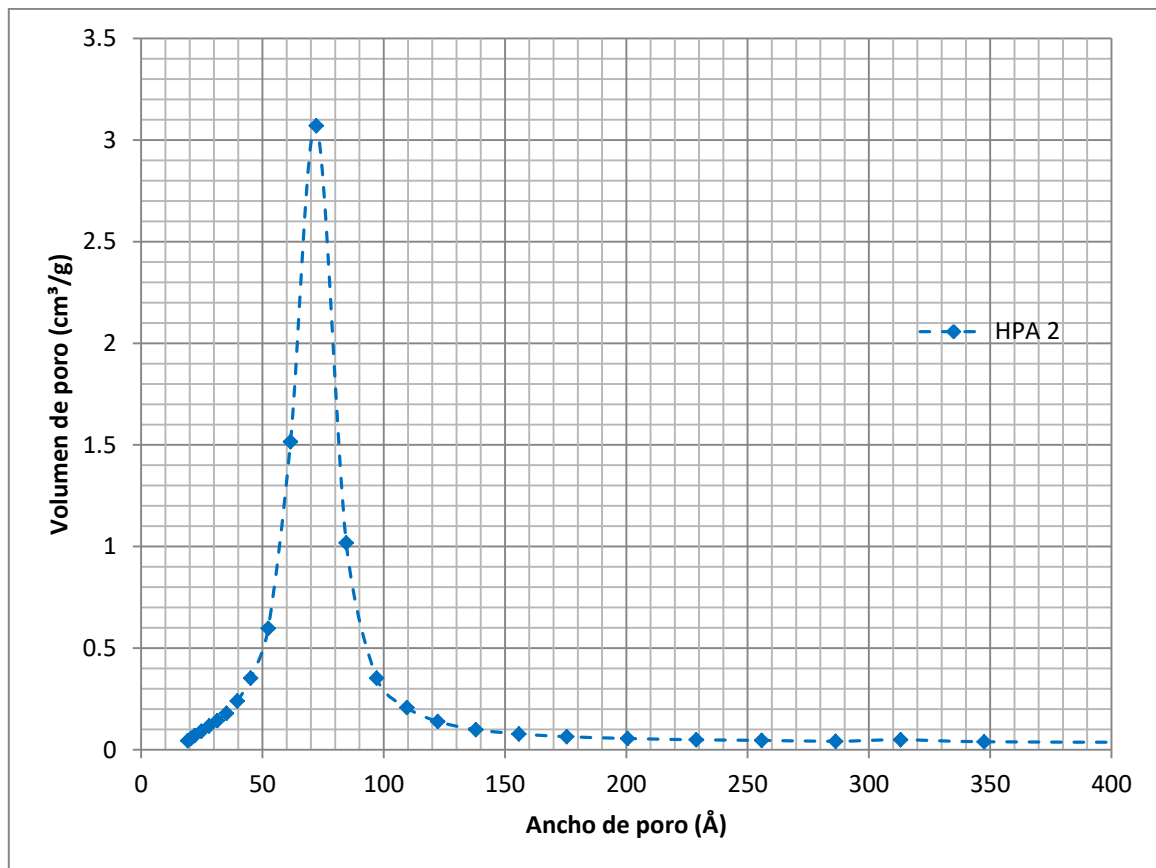
Gráfica 17. Distribución de tamaño de poro de HPA(x)

HPA1



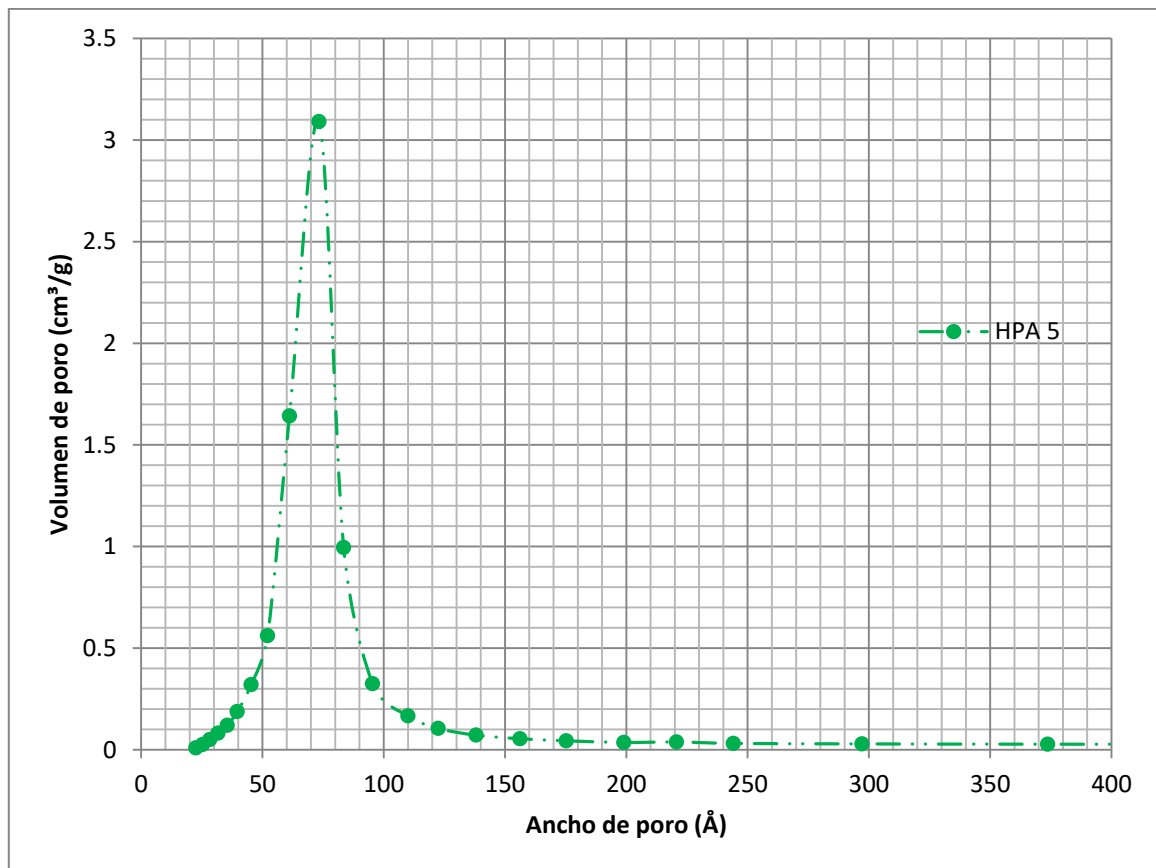
Gráfica 18. Distribución de tamaño de poro para HPA1

HPA2



Gráfica 19. Distribución de tamaño de poro para HPA2

HPA5

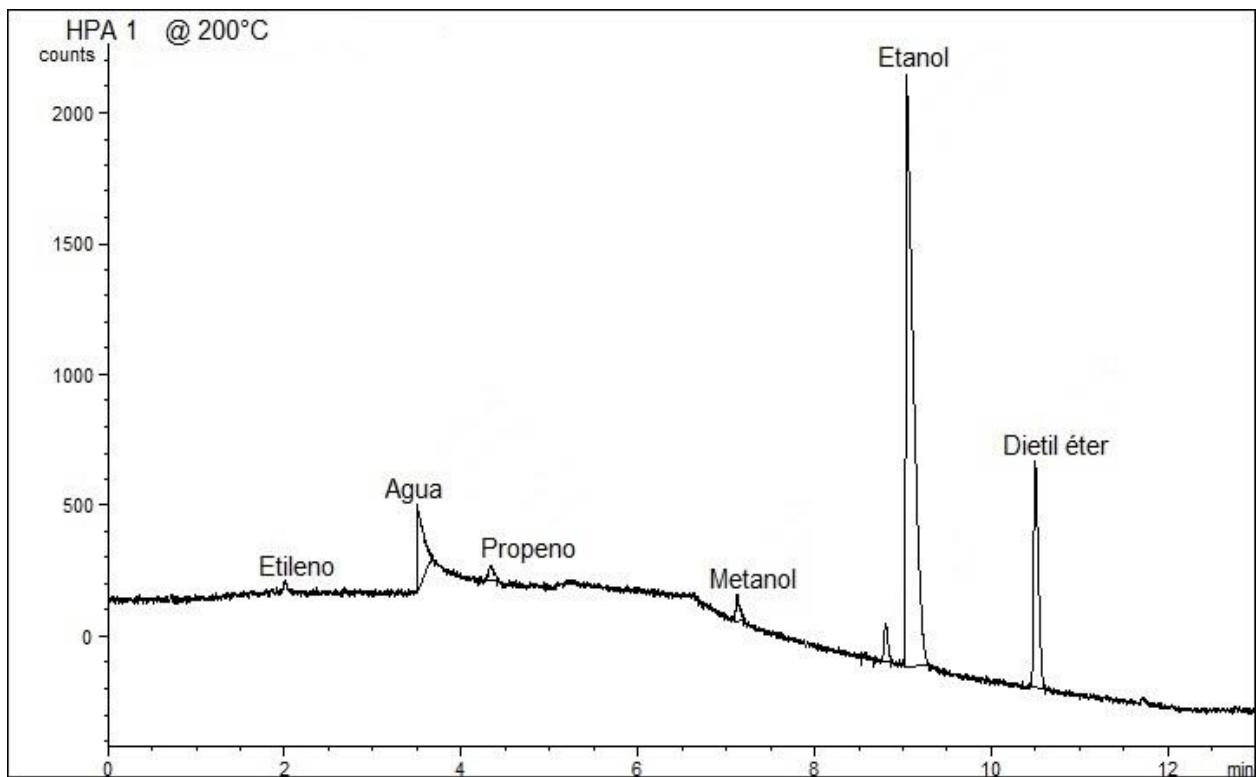


Gráfica 20. Distribución de tamaño de poro para HPA5

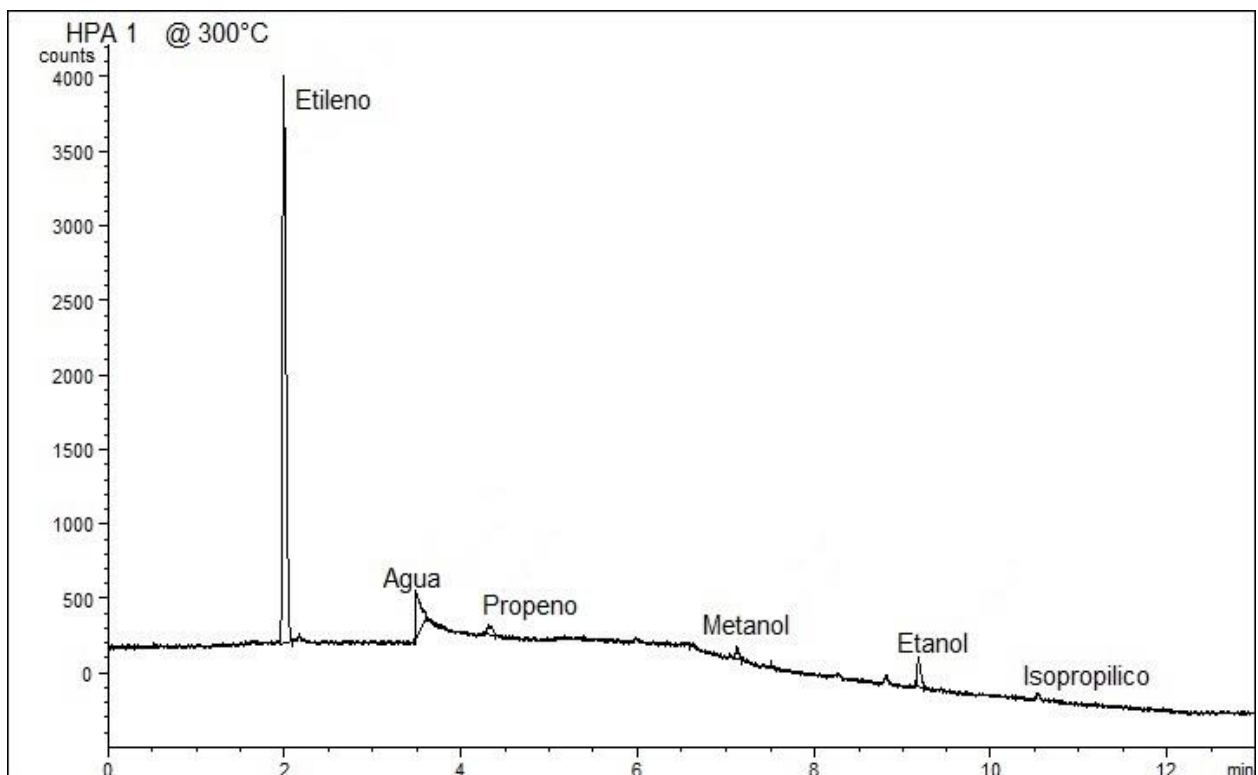


11.4. Anexo 4. Resultados del análisis en cromatógrafo

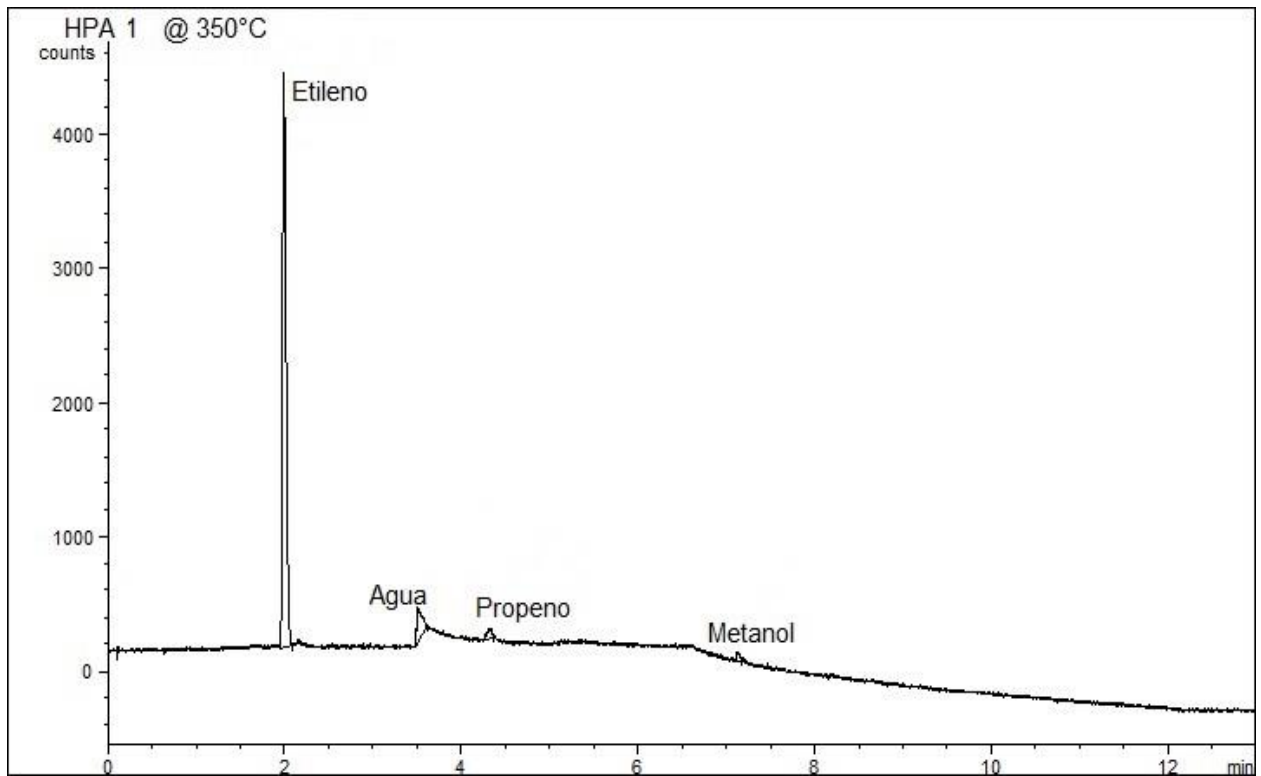
Cromatogramas de los catalizadores preparados



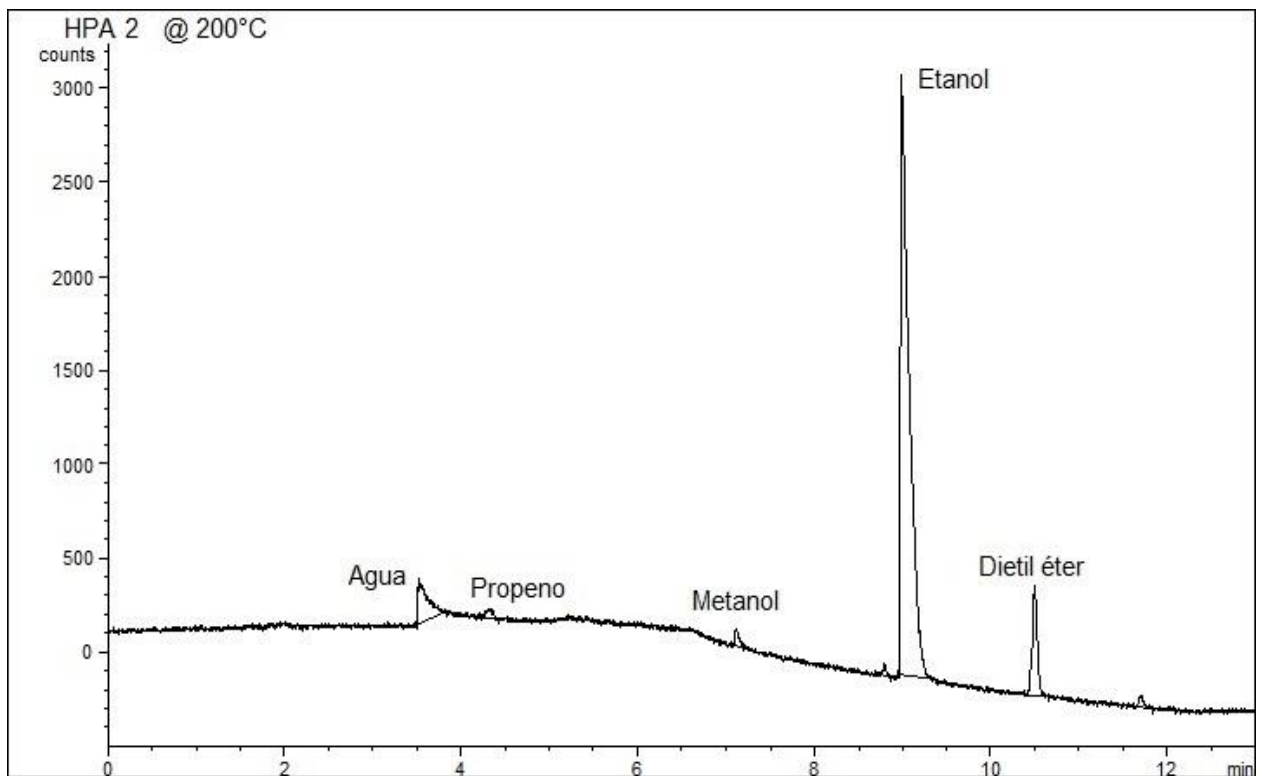
Gráfica 21. Cromatograma de HPA1 a 200°C



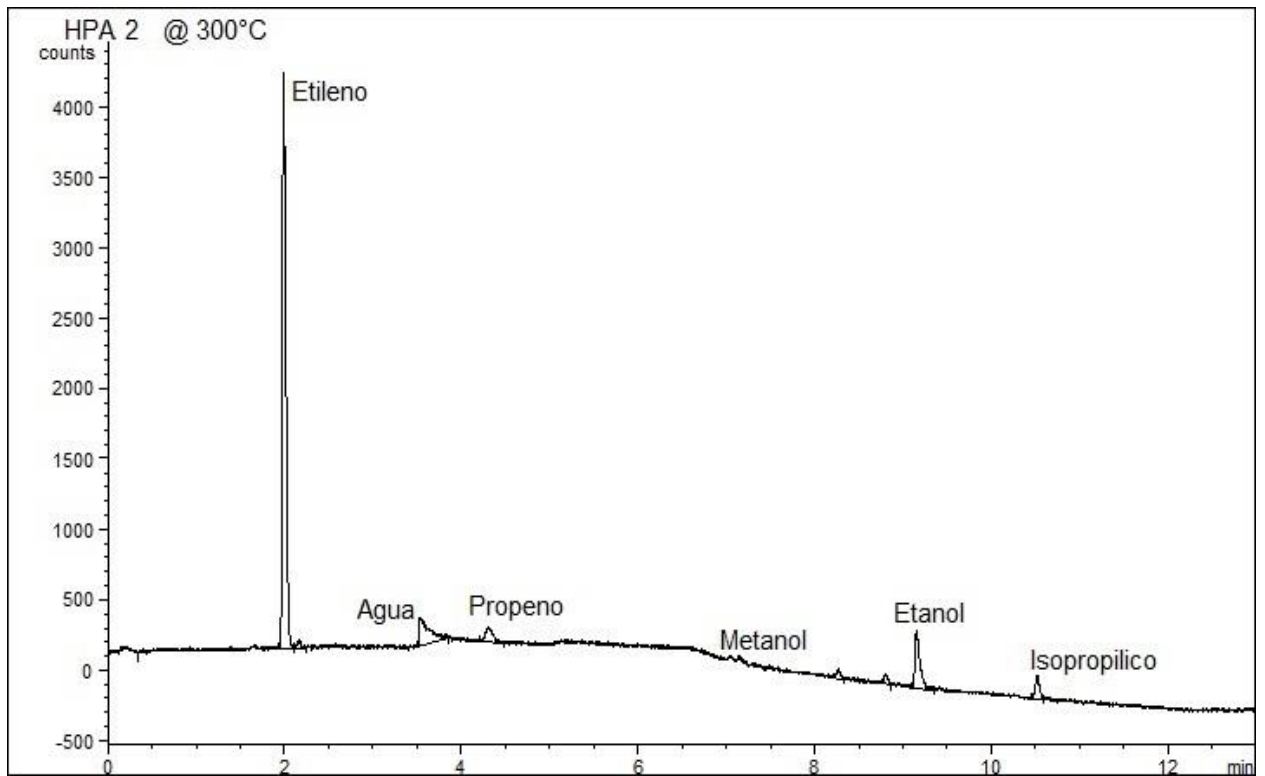
Gráfica 22. Cromatograma de HPA1 a 300°C



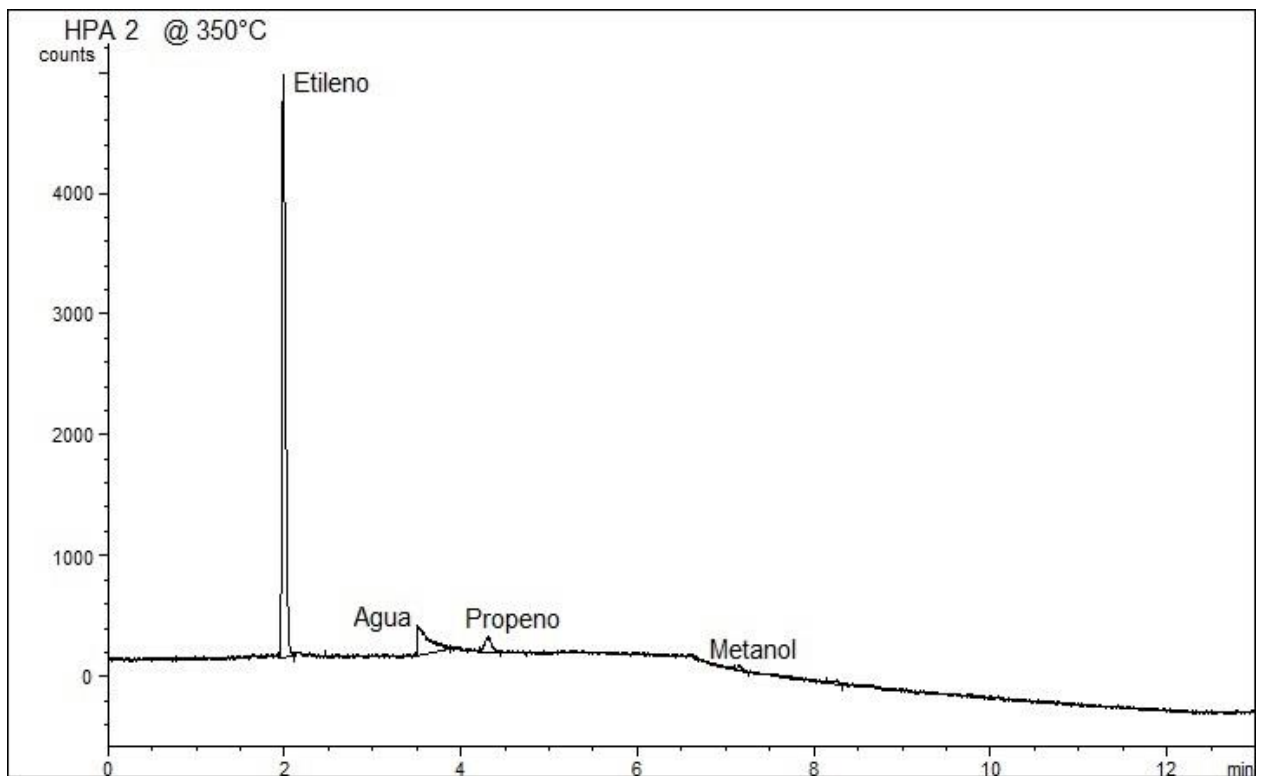
Gráfica 23. Cromatograma de HPA1 a 350°C



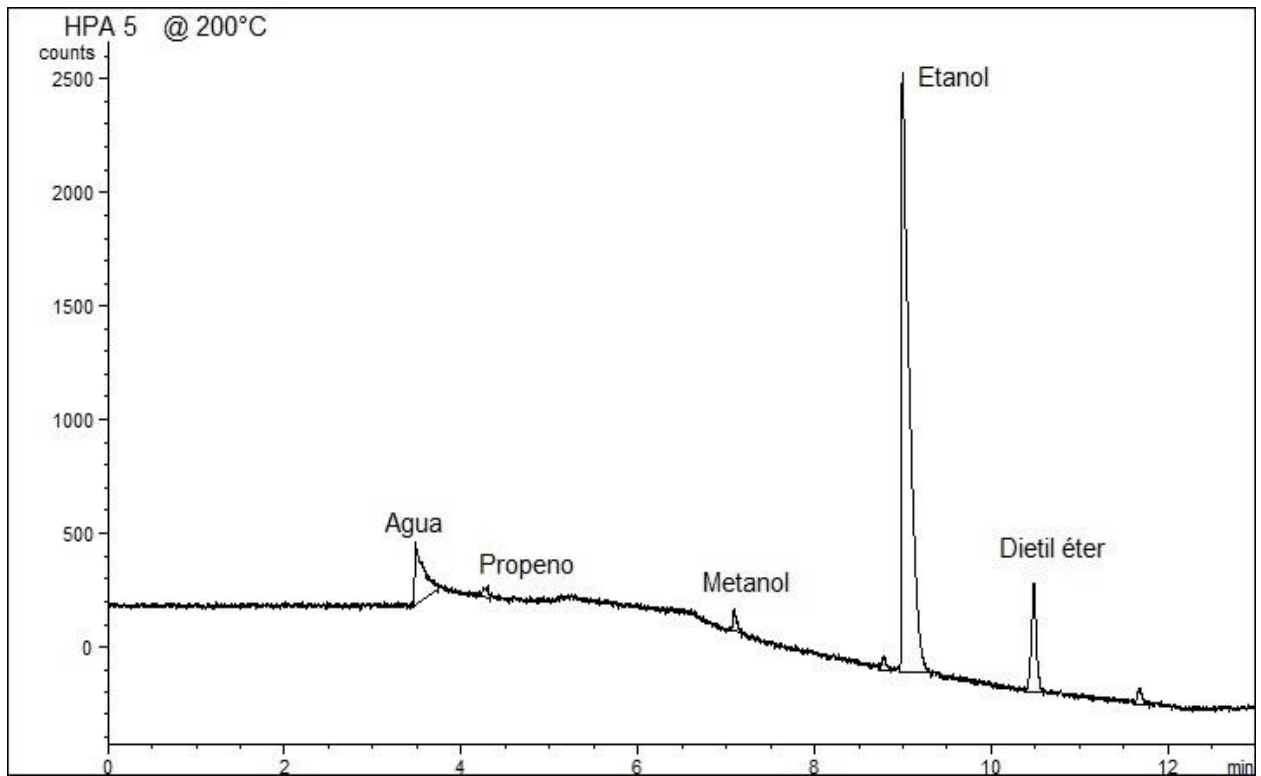
Gráfica 24. Cromatograma de HPA2 a 200°C



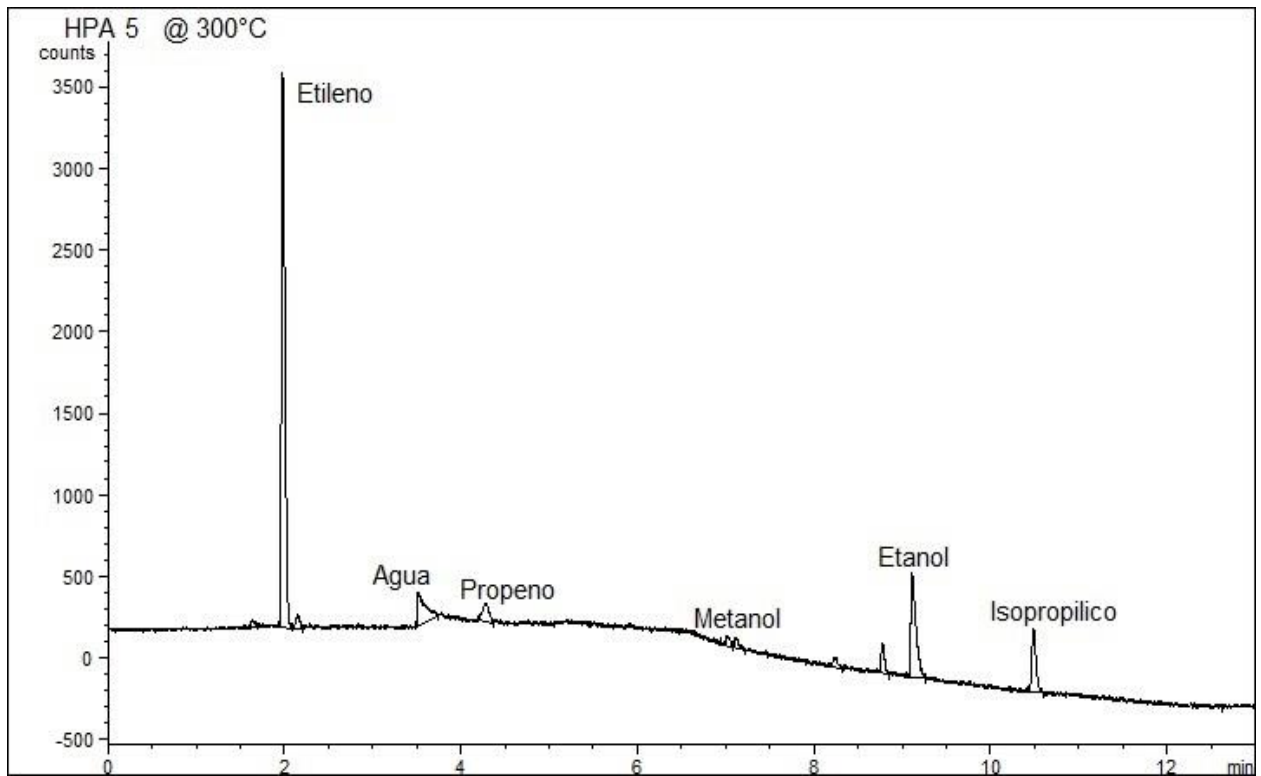
Gráfica 25. Cromatograma de HPA2 a 300°C



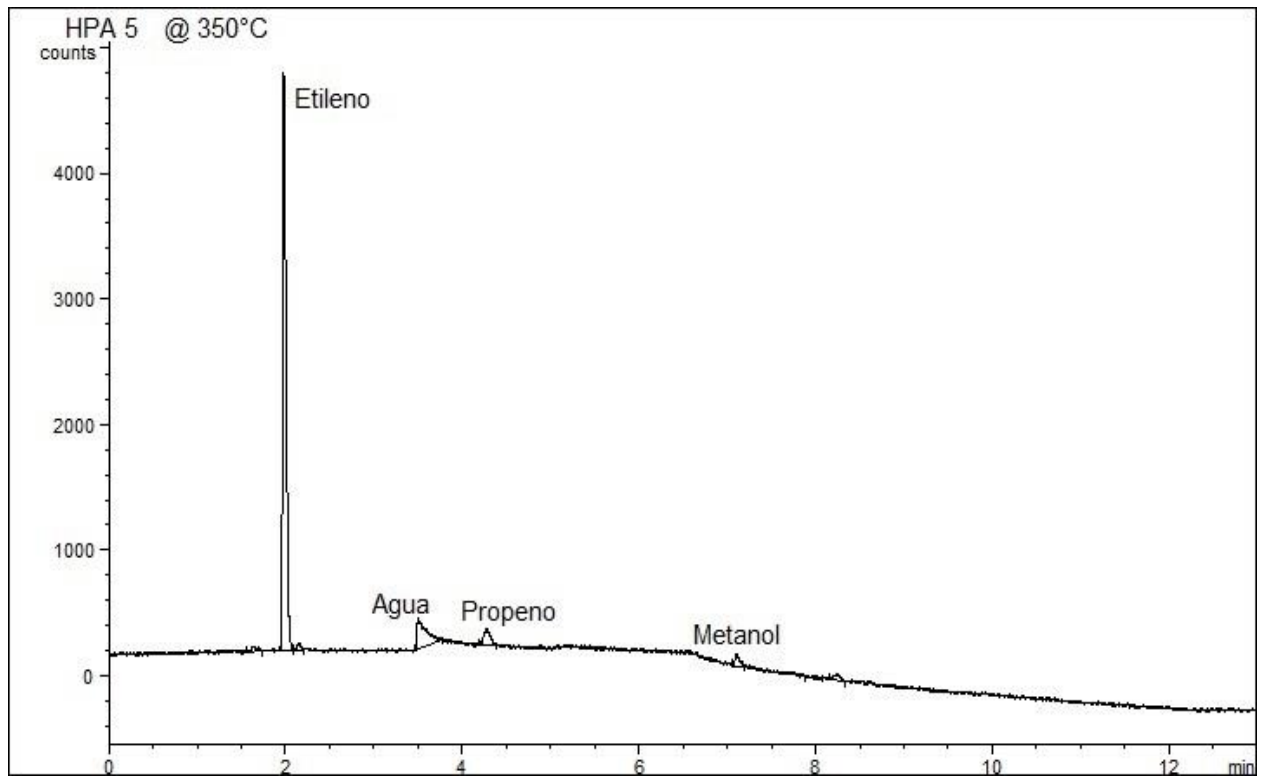
Gráfica 26. Cromatograma de HPA2 a 350°C



Gráfica 27. Cromatograma de HPA5 a 200°C



Gráfica 28. Cromatograma de HPA5 a 300°C



Gráfica 29. Cromatograma de HPA5 a 350°C

11.5. Anexo 5. Resultados del análisis por FTIR

Espectros de FTIR con Py adsorbida.

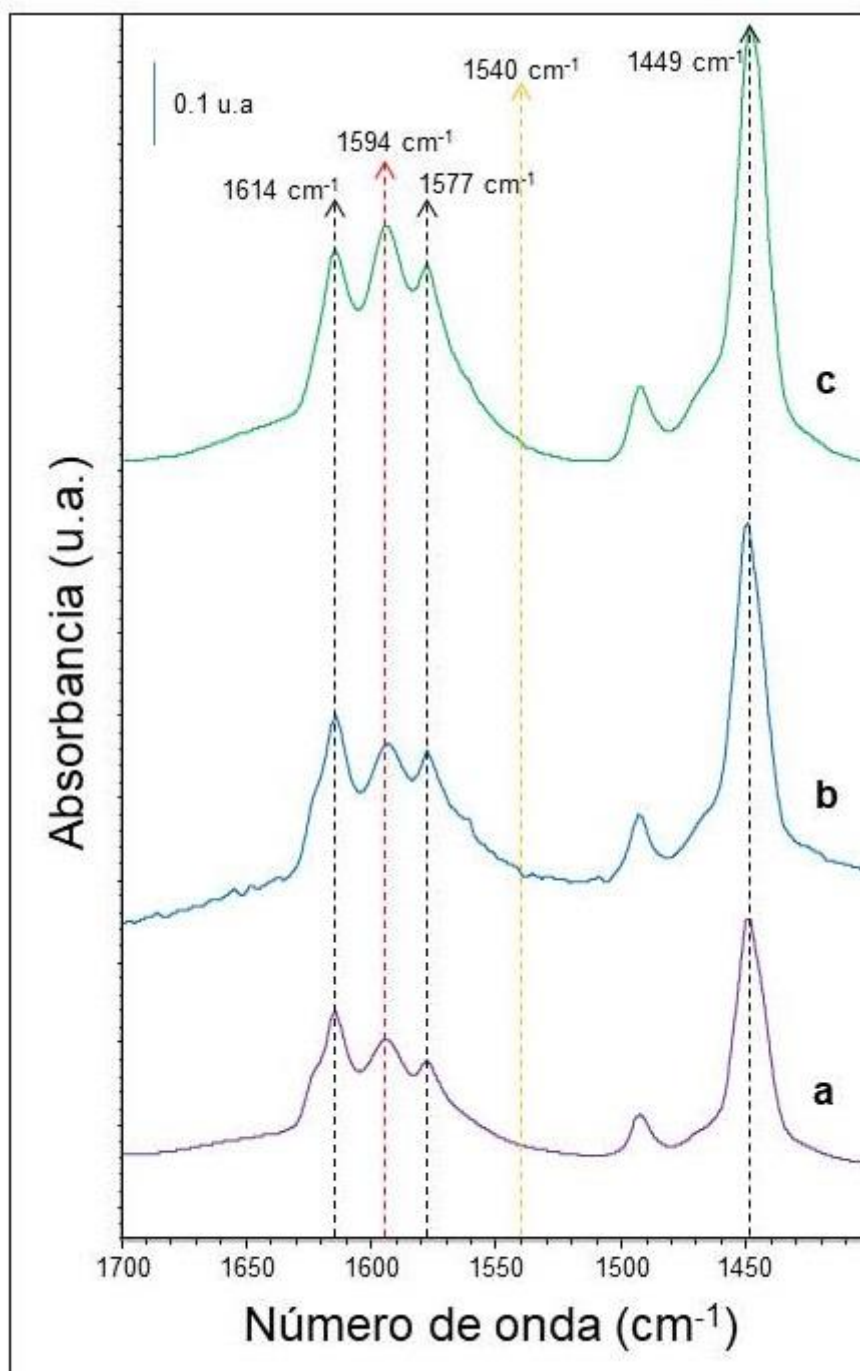


Ilustración 21. Espectro con las bandas todos catalizadores preparados @ T=150 °C. (a) HPA5, (b) HPA2, (c) HPA1

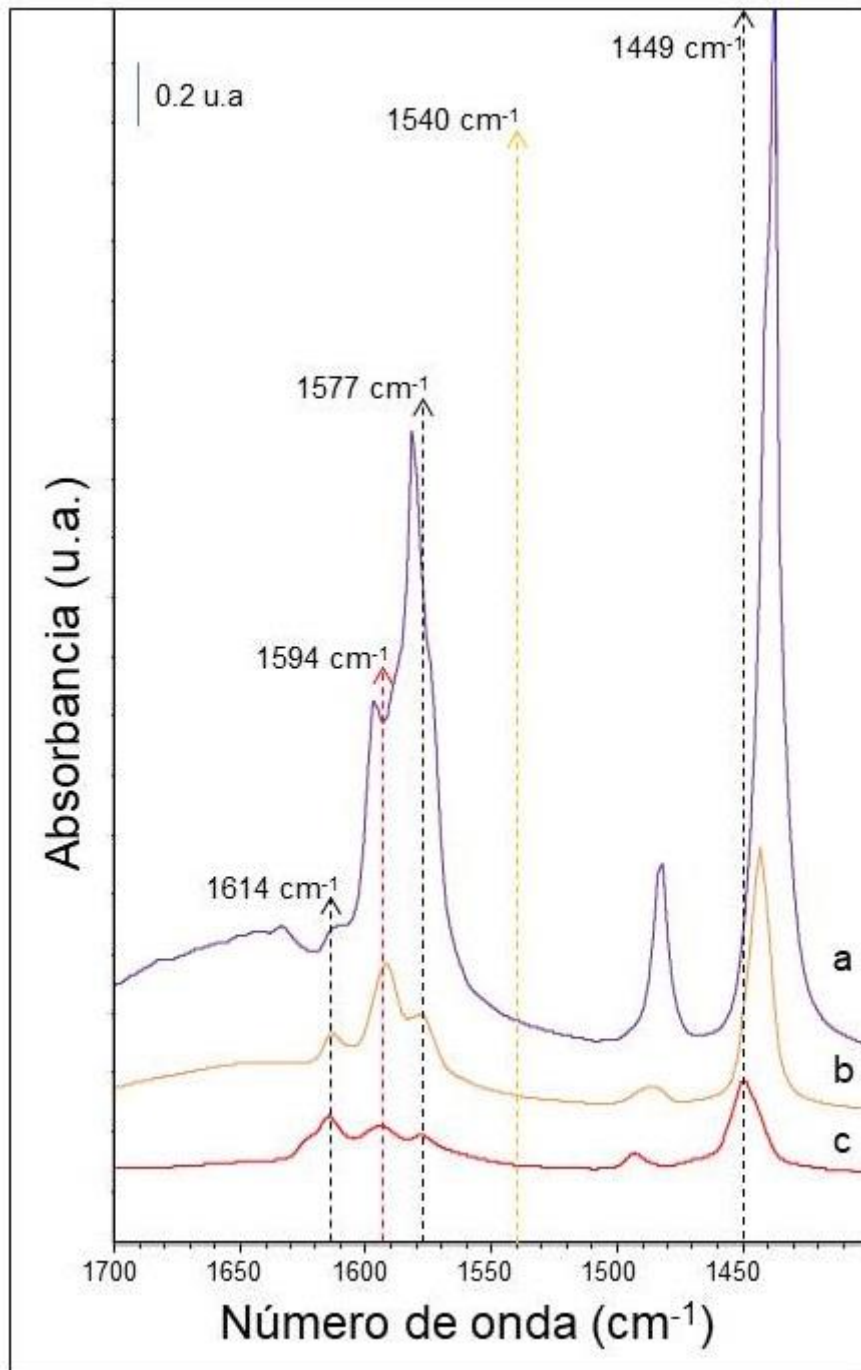


Ilustración 22. Espectro con las bandas para HPA1. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA1 @ T=150 °C

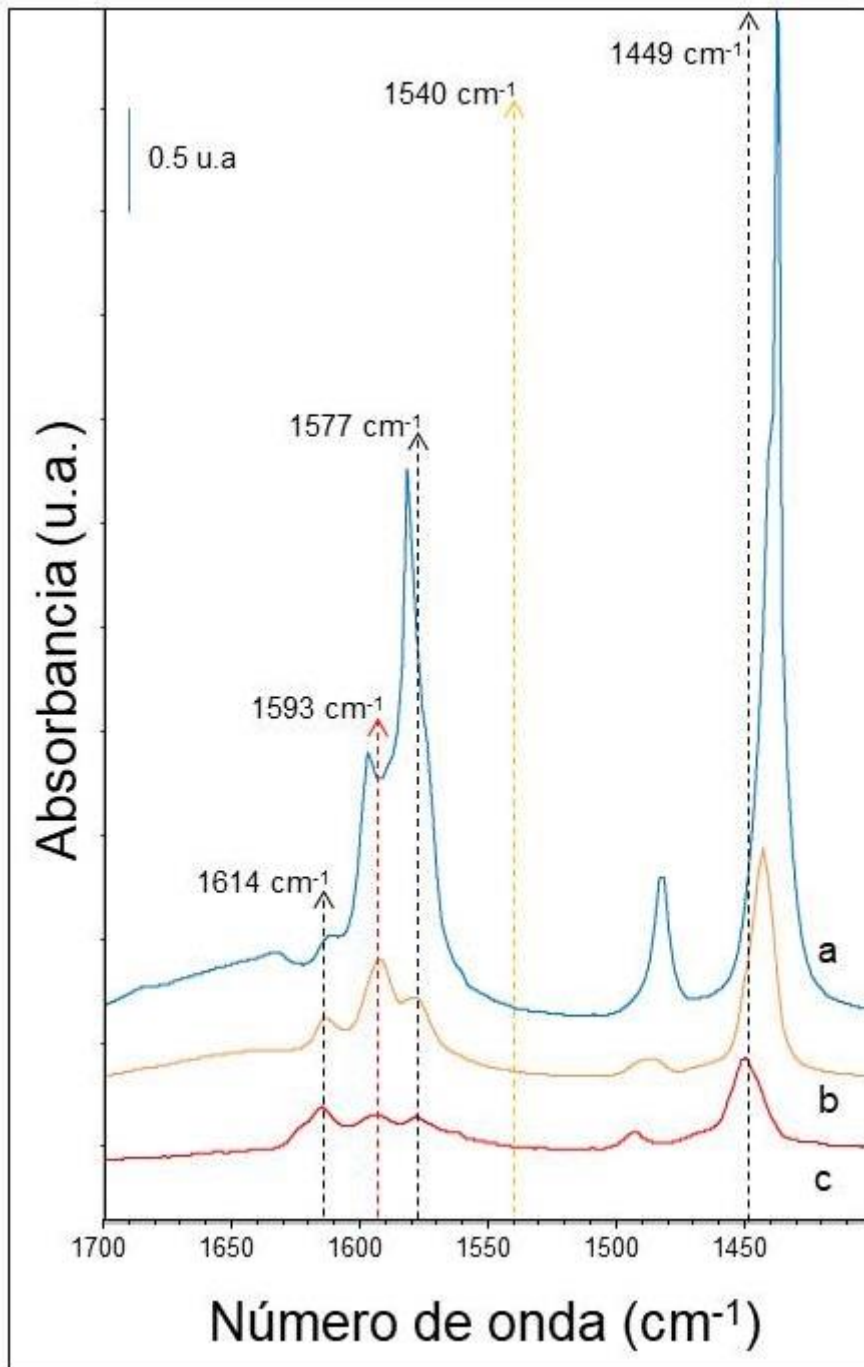


Ilustración 23. Espectro con las bandas para HPA2. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA2 @ $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$

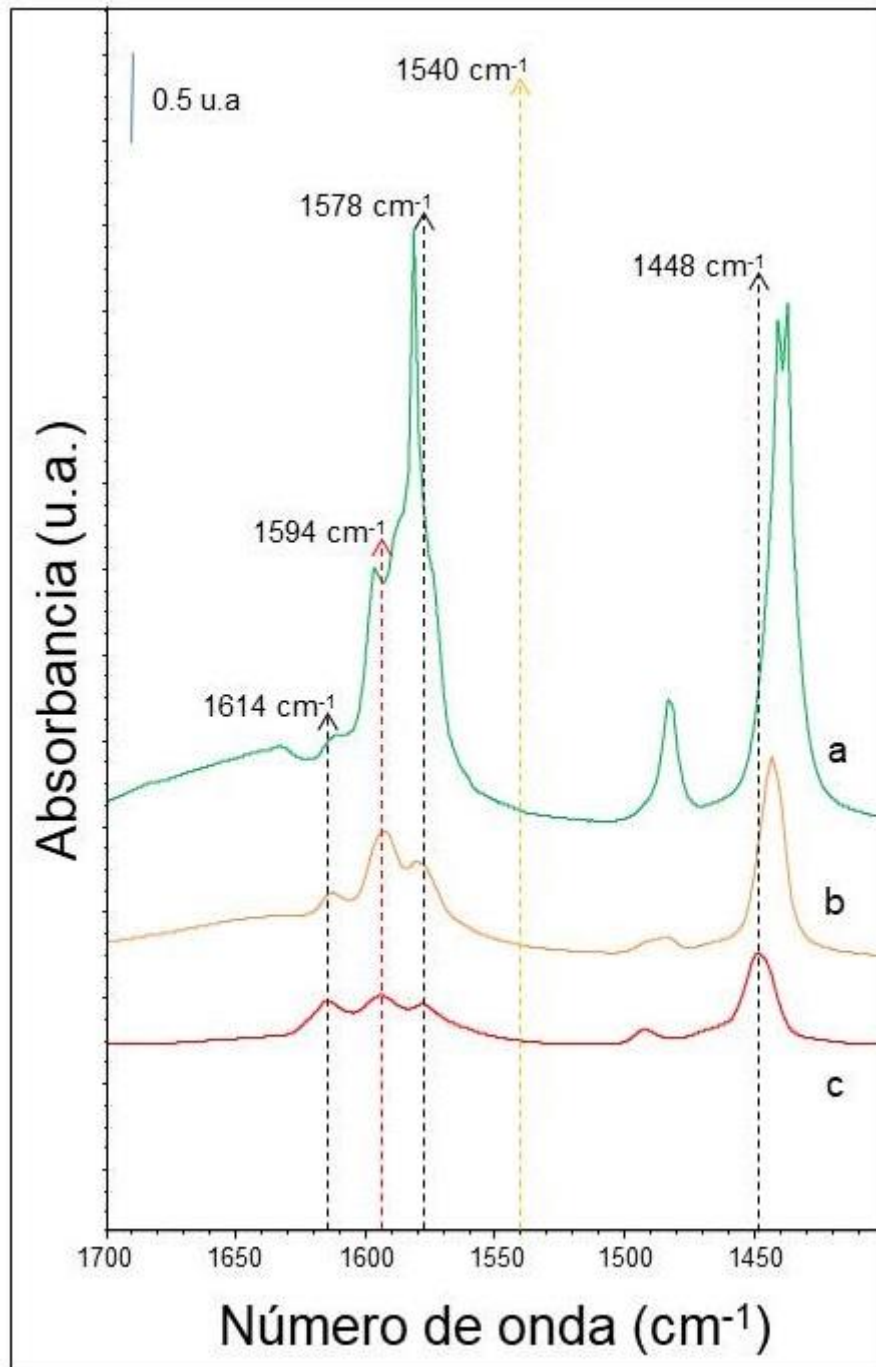
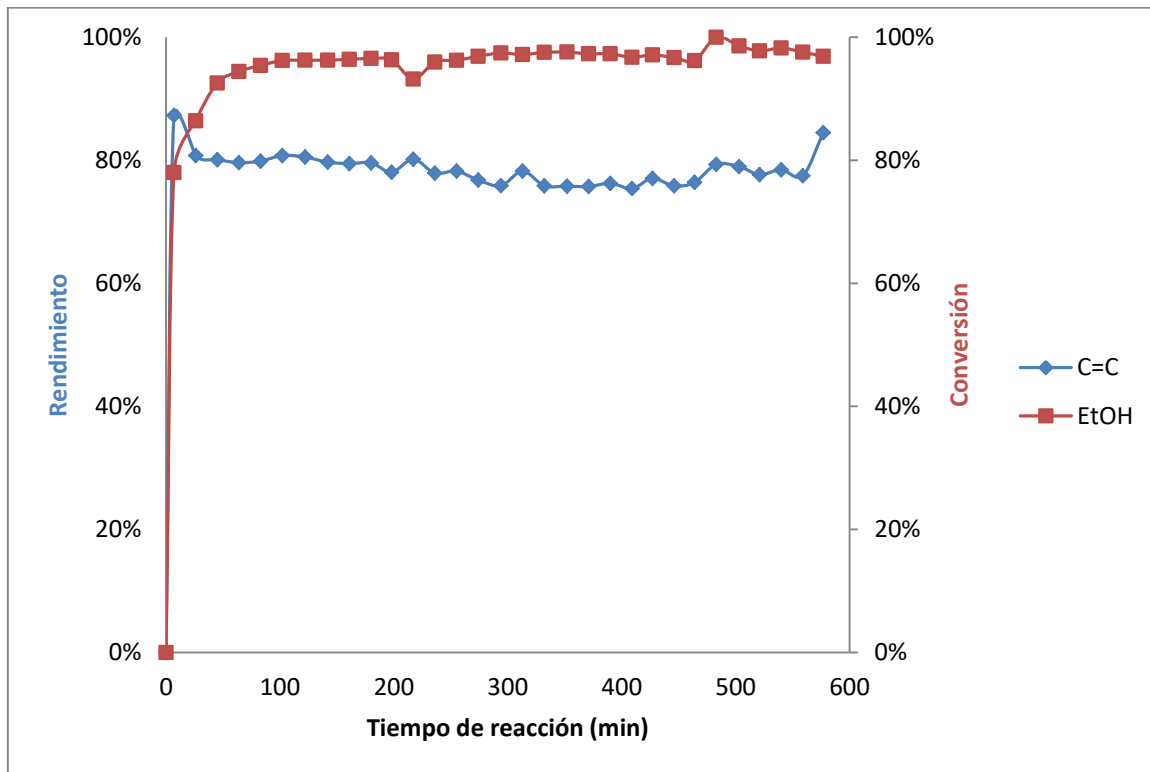


Ilustración 24. Espectro con las bandas para HPA5. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA5 @ $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$



11.6. Anexo 6. Estabilidad del catalizador HPA5



Gráfica 30. Comparación de rendimiento y conversión de reacción isotérmica a T=350 °C por 10 horas.



11.7. Anexo 7. Memoria de cálculo

11.7.1. Cálculo de la fracción mol y concentración al inicio del EtOH.

Ecuación de Antoine

$$\log_{10}PA_0 = A - \frac{B}{T - C}$$

$$PA_0 = \text{bar}$$

$$T = ^\circ\text{C}$$

Constantes de Antoine para EtOH

$$A = 5.3368$$

$$B = 1648.2$$

$$C = 238.92$$

$$T = 17 ^\circ\text{C}$$

$$\log_{10}PA_0 = -1.1037$$

$$PA_0 = 0.0788 \text{ Bar} = 0.0798 \text{ atm}$$

$$CA_0 = \frac{PA_0}{RT_0} = \frac{yA_0P_0}{RT_0}$$

$$yA_0 = \frac{PA_0}{PT_0}$$

$$PT = 585 \text{ mmHg} = 0.7697 \text{ atm}$$

$$R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 26 ^\circ\text{C} = 299.15 \text{ K}$$

$$yA_0 = 0.1037$$

$$CA_0 = 3.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Dónde:

CA_0 = Concentración de EtOH al inicio

yA_0 = Fracción EtOH al inicio



11.7.2. Cálculo de WHSV

$$FA_0 = Q_0 * CA_0$$

$$mA_0 = FA_0 * PM_{EtOH}$$

$$WHSV = \frac{mA_0}{m_{cat}}$$

$$Q_0 = 0.103 \text{ L min}^{-1} \text{ (Tomado de la tabla 2)}$$

$$m_{cat} = 0.2 \text{ g (masa de catalizador usado en la reacción)}$$

$$FA_0 = 3.35 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$$

$$mA_0 = 0.925 \text{ g h}^{-1}$$

$$WHSV = 4.62 \text{ h}^{-1}$$

Donde:

Q_0 = Flujo volumétrico de EtOH

FA_0 = Flujo molar

mA_0 = Flujo másico

WHSV = Velocidad espacial como el cociente del peso de la alimentación por masa de catalizador por hora (Weight hourly space velocity)



11.7.4. Cálculo de rendimiento de C=C y conversión de EtOH.

$$X_{EtOH} = \frac{N_i EtOH - N_f EtOH}{N_i EtOH}$$

$$Y_{C=C} = \frac{N_{C=C}}{N_i EtOH - N_f EtOH}$$

$$Y_{DEE} = \frac{0.5 N_{DEE}}{N_i EtOH - N_f EtOH}$$



11.8. Anexo 8. Índices

11.8.1. *Índice de ilustraciones*

| | |
|--|----|
| Ilustración 1. Proceso <i>Alcohol to jet</i> : Etanol a Jet[8] | 9 |
| Ilustración 2. Condensado de rutas de reacción, reacción paralela [11] | 10 |
| Ilustración 3. Eliminación E2 de etanol para formar etileno en la base (B) y en los sitios ácidos tipo Brønsted (OH) del catalizador. [12]..... | 11 |
| Ilustración 4. Rutas asociativas y disociativas para la reacción de etanol a DEE. [12] | 11 |
| Ilustración 5. Celda unitaria tipo espinela de γ -Alúmina [14] | 14 |
| Ilustración 6. La estructura de la unidad de Keggin es la de un fosfato central tetraédrico rodeado por cuatro grupos de tres octaedros de molibdato que comparten bordes. [21] | 17 |
| Ilustración 7. Valores de la función de acidez de Hammett (H_o) de $H_nXW_{12}O_{40}$ en función de la carga negativa del polianión [23] | 20 |
| Ilustración 8. Esquema del instrumento CG [26] | 24 |
| Ilustración 9. Esquema de la cámara de ionización para producir iones por bombardeo electrónico. [26]..... | 26 |
| Ilustración 10. Iones producidos por bombardeo electrónico de metano. [26] | 26 |
| Ilustración 11. Puntos característicos de la isoterma de adsorción tipo II. [32] | 29 |
| Ilustración 12. Isotermas de adsorción [32]..... | 33 |
| Ilustración 13. Tipos de ciclos de histéresis [32] | 34 |
| Ilustración 14. Una parte del espectro electromagnético. [40]..... | 36 |
| Ilustración 15. Diagrama simplificado del equipo de reacción utilizado..... | 45 |
| Ilustración 16. Reactor de flujo continuo con cama catalítica..... | 45 |
| Ilustración 17. Cromatógrafo de gases..... | 46 |
| Ilustración 18. Espectros FTIR con Py adsorbida con las bandas para HPA5. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Evacuación a temperatura ambiente, (c) Evacuación a T=150 °C | 59 |
| Ilustración 19. Espectros FTIR con Py adsorbida para todos los catalizadores después de evacuación a T=150 °C. (a) HPA5 (b) HPA2 y (c) HPA1 | 60 |
| Ilustración 20. Descomposición estructural de anión Keggin [53] | 64 |



| | |
|---|----|
| Ilustración 21. Espectro con las bandas todos catalizadores preparados @ T=150 °C. (a) HPA5, (b) HPA2, (c) HPA1 | 90 |
| Ilustración 22. Espectro con las bandas para HPA1. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA1 @ T=150 °C | 91 |
| Ilustración 23. Espectro con las bandas para HPA2. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA2 @ T=150 °C | 92 |
| Ilustración 24. Espectro con las bandas para HPA5. (a) Temperatura ambiente sin evacuar, (b) Temperatura ambiente evacuada, (c) HPA5 @ T=150 °C | 93 |



11.8.2. Índice de gráficas

| | |
|--|----|
| Gráfica 1. Cromatograma de la corriente de alimentación | 49 |
| Gráfica 2. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 200 °C..... | 50 |
| Gráfica 3. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 300 °C..... | 51 |
| Gráfica 4. Ejemplo de cromatograma de HPA5 a 350 °C..... | 51 |
| Gráfica 5. Conversión de EtOH vs temperatura | 53 |
| Gráfica 6. Rendimiento DEE en función de la temperatura..... | 53 |
| Gráfica 7. Rendimiento de C=C en función de la temperatura..... | 54 |
| Gráfica 8. Rendimiento a otros compuestos de la deshidratación de etanol..... | 55 |
| Gráfica 9. Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores. El triángulo morado es HPA1, rombo azul, HPA2 y círculo verde HPA5..... | 56 |
| Gráfica 10. Distribución de tamaño de poro de catalizadores..... | 57 |
| Gráfica 11. Concentración de sitios ácidos superficiales de Lewis, Brønsted y totales | 63 |
| Gráfica 12. Rendimiento a etileno y conversión de etanol a T=350 °C versus tiempo de reacción. (Ver anexo 6)..... | 66 |
| Gráfica 13. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPAx. El triángulo morado es HPA1, rombo azul, HPA2 y círculo verde HPA5..... | 77 |
| Gráfica 14. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPA1..... | 78 |
| Gráfica 15. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPA2..... | 79 |
| Gráfica 16. Isotermas de adsorción – desorción del catalizador HPA5..... | 80 |
| Gráfica 17. Distribución de tamaño de poro de HPA(x)..... | 81 |
| Gráfica 18. Distribución de tamaño de poro para HPA1..... | 82 |
| Gráfica 19. Distribución de tamaño de poro para HPA2..... | 83 |
| Gráfica 20. Distribución de tamaño de poro para HPA5..... | 84 |
| Gráfica 21. Cromatograma de HPA1 a 200°C..... | 85 |
| Gráfica 22. Cromatograma de HPA1 a 300°C..... | 85 |
| Gráfica 23. Cromatograma de HPA1 a 350°C..... | 86 |
| Gráfica 24. Cromatograma de HPA2 a 200°C..... | 86 |
| Gráfica 25. Cromatograma de HPA2 a 300°C..... | 87 |
| Gráfica 26. Cromatograma de HPA2 a 350°C..... | 87 |
| Gráfica 27. Cromatograma de HPA5 a 200°C..... | 88 |



| | |
|---|----|
| Gráfica 28. Cromatograma de HPA5 a 300°C..... | 88 |
| Gráfica 29. Cromatograma de HPA5 a 350°C..... | 89 |
| Gráfica 30. Comparación de rendimiento y conversión de reacción isotérmica a T=350 °C por 10 horas..... | 94 |

11.8.3. Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Características de algunos detectores [26] | 25 |
| Tabla 2. Porcentaje de conversión de etanol y rendimiento..... | 52 |
| Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores. | 57 |
| Tabla 4. Concentración de sitios ácidos superficiales obtenidos mediante adsorción de piridina y su desorción a T=150 °C | 62 |
| Tabla 5. Rendimiento y acidez superficial obtenida mediante la adsorción de piridina a 150 °C. | 65 |
| Tabla 6. Datos para el cálculo de los sitios ácidos..... | 97 |