



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**Oligomerización de bioetileno como etapa preliminar para la producción de biocombustibles.**

**TESIS**

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

**P R E S E N T A**

*Sandra Aroche Muñoz*

**DIRECTOR DE TESIS**

*Dra. Aída Gutiérrez Alejandre*



FES-Z, Campo II, Ciudad de México, 2019.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** IQ. Francisco Javier Mandujano Ortiz  
**VOCAL:** Dra. Aída Gutiérrez Alejandre  
**SECRETARIO:** Dr. Roberto Mendoza Serna  
**1er. SUPLENTE:** M. en E. Everardo Antonio Feria Hernández  
**2° SUPLENTE:** M. en C. Yennifer Paola Arauz Torres.

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225, EDIFICIO E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dra. Aída Gutiérrez Alejandre**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Sandra Aroche Muñoz**

*A mis padres por su cariño, confianza y apoyo incondicional que me brindaron de lejos para salir adelante y que se sientan orgullosos de mí, ya que, poco a poco me fueron forjando como la persona que soy actualmente y mis logros se los debo a ustedes.*

*Porque bien dices mamá*

*“Gracias a todo lo que me dieron, estoy donde estoy”*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por abrirme las puertas de la mayor casa de estudios. Durante estos años me regalaron la dicha de aprender de sus aulas, formarme profesionalmente y conocer grandes personas que siempre estarán conmigo.*

*A mi asesora la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por darme la oportunidad de trabajar y aprender de ella, por su apoyo y principalmente la paciencia. Por la dedicación y el tiempo que invirtió en mí, es una persona que admiraré siempre y un gran ejemplo a seguir.*

*Al Dr. Rogelio Cuevas García por el apoyo con el equipo de cromatografía de gases, gracias por su disposición para ayudar a toda persona que recurre a usted.*

*A la profesora María Estela de la Torre Gómez Tagle por impulsarme a seguir preparándome profesionalmente.*

*A la UNICAT por la oportunidad para realizar el desarrollo experimental de este trabajo. Y donde no sólo encontré mentes brillantes, si no encontré consejos, palabras de aliento y grandes amigos, aquellos que estuvieron apoyándome durante mi estancia en el departamento.*

*A Luis por su apoyo y cariño en estos años. Por tí conocí a Enrique, René, Tzamn y Edwin con los cuales pasé enojos, pero también risas y buenos momentos. Sin ustedes no hubiera sido lo mismo.*

*A mi amiga Ana, te conocí casi al final, pero el poco tiempo que compartimos fue suficiente para saber que siempre contaré contigo. A Claudia, mi primera amiga en la facultad, gracias a tí y a tu familia por abrirme las puertas de su hogar. A Ulises y Omar durante mis primeros años en la facultad fueron más que amigos, ya que, siempre me apoyaron y cuidaron como unos hermanos. A Jenny, Alan, Karo, Luz, Aarón, Fer, Diego y Mau por sus palabras de aliento cada vez que lo necesitaba.*

*En general a todos aquellos amigos y compañeros con los que compartí alguna etapa de mi vida y que me alentaron a seguir adelante.*

*Al apoyo financiero recibido por los proyectos:*

- ♦ *Proyecto PAPIIT'IN No. 113518*
- ♦ *PAIP FQ-UNAM No. 5000-9072*

## TABLA DE CONTENIDO

NOMECLATURA.....	10
RESUMEN.....	12
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>13</b>
1.1 Situación energética de México.....	13
1.2 Biocombustibles.....	15
1.3 Tecnología ATJ.....	16
1.3.1 Reacción de deshidratación de etanol.....	17
1.3.2 Oligomerización de etileno.....	17
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>19</b>
2.1 Catalizadores.....	19
2.2 Características de Zeolitas.....	19
2.3 Características de Alúmina.....	21
2.4 Fisisorción de Nitrógeno.....	22
2.4.1 Tamaño de poro.....	22
2.4.2 Método BET.....	23
2.4.3 Isotermas de adsorción.....	23
2.4.4 Tipos de ciclos de histéresis.....	24
2.4.5 Método BJH.....	25
2.5 Determinación de acidez superficial.....	26
2.6 Sitios ácidos.....	26
2.7 Cromatografía de gases (GC).....	28
2.8 Espectrometría de masas (EM).....	29
<b>CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>30</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
Objetivo general:.....	33
Objetivos particulares:.....	33
<b>CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
3.1 Pretratamiento del catalizador.....	34
3.2 Caracterización de catalizadores.....	34
3.2.1 Determinación de propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno.....	34
3.2.2 Acidez superficial. FTIR-Adsorción de piridina.....	35
3.3 Evaluación Catalítica.....	37
3.3.1 Deshidratación de etanol y Oligomerización de etileno.....	37
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>41</b>
5.1 Caracterización de catalizadores.....	41
5.1.1 Propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno.....	41
5.1.2 Adsorción de piridina y análisis por FTIR.....	43
5.2 Evaluación catalítica.....	49
5.2.1 Deshidratación de etanol y Oligomerización de etileno.....	49
5.2.2 Análisis de las propiedades texturales después de reacción.....	56
5.2.3 Efecto de la temperatura en el rendimiento a oligómeros de etileno para LS <sub>30</sub> .....	58

---

.....	59
<i>CONCLUSIONES</i> .....	60
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> .....	62
<i>Apéndice I: Espectros resta FTIR adsorción de piridina</i> .....	66
<i>Apéndice II: Deconvoluciones de espectros resta FTIR adsorción de piridina</i> .....	68
<i>Apéndice III: Cromatograma con detector TCD</i> .....	70
<i>Apéndice IV: Cuantificación de sitios ácidos superficiales</i> .....	71
Concentración de sitios ácidos .....	71
Cálculo de la fracción mol y concentración de EtOH.....	72
Cálculo de la WHSV de etanol: .....	73
Turn Over Frequency (TOF) .....	74
Cálculo de las fracciones molares a partir de datos obtenidos del análisis cromatográfico .....	74
Conversión .....	75
Rendimiento .....	75
Selectividad .....	75



## Índice de Figuras

Figura 1.1.3 Etapas en la tecnología Alcohol to Jet Fuel (ATJ).....	16
Figura 2.2.1. Estructura de la zeolita ZSM-5. ....	20
Figura 2.3.1 Celda unitaria tipo espinela de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ....	21
Figura 2.1.4 Isotermas de adsorción .....	23
Figura 2.4.2. Tipos de ciclos de histéresis.....	24
Figura 2.7.1 Cromatógrafo de gases.....	28
Figura 3.3.1. Reactor continuo de lecho fijo.....	37
Figura 3.3.1. Sistema de reacción para la deshidratación de etanol y oligomerización de bioetileno. ....	38
Figura 3.3.2 Programa de temperatura para calentamiento del horno.....	38
Figura 3.3.3 Procedimiento experimental de evaluación de los materiales. ....	40

## Índice de Tablas

Tabla 2.6.1 Configuración y características de IR de las especies de piridina adsorbida en superficies de óxido de metal. [26].....	27
Tabla 3.1 Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la experimentación.....	34
Tabla 5.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores. ....	43
Tabla 5.2.1 Compuestos presentes en la corriente de alimentación. ....	50
Tabla 5.2.2 Comparación de propiedades texturales de Z80 y Z30 antes (A) y después de la reacción (R) de oligomerización. ....	56

## Índice de Gráficas

Gráfica 1.1.1 Demanda interna de petrolíferos, 2016 SENER [1].....	13
Gráfica 1.1.2 Fuente: Elaborado por IMP, con base en AMDA, AMIA, ANPACT, BANXICO, CONUEE, CRE, EIA, EPA, INEGI, PEMEX, SENER y empresas privadas. [2].....	14
Gráfica 5.1.1 Curvas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores utilizados. .	41
Gráfica 5.1.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras de catalizador. ....	42
Gráfica 5.1.2 Espectros resta FTIR después de una evacuación a 150°C región 3900-3200 $\text{cm}^{-1}$ . a) Catalizadores utilizados b) Catalizadores de zeolita con un aumento 2X. ....	44
Gráfica 5.1.3 Espectros resta FTIR de piridina adsorbida después de una evacuación a 150°C región 1700-1400 $\text{cm}^{-1}$ . ....	46

<i>Gráfica 5.1.3 Concentración de sitios ácidos calculados (<math>\mu\text{mol}</math> de piridina/g cat) después de desgasificación a <math>150^\circ\text{C}</math>.....</i>	<i>48</i>
<i>Gráfica 5.2.1 Cromatograma de la corriente de alimentación con detector TCD. ....</i>	<i>49</i>
<i>Gráficas 5.2.2 Rendimientos de la deshidratación y oligomerización de etileno con diferentes catalizadores y flujos (mL/min) a <math>350^\circ\text{C}</math> para a) Z80, b) Z30 y c) <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>51</i>
<i>Gráficas 5.2.3 a) Conversión total de etanol (%). b) Rendimientos de Z80 a diferentes temperaturas con el mismo flujo (16mL/min).....</i>	<i>52</i>
<i>Gráfica 5.2.4 Correlación de selectividad a oligómeros vs. Concentración de sitios ácidos tipo Brønsted en catalizadores <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, Z80 y Z30. <math>T=350^\circ\text{C}</math>, Flujo:16 mL/min, <math>P=1</math> bar. ....</i>	<i>53</i>
<i>Gráfica 5.2.5 Correlación de selectividad a oligómeros vs. Concentración de sitios ácidos tipo Lewis en catalizadores <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, Z80 y Z30. <math>T=350^\circ\text{C}</math>, Flujo:16 mL/min, <math>P=1</math> bar. ....</i>	<i>54</i>
<i>Gráfica 5.2.6 Rendimientos con <math>\text{LS}_{80}</math> y <math>\text{LS}_{30}</math> con un flujo de 16 mL/min a <math>350^\circ\text{C}</math> .....</i>	<i>54</i>
<i>Gráficas 5.2.7 Selectividad a oligómeros y hetero-oligómeros con un flujo de 16 mL/min a <math>350^\circ\text{C}</math>.....</i>	<i>55</i>
<i>Gráfica 5.2.8 Distribución de tamaño de poro de Z80 antes (A) y después de la deshidratación de etanol y su oligomerización de etileno (R). ....</i>	<i>57</i>
<i>Gráfica 5.2.9 Distribución de tamaño de poro de Z30 antes (A) y después de la deshidratación de etanol y oligomerización de etileno (R). ....</i>	<i>57</i>
<i>Gráfica 5.2.10 Rendimiento de <math>\text{LS}_{30}</math> a diferentes temperaturas de reacción con un flujo de 16mL/min.....</i>	<i>58</i>
<i>Gráfica 5.2.12 Cálculo de TOF de oligómeros y hetero-oligómeros en <math>\text{s}^{-1}</math>.....</i>	<i>59</i>

## NOMECLATURA

Z30	ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ )
Z80	ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alúmina
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
ATJ	Alcohol to Jet Fuel
Mbd	Millones de barriles al día
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{N}_2\text{O}$	Óxido nitroso
CFC	Clorofluorocarbonos
$\text{O}_3$	Ozono
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{C}_2\text{H}_4$	Etileno
$\text{H}_2\text{O}$	Agua
Å	Angstrom
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Py	Piridina
GC	Cromatógrafo de gases
EM	Espectroscopía de masas
SAPO	Silicoaluminofosfatos
LS <sub>30</sub>	Lechos Separados ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Z30}$ )
LS <sub>80</sub>	Lechos Separados ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Z80}$ )
Ev.	Evacuado
Sev.	Sin evacuar

---

TOF	Turn Over Frequency
TCD	Detector de conductividad térmica
PM	Peso molecular
WHSV	Weight hourly space velocity

## RESUMEN

Hoy en día la humanidad se encuentra frente a dos grandes problemas: la crisis energética y el calentamiento global. Por lo que se han realizado investigaciones para la producción de biocombustibles, ya que son una alternativa para solucionar estos problemas y seguir abasteciendo de energía a la población mundial.

Una forma de obtener biocombustibles es por medio de la reacción de oligomerización de moléculas de cadena corta como el etileno, propileno y butileno, provenientes de la deshidratación de alcoholes de origen orgánico. Para ello, se requiere el estudio de materiales catalíticos para la producción de biocombustibles. El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un proceso continuo catalítico para la oligomerización de bioetileno a presión atmosférica. Se utilizaron catalizadores de zeolita ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ), ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales se caracterizaron mediante espectroscopía FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier) de piridina adsorbida para cuantificar los sitios ácidos y fisisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Para finalizar se llevaron a cabo pruebas de evaluación catalítica a diversas temperaturas ( $290^\circ\text{C}$ ,  $330^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ ) y a diferentes tiempos de residencia.

Las condiciones de operación, dentro del intervalo de trabajo, para maximizar el rendimiento a etileno, a partir de la deshidratación de etanol en un reactor continuo de lecho empacado son: Temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , flujo de  $46\text{ mL/min}$  y catalizador de alúmina. Por el contrario, para la obtención de oligómeros y hetero-oligómeros de etileno se favorece a  $330^\circ\text{C}$  y con un flujo de  $16\text{ mL/min}$  utilizando lechos combinados de alúmina-zeolita ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ). El aumento del rendimiento y selectividad hacia productos de mayor número de carbonos a partir de etileno se correlaciona con la acidez superficial, especialmente la de tipo Brønsted.

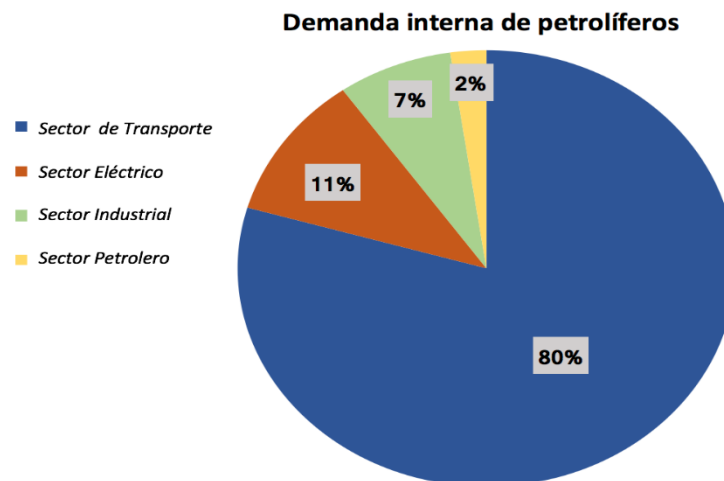
## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En esta sección se presentará un panorama de la situación energética de México, se explicará qué son los biocombustibles y la tecnología ATJ (Alcohol to Jet Fuel).

### 1.1 Situación energética de México

México es un destacado exportador de petróleo crudo y un importador de productos petrolíferos y gas natural. Los intercambios internacionales ocurren principalmente con los Estados Unidos por razones geográficas y de mercado. El consumo energético nacional ha crecido 48% en los últimos 20 años, impulsado por el sector transporte e industrial, los cuales han mostrado un incremento de 75% y 36%, respectivamente.

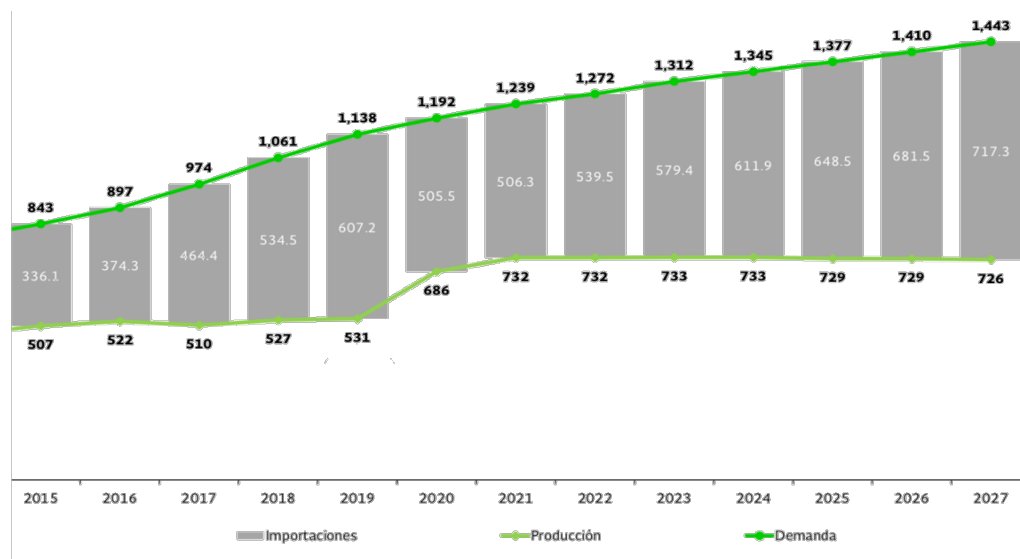
La demanda de petrolíferos se divide en cuatro sectores: petrolero, industrial, eléctrico y de transporte, el último representa el 80% como se muestra en la Gráfica 1.1.1.



Gráfica 1.1.1 Demanda interna de petrolíferos, 2016 SENER [1]

Actualmente el mercado de la gasolina representa aproximadamente dos tercios del total de la demanda nacional de combustibles, mientras que el resto corresponde a diésel, turbosina y combustóleo.

En la siguiente Gráfica (1.1.2) se hace la estimación de la producción, demanda e importaciones de gasolinas (mbd) en México hasta el año 2027.



Gráfica 1.1.2 Fuente: Elaborado por IMP, con base en AMDA, AMIA, ANPACT, BANXICO, CONUEE, CRE, EIA, EPA, INEGI, PEMEX, SENER y empresas privadas. [2]

Se puede observar que la demanda de gasolinas en México crecerá en los siguientes años, por lo que se deben encontrar nuevas formas para la producción de combustibles para abastecer la demanda de éstos.

Una opción para satisfacer la demanda, son los biocombustibles ya que proceden de energía renovables y son menos contaminantes.

## **1.2 Biocombustibles**

Los biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano a partir de materias producidas recientemente por seres vivos, a las cuales se les denomina “biomasa”. También son una alternativa a los ya existentes de origen fósil, pero es importante que su producción y su uso se apeguen a estrictos criterios de sustentabilidad, ya que, el bioetanol o el biodiésel están impulsando el uso de maíz, soja, etc., que era destinado al consumo humano, lo cual no sólo está contribuyendo a la escasez de estos productos, sino que, además está provocando deforestaciones para contar con nuevas superficies de cultivo, pérdida de biodiversidad e incremento de los costos en la industria alimentaria. [3]

Afortunadamente, se está promoviendo la investigación en alternativas más limpias: los denominados biocombustibles de segunda generación que se producen a partir del aprovechamiento de desechos agrícolas, residuos orgánicos humanos y de animales, etc. Estos biocombustibles no sólo son una alternativa para la producción de combustibles, también favorecen a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. [4]

Los gases de efecto invernadero se encuentran presentes en la atmósfera terrestre y aunque su concentración atmosférica es baja, tienen una importancia fundamental en el aumento de la temperatura del aire próximo al suelo, haciéndola permanecer en un rango de valores aptos para la existencia de vida en el planeta. Los más importantes son: vapor de agua, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) clorofluorocarbonos (CFC) y ozono ( $\text{O}_3$ ). [5]

El dióxido de carbono se ha incrementado principalmente por la quema de combustibles fósiles lo que ha provocado cambios en los usos del suelo, donde el problema primordial es la deforestación, que limita la fotosíntesis y consecuentemente la cantidad de dióxido de carbono que procesan los bosques y las selvas.



El incremento en la concentración de los gases de efecto invernadero debido a actividades humanas, y la consecuente potenciación del efecto invernadero, es una de las causas probables del aumento de 0.6°C de la temperatura media global. [4]

### 1.3 Tecnología ATJ

El proceso Alcohol to Jet (ATJ), permite llegar a un biocombustible partiendo de un alcohol, ya sea extraído de biomasa o producido. Un proceso ATJ típico consta de tres pasos en los que se convierte un alcohol en combustible para aviones [6]. Éste incluye la deshidratación del alcohol, la oligomerización y la hidrogenación.

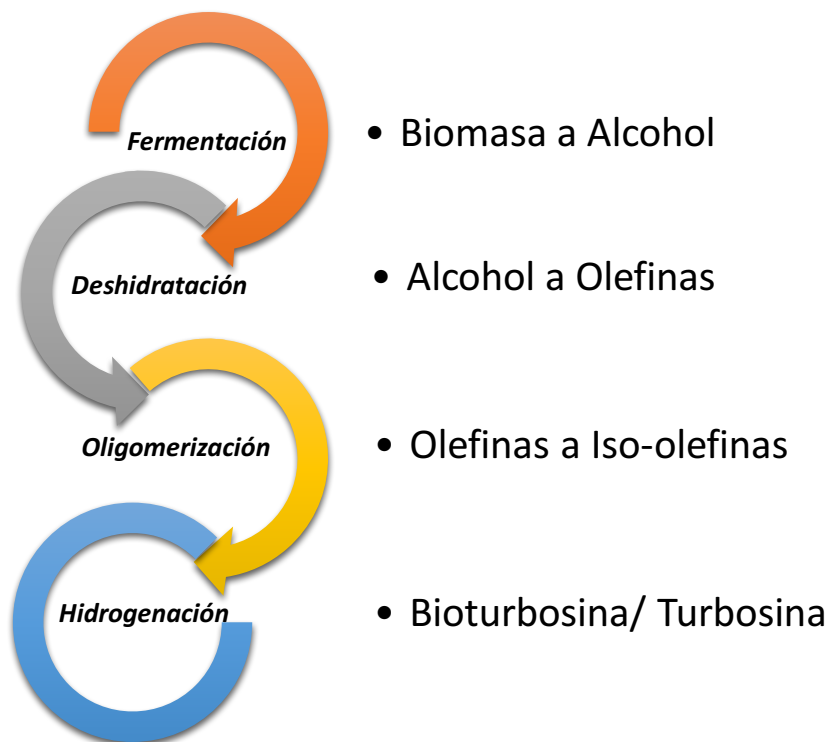


Figura 1.1.3 Etapas en la tecnología Alcohol to Jet Fuel (ATJ).

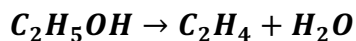
El presente proyecto se enfocará únicamente en la etapa de oligomerización, pero de igual manera se hablará sobre la deshidratación de etanol.

### 1.3.1 Reacción de deshidratación de etanol

La deshidratación de alcoholes catalizada por materiales ácidos, los cuales deben aportar sitios activos requeridos para que se dé una conversión a etileno. Se tomará para este proceso etanol como reactivo, debido a que éste es uno de los alcoholes más atractivos porque no es corrosivo ni tóxico y se puede obtener de la biomasa.

La deshidratación de alcoholes es una reacción de eliminación. En este tipo de reacción el grupo funcional -OH en la molécula se separa sin ser sustituido causando que se genere una insaturación en la molécula [7,8,9].

El etanol reacciona para producir etileno por deshidratación catalítica de acuerdo con la siguiente reacción:

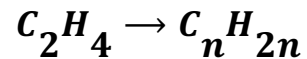


En esta etapa, el alcohol inicial se hace reaccionar en presencia de un catalizador a temperaturas que oscilan entre los 300-500 °C. La reacción de deshidratación también conduce a la formación de éteres, que compiten con la formación de las olefinas. Por lo tanto, es esencial optimizar las condiciones de reacción con el fin de maximizar la selectividad hacia la formación de olefinas. [10,11,12]

### 1.3.2 Oligomerización de etileno

La oligomerización de etileno o bioetileno es una ruta importante para la producción de olefinas lineales con numerosas aplicaciones en los campos de polímeros, plastificantes, detergentes, lubricantes sintéticos y otros productos químicos de interés.

La posibilidad de utilizar la oligomerización de etileno como ruta catalítica para la obtención de combustibles es la causa principal del aumento de interés en la investigación de este proceso.



Es una reacción exotérmica y para la obtención de combustibles líquidos, es una ruta muy versátil debido a que se pueden controlar las condiciones de reacción como son la temperatura, presión, tipo de catalizador, por mencionar solo algunos para orientarlas hacia la obtención de los productos deseados (fracción diésel, gasolina o turbosina). [13,14]

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que altera la rapidez de una reacción química que se aproxima al equilibrio termodinámico sin modificar su propia estructura en este proceso y sin aparecer en los productos.

La presencia de catalizadores dentro del proceso es una pieza clave para la realización de éste. Se han reportado muchos trabajos sobre la oligomerización hacia olefinas, ya que estos sistemas catalíticos son de gran importancia industrial. Se ha visto que los catalizadores mesoporosos han reportado una conversión de etileno cerca del 100 %, así como un grado considerable de ramificación en los oligómeros. Otro tipo de catalizadores comúnmente utilizados son las zeolitas, que aportan sitios ácidos Brønsted y Lewis mismos que juegan un papel determinante en el mecanismo de reacción [10,15]. Sin embargo, estos materiales son poco estables por la formación de coque en su superficie.

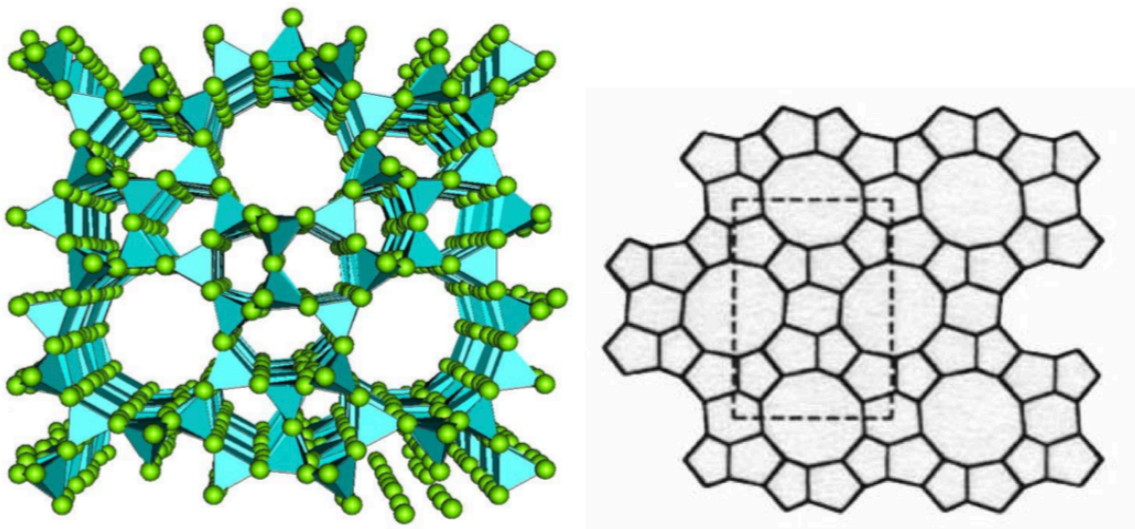
Por lo tanto, en el desarrollo de materiales catalíticos es fundamental que además de la conversión se tenga una alta selectividad al producto deseado (etileno y sus oligómeros) y estabilidad en la corriente del proceso, por lo que la modulación de la acidez superficial juega un papel muy importante.

Para este proyecto se utilizaron tres catalizadores con diferentes propiedades ácidas superficiales: ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ), ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales se describirán a continuación.

### 2.2 Características de Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos o silicoaluminatos hidratados, altamente cristalinos que han alcanzado un gran interés como catalizadores por su elevada actividad en algunos

casos. Su estructura está constituida por canales y cavidades (supercage) en arreglos que permiten la comunicación o el acceso desde un poro a cualquier otro de la estructura. También pueden usarse, en combinación con metales incorporados en las cavidades (a menudo por intercambio de iones metálicos) para una amplia gama de conversiones catalíticas.



*Figura 2.2.1. Estructura de la zeolita ZSM-5.*

La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato cristalino de la familia MFI (con anillos de 10 miembros) con una estructura porosa tridimensional característica conformada por microporos elípticos, rectos de tamaño  $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$  y sinusoidales de  $5,1 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$  [16] (Figura 2.2.1).

El hecho de que los sitios ácidos de la zeolita se encuentren en los microporos es una de sus principales ventajas ya que, permite la catálisis selectiva en función de la forma. La acidez es consecuencia de la presencia de centros Brönsted y Lewis, cuya cantidad y densidad superficial depende de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita [15,17]

### 2.3 Características de Alúmina

La alúmina en la actualidad es de gran importancia como catalizador, ya que reúne las características necesarias para soportar catalizadores metálicos, y así poder utilizarlos en catálisis heterogénea.

Es un polvo cristalino inodoro blanco, tiene como fórmula química  $Al_2O_3$ , es insoluble al agua. Se encuentra en la naturaleza en forma de diversos materiales como el corindón, bauxita, etc. Se utiliza como adsorbente, agente desecante y catalizador, tiene ventajas tales como sus propiedades térmicas, químicas y físicas en comparación con varios materiales cerámicos. [18]

Es muy activo en la deshidratación de alcoholes a olefinas y éteres, y se utilizan prácticamente para producir dimetiléter a partir de metanol, como primer paso en los procesos de metanol a propileno y metanol a olefinas. Por lo que la acidez de Lewis de las superficies de alúmina se consideran sus características clave. [19,20]

En la Figura 2.3.1, se presenta la estructura de  $\gamma-Al_2O_3$  la cual se considera comúnmente como un tipo de espinela cúbica defectuosa.

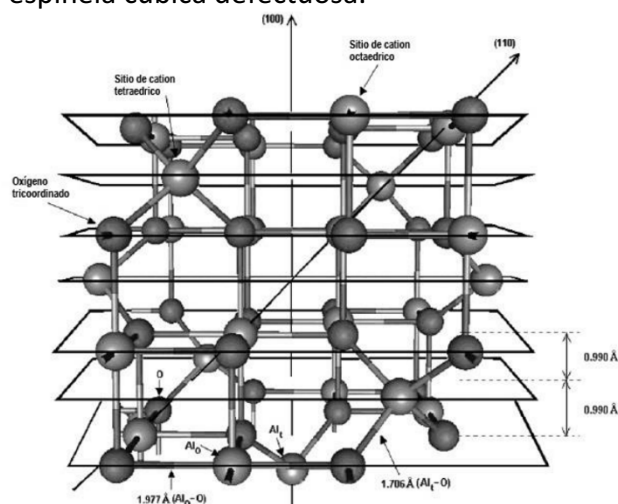


Figura 2.3.1 Celda unitaria tipo espinela de  $\gamma-Al_2O_3$ .

## 2.4 Fisorción de Nitrógeno

Es una técnica de caracterización utilizada para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro en materiales porosos. Aplicando los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [23]

### 2.4.1 Tamaño de poro

La porosidad es una propiedad muy importante en los materiales adsorbentes, además es la responsable de su superficie y de su aplicación como adsorbente universal. Cuanto más desarrollada sea la porosidad en un material, mayor será su capacidad adsorbente. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propone una clasificación de los poros basada en los diferentes mecanismos de llenado que tienen lugar en cada uno de ellos durante el proceso de adsorción. De acuerdo con el tamaño, se clasifican en tres tipos de poros.

*Macroporos:* Con diámetros superiores a 50nm. Actúan como poros de transporte, permitiendo que el adsorbato pueda alcanzar los poros situados en el interior de las partículas.

*Mesoporos:* Con diámetros entre 2 y 50nm. Sirven de unión entre los macroporos y los microporos. Son muy importantes en determinadas aplicaciones, sobre todo en procesos de adsorción en dilución, pues favorecen la velocidad de adsorción. El llenado de este tipo de poros ocurre por condensación capilar, con el adsorbato en estado líquido.

*Microporos:* Con diámetros menores a 2nm.

## 2.4.2 Método BET

El procedimiento de este método consiste en pasar un flujo de nitrógeno por la superficie de una muestra sólida de soporte, en el cual se adsorbe y se desorbe. Posteriormente se hace pasar un flujo de helio puro, este funciona como un gas de arrastre que se llevará el nitrógeno. La cantidad desorbida del nitrógeno se mide con una celda de conductividad dando puntos en una isoterma. El proceso se repetirá con composiciones sucesivas de cantidades adsorbidas de nitrógeno a 77 K hasta obtener la totalidad de la isoterma. [24]

## 2.4.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isotermas que presenten. Las isotermas de adsorción, mayoritariamente, se pueden agrupar en cinco tipos diferentes como se describe en la Figura 2.4.3

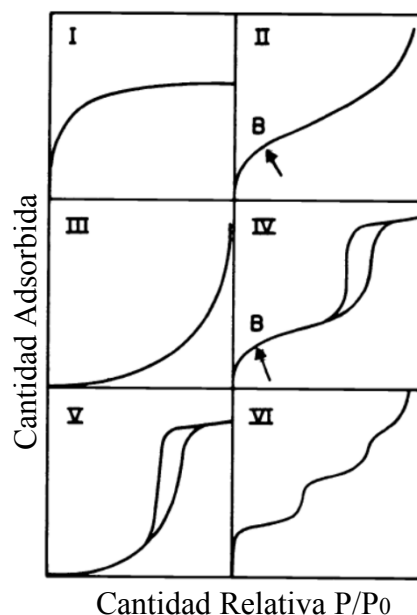


Figura 2.4.3 Isotermas de adsorción



Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) y describe lo siguiente:

- La isoterma del tipo I es característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.
- La isoterma del tipo II la presentan los sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma del tipo III nos indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato- adsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa.
- La isoterma del tipo IV se asocia con la condensación capilar en los mesoporosos, indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas, mientras que en su comienzo se parece a la isoterma III.
- La isoterma del tipo V se parece a la del tipo III, pero nos indica la existencia de mesoporos en el sólido. [24]

#### 2.4.4 Tipos de ciclos de histéresis

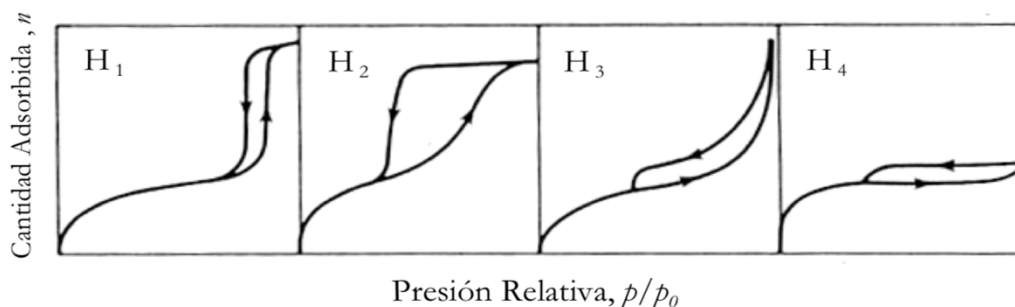


Figura 2.4.4. Tipos de ciclos de histéresis

Existen cuatro tipos de histéresis según la IUPAC. Cada tipo de histéresis se relaciona con una forma particular de poro.

**Tipo de histéresis  $H_1$ :** Muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis está presente en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Este tipo es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro.

**Tipo de histéresis  $H_2$ :** Tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (tintero). Además, este tipo  $H_2$  se observó en materiales con poros dispuestos como canales.

**Tipo de histéresis  $H_3$ :** No se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

**Tipo de histéresis  $H_4$ :** Se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

#### 2.4.5 Método BJH

En el método BJH, llamado así por las iniciales de sus creadores, se presenta un modelo geométrico-físico de la desorción basado en la ecuación de Kelvin. Este análisis supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de sólidos mesoporosos. [24]

## **2.5 Determinación de acidez superficial**

Para la determinación de la acidez superficial de materiales, normalmente se utiliza la adsorción de una molécula sonda, como ácido o base, y su análisis por espectroscopía FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier). Esta técnica permite determinar la presencia de centros ácidos de Lewis y Brønsted [25] e identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de IR (análisis cualitativo). Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en las muestras (análisis cuantitativo).

La región del espectro electromagnético en el infrarrojo comprende desde  $12,800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  y se puede dividir en IR cercano ( $14,000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), IR medio ( $4,000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) e IR lejano ( $50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ). El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única por lo que se le considera como “huella dactilar”.

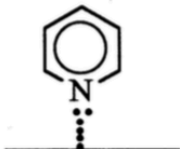
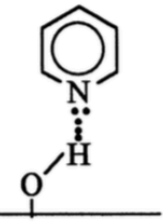
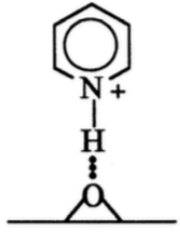
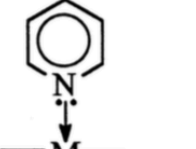
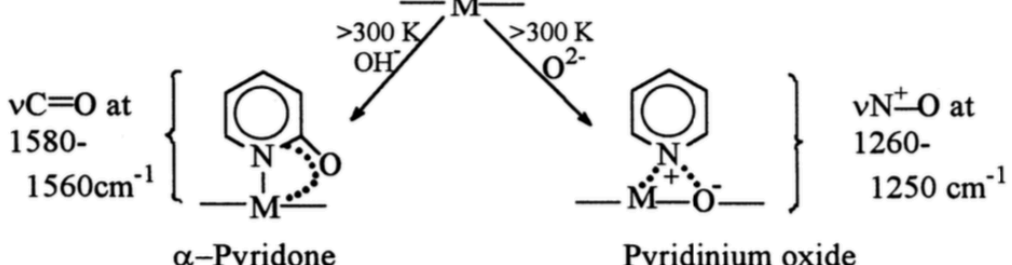
A pesar de su toxicidad, mal olor, baja volatilidad y solubilidad en grasas y caucho, lo que da lugar a la contaminación de las rampas de manipulación de vapor, la piridina es la molécula de sonda básica más ampliamente utilizada para la caracterización de la acidez de la superficie.

## **2.6 Sitios ácidos**

La identificación de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis por medio de técnicas espectroscópicas se fundamenta en el cambio que provoca una base al reaccionar con los sitios ácidos. Por ejemplo; la piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis tendrá bandas características en la región del infrarrojo, éstas serán diferentes a las de piridina adsorbida sobre centros ácidos de Brønsted ya que al interactuar este tipo de sitios con la piridina se forman el ion piridinio; es decir con un protón sobre el nitrógeno, el cual no existe en la

piridina. Un ácido de Lewis es aquella especie química capaz de aceptar un par de electrones en su capa de valencia, mientras que un ácido de Brønsted es aquella especie capaz de donar un protón. En la tabla 2.6.1 se muestran las bandas IR correspondientes a las especies formadas después de la adsorción de piridina y su posición. [26]

Tabla 2.6.1 Configuración y características de IR de las especies de piridina adsorbida en superficies de óxido de metal. [26]

Py Species	T /K	Configuration	$\nu_{\text{CCN}}/\text{cm}^{-1}$	
			$\nu_{8a}$	$\nu_{19b}$
PPy	300		1585	1445 & 1435
HPy	300		1600-1580	1447-1440
BPy	300		1640-1630	1540-1500
LPy	300		1633-1600	1460-1445
		 <p> <math>\nu_{\text{C=O}}</math> at 1580-1560 <math>\text{cm}^{-1}</math>      <math>\alpha</math>-Pyridone      Pyridinium oxide      <math>\nu_{\text{N}^+\text{-O}}</math> at 1260-1250 <math>\text{cm}^{-1}</math> </p>		

## 2.7 Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra en dos fases. El procedimiento consiste en disolver la muestra en una fase móvil que es un gas, el cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, fija en una columna. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil. En cambio, los componentes unidos débilmente a fase estacionaria se mueven con rapidez. Las distintas velocidades de migración ocasionan que los componentes de la muestra se separen en bandas o zonas diferentes, que se pueden analizar en forma cuantitativa

Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos (López Valencia, 2008).

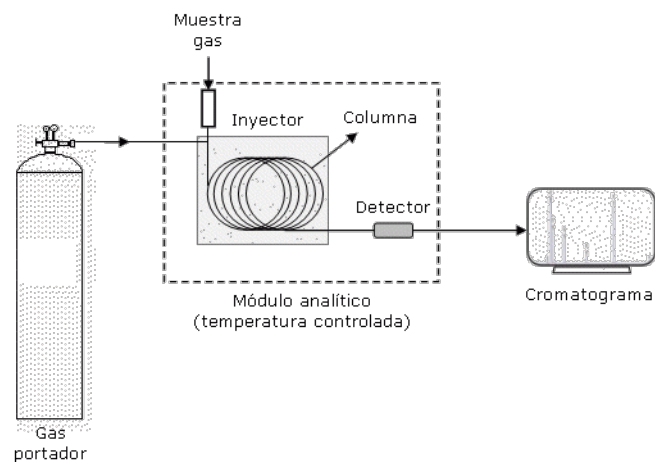


Figura 2.7.1 Cromatógrafo de gases.

Como se observa en la Figura 2.7.1, un cromatógrafo tiene como componentes un gas portador, por lo general puede ser helio, hidrógeno o nitrógeno comprimido en cilindros. El flujo del gas portador está conectado a un dispositivo de inyección de muestra con

temperatura controlada, se une a una columna de CG. Un detector se encuentra conectado directamente a la salida de la columna, monitoreando los componentes individuales a medida que salen.

### ***2.8 Espectrometría de masas (EM)***

La espectrometría de masas es una técnica de análisis que permite determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa. Este dispositivo permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación entre masa y carga.

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

### **CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES**

En este capítulo se hablará sobre los catalizadores que se han utilizado para la deshidratación de alcoholes y oligomerización. Como parte final de este capítulo se presentará el objetivo general del proyecto de investigación como también los particulares.

Desde hace décadas, las alúminas de transición se encuentran entre los materiales más utilizados en cualquier campo de las tecnologías. A pesar de esto, los detalles de sus propiedades fisicoquímicas siguen siendo objeto de discusión e investigación.

Los estudios sobre catálisis por deshidratación comenzaron con alúmina y óxidos metálicos de transición y se trasladaron a silicoaluminofosfatos (SAPO), catalizador de zeolita HZSM-5 y catalizadores de heteropoliácidos. El etanol deshidratado puede convertirse en  $\alpha$ -olefinas lineales mediante un proceso de oligomerización catalítica. Actualmente, los procesos comerciales para fabricar olefinas se centran en catalizadores homogéneos y heterogéneos siendo el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en su fase gamma uno de los materiales catalíticos heterogéneos más importantes, además de utilizarse como soporte para las fases catalíticamente activas (metal y óxido) debido a sus propiedades de textura, como área superficial elevada y estabilidad térmica. Los catalizadores basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen amplias aplicaciones, que van desde la química del petróleo hasta el control de emisiones de automóviles. Además, el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es un catalizador ácido bien conocido para reacciones de deshidratación de alcohol.

Anteriormente J.C Balaceanu y J.C Jungers publicaron un trabajo en el que afirman que la deshidratación de etanol utilizando alúmina en un intervalo de temperatura de 260-400°C, puede tener dos rutas: hacia producción de éter etílico y otra a etileno. La posibilidad de utilizar la oligomerización de etileno como ruta catalítica para la obtención de combustibles, parece ser la causa principal del aumento de interés en la investigación de materiales catalíticos para este proceso.

Otros materiales ampliamente utilizados son las zeolitas con diversas aplicaciones como la descontaminación ambiental, la industria de los detergentes y la catálisis. Desde la década de 1980, los investigadores han utilizado diversas zeolitas para la deshidratación de etanol a etileno entre las que se encuentran la ZSM-5, Si-Al-fosfato (SAPO), zeolita tipo A y tipo AM-11 [32]. Entre estos catalizadores de zeolita, el más prometedor es la zeolita ZSM-5, que tiene muchas cualidades, como una estructura de poro regular, excelente estabilidad térmica e hidrotermal, baja formación de coque, alta superficie y acidez modulable. En otro trabajo de investigación publicado por D. Bi y col [33] estudiaron una zeolita HZSM-5 a nanoescala con la que obtuvieron 98.43% de selectividad a etileno y 98.40% de conversión a 240°C durante 630 h. Por otro lado, Sheng y col [26] utilizaron una zeolita HZSM-5 tratada con vapor como catalizador para la hidratación del etanol a etileno obteniendo 90% de rendimiento durante 350 h a 275°C. Además de los estudios anteriores, se encuentran reportes en la literatura especializada donde se utiliza zeolita HZSM-5 modificada con metal. Le Van Mao y col. [34] investigaron la deshidratación de bioetanol a etileno utilizando un catalizador ZSM-5/Zn-Mn. El resultado mostró que cuando la temperatura de reacción alcanzaba los 400°C, la conversión de etanol era del 96% y la selectividad a etileno era del 49%. Ouyang y col. [35] realizaron la deshidratación de etanol a etileno sobre zeolita ZSM-5 dopada con lantano. La medición de estabilidad en el biorreactor de laboratorio mostró que tanto la conversión de etanol como la selectividad a etileno sobre este catalizador se mantuvieron en un 98% durante 950 h a 260 ° C.

Las olefinas ligeras deshidratadas pueden convertirse en olefinas lineales con diferentes longitudes de cadena, es decir, para gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), turbosina (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) y productos en el intervalo del diésel (C<sub>11</sub>-C<sub>24</sub>), a través de otro proceso de oligomerización catalítica y procesos adicionales de hidrogenación, isomerización, ciclación y/o aromatización de acuerdo con la demanda del mercado.



La reactividad de olefinas con catalizadores ácidos (principalmente zeolitas) se ha estudiado ampliamente, con el fin de comprender el mecanismo de craqueo catalítico que se ha explicado en términos de un mecanismo de iones carbenio [36]. La oligomerización de *n*-alquenos sobre catalizadores sólidos ácidos se puede racionalizar en términos de química del ion alquil-carbenio seguida ya sea de una isomerización y/o adición de una molécula de alqueno donde el intermediario así formado puede deprotonarse o rearrreglarse a una estructura más estable. [37]

Se han realizado varios estudios sobre la oligomerización de olefinas ligeras mayores a  $C_3$  sobre zeolitas ácidas y catalizadores mesoporosos [38] entre los cuales las olefinas  $C_5+$  son relativamente menos comunes[39]. Las olefinas lineales oligoméricas  $C_{10+}$  pueden ser más fácilmente estabilizadas desde estas olefinas ligeras a través de reacciones catalizadas por ácidos las que obedecen la química del ion carbenio[34]. Se ha propuesto la utilización de zeolitas bifuncionales del tipo NiH-zeolitas y catalizadores mesoporosos de sílice-alúmina, comenzando por el eteno: después de la primera reacción de acoplamiento de eteno en los sitios de Ni, la oligomerización sucesiva de olefinas  $C_4+$  en olefinas más pesadas ( $C_{10+}$ ) también puede tomar lugar en sitios ácidos [40]. Dado que el proceso MOGD (olefina Mobil a gasolina y destilado) utilizando el catalizador de zeolita ZSM-5 (red tipo MFI) fue desarrollado por Mobil en la década de 1980, la aplicación de zeolitas para la oligomerización de olefinas ligeras con varias longitudes de cadena, incluyendo eteno y hexeno, ha sido ampliamente investigada, hasta hoy en día [40]

De los estudios anteriores se concluye que la oligomerización de olefinas ligeras requiere de sitios ácidos superficiales como los presentes en zeolitas ácidas.

## OBJETIVOS

### ***Objetivo general:***

Desarrollar un proceso catalítico continuo para la oligomerización de bioetileno a presión atmosférica mediante catalizadores con diferentes propiedades ácidas superficiales.

### ***Objetivos particulares:***

- Seleccionar catalizadores con diferentes propiedades ácidas superficiales.
- Analizar propiedades texturales y acidez superficial de los materiales catalíticos.
- Establecer las condiciones de operación a utilizar en la deshidratación de etanol y la oligomerización de etileno.
- Analizar el desempeño catalítico de los materiales seleccionados en la oligomerización de etileno en un reactor empacado continuo.

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los procedimientos experimentales realizados durante el proyecto como el pretratamiento y caracterización de catalizadores, y su evaluación catalítica.

### 3.1 Pretratamiento del catalizador

#### *Zeolitas*

Se pesan 10 g de cada catalizador comercial (Z30 y Z80; Zeolyst) y se calcinan a una temperatura de 500° C durante 12 horas con una rampa de calentamiento de 5° C/min. con el objetivo de obtener la forma ácida de las zeolitas.

#### *Alúmina*

Se pesan 5 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (Sasol) y se calcinan a una temperatura de 300°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 5° C/min.

Estos procedimientos se llevaron a cabo en una mufla Vulcan, modelo 550.

*Tabla 3.1 Nomenclatura de los catalizadores utilizados en la experimentación*

Catalizador	Clave
ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ )	Z30
ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ )	Z80
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ZSM5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ )	LS <sub>30</sub>
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - ZSM5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ )	LS <sub>80</sub>

*Lechos Separados 50-50% peso.*

### 3.2 Caracterización de catalizadores

#### 3.2.1 Determinación de propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales que se determinaron son: área superficial, volumen y diámetro promedio de poro. El procedimiento fue el siguiente:

1. Pesar aproximadamente 0.1g de muestra.
2. Desgasificar la muestra a una temperatura de 270°C en vacío, durante mínimo tres horas.
3. Enfriar hasta temperatura ambiente.
4. Pesar la muestra desgasificada.
5. Colocar los portamuestras en el analizador.
6. Obtención de datos.

El procedimiento fue el mismo para todos los catalizadores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Z30 y Z80) utilizando el equipo Micromeritics Vac Prep 061 para la degasificación y Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer para el análisis de Fisisorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77K)

### **3.2.2 Acidez superficial. FTIR-Adsorción de piridina**

La adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) es una técnica útil para la determinación de centros ácidos de Lewis y Brønsted. El procedimiento experimental es el siguiente:

- 1 • Elaborar pastillas de cada catalizador, con un peso no mayor a 20mg, aplicando una presión de cinco toneladas con ayuda de una prensa.
- 2 • Colocar la pastilla en el portamuestras y éste en la celda.
- 3 • Pretratar la pastilla en alto vacío durante dos horas a 450°C ( $10^{-4}$  Torr) y dejar enfriar hasta temperatura ambiente y registrar el espectro IR.
- 4 • Introducir en la celda 10 mmHg de vapor de piridina a temperatura ambiente. Registrar el espectro correspondiente.
- 5 • Desgasificar ( $10^{-4}$  Torr) la muestra a temperatura ambiente y a 150°C durante 15 minutos a cada temperatura. Registrar el espectro IR.

Los experimentos de infrarrojo se realizaron utilizando un espectrofotómetro FTIR marca Thermo Nicolet modelo 6700. Para cada muestra se registraron 100 barridos con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  utilizando el software OMNIC versión 9.

### 3.3 Evaluación Catalítica

#### 3.3.1 Deshidratación de etanol y Oligomerización de etileno

Previo a la prueba de desempeño catalítico, los catalizadores se tamizan a un tamaño de partícula de entre 250 y 180 micras mediante mallas número 60 y 80 respectivamente.

El reactor de flujo continuo (A) es un tubo de vidrio en forma de “U” con un plato poroso donde se soporta el lecho catalítico formado por los catalizadores con tamaño de partícula específico. La temperatura del lecho se mide con un termopar situado en la superficie externa del reactor. El sistema de calentamiento consiste en un horno eléctrico y un controlador de temperatura (D) marca WEST modelo 4400 que se programa a las condiciones deseadas.



*Figura 3.3.1. Reactor continuo de lecho fijo.*

El reactivo es etanol anhidro de la empresa Sigma-Aldrich CAS: 64-17-5 con 95% de pureza. El 5% restante contiene isopropanol y metanol. Se utiliza como gas acarreador nitrógeno y este flujo se hace pasar por un sistema de saturadores (F), calentados en un baño de agua a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , que contienen el etanol.

El análisis de productos de reacción se realiza mediante cromatografía de gases (G) utilizando un cromatógrafo HP 5890 series II con un detector de conductividad térmica conectado a la salida del sistema de reacción.

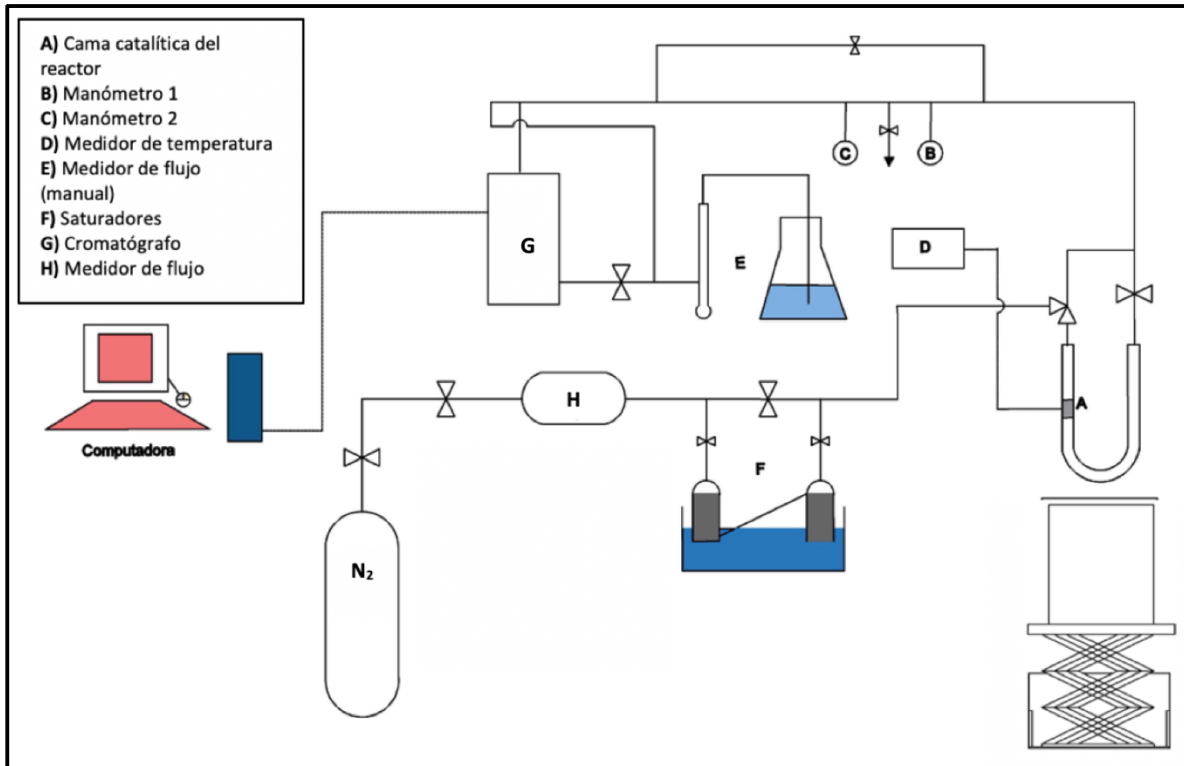


Figura 3.3.1. Sistema de reacción para la deshidratación de etanol y oligomerización de bioetileno.

Inicialmente el lecho catalítico en el reactor se somete a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 350°C con una rampa de 12 °C/min, manteniéndose constante a esta temperatura durante dos horas en flujo de nitrógeno de 16 mL/min.

Se hicieron pruebas de actividad a diferentes temperaturas. El programa de temperatura se muestra en la ilustración 3.3.2.

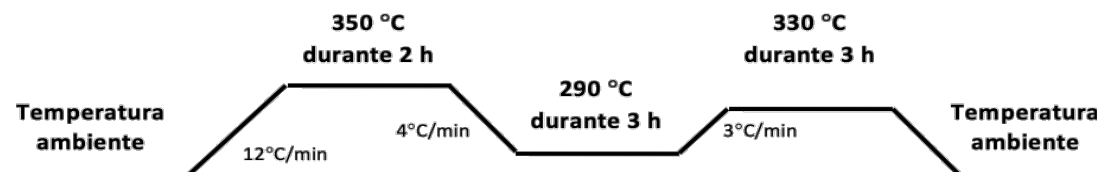


Figura 3.3.2 Programa de temperatura para calentamiento del horno.

### ***Modo de operación***

Para asegurar un mejor control en la operación del equipo de reacción, se desarrolló un método de operación. A continuación, se describe el método de arranque y paro del equipo de reacción.

#### ***Arranque del equipo***

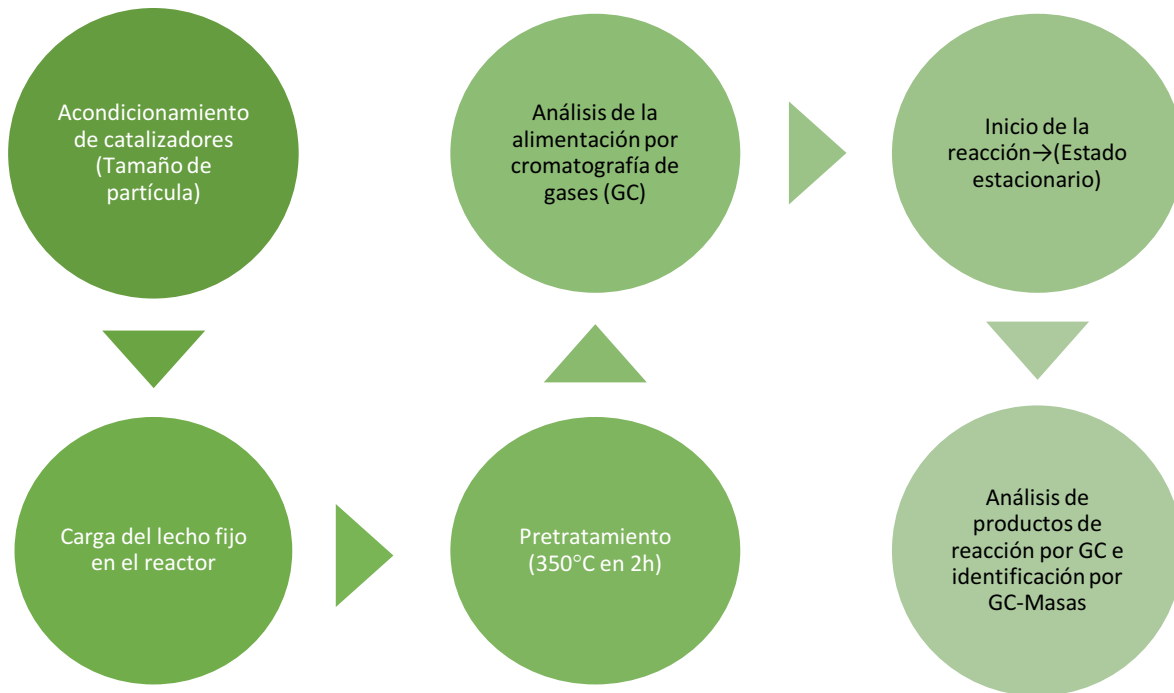
1. Verificar que todas las válvulas se encuentren cerradas.
2. Colocar el reactor en su lugar y ajustar el termopar cerca del catalizador.
3. Para abrir la línea de nitrógeno, se debe abrir o verificar que el tanque ya esté abierto, posteriormente se abrirán las dos válvulas de paso previas a la línea de reacción.
4. Alinear las válvulas en el equipo para pasar directamente la corriente del gas al reactor.
5. Mantener los saturadores a una temperatura constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , llenar el baño de temperatura con agua.
6. Iniciar el programa de temperatura.
7. Ajustar el flujo de nitrógeno con ayuda de una válvula de aguja.

#### ***Paro del equipo***

1. Cerrar el paso de flujo de nitrógeno por los saturadores y abrir la válvula del by pass.
2. Apagar el baño de temperatura de los saturadores.
3. Dejar enfriar el reactor con flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente y posteriormente cerrar el flujo de nitrógeno.
4. Apagar el programa de temperatura del reactor.
5. Cerrar las válvulas de paso de nitrógeno y del tanque.
6. Retirar el reactor y guardar la muestra del catalizador.



En la Figura 3.3.3 se presenta un resumen del procedimiento que se sigue para la evaluación de actividad de los materiales:



*Figura 1.3.3 Procedimiento experimental de evaluación de los materiales.*

Para el análisis de productos de reacción se utilizaron dos detectores (TCD y FID). Se obtiene un cromatograma y un reporte del cálculo del área bajo la curva de los diferentes componentes de la mezcla de reacción.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

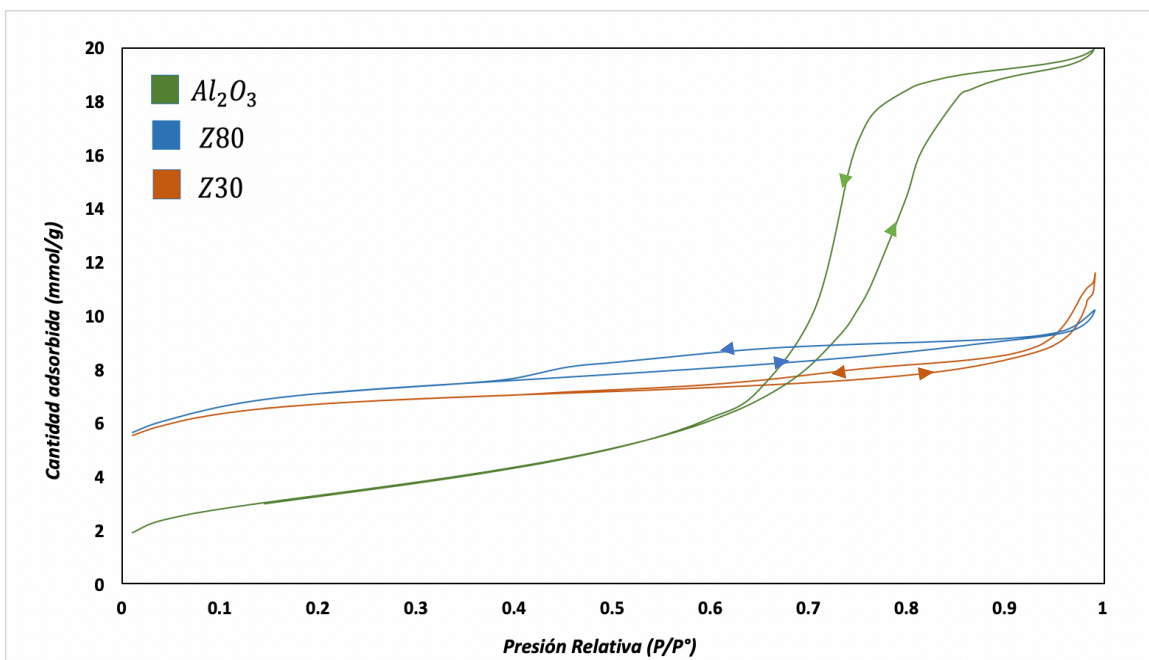
En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos para la caracterización y evaluación catalítica. Se analizaron los experimentos realizados de piridina adsorbida para determinar la presencia de centros ácidos de Lewis y Brönsted.

Posteriormente se presentan los resultados de los experimentos de evaluación catalítica para definir las condiciones de reacción que permitieron llevar a cabo la oligomerización de etileno para obtener un rendimiento aceptable de los productos deseados (oligómeros de etileno).

### 5.1 Caracterización de catalizadores

#### 5.1.1 Propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno.

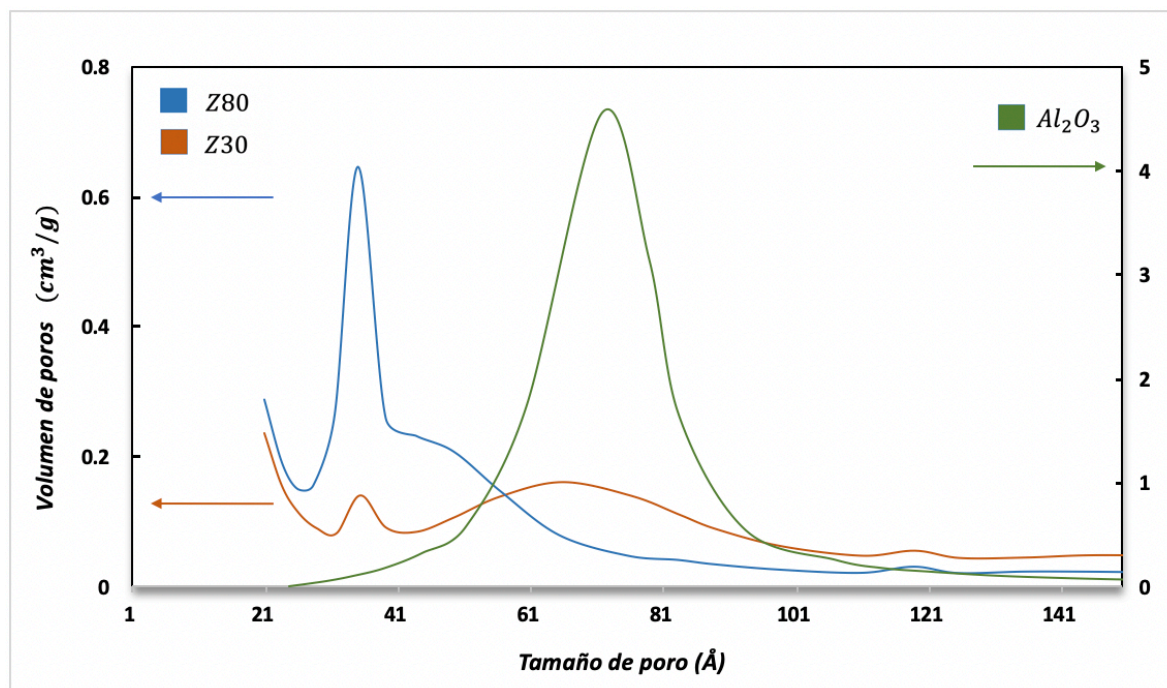
Este análisis se realizó con el propósito de conocer las propiedades texturales de cada catalizador. En la Gráfica 5.1.1 se muestra la forma de las isothermas de adsorción-desorción para los tres catalizadores.



Gráfica 5.1.1 Curvas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores utilizados.

En la Gráfica 5.1.1 se observa que la isoterma de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una forma tipo IV típica de sólidos mesoporosos según la clasificación de la IUPAC y un ciclo de histéresis tipo  $\text{H}_2$  que es característico de materiales con estructuras de poros no uniformes (poros tipo cuello de botella de tinta, boca angosta y cuerpo ancho). A diferencia de las zeolitas que presentan un ciclo de histéresis tipo  $\text{H}_4$ , en este caso se asocia con poros estrechos con forma de hendidura y tienen una isoterma tipo I que indica que los poros no exceden de los 2 nm (microporos).

En la Gráfica 5.1.2 se tiene la distribución de tamaño de poro obtenida para los distintos catalizadores. Las curvas de distribución de poros muestran un máximo en el diámetro de poro de 70 Å para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y para las zeolitas Z80 y Z30 se obtiene en ~34 Å.



Gráfica 5.1.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras de catalizador.

En la Tabla 5.1.2 se reportan las propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 5.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Externa (m <sup>2</sup> /g)	Área de Microporos (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño promedio de poro (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	-	-	0.69	70
Z80	548	220	328	0.18	81
Z30	512	177	335	0.22	44

Los resultados de fisorción de nitrógeno muestran que la zeolita ZSM5 con sus dos relaciones de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 y 80) aporta una mayor área BET aparente a los catalizadores debido a su alta área de microporos (335 y 328 m<sup>2</sup>/g).

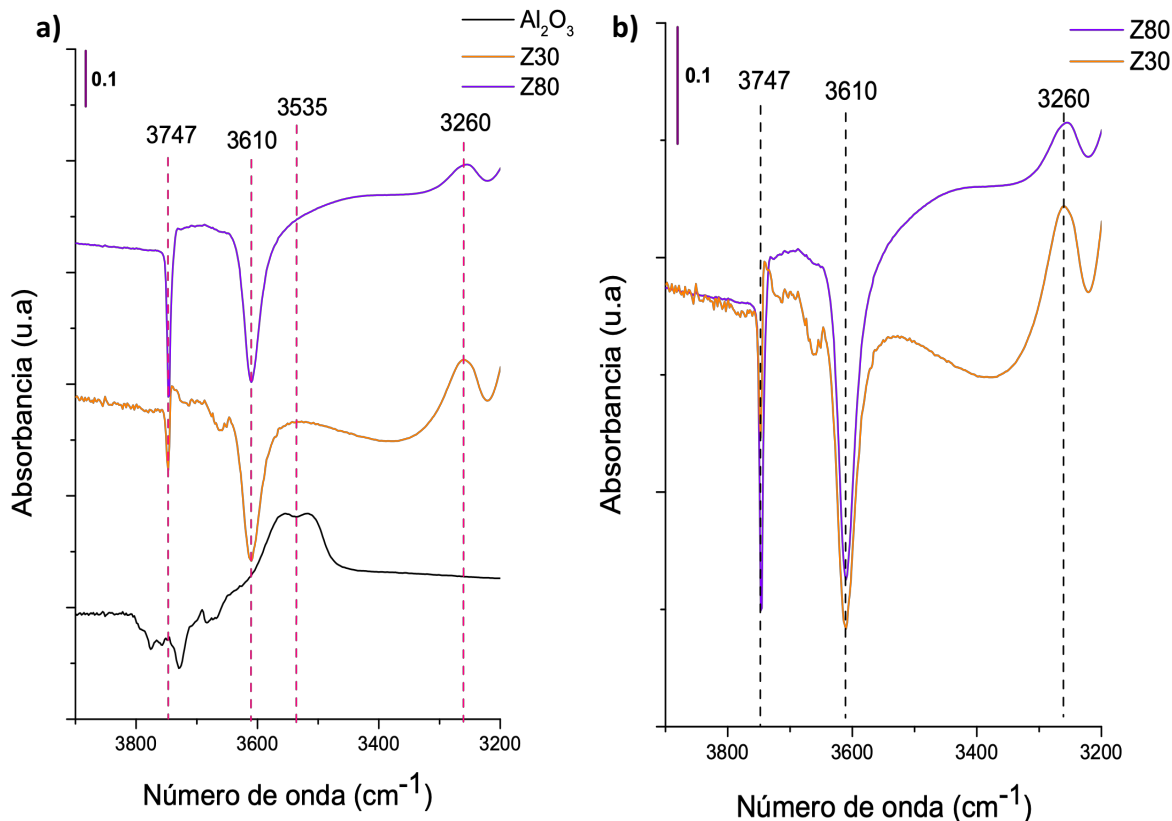
### 5.1.2 Adsorción de piridina y análisis por FTIR

La adsorción de moléculas sonda seguida por espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de las propiedades superficiales ácidas de los materiales. Para este trabajo se utilizó como molécula sonda piridina (Py), ya que se pueden identificar y cuantificar los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. La interacción entre la molécula de piridina y los sitios ácidos da lugar a la perturbación en una zona del espectro que permite distinguir ambos tipos de sitios ácidos, además de que no reacciona con la superficie a temperaturas menores a 350 °C.

La adsorción de Py produce la aparición de bandas en un determinado número de onda. Cuando 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.

El análisis de los resultados obtenidos después de la adsorción de Py se hará por regiones: Primero se analizará la región de 3900-3200 cm<sup>-1</sup> correspondiente a vibraciones de estiramiento O-H y posteriormente se realizará el análisis de las bandas FTIR asociadas a la vibración del anillo bencénico de la molécula de Py en la región de 1700-1400 cm<sup>-1</sup>.

En la Gráfica 5.1.2 se presentan los espectros FTIR resta (espectro obtenido menos espectro de la muestra después del tratamiento en vacío) con piridina adsorbida para los diferentes catalizadores después de una desgasificación a 150°C.



Gráfica 5.1.2 Espectros resta FTIR después de una evacuación a 150°C región 3900-3200  $\text{cm}^{-1}$ . a) Catalizadores utilizados b) Catalizadores de zeolita con un aumento 2X.

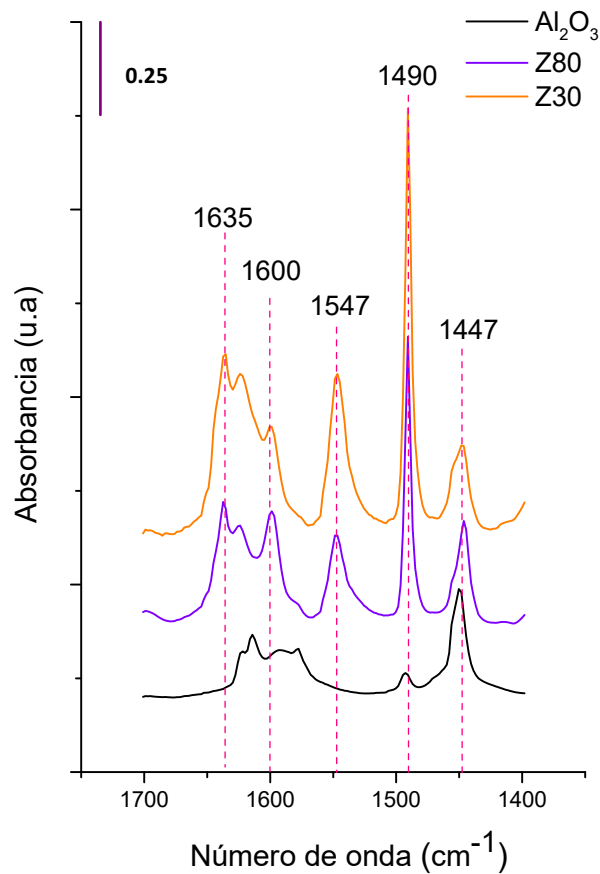
### **Bandas en región de 3900-3500 $\text{cm}^{-1}$**

En esta región se pueden observar las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo, para Z80 y Z30 se distingue una banda negativa intensa bien definida en 3747  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se asigna a piridina en interacción con grupos silanol (Si-OH) de la zeolita. En la Gráfica 5.1.2 b) se observa que la intensidad de esta banda negativa es mayor para el catalizador con menor contenido de aluminio en la estructura (Z80) de la zeolita ZSM5 (valores negativos por ser un espectro resta). Además de esta banda (3747  $\text{cm}^{-1}$ ), hay una adicional localizada

en  $3610\text{ cm}^{-1}$  que es característica de vibraciones de estiramiento O-H en grupos hidroxilo tipo puente (Si-OH-Al; sitios Brønsted). El hecho de que estas bandas sean negativas en el espectro IR resta indica, que la molécula de piridina sólo perturbó a los grupos silanoles (banda en  $3747\text{ cm}^{-1}$ ) mediante la formación de un enlace por puente de hidrógeno ( $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ); sin llegar a protonarse debido a que estos grupos son de menor fuerza ácida.

Por el contrario, la banda en  $3610\text{ cm}^{-1}$  muestra la perturbación de los grupos hidroxilo puenteados ( $\sim 3260\text{ cm}^{-1}$ ) es decir los sitios ácidos de Brønsted que presentan acidez fuerte ( $\Delta\nu=350\text{ cm}^{-1}$ ) por lo que son capaces de protonar a la molécula de piridina.

Con respecto al catalizador de alúmina su espectro IR presenta bandas negativas de menor intensidad, indicando en este caso, que estos grupos hidroxilo son de fuerza ácida débil ya que no son capaces protonar a la piridina como se verá más adelante en la región correspondiente a la vibración del anillo aromático de esta molécula (región  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ). Las pequeñas bandas negativas que se presentan en el espectro IR de la alúmina, se asocian a la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre la molécula de piridina y estos grupos hidroxilo lo que se evidencia por la formación de una banda amplia con máximo en  $\sim 3535\text{ cm}^{-1}$ ). En este caso el desplazamiento observado de la vibración de estiramiento O-H al formar el puente de hidrógeno es menor que el observado para el caso de los catalizadores de zeolita ZSM5.



Gráfica 5.1.3 Espectros resta FTIR de piridina adsorbida después de una evacuación a 150°C región 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Bandas en región de 1400-1700 $\text{cm}^{-1}$**

En la región de 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ , la adsorción de piridina da lugar a varias bandas intensas de absorción de luz infrarroja tal y como se observa en la Gráfica 5.1.3, los máximos que se tienen son:

- **1447 y 1450  $\text{cm}^{-1}$** : Asociadas a piridina coordinada a cationes  $\text{Al}^{3+}$  (sitios Lewis) con modo vibracional de estiramiento  $\nu_{19b}$ . En el caso de materiales zeolíticos, estas bandas se asignan a la interacción mediante un enlace tipo puente de hidrógeno.
- **1490  $\text{cm}^{-1}$** : Ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brønsted) con modo vibracional de estiramiento  $\nu_{19a}$ .

- **1547  $\text{cm}^{-1}$** : Piridina protonada en sitios ácidos de Brønsted con modo vibracional de estiramiento v19b.
- **1600, 1614 y 1624  $\text{cm}^{-1}$** : Piridina coordinada en sitios ácidos Lewis con modos vibracionales de estiramiento v8a.
- **1635  $\text{cm}^{-1}$** : Piridina protonada en sitios ácidos de Brønsted con modo vibracional de estiramiento v8a.

Como se mencionó anteriormente, la banda en  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , es característica de piridina adsorbida en sitios ácidos Lewis, en las zeolitas Z80 y Z30 estos sitios ácidos están representados con la banda en  $\sim 1447 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a estos sitios por defectos en la red y a cationes de  $\text{Al}^{3+}$ .

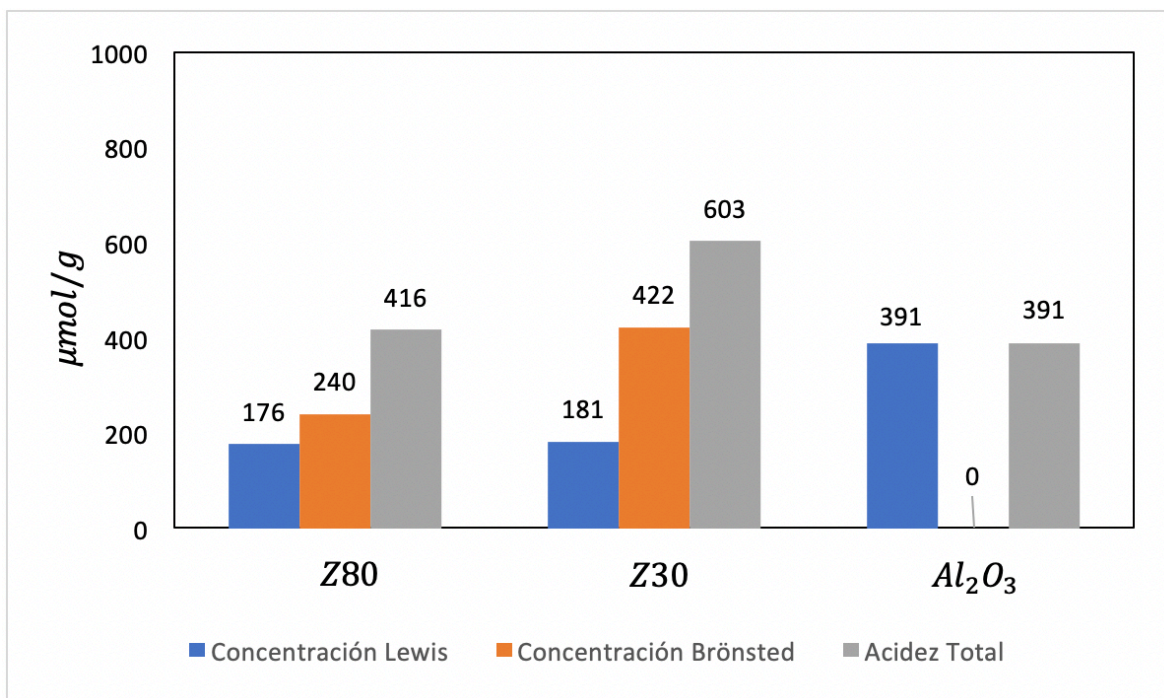
La banda de  $1490 \text{ cm}^{-1}$  no se analizará ya que está compuesta por la contribución de ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brønsted).

### ***Cuantificación de sitios ácidos***

Para la cuantificación de sitios ácidos superficiales, se realizaron deconvoluciones de los espectros resta FTIR con el objetivo de obtener la absorbancia integrada que corresponde al área bajo la curva para cada banda (Apéndice II).

Para calcular las concentraciones de sitios ácidos de Lewis y Brønsted después de una desgasificación a  $150^\circ\text{C}$ , se utilizó la ecuación propuesta por Emeis y col. [29] como se muestra en el Apéndice III considerando los coeficientes de extinción de 2.22 y 1.67  $\text{cm}/\mu\text{mol}$  para las bandas en  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (sitio Lewis) y  $1547 \text{ cm}^{-1}$  (sitio Brønsted) respectivamente. La suma de ambas concentraciones (Brønsted + Lewis) nos da la concentración total de sitios superficiales titulados por la molécula de piridina respectivamente.





Gráfica 5.1.3 Concentración de sitios ácidos calculados ( $\mu\text{mol}$  de piridina/g cat) después de desgasificación a  $150^\circ\text{C}$ .

En la Gráfica 5.1.3 se tiene la concentración de sitios ácidos para cada catalizador. Para las zeolitas ZSM5 estudiadas, se tiene una gran concentración de sitios ácidos tipo Brønsted, esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura para diferentes zeolitas [15] ya que a medida que aumenta la concentración de cationes de  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura de la zeolita ZSM5 se genera una mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted fuertes que están asociados a los grupos hidroxilo tipo puente (Al-OH-Si).

Con respecto a la concentración de sitios ácidos tipo Lewis en las muestras de zeolita, ésta es 176 y 181  $\mu\text{mol/g}$  para Z80 y Z30 respectivamente.

Para la alúmina observamos que no se encuentran sitios ácidos Brønsted (banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$ ), solamente sitios tipo Lewis (banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$ ). Los grupos hidroxilo presentes en la superficie no tienen la fuerza ácida suficiente para protonar a la molécula de piridina por lo que se puede concluir que no presentan acidez de tipo Brønsted. Entre mayor es la

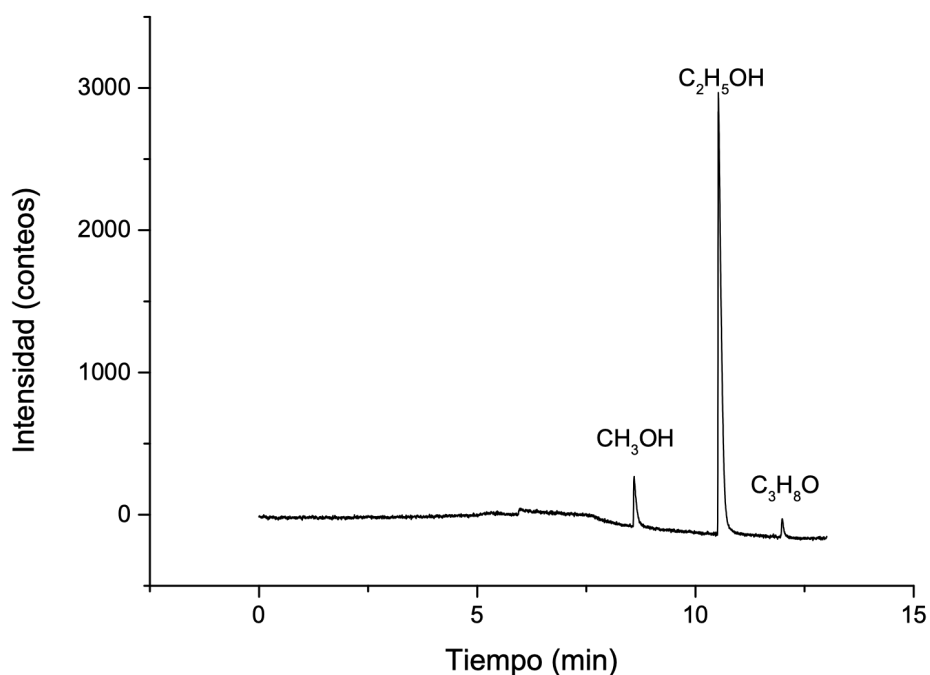
temperatura de evacuación, la intensidad de las bandas se reduce, quedando a 150°C aquellas bandas que presentan los sitios ácidos más fuertes.

Los resultados muestran que la zeolita presenta una fuerte acidez de Brønsted asociada a los sitios tipo puente Si-OH-Al y la alúmina acidez tipo Lewis asociada a los sitios coordinativamente insaturados de Al<sup>3+</sup>.

## 5.2 Evaluación catalítica

### 5.2.1 Deshidratación de etanol y Oligomerización de etileno

La deshidratación de etanol y la oligomerización de etileno se utilizaron como reacciones para evaluar el desempeño de los catalizadores a temperatura de 350°C y a diferentes tiempos de residencia al variar el flujo de alimentación. Previo a la reacción, se analizó la corriente de alimentación, es decir sólo pasando el flujo de nitrógeno por el sistema de saturadores (Gráfica 5.2.1).



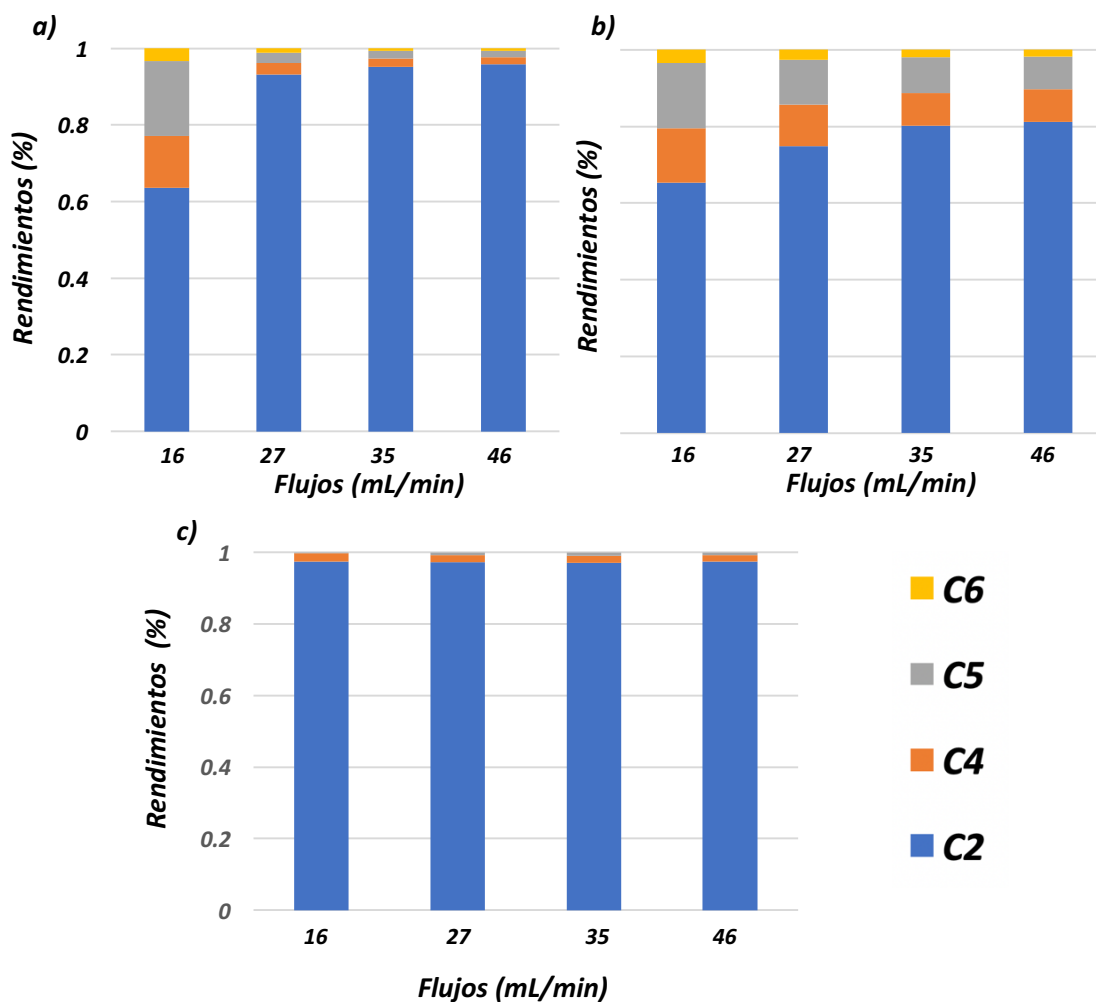
Gráfica 5.2.1 Cromatograma de la corriente de alimentación con detector TCD.

El objetivo es identificar el porcentaje de etanol en la mezcla de alimentación y teniendo un sistema de referencia establecido, se puede conocer el grado de conversión obtenido y los productos de reacción presentes en la corriente a la salida del reactor.

*Tabla 5.2.1 Compuestos presentes en la corriente de alimentación.*

Orden de aparición en el cromatograma	Componente	PM (g/mol)	Fracción mol
1	Metanol	32.04	0.09
2	Etanol	46.07	0.88
3	Isopropílico	60.1	0.03

Para determinar el flujo de alimentación de etanol al reactor que permitiera obtener el mayor rendimiento a oligómeros de etileno, se hicieron pruebas catalíticas a diferentes flujos: 16, 27, 35 y 46 mL/min y temperatura constante de 350 °C. Los resultados se presentan en las gráficas 5.2.2 donde además del producto principal (etileno) se tiene la presencia de compuestos con un mayor número de carbonos que van de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> excepto para la muestra de alúmina donde solamente se obtuvieron compuestos hasta C<sub>5</sub> además del agua producto de la reacción de deshidratación. El balance de materia se realizó con base en el carbono por lo que el agua, aunque es un producto proveniente de la deshidratación del etanol no se considera.



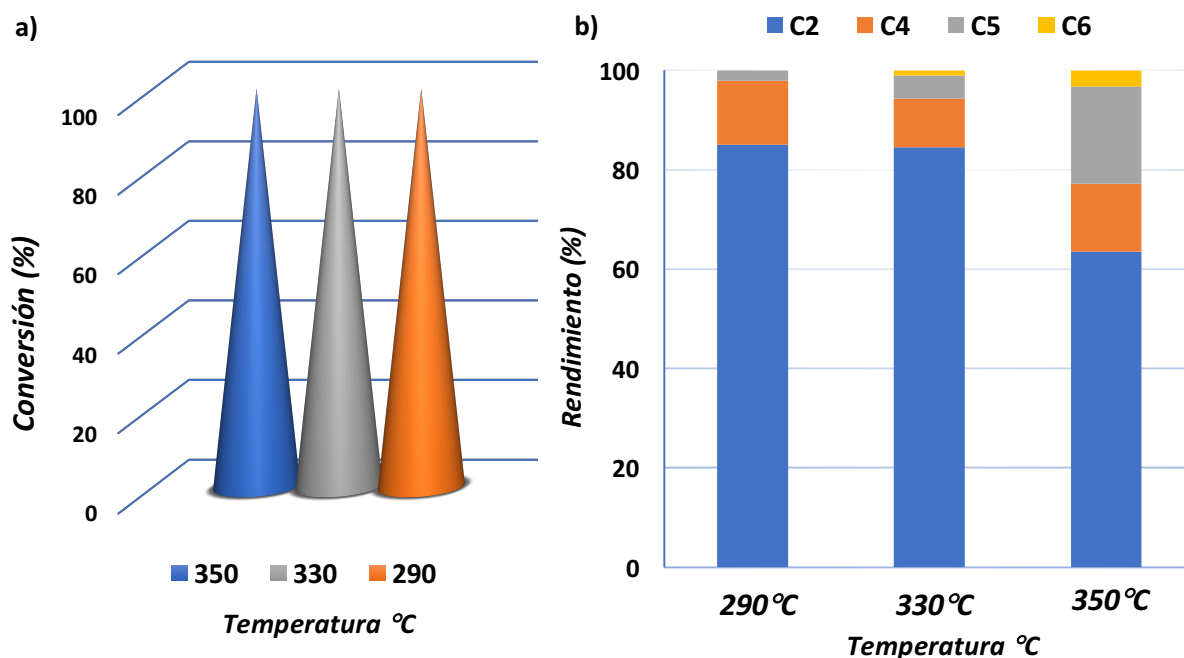
Gráficas 5.2.2 Rendimientos de la deshidratación y oligomerización de etileno con diferentes catalizadores y flujos (mL/min) a 350°C para a) Z80, b) Z30 y c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El objetivo del proyecto es obtener oligómeros de etileno, por lo tanto, de los compuestos detectados en el cromatógrafo éstos corresponderían solamente a C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>. Sin embargo, el rendimiento a C<sub>5</sub>, aunque no proviene totalmente de la oligomerización del etileno es importante su contribución por el número de carbonos que presenta. De acuerdo con lo reportado en la literatura, cuando no se obtiene un número múltiplo con respecto a la olefina de partida (en nuestro caso etileno) el proceso se conoce como hetero-oligomerización [41] La presencia de compuestos C<sub>5</sub> indica que además de oligomerización se han inducido otro tipo de reacciones en la superficie catalítica tales como craqueo e

isomerización. Estas últimas se reporta en la literatura se llevan a cabo en presencia de centro ácidos tipo Brønsted fuertes como los presentes en zeolitas [15].

De acuerdo con los resultados anteriores, el flujo seleccionado para trabajar los siguientes experimentos fue 16 mL/min, ya que con éste se obtiene mayor rendimiento a productos de mayor número de carbonos.

Una vez seleccionado el flujo de alimentación (16 mL/min), se procedió a evaluar el efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento a productos de oligomerización. Para evitar que, por efecto de temperatura y acidez superficial fuerte, se promuevan reacciones de rompimiento en la zeolita Z30, este análisis se realiza sólo con la muestra Z80.

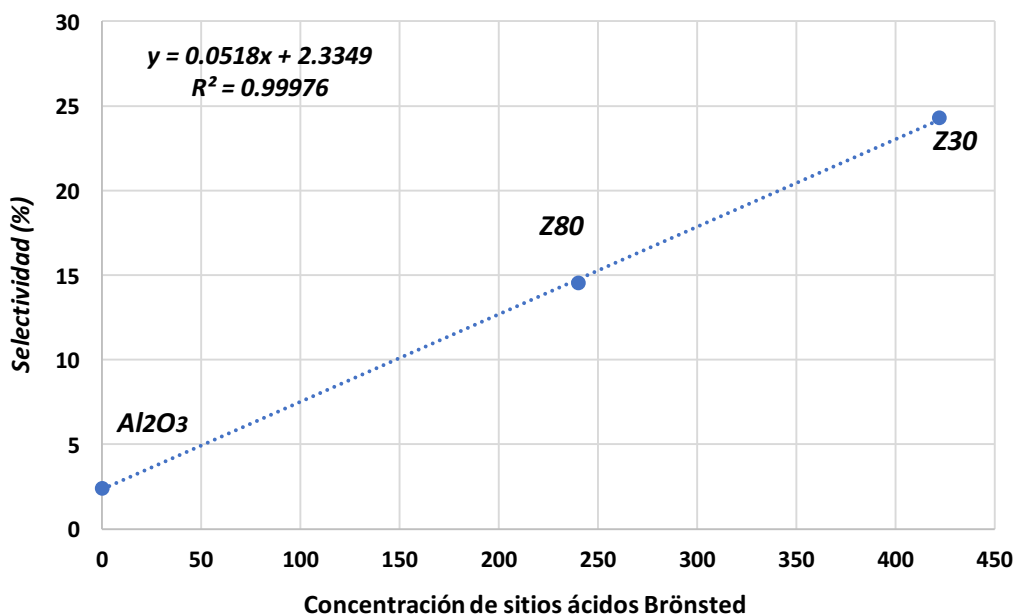


Gráficas 5.2.3 a) Conversión total de etanol (%). b) Rendimientos de Z80 a diferentes temperaturas con el mismo flujo (16mL/min)

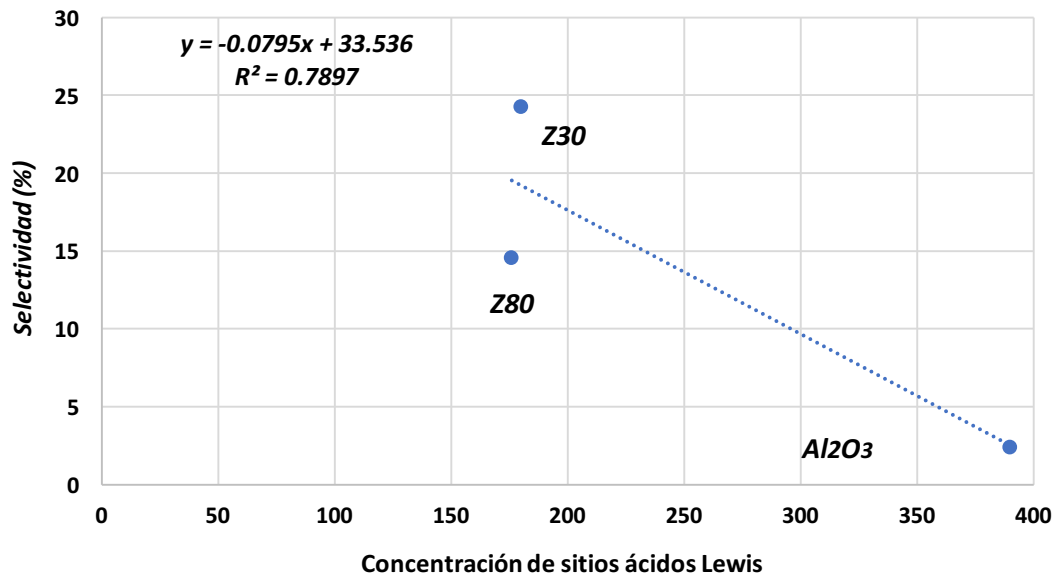
En la Gráfica 5.2.3 a) se muestra la conversión que se obtiene con el catalizador Z80 a diferentes temperaturas (290, 330 y 350°C), esta conversión es del 100% en todos los casos.

En la Gráfica 5.2.3 b), se presentan los rendimientos de los productos obtenidos en la reacción a las temperaturas antes mencionadas, donde podemos observar que a temperaturas menores (290 y 330 °C) se tiene mayor rendimiento de etileno, en cambio con una temperatura superior (350°C), el rendimiento a hetero-oligómeros (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>), se favorece.

En la Gráfica 5.2.4 se obtuvo una mejor correlación ( $R^2$ ) entre la selectividad y la concentración de sitios ácidos tipo Brønsted, lo que indica que hay una relación más estrecha hacia la formación de oligómeros con estos sitios ácidos, correlación que no se obtiene con la acidez tipo Lewis (ver Gráfica 5.2.5).

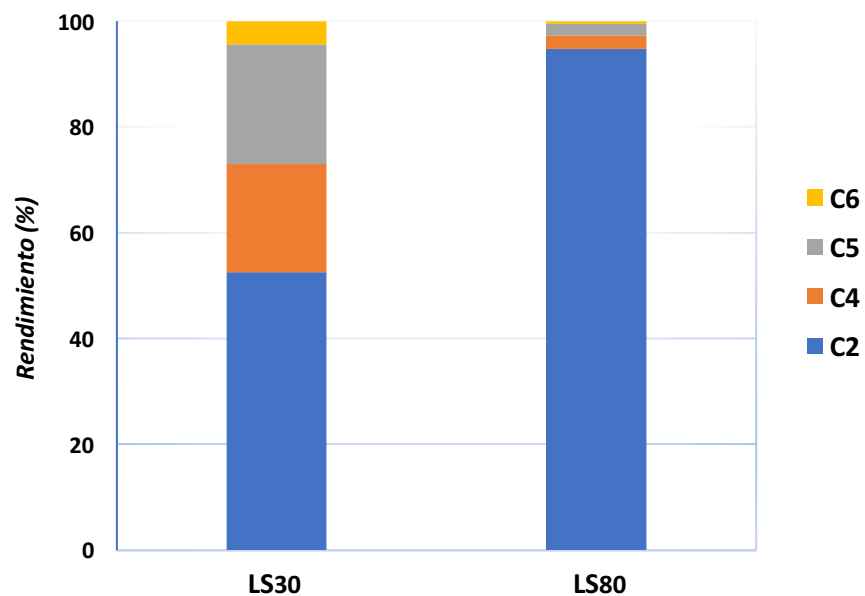


Gráfica 5.2.4 Correlación de selectividad a oligómeros vs. Concentración de sitios ácidos tipo Brønsted en catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z80 y Z30. T=350°C, Flujo: 16 mL/min, P=1 bar.



Gráfica 5.2.5 Correlación de selectividad a oligómeros vs. Concentración de sitios ácidos tipo Lewis en catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z80 y Z30. T=350°C, Flujo:16 mL/min, P=1 bar.

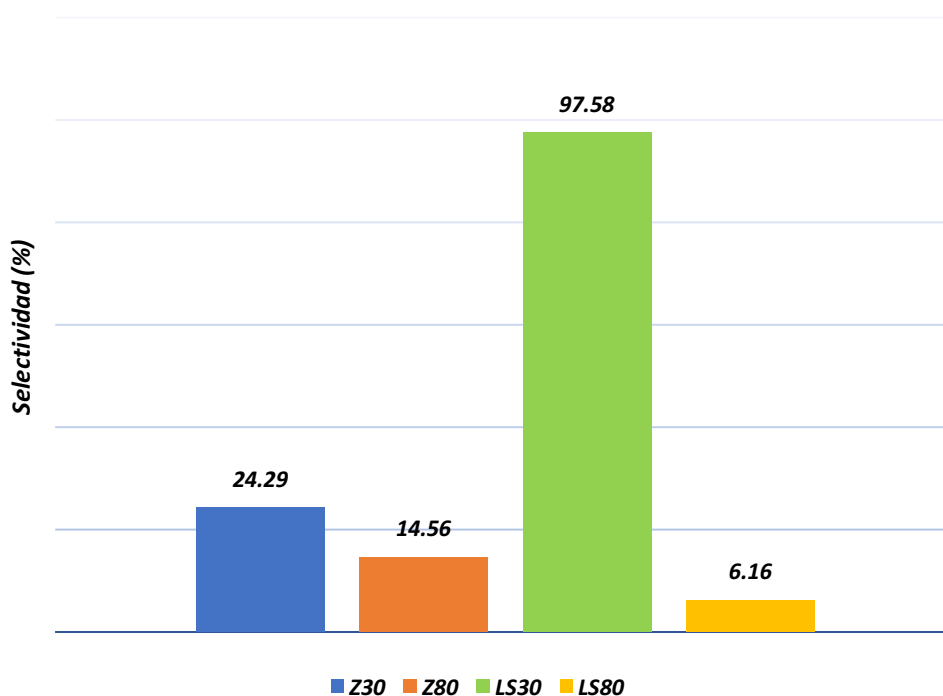
Una vez evaluados los catalizadores de manera individual, se procede a realizar las pruebas catalíticas en lechos separados 50:50 (% p/p) con el objetivo de mejorar la obtención de oligómeros o hetero-oligómeros. Estas pruebas se realizaron utilizando un flujo de alimentación de 16 mL/min y temperatura constante de 350 °C.



Gráfica 5.2.6 Rendimientos con LS<sub>80</sub> y LS<sub>30</sub> con un flujo de 16 mL/min a 350 °C

En la Gráfica 5.2.6. se presentan los rendimientos de los compuestos obtenidos, utilizando lechos separados donde LS<sub>80</sub> y LS<sub>30</sub> representan el lecho formado por alúmina (50%) y zeolita (50%) relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80 y 30 respectivamente. Para LS<sub>80</sub> se tiene un rendimiento a C<sub>2</sub> (Etileno) del 94% mientras que para LS<sub>30</sub> sólo es del 52%, ya que en este último el rendimiento a oligómeros se favorece.

En la gráfica 5.2.7 se presenta la selectividad obtenida hacia los productos deseados de reacción (oligómeros y hetero-oligómeros). La combinación de lechos 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 50% Z30 (LS<sub>30</sub>) muestra el mejor desempeño catalítico obteniéndose un 97.58 % de selectividad contra 6.16% para LS<sub>80</sub>, mostrando ésta un desempeño más bajo aún que para las muestras de zeolita puras (Z30 y Z80).



Gráficas 5.2.7 Selectividad a oligómeros y hetero-oligómeros con un flujo de 16 mL/min a 350 °C.



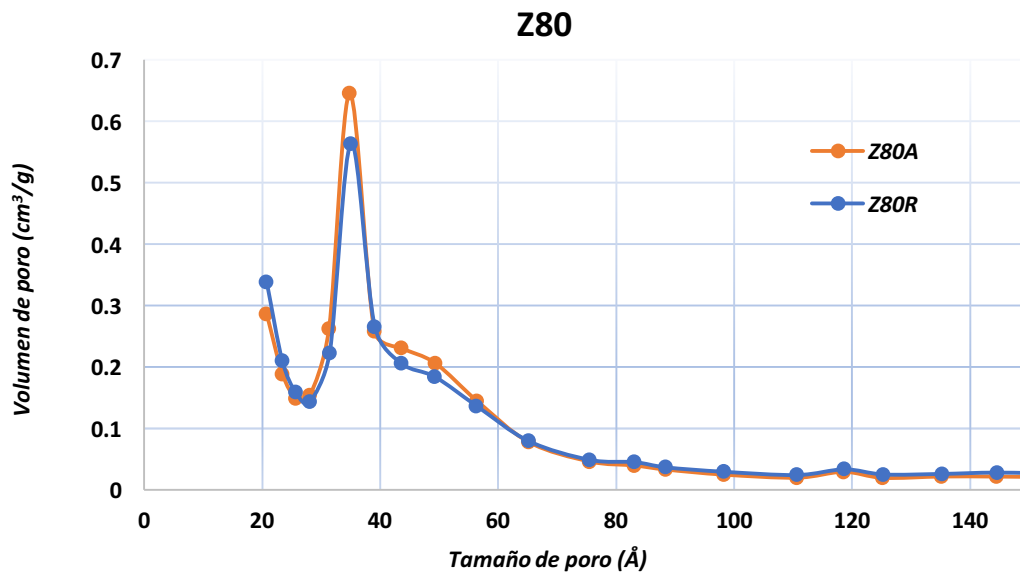
De los resultados anteriores se concluye que para la formación de oligómeros de etileno es necesaria la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted como los presentes en la zeolita Z30 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ) pero, también se necesitan los sitios ácidos de alúmina para la formación inicial de etileno por deshidratación de etanol por lo que la combinación de materiales catalíticos en lechos separados permite la promoción de ambas reacciones hacia los productos deseados que en el presente trabajo son los compuestos de mayor número de carbonos (a partir de  $\text{C}_4$ ).

### 5.2.2 Análisis de las propiedades texturales después de reacción.

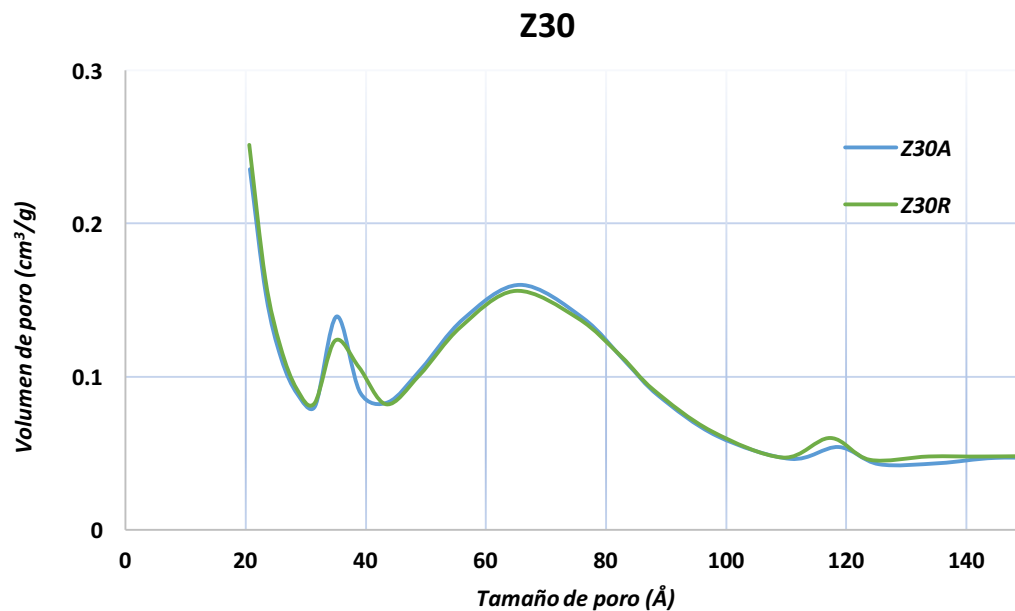
Con el objetivo de determinar si el proceso de recalcinación de las muestras después de reacción tiene un efecto en sus propiedades texturales, se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno de las zeolitas Z80 y Z30 (Gráficas 5.2.8 y 5.2.9). Los datos obtenidos (Tabla 5.2.2) indican que no hay pérdida significativa en las propiedades texturales por lo que es factible reutilizar el catalizador durante varios ciclos de reacción.

Tabla 5.2.2 Comparación de propiedades texturales de Z80 y Z30 antes (A) y después de la reacción (R) de oligomerización.

<b>Catalizador</b>	<b>Área BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Área externa (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Área de Microporos (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Volumen de poro (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b>Tamaño de poro (Å)</b>
<b>Z80 A.</b>	548	220	328	0.18	44
<b>Z80 R.</b>	501	237	264	0.20	48
<b>Z30 A.</b>	512	177	335	0.22	81
<b>Z30 R.</b>	509	183	325	0.24	85



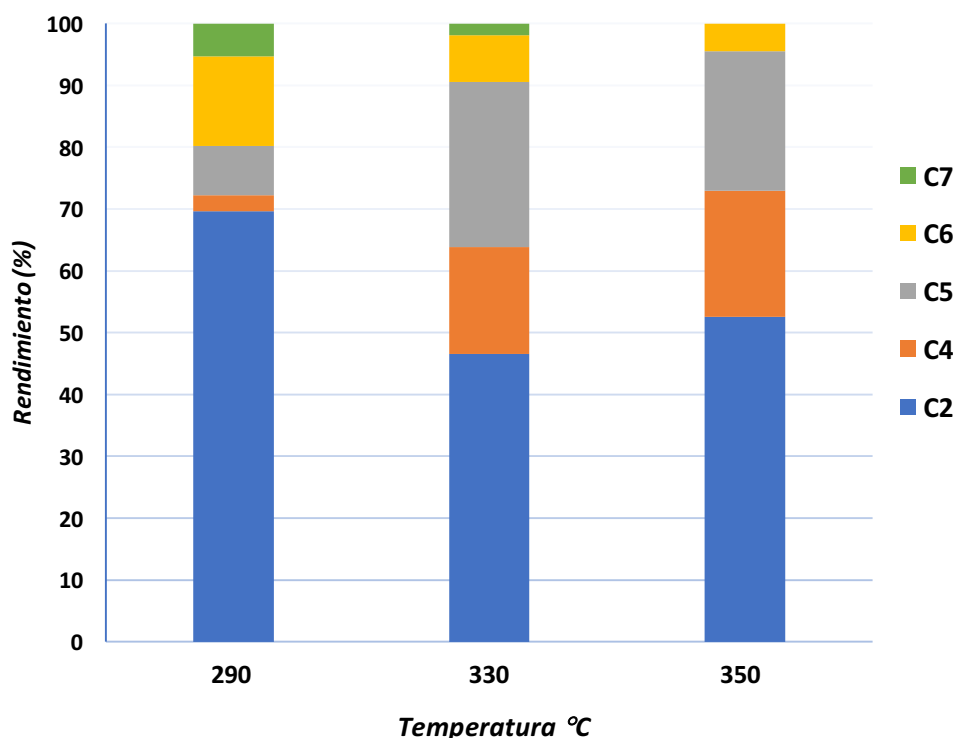
Gráfica 5.2.8 Distribución de tamaño de poro de Z80 antes (A) y después de la deshidratación de etanol y su oligomerización de etileno (R).



Gráfica 5.2.9 Distribución de tamaño de poro de Z30 antes (A) y después de la deshidratación de etanol y oligomerización de etileno (R).

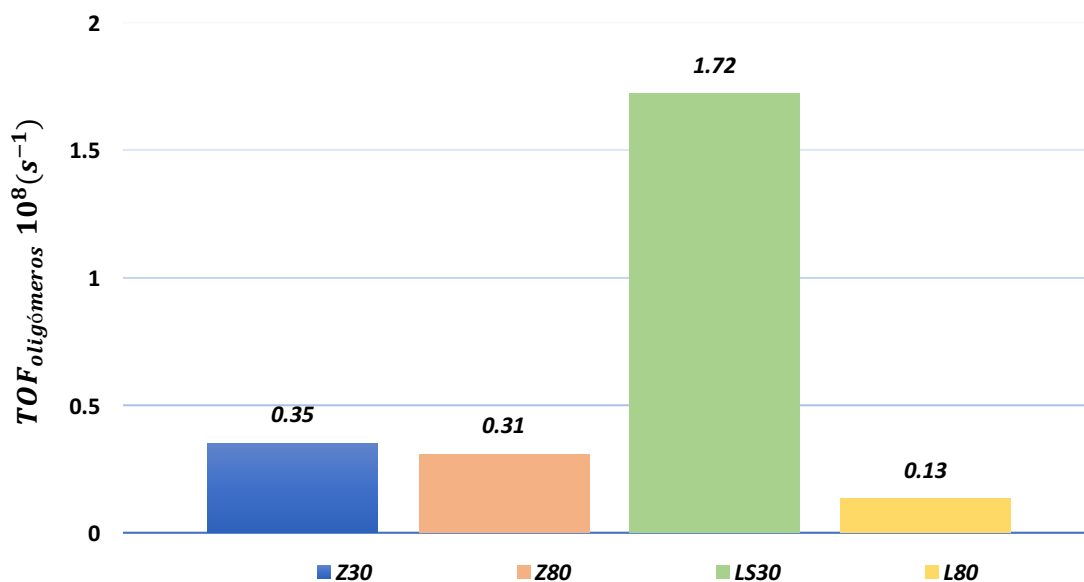
### 5.2.3 Efecto de la temperatura en el rendimiento a oligómeros de etileno para LS<sub>30</sub>

Una vez evaluados los lechos separados 50:50 (% p/p), se seleccionó la muestra LS<sub>30</sub> debido a su mejor desempeño catalítico en el rendimiento a oligómeros o hetero-oligómeros de etileno. Este lecho se evaluó a diferentes temperaturas (290, 330 y 350°C). En la Gráfica 5.2.10 se observa que a temperaturas < de 350°C se obtuvo producción de compuestos C<sub>7</sub>, indicando que la disminución de la temperatura de reacción utilizando un lecho combinando alúmina-zeolita promueve la producción de compuestos con una longitud mayor en el número de carbonos. Sin embargo, si hablamos de un rendimiento en general a oligómeros desde C<sub>4</sub> hasta C<sub>7</sub>, la temperatura de 330 °C es la óptima dentro del intervalo estudiado.



Gráfica 5.2.10 Rendimiento de LS<sub>30</sub> a diferentes temperaturas de reacción con un flujo de 16mL/min.

El TOF representa el número de veces que se efectúa el ciclo catalítico en un sitio activo por unidad de tiempo. En el presente trabajo se estimó este parámetro a partir de los datos de concentración total de sitios ácidos para obtener el número de sitios activos. En la Gráfica 5.2.12 se presenta el TOF obtenido para oligómeros y hetero-oligómeros de etileno, es evidente que la estrategia de combinación de lechos 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 50% Z30 (LS<sub>30</sub>) permite que se obtenga un mayor rendimiento y/o selectividad hacia los productos deseados por el aumento de hasta 1.72 veces en el ciclo catalítico.



Gráfica 5.2.12 Cálculo de TOF de oligómeros y hetero-oligómeros en  $\text{s}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han analizado las propiedades texturales y la acidez superficial de los materiales catalíticos para llevar a cabo las reacciones de deshidratación de bioetanol y la oligomerización de bioetileno.

Los resultados de fisorción de nitrógeno muestran que la zeolita ZSM5 con sus dos relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30 y 80) tiene un área BET aparente mayor debido a su microporosidad.

La concentración de sitios ácidos de Lewis evaluada mediante la adsorción de piridina fue mayor para alúmina ya que ésta presenta sitios coordinativamente insaturados de  $\text{Al}^{3+}$  asociados a este tipo de sitios ácidos. Mientras que las zeolitas ZSM5, en sus dos relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$  y 80, muestran una fuerte acidez de Brønsted asociada a los sitios tipo puente Si-OH-Al, sitios que presentan una correlación con la producción de oligómeros de etileno.

Las condiciones de operación para llevar a cabo la deshidratación de etanol en un reactor continuo de lecho empacado utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y ZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$  y 30) son: Temperatura de 350 °C, flujo de 46 mL/min y catalizador de alúmina para maximizar el rendimiento a etileno. Por el contrario, la obtención de sus oligómeros se favoreció a flujos menores como el 16 mL/min y como catalizadores las zeolitas.

El efectuar la reacción mediante lechos separados, alúmina (50%) y zeolita (50%) relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$  permite obtener rendimientos y selectividades a oligómeros y hetero-oligómeros con una longitud mayor en el número de carbonos que cuando se efectúa utilizando los materiales puros, es decir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y ZSM5(Z30).

Como trabajo a futuro se plantea investigar el efecto de la concentración de zeolita(Z30) en el lecho empacado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como la estabilidad catalítica en la producción de los compuestos deseados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SENER, (2015). Consumo final energético por combustible, Secr. Energía (SENER), Sist. Inf. Energética. Consultado el 22 de febrero 2019. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=temas>
2. SENER, (2013). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027. Consultado el 27 de marzo 2019. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62951/Prospectiva de Petrleo y Petroliferos 2013-2027.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62951/Prospectiva_de_Petrleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf)
3. García, J. M., & Laborda, J. A. (2006). Biocarburantes Líquidos: Biodiésel Y Bioetanol. *Fundación Para El Crecimiento de Madrid CEIM*, Consultado el 15 de junio 2019. [http://www.madrimasd.org/uploads/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt4\\_biocarburantes\\_liquidos\\_biodiesel\\_y\\_bioetanol.pdf](http://www.madrimasd.org/uploads/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt4_biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf)
4. Edmar Salinas Callejas, V. G. Q. (2009). Los biocombustibles. Consultado el 14 de junio 2019, <http://www.redalyc.org/pdf/325/32512739009.pdf>
5. Ruiz-Suárez, L. G., & Núñez, X. C. (2004). *Los gases de efecto invernadero y sus emisiones en México. Cambio climático una visión desde México* (p. 523).
6. Wang, W. C., & Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 801–822.
7. Uyazán, A. M., Gil, I. D., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., & Caicedo, L. A. (2004). Deshidratación del etanol. *Ingeniería e Investigación*, (56), 49–59.
8. Phung, T. K., Radikapratama, R., Garbarino, G., Lagazzo, A., Riani, P., & Busca, G. (2015). Tuning of product selectivity in the conversion of ethanol to hydrocarbons over H-ZSM-5 based zeolite catalysts. *Fuel Processing Technology*, 137, 290–297.
9. Phung, T. K., Lagazzo, A., Rivero Crespo, M. Á., Sánchez Escribano, V., & Busca, G. (2014). A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol. *Journal of Catalysis*, 311, 102–113.
10. Phung, T. K., Proietti Hernández, L., Lagazzo, A., & Busca, G. (2015). Dehydration of ethanol over zeolites, silica-alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Applied Catalysis A: General*, 493, 77–89.

11. Khoa, T., & Busca, G. (2015). Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene / diethyl ether selectivities SA5 SA87. *Catcom*, 68, 110–115.
12. Phung, T. K., & Busca, G. (2015). Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chemical Engineering Journal*, 272, 92–101
13. Santa, M. A. (2009). *Oligomerización de olefinas livianas para la producción de diesel usando catalizadores tipo zeolita*. 126.
14. Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H., & Saussine, L. (2009). Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*.
15. Derouane, E. G., Védrine, J. C., Ramos Pinto, R., Borges, P. M., Costa, L., Lemos, M. A. N. D. A., ... Ramôa Ribeiro, F. (2013). The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 55(4), 454–515.
16. Grau Atienza A. (2017). *Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y Faujasita*. Tesis de doctorado (Universidad de Alicante). Consultada el 6 de julio 2019. [https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/62237/1/tesis\\_grau\\_atienza.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/62237/1/tesis_grau_atienza.pdf)
17. Busca, G. (2017). Microporous and Mesoporous Materials Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 3–16.
18. Ionescu, A., Allouche, A., Aycard, J. P., Rajzmann, M., & Hutschka, F. (2002). Study of  $\gamma$ -alumina surface reactivity: Adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(36), 9359–9366.
19. Knazdtgelit, H., & Ratnasamy, P. (1978). Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews* 17(1), 31–70.
20. Busca, G. (2014). The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today* 226, 2–13
21. Sing, K. S. W. (1998). Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 3-11.
22. Haul, R. (1969). Adsorption, Surface Area and Porosity. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 63, 220–221.

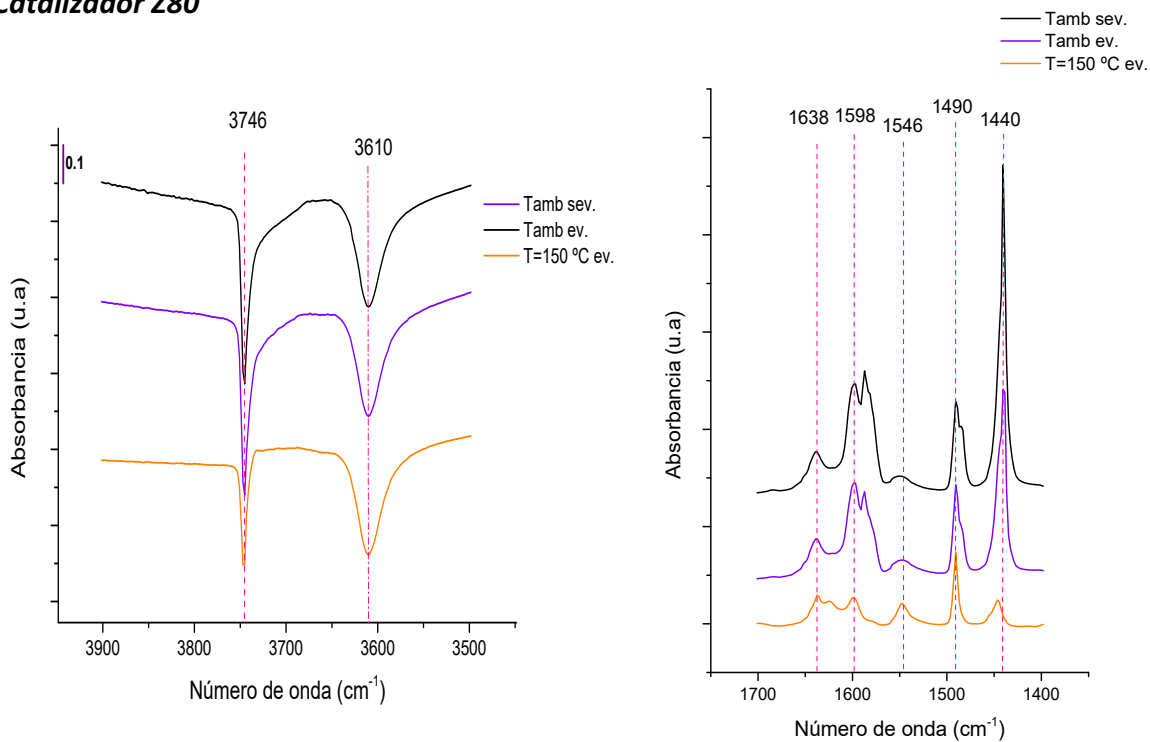


23. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 309–319.
24. Barrett, Joyner, & Halenda. (1951). BJH analysis. *The Volume and Area Distributions in Porous Substances, Computations from Nitrogen Isotherms* 73(1948), 373–380.
25. Hattori, H. (1995). Heterogeneous basic catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 537-558.
26. Busca, G. (1998). Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 41(1–3), 191–206.
26. Zaki, M.I., Hasan, M.A., Al-Sagheer, F.A., & Pasupulety, L. (2001). In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp* 190, 261-274.
27. Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371–379.
28. Tzoulaki, D., Jentys, A., Pérez-Ramírez, J., Egeblad, K., & Lercher, J. A. (2012). On the location, strength and accessibility of Bronsted acid sites in hierarchical ZSM-5 particles. *Catalysis Today*, 198(1), 3–11.
29. Emeis C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 141, pp. 347–354.
30. *Cromatografía de gases*. (n.d.). Consultado 17 de junio 2019. [http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es\\_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia\\_de\\_gases.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf)
31. McGown, S. R. (1990). Basic gas chromatography-mass spectrometry: Principles and techniques. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 20(3), 269–270.
32. Zhang, M., & Yu, Y. (2013). Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 9505-9514.
33. Chen, B., Lu, J., Wu, L., & Chao, Z. (2016). Dehydration of bio-ethanol to ethylene over iron exchanged HZSM-5. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1941–1948.

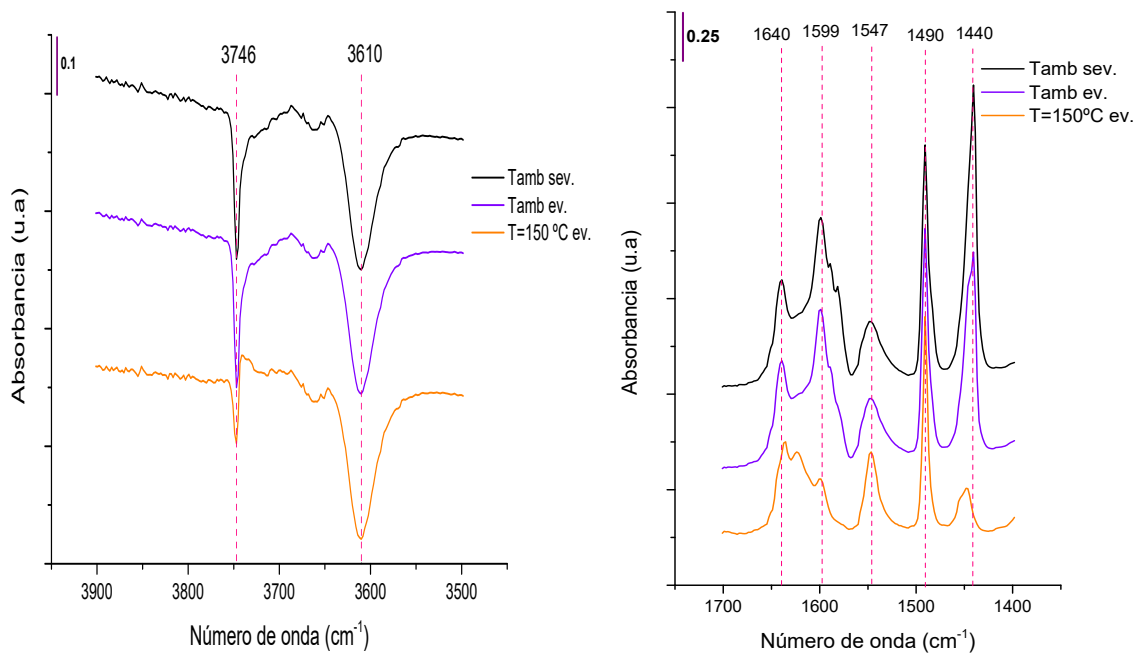
34. Lavrenov, A. V., Karpova, T. R., Buluchevskii, E. A., & Bogdanets, E. N. (2016). Heterogeneous oligomerization of light alkenes: 80 years in oil refining. *Catalysis in Industry*, 8(4), 316–327.
35. Soh, J. C., Chong, S. L., Hossain, S. S., & Cheng, C. K. (2017). Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite H-Y (80) catalysts. *Fuel Processing Technology*, 158, 85–95.
36. Moon, S., Chae, H. J., & Park, M. B. (2018). Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Applied Catalysis A: General*, 553(January), 15–23.
37. Bellussi, G., Mizia, F., Calemma, V., Pollesel, P., & Millini, R. (2012). Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high-quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 127–134.
38. Muraza, O. (2015). Maximizing diesel production through oligomerization: A landmark opportunity for zeolite research. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(3), 781–789.
39. Corma, A., Mengual, J., & Miguel, P. J. (2013). IM-5 zeolite for steam catalytic cracking of naphtha to produce propene and ethene. An alternative to ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 460, 106-115.
40. Martínez, A. (2013) New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 467, 509-518.
41. Uglea. (1998). *Oligomer Technology and Applications*, CRC Ed.; 1998, 1025.

## Apéndice I: Espectros resta FTIR adsorción de piridina.

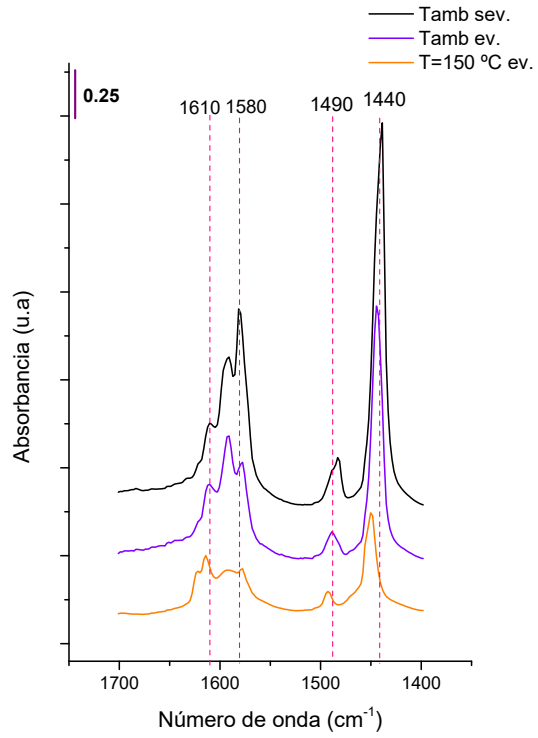
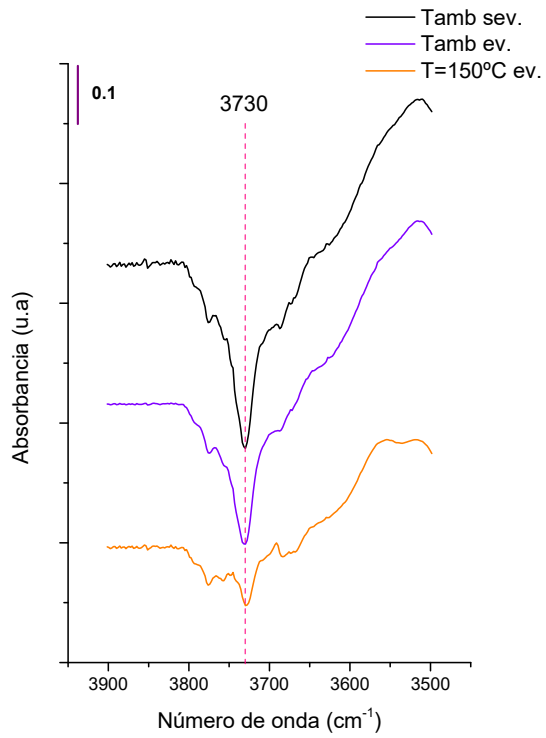
### Catalizador Z80



### Catalizador Z30

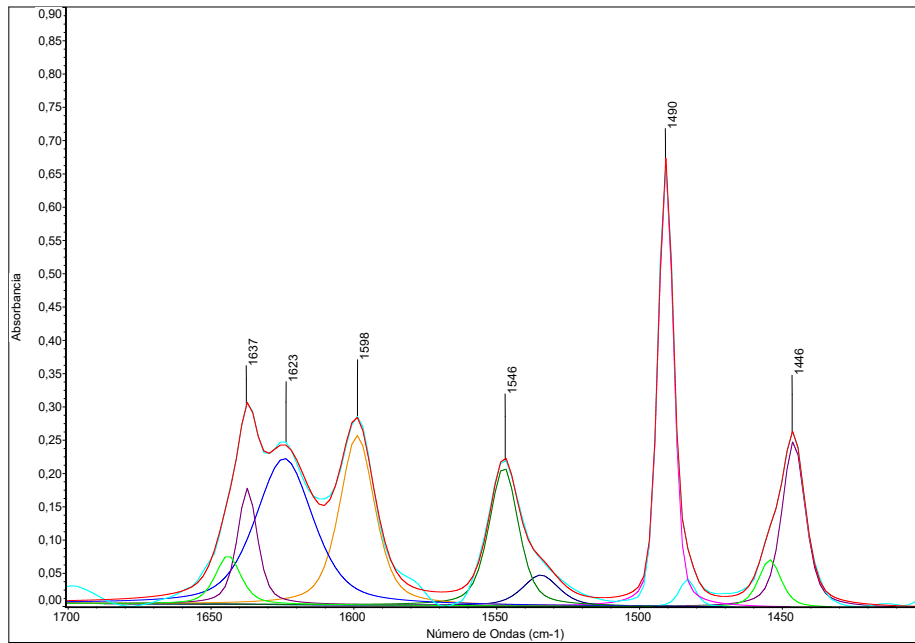


### Catalizador $Al_2O_3$

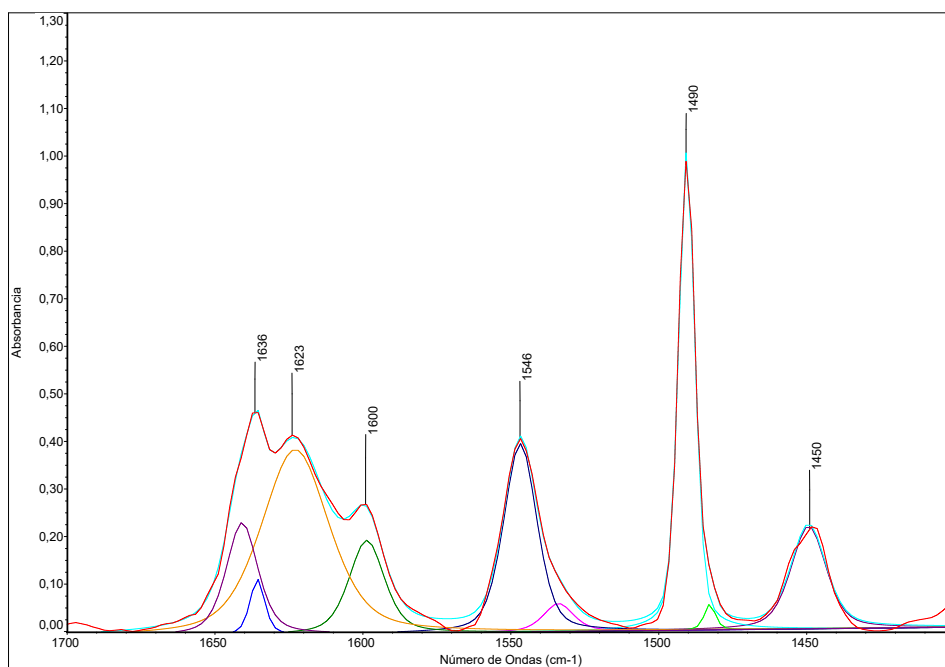


## Apéndice II: Deconvoluciones de espectros resta FTIR adsorción de piridina.

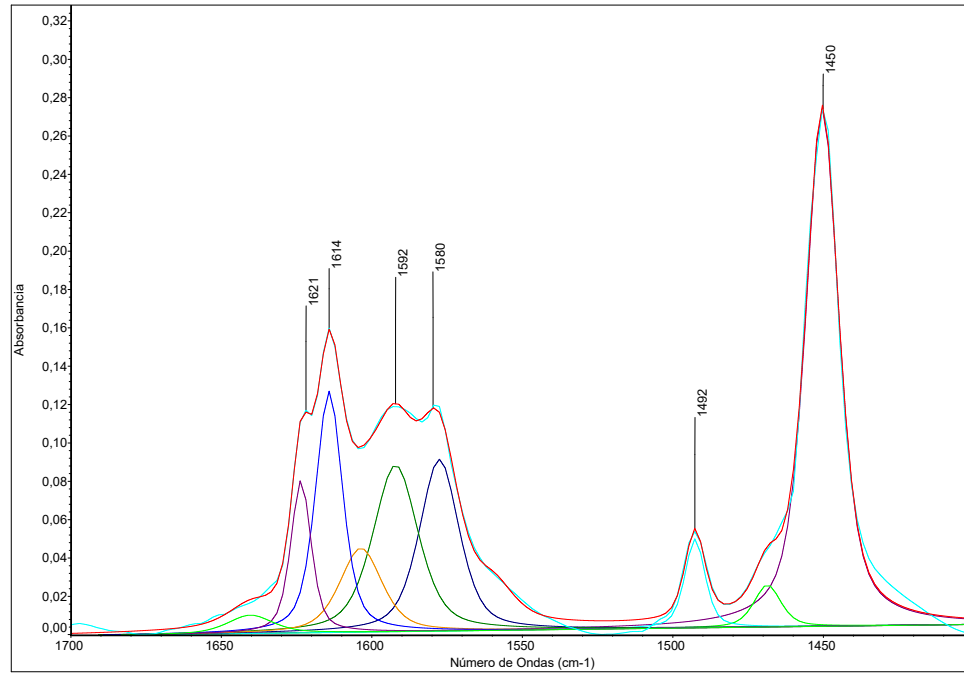
**Z80 a 150 °C:**



**Z30 a 150 °C:**

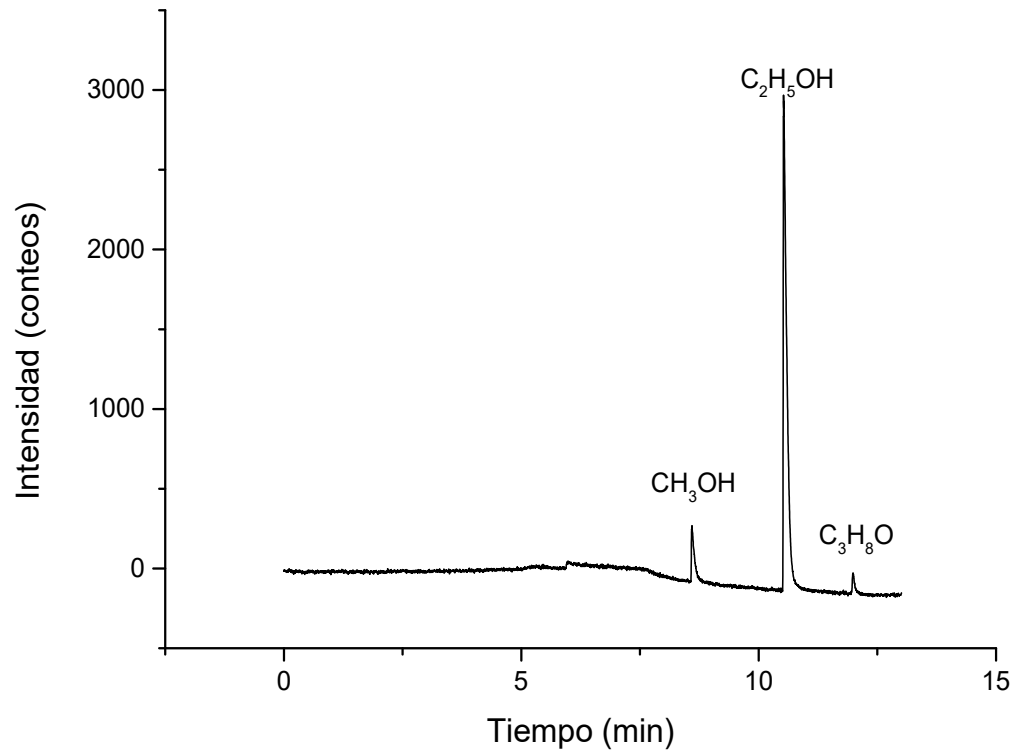


**$Al_2O_3$  a  $150^\circ C$ :**



### Apéndice III: Cromatograma con detector TCD

Cromatograma de la corriente de alimentación con detector TCD.



## Apéndice IV: Cuantificación de sitios ácidos superficiales

### Concentración de sitios ácidos

Las concentraciones superficiales ( $q_{s-py}$ ) de los sitios ácidos de Brønsted (B-Py) y de Lewis (L-Py) fueron calculadas a partir de la integración de los picos registrados en las bandas 1547 y 1450  $cm^{-1}$  respectivamente, utilizando la siguiente ecuación reportada [29]. Los valores de los coeficientes de extinción molar utilizados para estas bandas son 1.67 y 2.22  $cm \cdot \mu mol^{-1}$ , respectivamente.

$$q_{s-py} = \frac{A_p \cdot \pi \cdot r_d^2}{IMEC \cdot m_s} \times 1000$$

Donde:

$q_{s-py}$ : Concentración superficial de sitios ácidos (Brønsted o Lewis) [ $\mu mol \cdot g^{-1}$ ].

$A_p$ : Área de la banda FTIR [ $cm^{-1}$ ].

$r_d$ : Radio de la pastilla [ $cm$ ].

$IMEC$ : Coeficiente de extinción molar de la piridina [ $cm \cdot \mu mol \cdot g^{-1}$ ].

$m_s$ : Masa de la pastilla [ $mg$ ].

### Cálculo de la concentración de sitios ácidos Z80:

$$q_{s-py} = \frac{3.12 cm^{-1} \cdot \pi \cdot 0.79 cm}{2.22 cm \cdot \mu mol \cdot g^{-1} \cdot 19.8 mg} \times 1000 = 176.1 \mu mol \cdot g^{-1} \text{ Lewis}$$

$$q_{s-py} = \frac{3.20 cm^{-1} \cdot \pi \cdot 0.79 cm}{1.67 cm \cdot \mu mol \cdot g^{-1} \cdot 19.8 mg} \times 1000 = 240 \mu mol \cdot g^{-1} \text{ Brønsted}$$

### Concentración de sitios ácidos Z30:

$$q_{s-py} = \frac{3.89 cm^{-1} \cdot \pi \cdot 0.65 cm}{2.22 cm \cdot \mu mol \cdot g^{-1} \cdot 19.8 mg} \times 1000 = 181 \mu mol \cdot g^{-1} \text{ Lewis}$$

$$q_{s-py} = \frac{6.52 cm^{-1} \cdot \pi \cdot 0.65 cm}{1.67 cm \cdot \mu mol \cdot g^{-1} \cdot 18.9 mg} \times 1000 = 422 \mu mol \cdot g^{-1} \text{ Brønsted}$$



### Concentración de sitios ácidos $Al_2O_3$ :

$$q_{s-py} = \frac{4.83 \text{ cm}^{-1} \cdot \pi \cdot 0.84 \text{ cm}}{2.22 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 14.7 \text{ mg}} \times 1000 = 391 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Lewis}$$

### Cálculo de la fracción mol y concentración de EtOH.

La fracción mol de etanol en la alimentación se determinó como se muestra a continuación:

Etanol a 26 °C		
A	B	C
5.33	1648.22	230.92

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

Donde:

$P^\circ$ : Presión de vapor en bar y Temperatura en °C

A, B, y C son las constantes de Antoine para el etanol a 26 °C (Poling, 2001)

). Despejando la presión de vapor y sustituyendo los valores de las constantes de Antoine y la temperatura se tiene:

$$P^\circ = 10^{\left(5.33 - \frac{1648.22}{26 + 230.92}\right)}$$

$$P^\circ = 0.0821 \text{ bar} = 61.58 \text{ mmHg}$$

$$\text{@ presión atmosférica: } P_T = 585 \text{ mmHg} = 0.77 \text{ atm}$$

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

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

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{61.58 \text{ mmHg}}{585 \text{ mmHg}} = 0.1052$$

$$C_{T0} = \frac{y_{\text{EtOH}} \cdot P_T}{R \cdot T}$$

$$C_{T0} = \frac{(0.1052)(0.77 \text{ atm})}{0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 299.15 \text{ K}} = 0.0033 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

### Cálculo de la WHSV de etanol:

La velocidad espacial se define como el cociente del flujo másico de la alimentación (etanol) por masa de catalizador por hora.

$$WHSV = \frac{\text{Flujo másico de entrada}_{\text{etanol}}}{\text{masa de catalizador}}$$

$$\text{Flujo másico de entrada}_{\text{EtOH}} = \text{Flujo molar de entrada}_{\text{EtOH}} \cdot PM_{\text{EtOH}}$$

$$\text{Flujo molar de entrada}_{\text{EtOH}} = \text{Concentración}_{\text{EtOH}} \cdot \text{Flujo Volumétrico}$$

$$\text{Concentración}_{\text{EtOH}} = \frac{y_{\text{EtOH}} \cdot P_T}{R \cdot T}$$

$$\begin{aligned} \text{Flujo molar de entrada}_{\text{EtOH}} &= 0.0033 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0.016 \frac{\text{L}}{\text{min}} \\ &= 5.28 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Flujo másico de entrada}_{\text{EtOH}} &= 5.28 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \cdot 46.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 2.43 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{min}} = 4.05 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{s}} \end{aligned}$$

Masa de catalizador (g)		
Z80	Z30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.1	0.1	0.1

$$WHSV = \frac{4.05 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{s}}}{0.1 \text{ g}}$$

$$WHSV = 4.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

### **Turn Over Frequency (TOF)**

Representa el número de ciclos catalíticos que se llevan a cabo en un sitio activo por unidad de tiempo. Tiene como objetivo confirmar si existe una relación entre la fuerza ácida de los sitios Lewis y Brønsted, y la actividad de los catalizadores.

$$TOF_{etanol} = \frac{\left( \frac{WHSV_{etanol}}{\text{Peso molecular}_{etanol}} \right) \cdot (X_{etanol})}{C}$$

Donde:

$X_{etanol}$  = Conversión alcanzada en estado estacionario

$C$  = Concentración total de sitios ácidos del catalizador

$$TOF_i = TOF_{etanol} \cdot \text{Selectividad}_i$$

### **Cálculo de las fracciones molares a partir de datos obtenidos del análisis cromatográfico**

La conversión a unidades molares de los valores del área integrada de los picos de los cromatogramas, obtenidos del análisis de productos de reacción, se realizó mediante un balance de carbonos al dividir el valor del área de cada componente “i” entre el peso molecular de los carbonos que lo constituyen ( $PM_i$ ). Posteriormente se normalizó respecto al total de componentes con lo cual el resultado es equivalente a una fracción mol:

$$\text{fracción mol}_i = \frac{\text{Área}_i}{PM_i} \bigg/ \sum \frac{\text{Área}_k}{PM_{Ck}}$$

Donde:

$k$  = Cada componente presente

$PM$  = Peso molecular

### **Conversión**

La conversión se calculó como las moles que reaccionaron entre las moles totales de etanol en la alimentación.

$$\text{Conversión}_i = \frac{\text{Fracción mol}_{i \text{ blanco}} - \text{Fracción mol}_i}{\text{Fracción mol}_{i \text{ blanco}}}$$

### **Rendimiento**

$$\text{Rendimiento}_i = \frac{\text{Fracción mol}_i}{\sum(\text{Fracción mol}_{k \text{ blanco}})}$$

*k = Cada componente presente en el blanco (metanol, etanol y alcohol isopropílico)*

### **Selectividad**

La selectividad representa cuanto del producto deseado se forma respecto al no deseado.

$$\text{Selectividad}_i = \frac{\text{Fracción mol}_i}{\sum(\text{Fracción mol}_k)}$$