



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

DESHIDRATACIÓN DE ETANOL COMO ETAPA PRELIMINAR EN LA
PRODUCCIÓN DE BIOTURBOSINA. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ACIDEZ
SUPERFICIAL DEL CATALIZADOR EN LA SELECTIVIDAD A OLEFINAS.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ERIC ZAPATA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA

CDMX SEPTIEMBRE 2018



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: DR. CUEVAS GARCÍA ROGELIO
SECRETARIO: DR. ORTIZ MORENO HUGO
1 ER. VOCAL: DRA. SOLIS CASADOS DORA ALICIA
2 DO. VOCAL: DRA. RAYO MAYORAL PATRICIA
3 ER. VOCAL: DRA. GUTIÉRREZ ALEJANDRE AÍDA

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225, EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

FIRMA

DEDICATORIAS

A mis padres Arturo y Rubi, por enseñarme a ser firme en mis decisiones y siempre darme su apoyo y ánimo para salir adelante en cualquier situación.

A mi hermano Arturo, por estar siempre cuando lo necesito, tanto para las cosas más simples como para las más difíciles en la vida.

A mi tía Deyanira y mi abuela Margarita, por darme todo su apoyo y cariño incondicional a pesar de la distancia.

A mis amigos, por seguir presentes a pesar del avance del tiempo, y a mi amiga Elisa, que aunque pasen los años y aumente la distancia, seguimos apoyándonos y motivándonos mutuamente para ser mejores ingenieros cada día.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química de la UNAM, por brindarme las herramientas para alcanzar mis metas y desarrollarme satisfactoriamente en mi profesión.

A mi asesora la doctora Aída Gutiérrez Alejandre, por su guía académica y técnica, su confianza, paciencia y apoyo durante la realización de este proyecto.

Al honorable jurado conformado por el Dr. Rogelio Cuevas García, el Dr. Hugo Ortiz Moreno, la Dra. Dora Alicia Solis Casados, la Dra. Patricia Rayo Mayoral y la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por el tiempo dedicado a la revisión y corrección de este escrito, así como su consejo y comentarios acerca del mismo.

A todos los profesores del UNICAT y del programa de maestría por su confianza y guía dentro y fuera de los salones de clase.

Al ingeniero David Romualdo por su disposición de brindar el equipo y tiempo necesario para la realización de pruebas adicionales de caracterización.

A mis compañeros de la maestría y del UNICAT por su ayuda, consejo y amistad durante toda mi estancia en el posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto con el número de becario: 609462.

ÍNDICE

1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Marco teórico.....	3
3.1 Reacción de deshidratación.....	4
3.2 Preparación de catalizadores	7
3.2.1 Métodos de preparación	7
3.2.2 Características de la alúmina y zeolitas	9
3.3 Caracterización del catalizador.....	12
3.3.1 Determinación de propiedades texturales	12
3.3.2 Determinación de acidez superficial.....	14
4. Justificación e hipótesis de trabajo	16
5. Objetivos y alcance.....	17
5.1 Objetivo general	17
5.2 Objetivos particulares	17
5.3 Alcance	17
6. Desarrollo experimental.....	18
6.1 Preparación de los catalizadores	18
6.2 Caracterización de catalizadores	19
6.2.1 Determinación de propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno	19
6.2.2 Acidez superficial. FTIR-Adsorción de piridina	19
6.3 Evaluación catalítica. Deshidratación de etanol	20
7. Resultados y discusión	22
7.1 Propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno.	22
7.2 Adsorción de piridina y análisis por FTIR	23
7.2.1 Bandas en región de 1400 a 1650 cm^{-1}	25
7.2.2 Bandas en región de 3500 a 4000 cm^{-1}	27
7.2.3 Comportamiento con el aumento de temperatura de desgasificación	27
7.2.4 Cuantificación de sitios ácidos.....	28
7.3 Evaluación catalítica. Deshidratación de etanol	31
7.3.1 Resultados para pruebas con 0.2 g de catalizador.....	32
7.3.2 Resultados para pruebas con 50 mg de catalizador	36
7.3.3 Conclusiones de la evaluación catalítica	44

8. Conclusiones	46
9. Referencias.....	48
Anexo I: Índice de tablas	50
Anexo II: Índice de figuras	51
Anexo III: Índice de gráficas.....	52
Apéndice I: Método de preparación de catalizadores.....	53
Apéndice II: Espectros resta FTIR de adsorción de piridina	55
Apéndice III: Deconvoluciones de espectros resta FTIR de adsorción de piridina	59
Apéndice IV: Ecuaciones para obtención de resultados	66



1. RESUMEN

El desarrollo de biocombustibles representa una serie de ventajas, como lo es por ejemplo la menor contaminación y huella de carbono que significan respecto al uso de combustibles fósiles, sin embargo, uno de los mayores impedimentos para su producción a gran escala es la baja rentabilidad de los procesos existentes para su obtención, por lo que se ha buscado optimizar de distintas maneras dichos procesos.

En este proyecto de investigación se analizó el efecto que tienen los distintos tipos de sitios ácidos superficiales (Lewis y Brönsted) del catalizador en la selectividad, conversión y rendimiento de la reacción de deshidratación de etanol con la finalidad de mejorar la producción de etileno, el cual es usado como precursor para la obtención de bioturbosina. Se prepararon catalizadores de zeolita ZSM5 en matriz de γ -alúmina con diferente concentración (desde 90% a 98% m/m de γ -alúmina) así como muestras de zeolita ZSM5 y γ -alúmina puras, las cuales se caracterizaron mediante espectroscopía FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier) de adsorción de piridina para cuantificar sitios ácidos, y fisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Se llevaron a cabo pruebas de evaluación catalítica a temperaturas de 200 °C, 300 °C y 350 °C.

Se concluyó que en ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brönsted) se da la producción de etileno mediante esquemas de reacción distintos, pero el desempeño del catalizador mejora entre mayor sea la fuerza ácida de los sitios, siendo así los de tipo ácido de Brönsted en los que se reflejó una mejor correlación con el rendimiento a etileno. Se observó también que el aumento en la fuerza ácida de los sitios activos provoca un aumento en la formación de coque en la superficie catalítica lo cual reduce la vida útil del catalizador. De forma general, es posible modular la acidez del catalizador para optimizar la producción de olefinas y la vida útil del catalizador dependiendo cuales sean los requerimientos del proceso.



2. INTRODUCCIÓN

La crisis energética que se vive en el mundo está estrechamente relacionada al uso del petróleo como principal fuente combustible, pues la creciente dificultad de la extracción del crudo y su posterior tratamiento, aunado a otros factores como la capacidad de procesamiento, han causado que muchos países incapaces de importar o autoproducir combustibles fósiles tengan problemas para lograr cubrir su demanda energética interna. Esta dependencia del petróleo ha propiciado desde hace mucho tiempo la investigación de nuevas alternativas de obtención de combustibles, como lo es el caso de los biocombustibles.

En los últimos años, en México se han impulsado algunas medidas para el uso de un cierto porcentaje de biocombustibles como fuentes energéticas, como lo fue por ejemplo el “plan de vuelo para los biocombustibles sustentables”, convocado por ASA (Aeropuertos y Servicios Auxiliares) entre junio de 2010 y marzo de 2011 con el fin de llegar a utilizar 50% v/v de bioturbosina en la turbosina regular para el 2050 (Sepúlveda González, 2012). Esta y otras medidas requieren que se realicen estudios de investigación para aumentar la rentabilidad de los biocombustibles y así poder cumplir con los objetivos de producción que en un futuro se planteen.

La tecnología ATJ (Alcohol to Jet Fuel), es una de las vías de conversión para obtener combustible para aviones (turbosina) a partir de biomasa. Este proceso consta de tres etapas que son: deshidratación de alcoholes, oligomerización de las olefinas producidas en la etapa anterior e hidrogenación de los productos de oligomerización. El presente proyecto se enfocará únicamente en la etapa de deshidratación de alcoholes.

Para la deshidratación de alcoholes se utilizan catalizadores ácidos debido a que son capaces de extraer el grupo funcional OH y con ello producir olefinas y agua (razón por la que se llama reacción de deshidratación). Mediante catálisis heterogénea existe la ventaja de que es posible separar fácilmente el catalizador utilizado del efluente de reacción, además de que el rendimiento y selectividad de los productos puede modularse mediante las características propias del catalizador. Es en este último aspecto en donde conocer la influencia de las propiedades superficiales del catalizador, como lo es la acidez, resulta relevante para la optimización del proceso y con ello poder generar propuestas de mejora en la rentabilidad de la tecnología ATJ.



3. MARCO TEÓRICO

En México la demanda de gasolinas se ha previsto vaya en aumento, lo cual provocará un incremento en la dependencia que se tiene de las importaciones en caso de que la capacidad de producción y procesamiento de crudo no vaya a la par (ver Figura 1). Una manera de solventar esta dependencia es la investigación y desarrollo de nuevas alternativas de generación de combustibles.

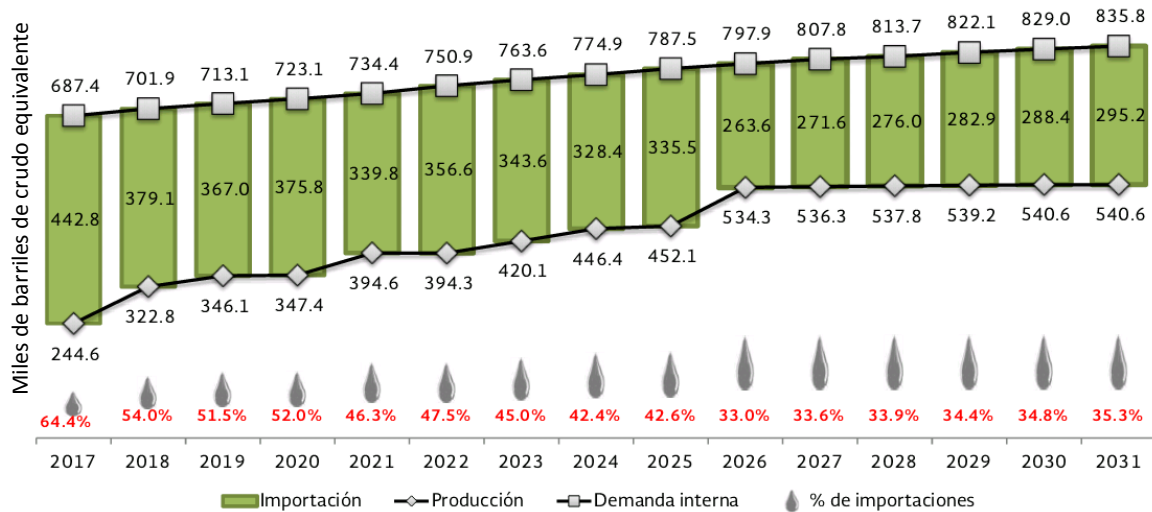


Figura 1: Prospectiva de producción, demanda e importación de gasolinas 2017-2031 en México (Alexandri Riona, y otros, 2017).

La tecnología ATJ (Alcohol to Jet Fuel), es un proceso capaz de generar turbosina para aviones a partir de alcoholes tales como metanol, etanol, butanol y alcoholes grasos de cadena larga obtenidos previamente mediante fermentación de alguna biomasa. El proceso incluye etapas de deshidratación de alcohol, oligomerización, e hidrogenación (Figura 2). El presente proyecto se enfocará únicamente en una de las primeras etapas, que es la producción de una olefina por la deshidratación de bioalcoholes.

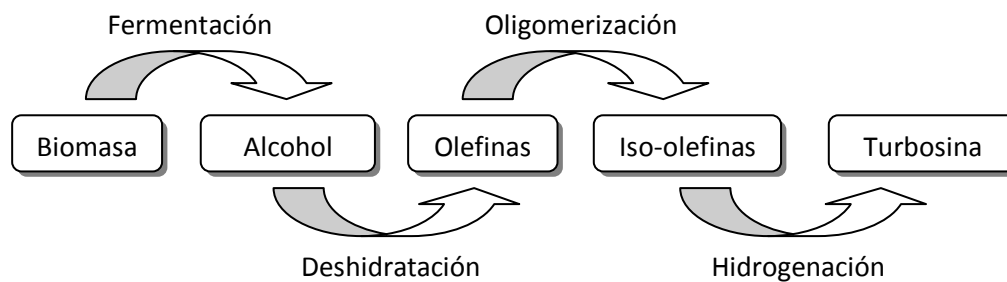


Figura 2: Etapas en la tecnología Alcohol to Jet Fuel (ATJ).



En general, el término biomasa se refiere a cualquier tipo de materia orgánica procedente de organismos vivos y de sus procesos biológicos, ya sean animales o vegetales, descartándose aquellos de origen fósil. Todo aquel combustible que se obtiene a partir de compuestos orgánicos de base celulósica (biomasa) es llamado biocombustible, y estos están constituidos por biocarburantes como alcoholes, éteres, ésteres y otros productos químicos (Salinas Callejas & Gasca Quezada, 2009).

3.1 Reacción de deshidratación

En esta sección se describen los mecanismos a través de los cuales se da la formación de olefinas a partir de alcoholes en la reacción de deshidratación.

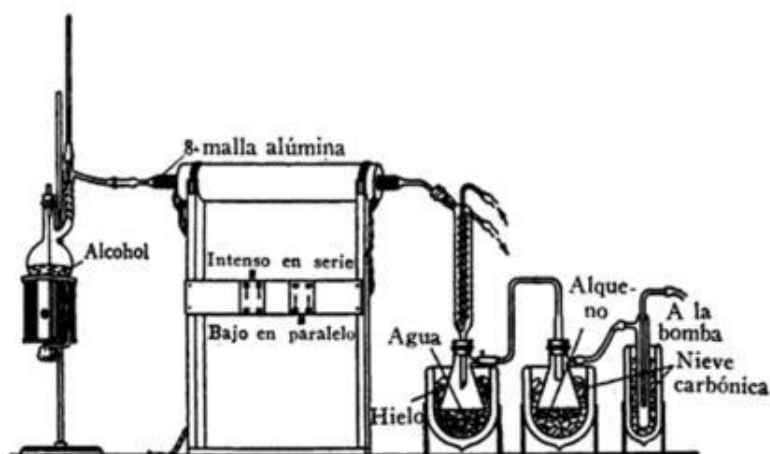


Figura 3: Ejemplo de sistema de deshidratación de un alcohol sobre alúmina a presión reducida (Fieser & Fieser, 1985).

Un procedimiento simple y comúnmente utilizado para llevar a cabo la deshidratación catalítica consiste en pasar el vapor del alcohol a través de un tubo relleno del catalizador, generalmente algún granulado de alúmina, el cual se mantiene a una temperatura de entre 350 °C y 400 °C mediante un horno eléctrico (Figura 3) (Fieser & Fieser, 1985).

La reacción de deshidratación de alcoholes es una reacción de eliminación. En este tipo de reacción un grupo funcional en la molécula se separa sin ser sustituido causando que se genere una insaturación en la molécula; en el caso de la deshidratación de alcoholes el grupo funcional OH es el que sufre la separación (W. Griffin, 1981).

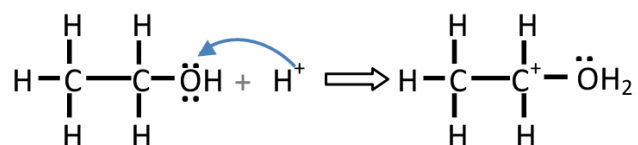
El mecanismo consiste en la protonación del grupo OH del alcohol con un átomo de hidrógeno o un átomo metálico; posteriormente el desbalance de carga en el oxígeno debilita el enlace C-O de la molécula de alcohol causando la separación del grupo funcional OH y formando un carbocatión, el



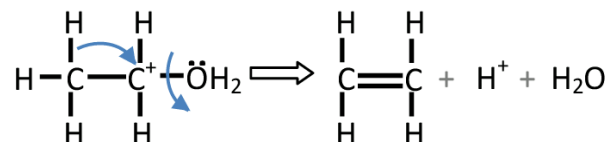
cual se estabiliza mediante la pérdida de un protón adyacente y la formación de un doble enlace C=C (W. Griffin, 1981). En el caso de que existan varios protones adyacentes en la molécula de alcohol puede ocurrir la formación de varias olefinas distintas, además de que la deshidratación catalítica de alcoholes no siempre es un proceso único pues pueden formarse también éteres y ésteres dialquílicos como consecuencia de reacciones secundarias entre las moléculas presentes en el medio de reacción.

El etanol es un alcohol primario por lo que la teoría sugiere que deberá seguir un mecanismo principal de reacción de eliminación del tipo 2 (E2) para la formación de etileno, esto es, que la formación del alqueno correspondiente se realiza en un solo paso debido a la baja estabilidad del carbocatión primario que se formaría al protonar el grupo OH del alcohol con el catalizador, y por tanto, el desprendimiento de la molécula de agua se da directamente por la formación del doble enlace entre el átomo de carbono alfa y el carbono beta (Sykes, 2002).

1) Protonación:

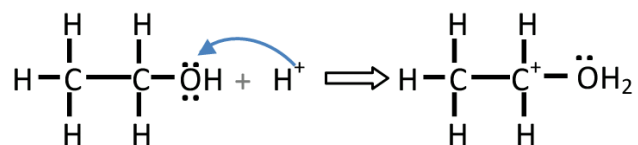


2) Eliminación:



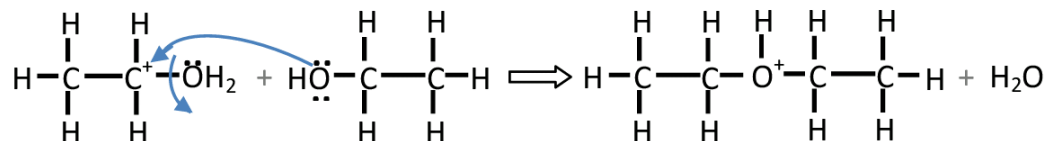
La formación del éter dietílico como producto alternativo de la reacción se sugiere como un mecanismo de sustitución nucleofílica de tipo 2 (SN2) en la cual después de la protonación del grupo OH de la primera molécula de etanol, el átomo de oxígeno de una segunda molécula de etanol se une al carbono alfa de la primera, siendo quien provoca la salida de la molécula de agua en vez de la formación del doble enlace (Sykes, 2002).

1) Protonación:

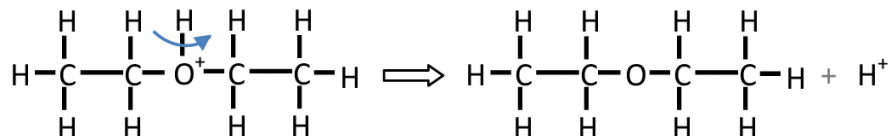




2) Sustitución:



3) Desprotonación:



Es necesario señalar que este mecanismo es indicado para la formación de productos en catálisis homogénea, donde el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y no existen problemas de transferencia o fenómenos de adsorción asociados a la naturaleza de las especies involucradas en la reacción, sin embargo, en catálisis heterogénea es necesario considerar que la formación del carbocatión y los subsecuentes pasos en la formación de los productos intermedios y finales dependerán además de aspectos como la disponibilidad de los protones del catalizador, presencia de especies que conduzcan a una reacción distinta o incluso impedimentos estéricos, los cuales harán que las predicciones hechas para preferencias entre mecanismos E2 y SN2 no sean necesariamente adecuadas.

Por tanto, para el mecanismo de reacción con catálisis heterogénea para la formación de etileno y dietil éter a partir de etanol, sin distinguir entre los distintos tipos de sitios y sus interacciones, se suelen proponer los pasos descritos en la Figura 4:

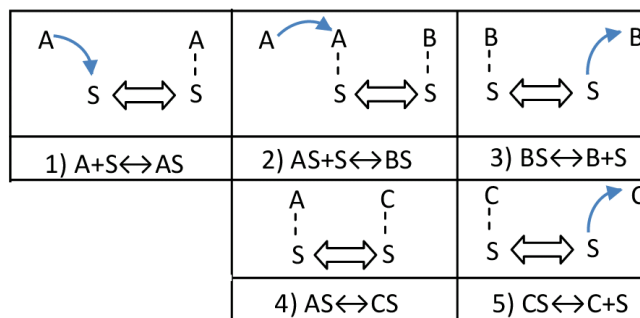


Figura 4: Pasos de reacción sugeridos en la deshidratación de etanol en catálisis heterogénea.



Donde A representa una molécula de etanol, B el éter dietílico, C el etileno, y S los sitios activos del catalizador. Estos pasos indican la adsorción que debe haber del etanol en un sitio activo (paso 1), la reacción propia que ocurre al acercarse otra molécula de etanol a la ya previamente adsorbida para formar una molécula de éter dietílico (paso 2) y la posterior desorción del sitio activo (paso 3), y la reacción que ocurre al deshidratar una molécula de alcohol previamente adsorbida para producir una molécula de etileno (paso 4) y su desorción del sitio activo (paso 5).

Además de este mecanismo, hay autores (Janlamool & Jongsomjit, 2017) (Kagyрманова, Chumachenko, Korotkikh, Kashkin, & Noskov, 2011) que sugieren la existencia de reacciones alternas como lo son la descomposición del dietil éter para producir etileno y agua, o para formar una molécula de etanol y otra de etileno nuevamente; o la formación de acetaldehído y butilenos. Enumerando las reacciones comunes posibles reportadas, un esquema de reacciones más realista con catalizadores base alúmina quedaría de la siguiente manera:

- 1) $C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$
- 2) $2C_2H_5OH \leftrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$
- 3) $(C_2H_5)_2O \leftrightarrow 2C_2H_4 + H_2O$
- 4) $(C_2H_5)_2O \leftrightarrow C_2H_5OH + C_2H_4$
- 5) $C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4O + H_2$
- 6) $2C_2H_4 \leftrightarrow C_4H_8$

3.2 Preparación de catalizadores

En esta sección se tratarán los distintos métodos existentes de preparación de catalizadores y las principales propiedades estructurales de la alúmina y zeolitas.

3.2.1 Métodos de preparación

La preparación de un catalizador influye en las distintas propiedades catalíticas que presentará, y por consecuencia, en su desempeño en el proceso. Entre las propiedades que se suele buscar controlar están la composición química, el área superficial, el tamaño de partícula, la estabilidad térmica, la resistencia a envenenamientos y la resistencia mecánica (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

Entre los principales procesos de preparación se encuentran el mezclado, la impregnación y la precipitación. Estos a su vez cuentan con operaciones unitarias como mezclado, aglomeración,



precipitación, impregnación, lavado, filtración, secado, calcinación, granulación, tableteado, extrudido y tamizado (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

En el proceso de mezclado el material catalítico se combina directamente con el material soporte en un medio adecuado para ello y posteriormente se somete a un proceso de extrudido, secado y granulación. La principal afectación en este proceso es la presión aplicada para la formación de los pellets ya que esto puede afectar la distribución del tamaño de poro (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

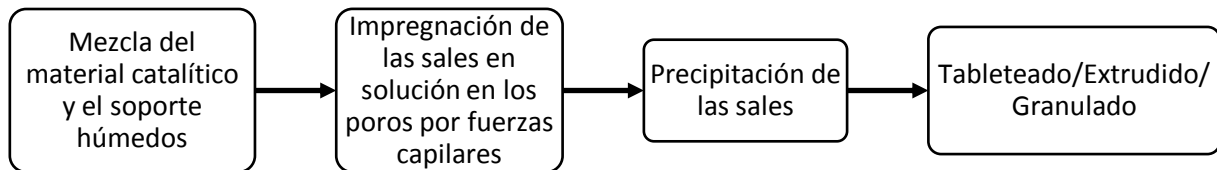


Figura 5: Proceso de preparación de catalizadores por mezclado.

En el proceso de impregnación primero se pone en contacto el soporte ya extrudido con la solución catalítica, la cual puede llevar otras sustancias dependiendo del resultado buscado o para facilitar el proceso o controlar la distribución del catalizador; esta etapa puede darse al saturar los poros con una solución de solvente y soluto, o primero saturando el poro con un solvente y transfiriendo después el soluto mediante difusión. Posteriormente se somete a un secado para remover el líquido de los poros (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

Las principales variables en este método son el volumen de la solución de impregnación, el tiempo de impregnación, el pH de la solución, la fuerza de adsorción del impregnante, la interacción fase activa-soporte y la rapidez de secado (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

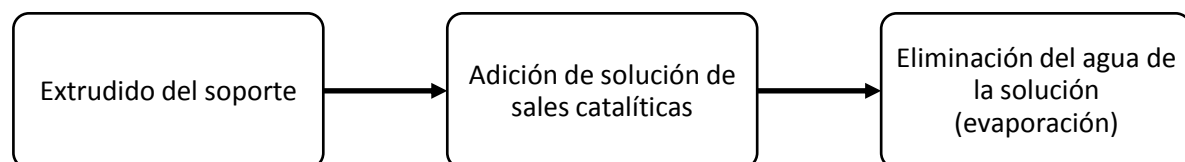


Figura 6: Proceso de preparación de catalizadores por impregnación.

En el proceso de precipitación se mezclan todos los aditivos en solución junto con el material catalítico y para precipitarlo se mezcla con dos o más soluciones o sólidos suspendidos. En la fabricación de zeolitas se emplea un proceso similar de cristalización (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

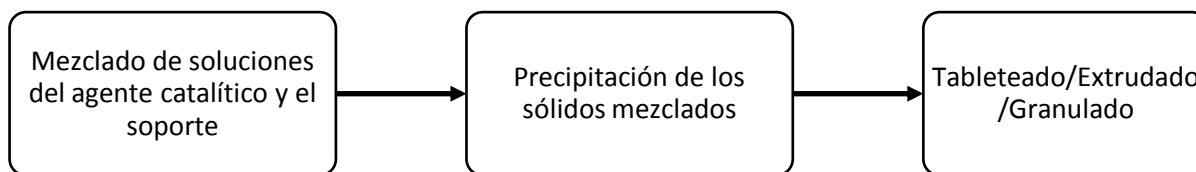


Figura 7: Proceso de preparación de catalizadores por precipitación.

En algunas ocasiones, una distribución no uniforme del agente catalítico puede resultar en una mejora de las propiedades catalíticas de los pellets ya que las estructuras formadas llegan a presentar mayor actividad, selectividad o resistencia que en una distribución uniforme, debido principalmente a que estas estructuras ayudan a que los reactivos se adsorban más fácilmente (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

En la etapa de secado de los catalizadores generalmente se utilizan temperaturas entre 50 y 200 °C, ya que usualmente se busca que el contenido de humedad final sea menor al 1%. Debe cuidarse también que la velocidad de secado no sea excesiva pues el vapor generado en los poros puede modificar la estructura o incluso destruir el pellet. Para evitar esto y a la vez optimizar el tiempo de secado, en la práctica se suele llevar a cabo por etapas dependiendo la ubicación de la humedad presente en el pellet, realizándose un aumento de temperatura rápido para remover humedad superficial externa, y un aumento de temperatura más lento para remover la humedad intraporos (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

La etapa final de calcinación de los catalizadores afecta principalmente el tamaño de poro; para ello se utiliza aire u oxígeno entre 200 y 1200 °C con lo cual se oxidan las sales presentes, las cuales posteriormente se pueden reducir con hidrógeno. La calcinación tiene las ventajas de remover materiales no deseados, minimizar la sinterización del catalizador, generar óxidos de los metales deseados, amalgamar mezclas sólidas y promover la interacción del material catalítico con el soporte (Carballo Suárez, 2002) (Fulton, 1986).

3.2.2 Características de la alúmina y zeolitas

Existen diversos catalizadores que se han empleado para la deshidratación de alcoholes, como lo son el óxido de aluminio y el óxido de torio en el caso de catálisis heterogénea, o también ácido sulfúrico y ácido fosfórico para el caso de catálisis homogénea, encontrándose en mayor medida la formación de ésteres y éteres con éstos últimos (Klages & Gómez Aranda, 2006).



En catálisis heterogénea se emplean también catalizadores de sílice-alúmina o zeolitas preparados por diferentes procedimientos ya que presentan fuerte acidez de Lewis junto con los sitios ácidos de Brönsted capaces de protonar al alcohol y también son los responsables de que la reacción de deshidratación de etanol sea selectiva a etileno, el precursor por excelencia de los combustibles.

Es importante recordar que 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 Brönsted es aquella especie capaz de donar un protón. De esta manera se puede decir que la acidez relativa de un ácido de Brönsted está determinada por la estabilidad de su anión correspondiente (Groutas, 2002).

La precipitación de soluciones acuosas que contengan Al^{3+} es un método común para formar cristales de boehmita (mineral con estructura ortorrómbica de oxihidróxido de aluminio) los cuales al ser sometidos a tratamiento térmico, en este caso calcinación, pueden adquirir distintos tipos de estructura dependiendo la temperatura usada (Padilla Flores, 2009), siendo posible obtener en el rango aproximadamente de 450 °C a 750 °C la forma de γ -alúmina (Saalfeld, 1958) (Tertian & Papee, 1958).

En la alúmina ocurre la formación de enlaces Al-O-Al donde algunos de los átomos de aluminio son capaces de recibir un par de electrones, adquiriendo así el carácter de sitios ácidos de Lewis. Dependiendo de la coordinación que adquieran los átomos de aluminio, la red cristalina tendrá diferencias estructurales que se pueden traducir también en distinta fortaleza de los sitios (ver Figuras 8 y 9) (Morterra, Chiorino, Ghiotti, & Garrone, 1979).

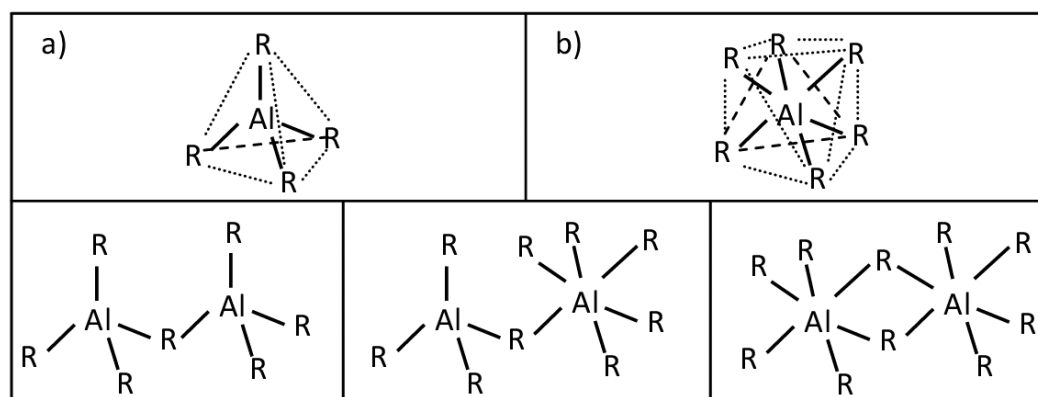


Figura 8: Esquema de cationes de Al^{3+} con coordinación tetraédrica (a) y octaédrica (b) y ejemplos de sus posibles interacciones en la red cristalina.

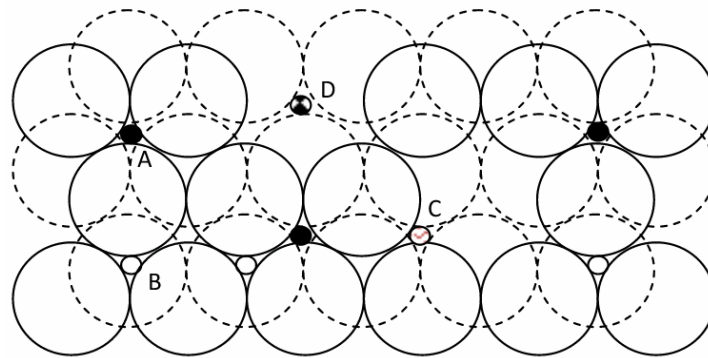


Figura 9: Representación de la red cristalina de una alúmina, A) átomos de aluminio en coordinación octaédrica, B) átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, C) cationes de aluminio en coordinación octaédrica, D) cationes de aluminio en coordinación tetraédrica. Los círculos grandes representan oxígenos, la línea punteada indica un segundo plano inferior.

En el caso de las zeolitas, éstas se comenzaron a utilizar industrialmente como adsorbentes selectivos, volviéndose después materiales catalíticos de gran demanda debido a sus propiedades ácidas y estructuras selectivas (Derouane, y otros, 2013).

La presencia de átomos de silicio y aluminio en la estructura promueve la formación de enlaces Si-O-Al, donde debido a la diferencia entre los átomos de silicio y aluminio se genera una carga negativa en el oxígeno, la cual se compensa al enlazarse con un catión, que en el caso de ser un protón, formará un enlace O-H capaz de actuar como sitio ácido de Brönsted (ver Figura 10).

En las zeolitas también se da la formación de enlaces Si-O-Si los cuales son capaces de provocar la formación de un enlace Si-OH llamado grupo silanol, que son generalmente clasificados como sitios ácidos de Brönsted débiles (Rodríguez Romero, 1998). Cabe señalar que las zeolitas se caracterizan por tener una relación Si/Al mayor a la unidad según la regla empírica de Löwenstein, y por tanto éstas no presentan formación de enlaces Al-O-Al (Loewenstein & Lowenstein, 1954) (E. Fletcher, Ling, & Slater, 2017).

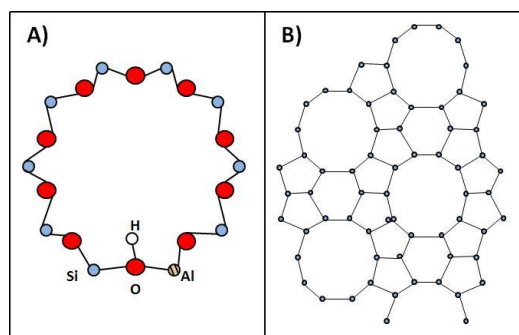


Figura 10: Representación estructural de una zeolita ZSM5, A) cavity individual, B) sistema de cavidades.



Se ha demostrado que las características de los sitios Brönsted en las zeolitas dependen de su estructura, contenido de aluminio, y entorno generado por la geometría de los canales de la zeolita. La existencia de sitios Lewis en zeolitas es posible si se someten a altas temperaturas lo que causa la dehidroxilación de los sitios Brönsted. En general para las zeolitas, la fuerza ácida de los sitios ácidos individuales se incrementa entre menor sea el contenido de aluminio, aunque el número de sitios disminuya (Derouane, y otros, 2013).

Para la reacción de deshidratación de etanol se ha usado como catalizador principal a la alúmina debido a su estabilidad, aunque varios estudios recomiendan catalizadores de sílice-alúmina o heteropoliácidos los cuales requieren una temperatura de operación menor para tener un buen desempeño. En cuanto al uso de zeolitas existen opiniones divididas acerca de su estabilidad en la aplicación del proceso a nivel industrial, sin embargo, se han realizado diversas investigaciones sobre todo con zeolitas como la ZSM5, faujasitas y silicoalumino fosfato (SAPO) (Khoa Phung & Busca, 2015) (Zhang & Yu, 2013).

3.3 Caracterización del catalizador

En esta sección se abordan los fundamentos teóricos en los que se basan las pruebas de caracterización realizadas a las muestras de catalizadores utilizadas en este proyecto.

3.3.1 Determinación de propiedades texturales

El método para la determinación de propiedades texturales como la porosidad o el área superficial es la adsorción de nitrógeno a $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K). Esta técnica se basa en la cantidad de moléculas de un gas que pueden ser adsorbidas isotérmicamente por la muestra a distintas presiones por debajo de la presión de vapor saturado del gas. Al aumentar la presión lo primero que se formará es una monocapa de moléculas del gas sobre la superficie del sólido, incluyendo la de los poros; posteriormente se comenzará a formar una segunda capa de gas adsorbido sobre las moléculas de la monocapa, la cual al ser distinta la interacción causará un cambio en la rapidez de adsorción; por último, si se sigue aumentando la presión, las moléculas del gas continuarán adsorbiéndose hasta llenar los poros. La forma de la isoterma resultante dependerá por tanto de la textura superficial y tamaño de los poros existentes (Rouquerol, Rouquerol, Llewellyn, Maurin, & Sing, 2012).

Con estos datos se puede determinar el área específica de la muestra mediante ecuaciones como la de BET (Brunauer-Emmett-Teller) en su forma linealizada:



$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p}{p_0}$$

Donde p representa la presión del gas, p_0 la presión de saturación del gas, v el volumen total adsorbido de gas, v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está completamente cubierta por una monocapa, y C es una constante que depende del calor de adsorción (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). Para la estimación de la superficie específica se suele usar la expresión:

$$SE = \frac{v_m \sigma N}{M g}$$

Donde σ es el área que ocupa una molécula de adsorbato cuando está depositada sobre la muestra, N es el número de Avogadro, M es el volumen molar y g es el peso de la muestra de adsorbente empleado. (Gelati, Sarli, Soracco, Lozano, & Filgueira, 2009).

Para el cálculo de la distribución de tamaño de poros se suelen utilizar modelos como el BJH (Barrett-Joyner-Halenda) que relacionan el radio de poro con el volumen de poro para cada valor de (p / p_0) :

$$V_{p_n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{p_j}$$

$$A_p = 2V_p / r_p$$

Donde V_p es el volumen de poro, ΔV representa el cambio en el volumen de gas adsorbido, t es el espesor de la capa de moléculas adsorbidas en la superficie del poro, A_p es el área de cada poro y r_p es el radio de poro estando vacío. Los términos c y R se encuentran dados por las ecuaciones:

$$R = \bar{r}_p^2 / (\bar{r}_k + \Delta t)^2$$

$$c = (\bar{r}_p - t_{\bar{r}}) / \bar{r}_p$$

Donde \bar{r}_p es el radio promedio de los poros vacíos a un cierto valor de (p / p_0) , \bar{r}_k es el radio promedio de los poros con moléculas adsorbidas y $t_{\bar{r}}$ es el espesor de la capa de moléculas adsorbidas en el valor correspondiente de (p / p_0) . Adicionalmente se tiene que:

$$r_p = r_k + t$$

La resolución de la ecuación de BJH se logra a partir de la ecuación de Kelvin que relaciona los valores de (p/p_0) y r_k , y los valores de t se obtienen de datos experimentales de la literatura. Cuando el



cómputo de la ecuación BJH es demasiado pesado, suele simplificarse considerando el término c como constante (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951).

3.3.2 Determinación de acidez superficial

Para la determinación de acidez superficial se utiliza espectroscopía FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier) de una molécula sonda adsorbida con carácter anfótero, es decir, que pueda actuar como ácido o base según el medio en el que se encuentre. Esta técnica permite conocer la cantidad y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en un catalizador (Padilla Flores, 2009).

En el caso de la piridina como molécula sonda, se generan distintas bandas dependiendo el tipo de interacción que tenga con la muestra (Figura 11). Para el ion piridinio resultante de la interacción con sitios ácidos de Brönsted se obtiene una señal en $\approx 1545 \text{ cm}^{-1}$; y para la piridina coordinada covalentemente con los sitios ácidos de Lewis se obtiene señal en $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ (Isernia Trebols, 2010).

Independientemente de que molécula sonda se utilice, en la zona de 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} se presentan las bandas correspondientes a los grupos OH. Las bandas más importantes en esta región se encuentran en $\approx 3740 \text{ cm}^{-1}$ para grupos OH en silanoles terminales o en cavidades grandes no perturbados por enlaces de hidrógeno o interacciones con la red; en la región de 3200 a 3250 cm^{-1} correspondientes a OH de grupos silanoles en defectos de la red los cuales interaccionan con la propia red o con otros silanoles; en $\approx 3610 \text{ cm}^{-1}$ asignada a grupos OH pertenecientes a grupos Si-OH-Al; en la región de 3600 a 3680 cm^{-1} las cuales se han reportado para grupos OH coordinativamente unidos con aluminios catiónicos (Esteve Ciudad, 1998) (Marques, y otros, 2005).

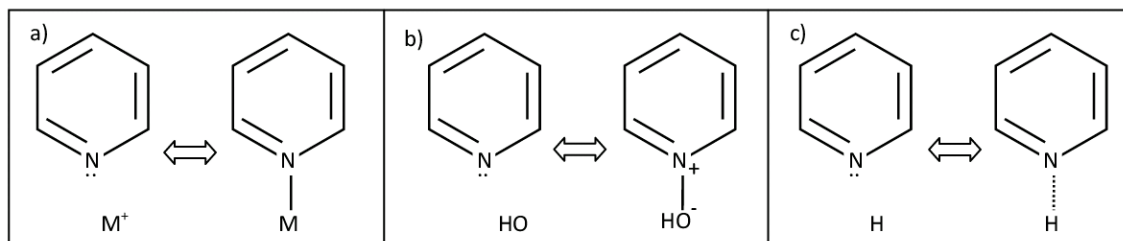


Figura 11: Formas comunes de adsorción de la piridina; a) piridina coordinada, b) ion piridinio, c) puente de hidrógeno.

Una vez conocida la transmitancia o absorbancia correspondiente a estas señales se puede obtener la concentración de sitios con la ley de Bouguer-Lambert-Beer:

$$T = 10^{-\epsilon cd} = 10^{-A}$$



Donde T es la transmitancia, ε es el coeficiente molar de extinción respectivo ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c es la concentración molar del absorbente (mol/L), d es la longitud de la celda (cm) y A es la absorbancia.

Una ecuación más adecuada cuando se trabaja con pastillas sólidas es:

$$q_H = \frac{A\pi R^2}{w\varepsilon}$$

Donde q_H es la concentración de sitios referida por unidad de peso de muestra seca ($\mu\text{mol/g}$), A es la absorbancia integrada (cm^{-1}), R es el radio de la pastilla catalítica (cm), w es el peso de la pastilla seca (g), y ε es el coeficiente molar de extinción integrado respectivo para sitio ácido de Brönsted o de Lewis según sea el caso ($\text{cm}/\mu\text{mol}$) (Barzetti, Selli, Moscotti, & Forni, 1996). Para cuando la molécula sonda es piridina, suelen usarse valores de coeficiente de extinción molar integrado de 1.67 para la banda de 1545 cm^{-1} representativa de sitios ácidos de Brönsted; y de 2.22 para la banda de 1450 cm^{-1} representativa de sitios ácidos de Lewis (Emeis, 1993).



4. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los catalizadores ácidos presentan selectividad hacia productos de deshidratación, a su vez, el tipo de acidez superficial (Brönsted y/o Lewis) juega un papel importante en la conversión y en la distribución de productos para la deshidratación catalítica de alcoholes. Para etanol, los productos más comunes son etileno y dietil éter, siendo el etileno el producto deseado para ser utilizado como precursor en la producción de bioturbosina. Cuando se utilizan zeolitas, los sitios ácidos Brönsted y Lewis juegan un papel determinante en la selectividad hacia la producción de olefinas, sin embargo, los catalizadores se desactivan rápidamente por la producción de coque debido a la alta acidez de Brönsted.

Se espera que al final del proyecto de investigación se tenga el análisis del efecto de la acidez superficial desde el punto de vista de la naturaleza del tipo de sitio ácido, Lewis y/o Brönsted, del catalizador y su influencia en la selectividad hacia etileno como precursor para la producción de biocombustibles, específicamente bioturbosina a partir de bioetanol. El conocimiento generado servirá para diseñar estrategias de preparación que mejoren la actividad y selectividad de los catalizadores para deshidratación de alcoholes.

La hipótesis de este proyecto considera que la modulación de la fuerza ácida de los sitios superficiales en el catalizador, al utilizar un catalizador base alúmina, permitirá mantener una alta selectividad hacia la producción de olefinas y mayor tiempo de operación del catalizador al disminuir la formación de coque en la superficie catalítica.



5. OBJETIVOS Y ALCANCE

5.1 *Objetivo general*

Determinar la influencia de la acidez superficial (sitios Lewis y Brönsted) de catalizadores a base de alúmina en el rendimiento y selectividad de etileno a partir de la deshidratación de etanol.

5.2 *Objetivos particulares*

Determinar la acidez superficial de los catalizadores sintetizados mediante la adsorción de una molécula sonda y su análisis por espectroscopía FTIR (Infrarrojo por Transformada de Fourier).

Determinar el porcentaje en peso de zeolita en matriz de alúmina como catalizador para la obtención del mayor rendimiento a etileno a partir de la deshidratación de etanol.

5.3 *Alcance*

El presente trabajo contempla los siguientes puntos para su desarrollo:

- 1.- Preparación de catalizadores de zeolita ZSM5 en matriz de γ -alúmina con distinta fuerza ácida.
- 2.- Determinación de acidez superficial mediante la adsorción de una molécula sonda y su análisis por espectroscopía de infrarrojo.
- 3.- Acondicionamiento del sistema de reacción para evaluación catalítica a presión atmosférica.
- 4.- Evaluación catalítica de catalizadores en la deshidratación de etanol.
- 5.- Análisis de productos; determinación de conversión, rendimiento y selectividad a etileno.



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el método utilizado en la preparación de los catalizadores así como las técnicas de caracterización y el sistema de reacción. Además se establece la nomenclatura asignada a cada muestra, la cual se utiliza en el resto de este escrito.

6.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon 3 gramos de cada muestra de catalizador con diferente porcentaje de zeolita ZSM5 y γ -alúmina como matriz a partir de zeolita y boehmita comerciales. Se utilizaron muestras de zeolita y γ -alúmina puras como catalizadores de referencia.

La zeolita comercial corresponde al producto CBV 8014 de la empresa Zeolyst International, con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 y área superficial reportada por el proveedor de $425 \text{ m}^2/\text{g}$. Antes de su uso se acondicionó en la mufla sometiéndola a rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permaneciendo a esa temperatura durante 12 horas antes de enfriarse.

Para la muestra de referencia de alúmina pura se utilizó la boehmita Catapal B de la empresa Sasol, la cual se sometió a un secado por 14 horas en una estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, y después se colocó en una mufla con rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de obtener γ -alúmina, permaneciendo a esa temperatura por 12 horas antes de su enfriamiento.

Las preparaciones de los catalizadores de zeolita en matriz de alúmina se realizaron a partir de boehmita y zeolita pre-acondicionada, utilizando 5 mL de solución de ácido fórmico 5% m/m para la formación del gel en cada preparación. Posteriormente se extruyó la pasta resultante sobre placas de vidrio la cual al secarse a temperatura ambiente se cortó en pedazos pequeños ($\approx 5 \text{ mm}$) y se recolectó en una cápsula de porcelana. Los pellets se sometieron a un proceso de secado para retirar humedad presente y después a un segundo proceso de calcinado para obtener la forma final de cada muestra. Los cálculos y detalles de estas preparaciones pueden consultarse en el Apéndice I.

Tabla 1: Nomenclatura utilizada para cada muestra de catalizador.

% masa de alúmina utilizada en la preparación	Clave
100	Al100
98	Al98
96	Al96
94	Al94
92	Al92
90	Al90
0	Al0



La nomenclatura para cada muestra se presenta en la Tabla 1.

El conjunto de las muestras AI98, AI96, AI94, AI92 y AI90 será denominado como “muestras de zeolita en matriz de alúmina”.

6.2 Caracterización de catalizadores

6.2.1 Determinación de propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno

La determinación de las propiedades texturales se llevó a cabo con el fin de descartar la presencia de alteraciones superficiales que afecten la comparación de resultados entre distintas muestras.

Se obtuvieron resultados de área superficial y distribución de tamaño de poro mediante la fisisorción de nitrógeno a $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) aplicando los métodos BET y BJH, con aproximadamente 0.1 g de cada muestra. La desgasificación previa se realizó mediante aplicación de vacío a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los equipos utilizados fueron el degasificador Micromeritics VacPrep 061 sample degas system y el medidor de área superficial y porosidad Micromeritics TriStar.

6.2.2 Acidez superficial. FTIR-Adsorción de piridina

Se llevó a cabo el análisis de adsorción de piridina con el fin de cuantificar la acidez de cada muestra e identificar el tipo de sitios ácidos Lewis y/o Brönsted presentes.

Se elaboraron pastillas de cada catalizador buscando obtener un peso de $\approx 6\text{ mg/cm}^2$ aplicando con una prensa siempre una presión de ≈ 5 toneladas.

Una vez montado el equipo de adsorción (Figura 12), se registraron los espectros FTIR a temperatura ambiente de la pastilla dentro de la celda en el orden siguiente:

- a) Después de calentamiento a temperatura constante de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dos horas con evacuación de alrededor de 10^{-4} Torr.
- b) Después de someter la pastilla a 10 mmHg de vapor de piridina sin evacuación y a temperatura ambiente.
- c) Después de evacuación constante de alrededor de 10^{-4} Torr a temperatura ambiente.
- d) Después de calentamiento a temperatura constante de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos con evacuación de alrededor de 10^{-4} Torr.



- e) Después de calentamiento a temperatura constante de 350 °C por 15 minutos con evacuación de alrededor de 10^{-4} Torr.

Para el análisis de las bandas de IR se generaron espectros resta al sustraer el espectro obtenido en el inciso “a” al resto de los espectros con el fin de eliminar las señales correspondientes al propio catalizador previas a la adsorción de la piridina; posteriormente se les asignó una línea base y se les realizó un procedimiento de deconvolución para obtener el área bajo la curva de cada banda registrada.

El programa utilizado para la realización de las restas de espectros y generación de líneas base fue “Omic 8”; el programa utilizado para realizar la deconvolución de las bandas fue “PeakFit v4”.

El equipo utilizado para la toma de los espectros fue el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR. Se registraron 100 barridos por espectro con resolución de 4 cm^{-1} .

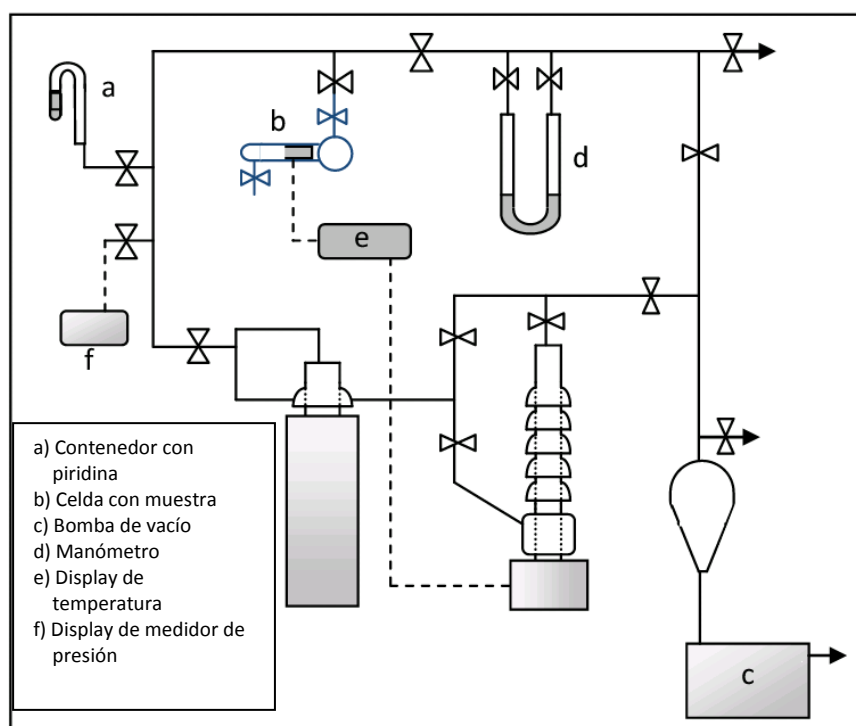


Figura 12: Sistema para adsorción de piridina.

6.3 Evaluación catalítica. Deshidratación de etanol

El reactivo utilizado fue etanol anhidro de la empresa Sigma-Aldrich CAS: 64-17-5 presentación 277649-2L con impurezas de 5% isopropanol, 5% metanol y $\leq 0.003\%$ agua.



Para cada corrida la cama catalítica utilizada fue de 0.2 g de la muestra previamente tamizada a un tamaño de partícula de entre 425 y 250 micras mediante mallas número 40 y 60 respectivamente. Los valores exactos de masa de catalizador usada pueden consultarse en el Apéndice IV.

El reactor consistió en un tubo de vidrio en forma de “U” donde el lecho catalítico quedaba soportado sobre un plato poroso. Inicialmente el lecho catalítico en el reactor se sometió a un calentamiento a 350 °C con rampa de 30 minutos, permaneciendo a temperatura constante durante 2 horas en presencia de una corriente de nitrógeno con flujo de 80 mL/min. Posteriormente se cortó el flujo de nitrógeno al reactor y se dejó enfriar a 200 °C en aproximadamente 30 minutos, tiempo en el cual el flujo de nitrógeno se hizo pasar por un sistema de saturadores que contenían el reactivo, previamente calentados mediante un baño de agua a 26 °C, para su captura como blanco en el cromatógrafo.

La reacción se realizó a temperatura constante de 200 °C, 300 °C y 350 °C por 2 horas en cada temperatura y de forma consecutiva, tomando inyecciones del flujo de salida en el cromatógrafo aproximadamente cada 17 minutos una vez alcanzada la temperatura establecida.

El equipo utilizado fue el cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Series II.

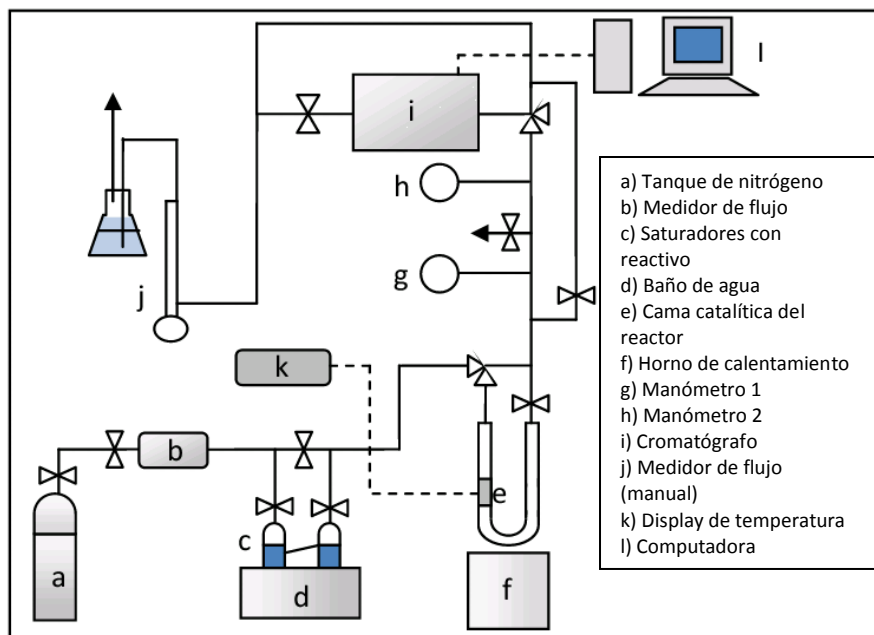


Figura 13: Sistema de reacción para deshidratación catalítica de etanol.



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

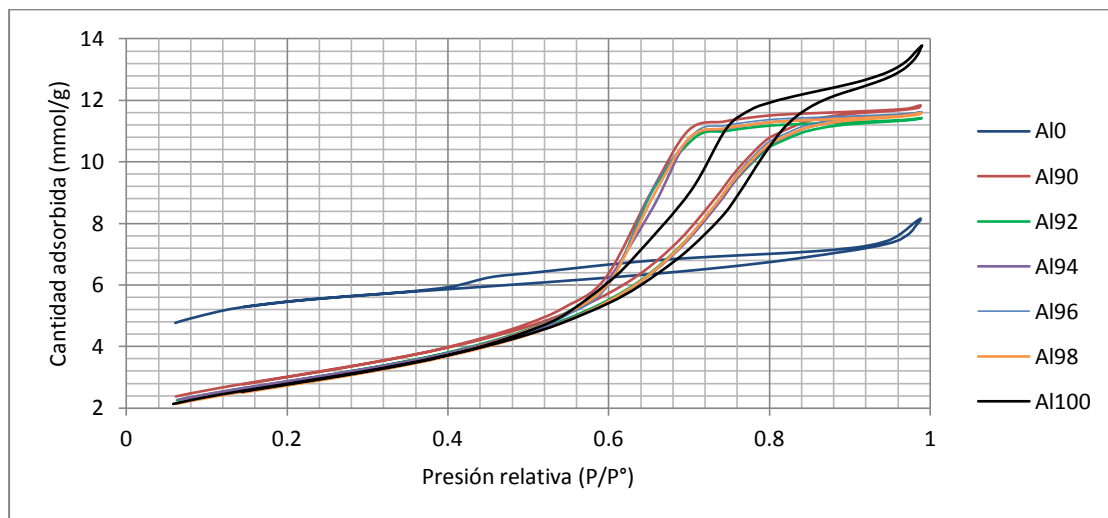
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la preparación, caracterización y evaluación catalítica de las muestras, así como su interpretación y análisis.

Los resultados de la preparación de los catalizadores se muestran en el Apéndice I.

7.1 Propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno.

Se llevó a cabo el análisis de fisisorción de nitrógeno en las muestras con el fin de conocer los datos texturales de cada una y verificar si existe alguna variación morfológica y/o estructural del sistema poroso al incorporar zeolita en matriz de alúmina.

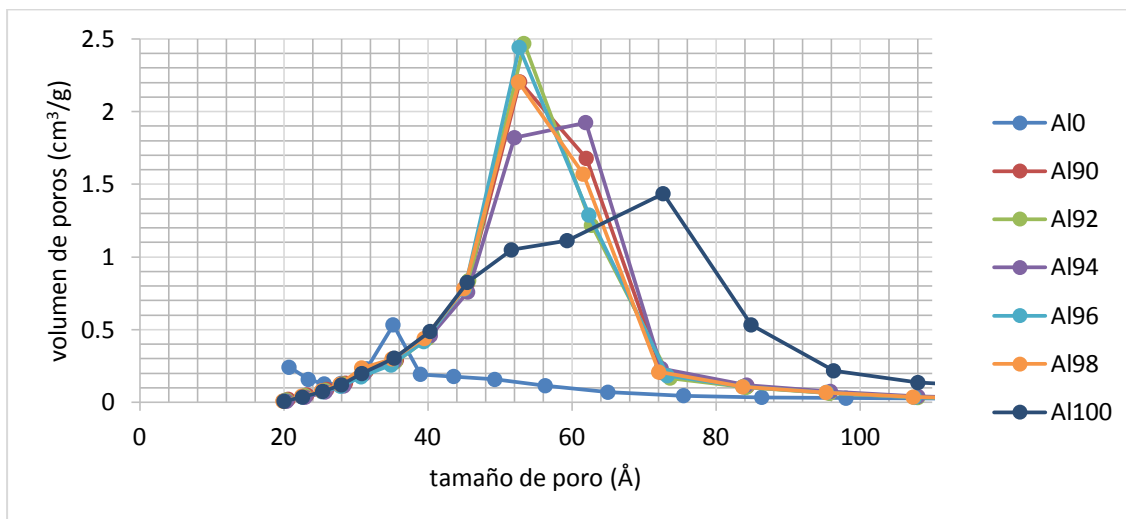
En la Gráfica 1 la forma de las isotermas de adsorción-desorción para las muestras de zeolita en matriz de alúmina es similar a la isoterma de la alúmina, resultado esperado debido a que su composición es principalmente de alúmina.



Gráfica 1: Curvas de adsorción-desorción de nitrógeno.

En la Gráfica 2 se puede apreciar la distribución de tamaño de poro obtenida para las distintas muestras, encontrándose la mayoría entre 20 y 110 Å pero con un mayor volumen para las muestras de alúmina-zeolita que para la alúmina y zeolita puras.

La forma de la distribución porosa resulta prácticamente igual para todas las preparaciones de alúmina-zeolita.



Gráfica 2: Distribución de tamaño de poro de las muestras de catalizador antes de reacción.

Los diámetros de poro promedio obtenidos para las muestras en matriz de alúmina (ver Tabla 2) no presentan una variación significativa, sin embargo, el área BET parece aumentar con el contenido de zeolita debido a su elevada área de microporos.

Tabla 2: Propiedades texturales calculadas mediante fisisorción de nitrógeno para muestras antes de reacción.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Superficie externa (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
AI0	425	252	173	46
AI90	243	12	231	52
AI92	231	8	223	51
AI94	231	13	218	53
AI96	224	0.5	224	51
AI98	222	-	224	51
AI100	226	-	-	62

En resumen, el contenido de zeolita tiende a aportar una mayor área BET a los catalizadores debido su alta área de microporos (252 m²/g). Todas las muestras de zeolita en matriz de alúmina son similares en cuanto a tamaño y tipo de poros.

7.2 Adsorción de piridina y análisis por FTIR

Al llevar a cabo la adsorción de piridina en las muestras de catalizador se busca poder cuantificar la cantidad de sitios ácidos superficiales, identificar el tipo de estructura al que están relacionados, Lewis y Brönsted (Figura 14), de acuerdo con el número de onda de las bandas resultantes, y observar



su cambio de intensidad y número de onda con el aumento de temperatura para determinar la fuerza ácida de los sitios.

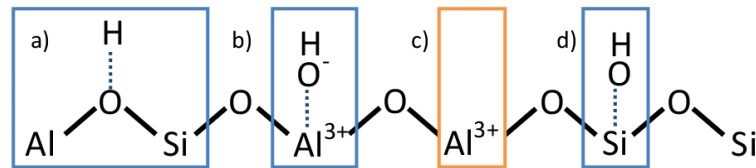


Figura 14: Esquema de sitios en estructuras a base de alúmina y sílice-alúmina; a) sitio ácido de Brønsted tipo puente Al-O-Si, b) sitio ácido de Lewis hidroxilado, c) sitio ácido de Lewis por vacante en aluminio, d) sitio ácido de Brønsted en grupo silanol.

Se identificaron 2 regiones principales, en la zona de infrarrojo medio, para las muestras después de la adsorción de piridina (Carrazán, Martín, Solana, & Rives, 1998) (Esteve Ciudad, 1998) (Barzetti, Selli, Moscotti, & Forni, 1996) (Morterra, Chiorino, Ghiotti, & Garrone, 1979) (Khoa Phung & Busca, 2015) (Khoa Phung, y otros, 2015):

- De 1400 a 1560 cm^{-1} , donde es posible encontrar las siguientes bandas principales:
 - $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a piridina coordinada en sitios ácidos Lewis con modo vibracional de estiramiento ν_{19b} .
 - $\approx 1545\text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a piridina protonada en sitios ácidos Brønsted con modo vibracional de estiramiento ν_{19b} .
 - $\approx 1490\text{ cm}^{-1}$: Formada por la contribución de piridina adsorbida en ambos tipos de sitios ácidos con modo vibracional de estiramiento ν_{19a} .

- De 1570 a 1650 cm^{-1} , donde es posible encontrar las siguientes bandas principales:
 - $\approx 1577\text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a piridina coordinada en sitios ácidos Lewis con modo vibracional de estiramiento ν_{8b} .
 - $\approx 1595, 1614, 1623\text{ cm}^{-1}$. Correspondientes a piridina coordinada en sitios ácidos Lewis con modos vibracionales de estiramiento ν_{8a} . La banda en $\approx 1595\text{ cm}^{-1}$ corresponde a piridina enlazada mediante puente de hidrógeno (Parry, 1963).
 - $\approx 1636\text{ cm}^{-1}$: Correspondiente a piridina protonada en sitios ácidos Brønsted con modo vibracional de estiramiento ν_{8a} .

En las Figuras 15 y 16 se presentan los espectros resta (espectro obtenido menos espectro de la muestra después del tratamiento en vacío) FTIR con piridina adsorbida para las distintas muestras



después de desgasificación a 200 y 350 °C respectivamente, obtenidos como se describe en la sección 6.2.2 “Acidez superficial. FTIR-Adsorción de piridina”.

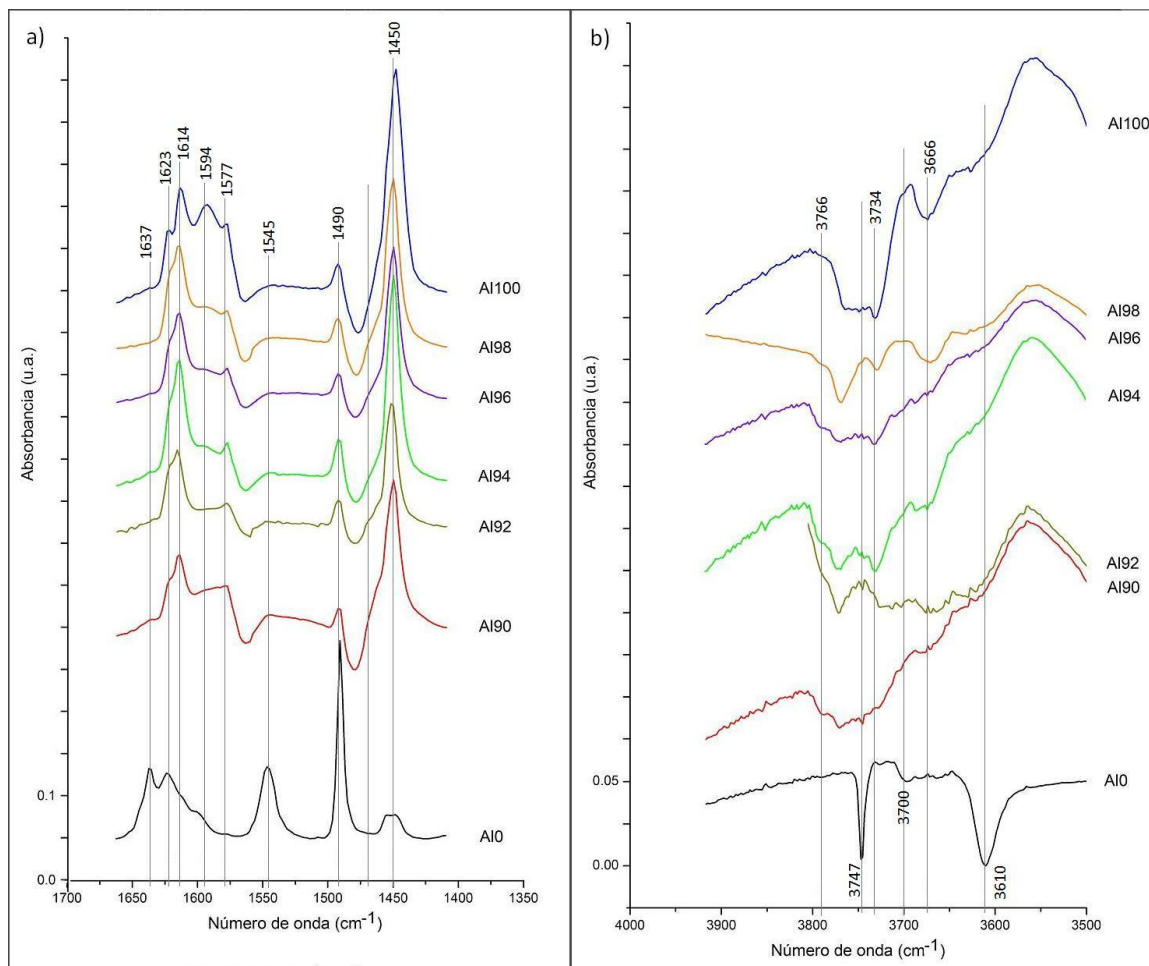


Figura 15: Espectros resta (espectros obtenidos menos espectros después de tratamiento en vacío) FTIR de piridina adsorbida después de evacuación a 200 °C. a) Región de 1350 a 1700 cm^{-1} , b) región de grupos hidroxilo de 3500 a 4000 cm^{-1} .

7.2.1 Bandas en región de 1400 a 1650 cm^{-1}

Es evidente la presencia de la banda en $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$, representativa de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis, en todas las muestras de zeolita en matriz de alúmina, cuya intensidad aumenta con el porcentaje de alúmina en la muestra (ver Figuras 15 y 16). Se observan también dos bandas en Al0, con máximos en 1455 y 1447 cm^{-1} ; estas bandas se asignan a piridina en sitios ácidos de Lewis provocados por defectos en la red y a cationes de Al^{3+} extra reticulares respectivamente (Brodu, Manero, Andriantsiferana, Pic, & Valdés, 2013) (Marques, y otros, 2005), sin embargo, es difícil



distinguir en la región correspondiente a los grupos hidroxilo si realmente se trata de sitios Lewis o la señal pertenece a una interacción con grupos silanol.

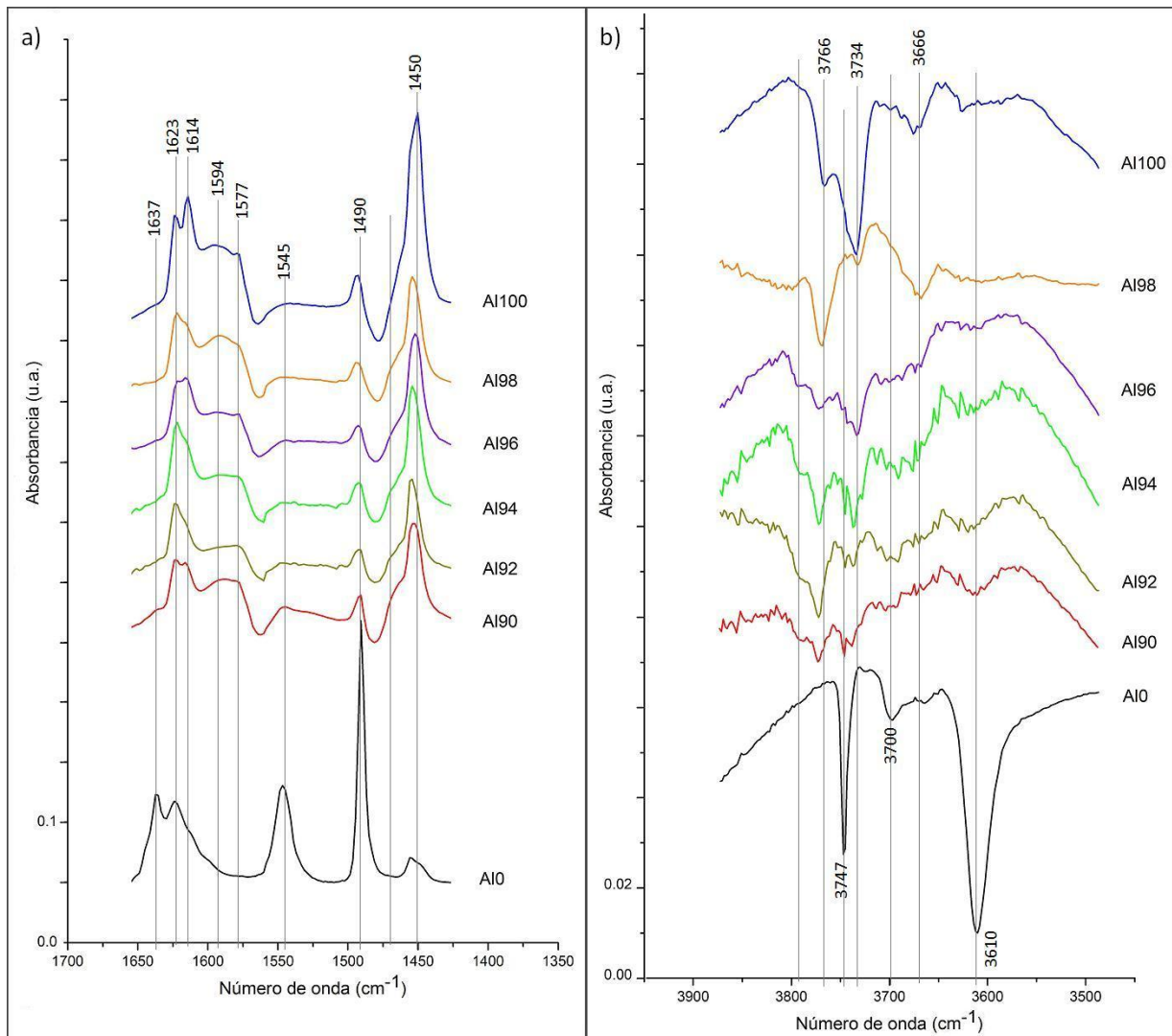


Figura 16: Espectros resta (espectros obtenidos menos espectros después de tratamiento en vacío) FTIR de piridina adsorbida después de evacuación a 350 °C. a) Región de 1350 a 1700 cm^{-1} , b) región de grupos hidroxilo de 3500 a 4000 cm^{-1} .

Las bandas en ≈ 1614 y ≈ 1623 cm^{-1} confirman la presencia de dos distintos tipos de coordinaciones de los cationes de aluminio que conforman los sitios ácidos de Lewis, correspondiendo la de 1614 cm^{-1} a cationes de Al^{3+} en coordinación octaédrica y la de 1623 cm^{-1} a cationes de Al^{3+} en coordinación tetraédrica (ver Figuras 8 y 9) (Morterra, Chiorino, Ghiotti, & Garrone, 1979).



7.2.2 Bandas en región de 3500 a 4000 cm^{-1}

En la región asignada a vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo, para Al0 se distinguen dos bandas en 3747 y 3700 cm^{-1} (ver Figuras 15 y 16), las cuales son causadas por piridina enlazada mediante puente de hidrógeno a grupos silanol externos e internos de las cavidades de la zeolita respectivamente; siendo estos grupos suficientemente fuertes para mantener piridina adsorbida incluso a temperatura de 350 °C. Se presenta también una banda en $\approx 3610 \text{ cm}^{-1}$ característica de vibraciones de estiramiento O-H en grupos hidroxilo enlazados a sitios tipo puente Si-O-Al, es decir sitios Brönsted.

Para Al100 las bandas más notorias se encuentran en ≈ 3766 , 3734 y 3666 cm^{-1} , las cuales son asignadas a grupos hidroxilo enlazados a cationes de Al^{3+} .

En el caso de las muestras de zeolita en matriz de alúmina (Figuras 15 y 16) se observa una banda con un mínimo en $\approx 3747 \text{ cm}^{-1}$ asignada a piridina en interacción con grupos silanol de la zeolita, pero como su intensidad es muy pequeña no puede asignarse totalmente a estos grupos OH dado que en esta región también se presentan señales asociadas a grupos hidroxilo en átomos de aluminio como se mencionó para alúmina pura (Al100). Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de zeolita en las muestras, se observa un incremento en la intensidad de la señal en $\approx 3610 \text{ cm}^{-1}$ (hacia valores negativos por ser banda resta), lo que permite asignarla a piridina en interacción con grupos hidroxilo tipo puente Si-O-Al, confirmando con ello que existe contribución de sitios ácidos de Brönsted de la zeolita ZSM5 ya que la alúmina no presenta este tipo de acidez (Barzetti, Selli, Moscotti, & Forni, 1996) (Khoa Phung, Proietti Hernández, Lagazzo, & Busca, 2015) (Jin & Li, 2009) (Marques, y otros, 2005) (Morterra, Chiorino, Ghiotti, & Garrone, 1979).

7.2.3 Comportamiento con el aumento de temperatura de desgasificación

Como se muestra en los espectros de adsorción de piridina de cada catalizador (ver Apéndice II), al aumentar la temperatura de evacuación la intensidad de las bandas se reduce debido a la desorción de la piridina de los sitios más débiles, quedando a 350 °C solamente aquellas bandas que representan los sitios de adsorción más fuertes.

Es notorio que existe un mayor cambio en la intensidad de la banda en $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ (acidez tipo Lewis) que en la de $\approx 1545 \text{ cm}^{-1}$ (acidez tipo Brönsted) al incrementar la temperatura de desgasificación de



200 a 350 °C, lo que indica la mayor fuerza de los sitios ácidos de Brönsted sobre los sitios ácidos de Lewis.

Es importante destacar que la banda en $\approx 1614 \text{ cm}^{-1}$ en las muestras de zeolita en matriz de alúmina y en la muestra Al100 sufre un cambio mayor en intensidad que la banda en 1623 cm^{-1} al aumentar la temperatura de evacuación, esta última incluso manteniendo una intensidad muy similar entre 200 y 350 °C en algunos casos (ver Apéndice III), confirmando la mayor acidez de los sitios Lewis conformados por cationes de aluminio en coordinación tetraédrica sobre los de coordinación octaédrica (Morterra, Chiorino, Ghiotti, & Garrone, 1979). La relación de intensidades de las bandas en 1614 y 1623 cm^{-1} no es constante para todos los catalizadores probablemente debido a pequeñas variantes ocurridas en la calcinación durante la transición de boehmita a γ -alúmina, donde la cantidad de zeolita presente influyó en la formación de distintas concentraciones de cada tipo de sitio.

Al comparar el comportamiento de las bandas presentes en la región de 3500 a 3900 cm^{-1} correspondientes a grupos hidroxilo (ver Apéndice II), se puede comprobar que existe también un cambio en su intensidad con el aumento de la temperatura de evacuación, lo que confirma que la perturbación de los grupos hidroxilo es ocasionada por la molécula de piridina. Entre los espectros resta a temperatura ambiente con y sin evacuación no hay un cambio apreciable en la intensidad de las bandas en la región de grupos OH, lo cual indica que el cambio correspondiente en la región de 1400 a 1700 cm^{-1} a estas condiciones se debe en su mayor parte a la desorción de piridina fisisorbida.

7.2.4 Cuantificación de sitios ácidos

Para cuantificar el número de sitios ácidos superficiales, se hizo la deconvolución de los espectros resta FTIR con el objeto de obtener el área bajo la curva para cada banda (Apéndice III).

En las Tablas 3 y 4 se indica la asignación del tipo de sitio e interacción con piridina al que pertenecen las principales bandas obtenidas después de la deconvolución de los espectros en la región de 1425 a 1650 cm^{-1} además de la variación de sus máximos en cada muestra, la cual resulta mínima pero indica que la fuerza de un mismo sitio no es exactamente igual en todas las muestras.

Las concentraciones de sitios ácidos Lewis y Brönsted para cada muestra a 200 °C y 350 °C (Gráficas 3 y 4) se calcularon con la ecuación $q_H = A\pi R^2 / w\epsilon$ (ver Apéndice IV) la cual anteriormente se mencionó en la sección 3.3.2 “determinación de acidez superficial”, tomando un valor de coeficiente molar de extinción integrado de $2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ para la banda en 1450 cm^{-1} representativa de acidez de Lewis, y



1.67 cm/ μ mol para la banda en 1547 cm^{-1} representativa de acidez de Brönsted (Barzetti, Selli, Moscotti, & Forni, 1996) (Emeis, 1993). La acidez total para cada catalizador se calculó sumando la concentración de sitios Lewis y Brönsted.

Tabla 3: Máximos de bandas FTIR resta después de adsorción de piridina para cada catalizador a 200 °C en la región de 1425 a 1650 cm^{-1} .

Número de onda (cm^{-1})							Correspondencia	Tipo de acidez
Al100	Al98	Al96	Al94	Al92	Al90	Al0		
1449	1451	1450	1450	1452	1451	-	Piridina coordinada	Lewis
1462	1466	1463	1466	1466	1465	-	Piridina coordinada	Lewis
1493	1492	1492	1492	1492	1492	1490	-	Lewis+Brönsted
-	1547	1547	1547	1546	1547	1546	Ion piridinio	Brönsted
1577	1577	1577	1577	1577	1578	-	Piridina coordinada	Lewis
1593	1594	1595	1595	1592	1593	1599	Puente de hidrógeno	-
1613	1614	1613	1615	1616	1614	1613	Piridina coordinada	Lewis
1624	1622	1621	1623	1623	1623	1623	Piridina coordinada	Lewis
-	1637	1636	1637	1636	1637	1637	Ion piridinio	Brönsted

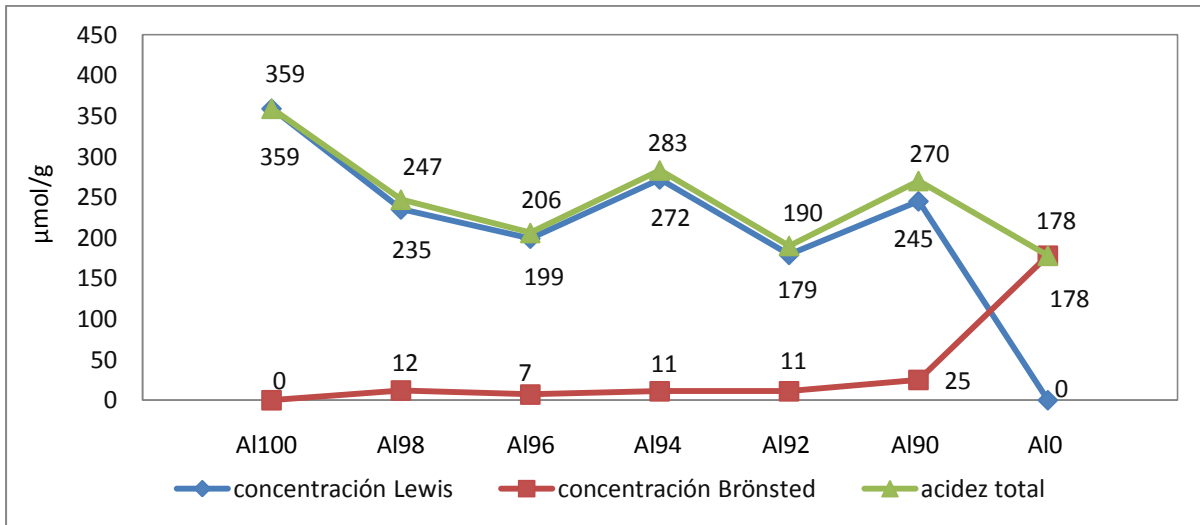
Tabla 4: Máximos de bandas FTIR resta después de adsorción de piridina para cada catalizador a 350 °C en la región de 1425 a 1650 cm^{-1} .

Número de onda (cm^{-1})							Correspondencia	Tipo de acidez
Al100	Al98	Al96	Al94	Al92	Al90	Al0		
1452	1453	1452	1453	1454	1453	-	Piridina coordinada	Lewis
1466	1467	1467	1467	1467	1467	-	Piridina coordinada	Lewis
1493	1493	1493	1492	1492	1492	1490	-	Lewis+Brönsted
-	1549	1546	1546	1545	1548	1546	Ion piridinio	Brönsted
1578	1577	1577	1577	1577	1577	-	Piridina coordinada	Lewis
1594	1592	1593	1593	1592	1592	1603	Puente de hidrógeno	-
1614	1616	1615	1615	1617	1616	1614	Piridina coordinada	Lewis
1624	1623	1623	1623	1624	1624	1624	Piridina coordinada	Lewis
-	1637	1637	1637	1635	1637	1637	Ion piridinio	Brönsted

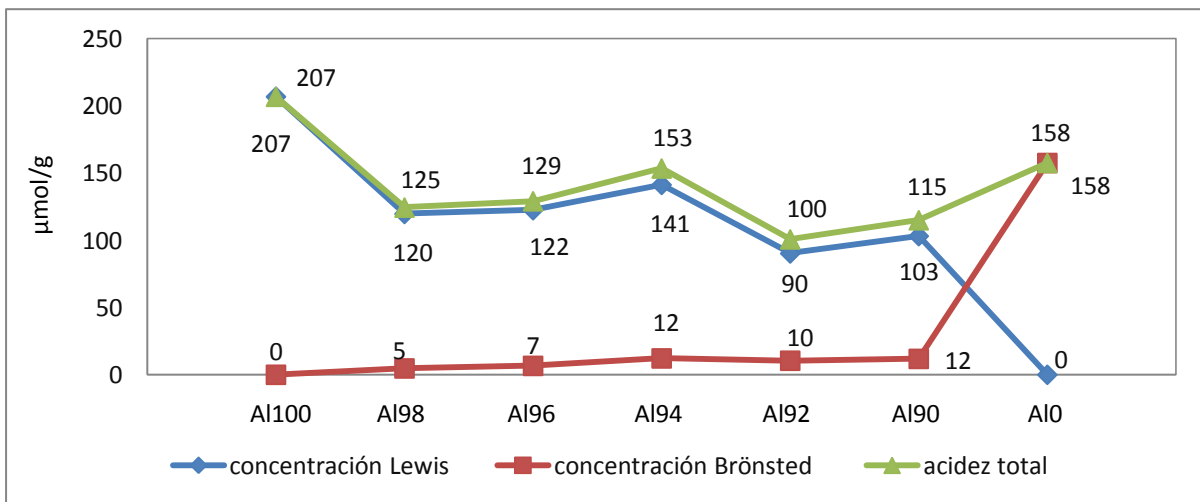
Se observa que no existe una correlación clara entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y el porcentaje de alúmina usado en los catalizadores (Gráficas 3 y 4), posiblemente debido a la presencia de sitios con diferente fuerza en cada catalizador, lo cual se refleja en que la relación de intensidades de las bandas en 1614 y 1623 cm^{-1} no sea igual en todos como ya se mencionó en la sección 7.2.3 al analizar el comportamiento de las bandas con la temperatura de desgasificación; con esto se puede



decir que la acidez de Lewis total se verá influenciada tanto por la concentración total de sitios ácidos de Lewis como por la fuerza ácida del sitio Lewis.



Gráfica 3: Concentración de sitios ácidos calculados ($\mu\text{mol/g}$) después de evacuación de piridina a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Gráfica 4: Concentración de sitios ácidos calculados ($\mu\text{mol/g}$) después de evacuación de piridina a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En cuanto a los sitios ácidos de Brønsted no se observa una gran diferencia entre la concentración calculada para las muestras en matriz de alúmina, pero sí se nota una tendencia a aumentar con la cantidad de zeolita presente (ver Gráficas 3 y 4).

En resumen, las concentraciones tanto de sitios ácidos de Lewis como de Brønsted obtenidas para las muestras de zeolita en matriz de alúmina presentan valores intermedios respecto a las muestras de alúmina y zeolita puras (ver Gráficas 3 y 4). Los sitios ácidos de Brønsted observados a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ se



asignan a grupos silanol y a grupos OH tipo puente Si-O-Al, presentando ambos fuerza suficiente para prácticamente no variar al pasar de una temperatura a otra. Por otra parte los cationes de Al^{3+} (sitios ácidos de Lewis) en las muestras en matriz de alúmina presentan dos tipos de coordinación, tetraédrica y octaédrica, las cuales dentro de la red del catalizador dan lugar a sitios ácidos de Lewis con distinta fuerza, causando así una variación apreciable en la concentración total de sitios Lewis entre 200 y 350 °C.

7.3 Evaluación catalítica. Deshidratación de etanol

Se llevó a cabo la reacción de deshidratación de etanol de la manera en que se describe en la sección 6.3 del desarrollo experimental con la finalidad de evaluar el desempeño catalítico de cada muestra en la formación de etileno como producto deseado. Se espera que al incrementar la temperatura del sistema de reacción se tenga una mejora generalizada en la formación de etileno, la cual es independiente de los catalizadores pues se atribuye al carácter termodinámico de las principales reacciones involucradas (endotérmica para formación de etileno y exotérmica para formación de dietil éter) (Figura 17). La reacción de deshidratación puede llevarse a cabo con cualquier alcohol, sin embargo, para la obtención de etileno el alcohol más indicado es el etanol debido a su tamaño de cadena carbonada, pues otros alcoholes podrían formar otras olefinas de distinto tamaño o con distintos tipos de insaturaciones.

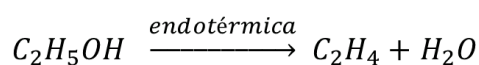
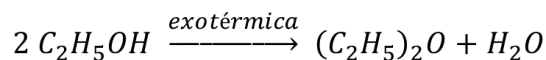


Figura 17: Reacciones principales en la deshidratación catalítica de etanol.

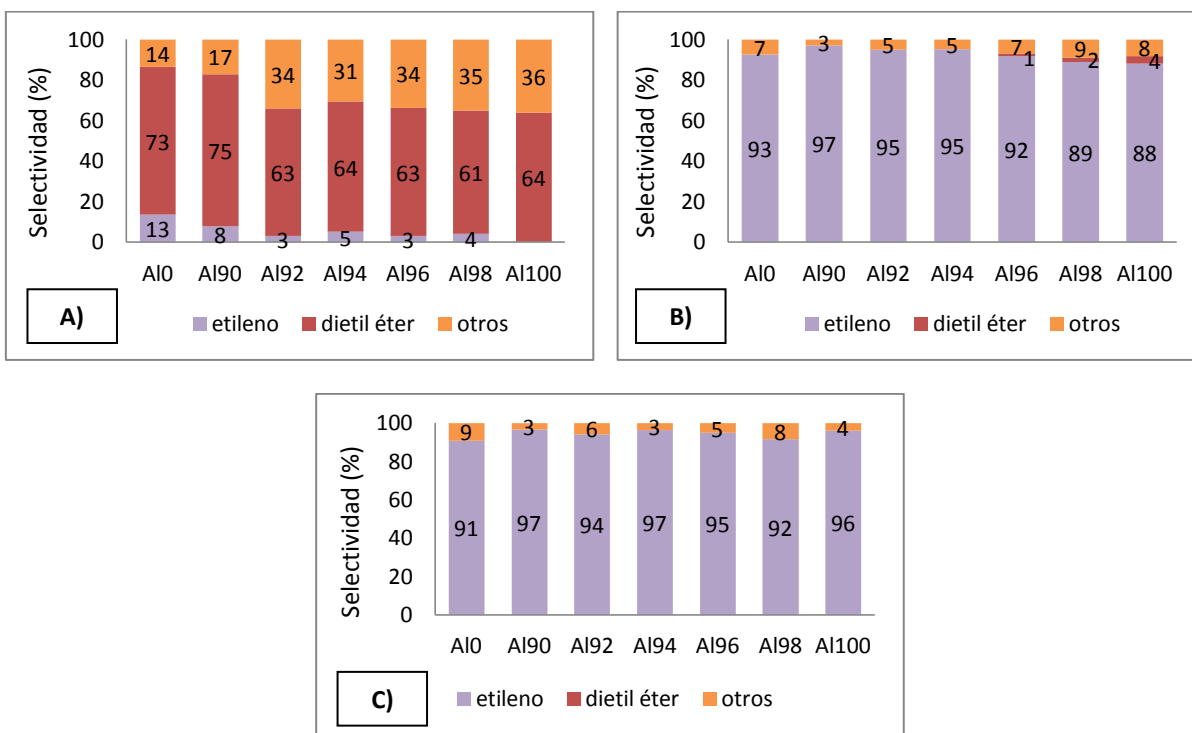
La reacción se llevó a cabo con etanol de alta pureza con el fin de asegurar un mejor análisis de la influencia que tienen los distintos sitios ácidos superficiales en la formación de etileno, sin embargo, es necesario considerar que el grado de pureza de un bioetanol podría ser más bajo, lo cual repercutirá en la presencia de otros compuestos y por tanto de otras reacciones secundarias que provoquen diferencias con los resultados obtenidos en este trabajo. Aún así, es de esperarse la formación de pequeñas fracciones de productos secundarios debido a reacciones de desintegración y oligomerización, así como debido a las trazas de metanol e isopropanol presentes.



Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del rendimiento, selectividad y conversión se pueden consultar en el Apéndice IV.

7.3.1 Resultados para pruebas con 0.2 g de catalizador

En la Gráfica 5 se aprecia la selectividad obtenida hacia los distintos productos de la reacción. La selectividad a etileno se ve favorecida a temperaturas arriba de 300 °C mientras que el dietil éter a temperaturas alrededor de 200 °C. Además, la formación de productos secundarios disminuye con el aumento de la temperatura.



Gráfica 5: Selectividad de los productos de reacción a A) 200 °C, B) 300 °C, C) 350 °C con 0.2 g de catalizador.

A 200 °C existe una tendencia donde la selectividad a etileno disminuye al reducirse el contenido de zeolita en la muestra, lo cual indica que los sitios ácidos de Brönsted son activos para la formación de etileno incluso a temperaturas donde la reacción no se encuentra favorecida termodinámicamente. De igual forma para el dietil éter hay una tendencia de disminución al pasar de zeolita pura a alúmina pura, siendo sin embargo la muestra AI90 en la que se obtiene el mayor valor y no en la muestra AI0.

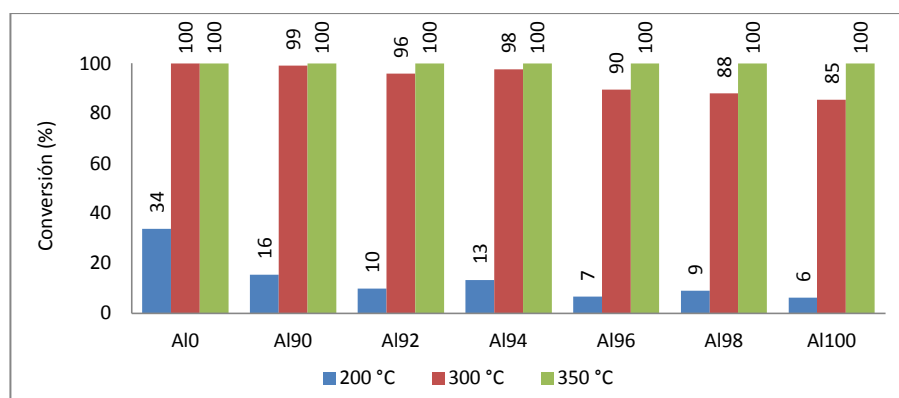
La tendencia obtenida a 200 °C en las muestras para la selectividad a etileno también se presenta a 300 °C y 350 °C, pero no de forma tan clara debido a los altos valores obtenidos para todos los catalizadores. En cuanto al dietil éter, las muestras con mayor cantidad de alúmina son las únicas en



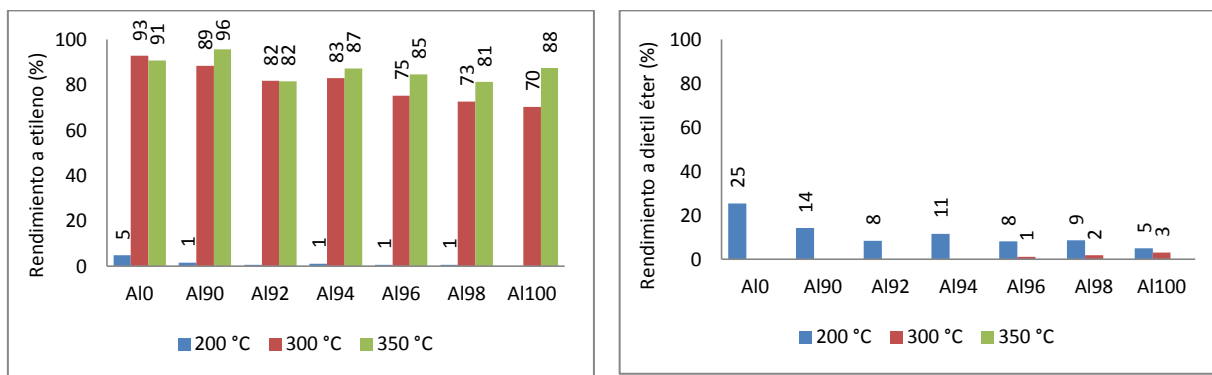
las que se continúa obteniendo algo de producción al aumentar la temperatura de 200 a 300 °C, pudiendo indicar que los sitios ácidos de Lewis son más activos para la formación de dietil éter que los sitios ácidos de Brönsted.

Es evidente también la reducción en la conversión de etanol al pasar de zeolita a alúmina pura (Gráfica 6) lo cual respalda la hipótesis de que los sitios Brönsted tienen una mayor actividad que los de Lewis. Aún así, el aumento más drástico en la conversión se da por efecto de la temperatura, alcanzando el 100% a 350 °C en todas las muestras independientemente de su composición.

El rendimiento calculado (Gráfica 7), entendido como un indicador de la eficiencia que presenta la reacción de deshidratación de etanol para la obtención del producto deseado (ver Apéndice IV) tiene también una tendencia similar a la selectividad y conversión, donde las muestras con mayor contenido de zeolita son las que tienen el mayor valor a 200 °C, siendo mucho más visible para dietil éter que para etileno, mientras que a 300 y 350 °C el valor aumenta para el etileno.



Gráfica 6: Conversión total de etanol a 200, 300 y 350 °C con 0.2 g de catalizador.



Gráfica 7: Rendimiento a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 200, 300 y 350 °C con 0.2 g de catalizador.



También cabe destacar que en todas las muestras ocurre la formación de productos secundarios presentes en el efluente además del etileno y dietil éter como se mencionó en el análisis de la selectividad (Gráfica 5), siendo similar la cantidad a 200 °C para los catalizadores de zeolita en matriz de alúmina (3.2% a 5.3% mol del efluente total). Al aumentar la temperatura a 300 °C la cantidad de productos secundarios más pesados (cadenas de 4 carbonos) disminuye excepto para AI0 y AI100, quedando presencia de ellos a 350 °C solamente en AI0 (Tabla 5).

Analizando cualitativamente las muestras después de reacción (Figura 18) se observa un cambio en la coloración respecto a las muestras antes de reacción, siendo mayor este cambio conforme aumenta la cantidad de zeolita, indicando posiblemente una mayor formación de coque, sin embargo, algunas muestras presentan también un tono amarillento que podría deberse a la presencia de otros compuestos además de coque.

Tabla 5: Por ciento mol de productos secundarios en el efluente a 200, 300 y 350 °C usando 0.2 g de catalizador.

Número de carbonos en la cadena del compuesto	AI0	AI90	AI92	AI94	AI96	AI98	AI100
200 °C							
3	2.7	2.0	1.3	1.7	1.4	1.4	0.1
4	1.9	1.2	2.8	3.6	2.7	3.3	2.3
300 °C							
3	3.6	2.9	3.8	3.8	3.7	5.0	2.9
4	3.7	0	0.6	0.5	2.0	2.3	3.6
350 °C							
3	5.4	3.2	3.5	3.2	4.5	6.8	3.6
4	3.7	0	0	0	0	0	0

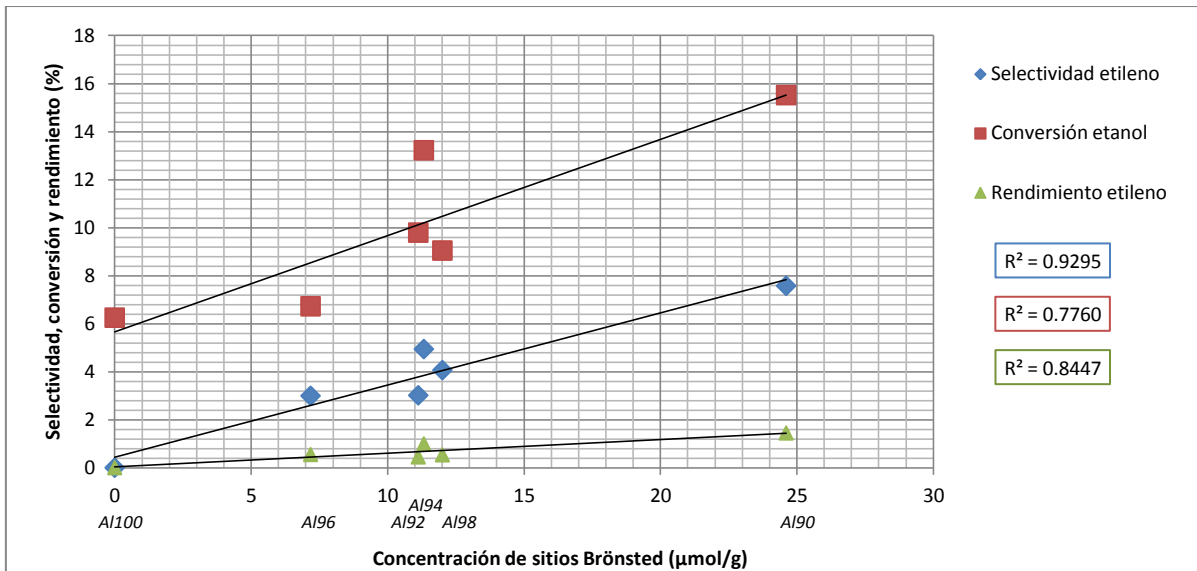


Figura 18: Muestras después de reacción usando 0.2 g de catalizador en corridas a 200, 300 y 350 °C. A) AI0, B) AI90, C) AI92, D) AI94, E) AI96, F) AI98, G) AI100

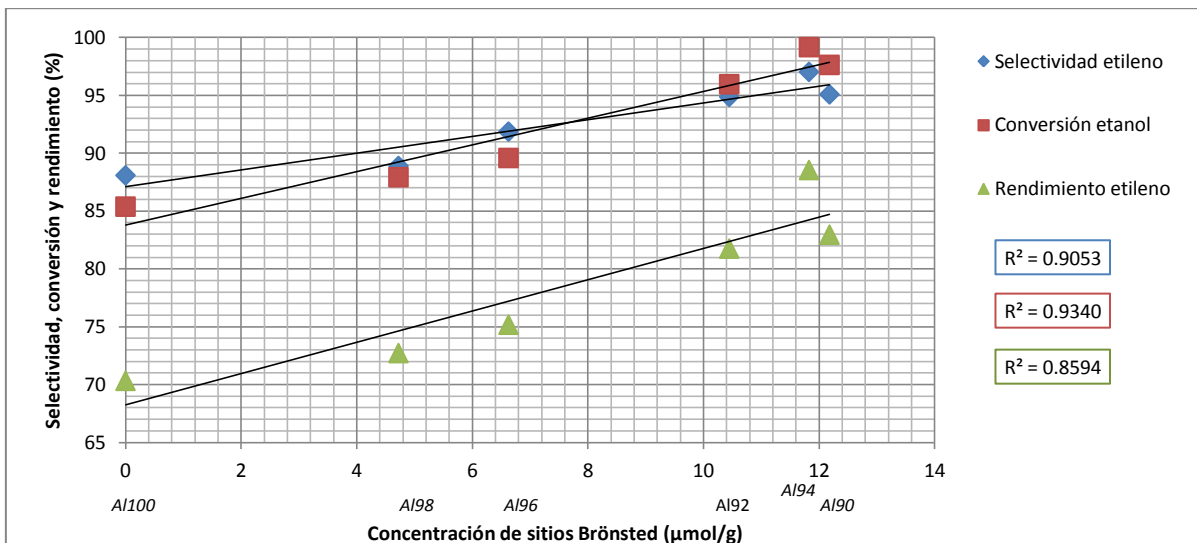
Para comprobar que estas tendencias en selectividad, conversión y rendimiento realmente se deben a las diferencias en concentración de sitios ácidos de Lewis y Brönsted se hace la comparación con los



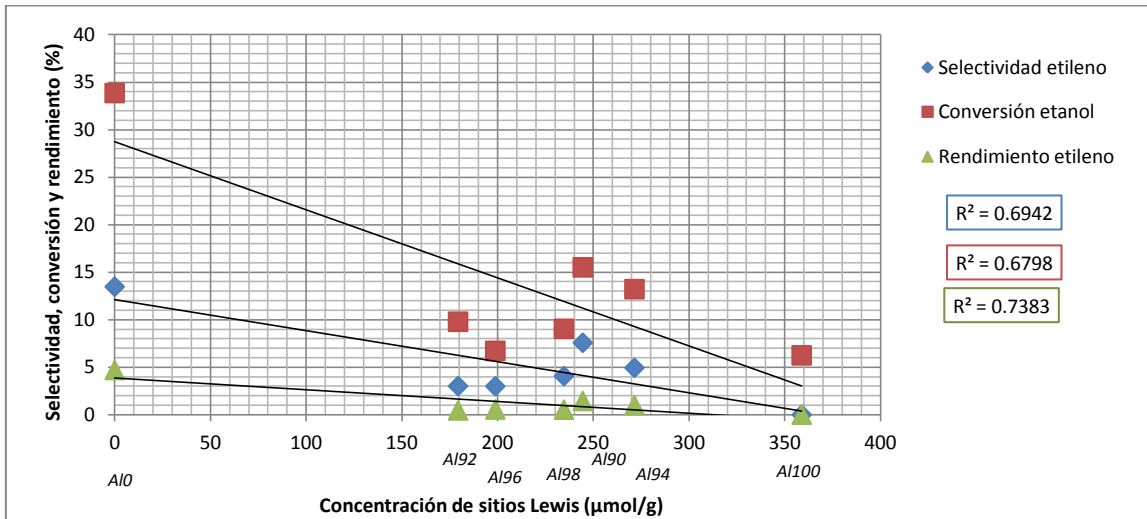
valores de acidez calculados a partir de los espectros FTIR de adsorción de piridina; de esta manera se obtuvieron las correlaciones mostradas en las gráficas 8 a 11. Cabe señalar que la zeolita se aparta ampliamente de la tendencia en cuanto a concentración de sitios Brönsted por lo que se omitió de la correlación de datos (Gráficas 8 y 9). Se observa también que existe un mayor ajuste de los datos (R^2) respecto a la concentración de sitios Brönsted.



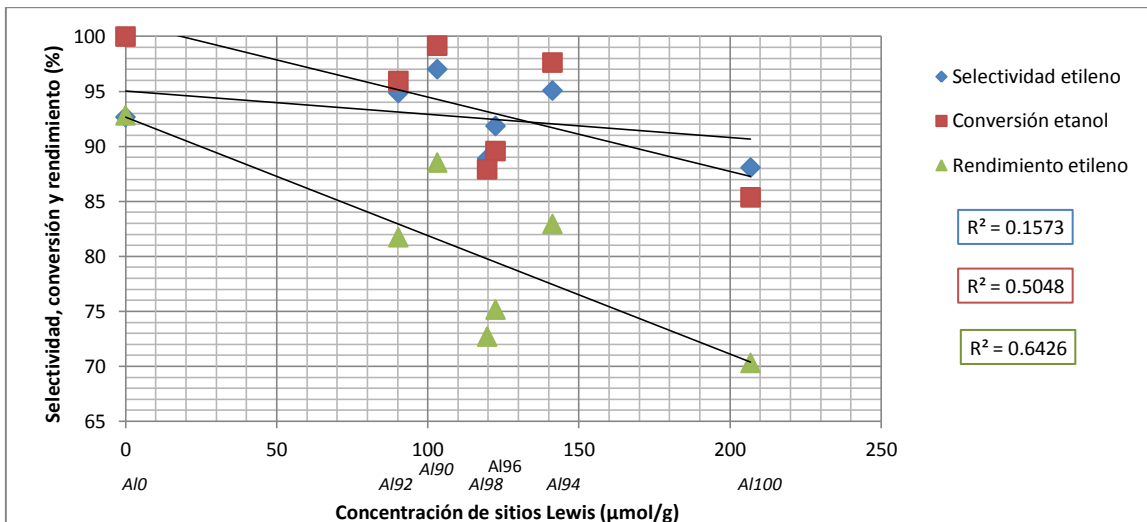
Gráfica 8: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 200 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 0.2 g de catalizador.



Gráfica 9: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 0.2 g de catalizador.



Gráfica 10: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 200 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 0.2 g de catalizador.



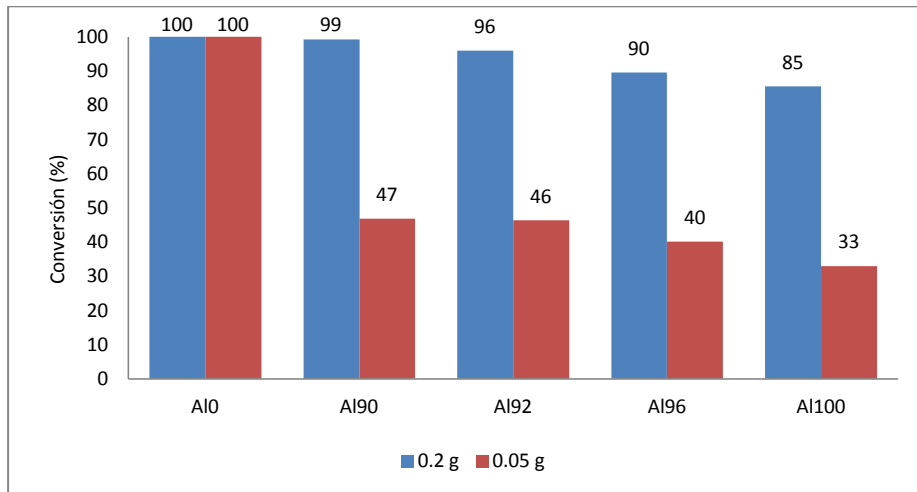
Gráfica 11: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 0.2 g de catalizador.

7.3.2 Resultados para pruebas con 50 mg de catalizador

Con el objeto de poder analizar mejor los cambios en selectividad, conversión y rendimiento con la acidez del catalizador a la temperatura en la que la producción de etileno está favorecida termodinámicamente, se decidió realizar pruebas de deshidratación de etanol a 300 °C con una menor cantidad de catalizador fresco, aproximadamente 50 mg (los valores usados se pueden consultar en el Apéndice IV).

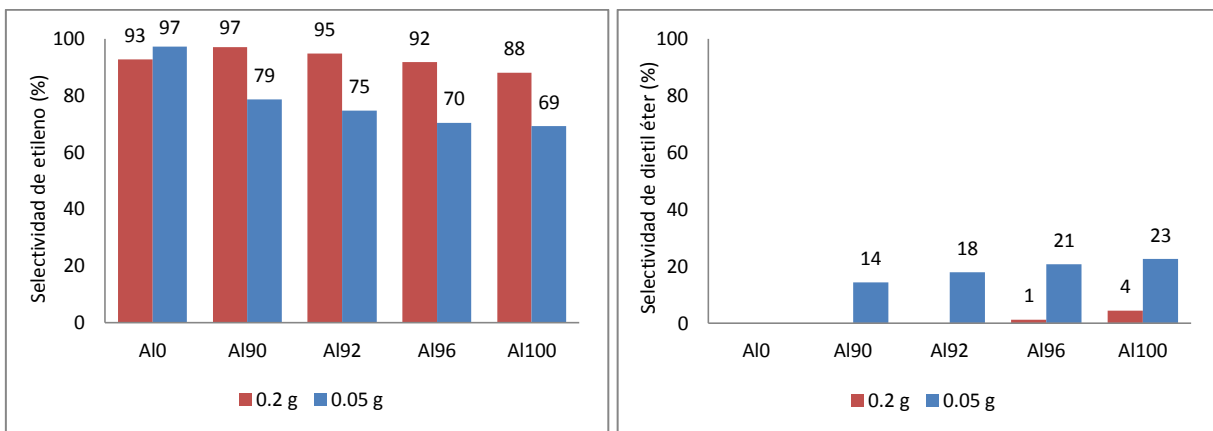


Cuando se disminuyó la carga de catalizador la conversión total de etanol (Gráfica 12) presentó una clara disminución en todas las muestras excepto en la zeolita pura, lo cual confirma que los sitios Brönsted son más activos que los sitios Lewis para la deshidratación de etanol al no haberse visto afectados por la disminución de la masa de catalizador en el reactor.

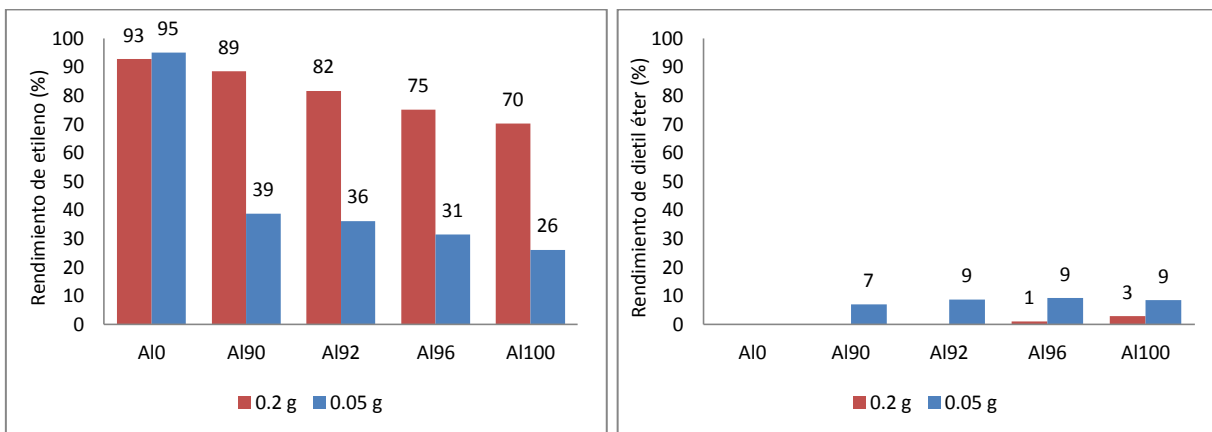


Gráfica 12: Conversión total de etanol con 0.2 g y 0.05 g de catalizador a 300 °C

En cuanto a los valores de rendimiento, éstos disminuyeron también en todas las muestras como se esperaba debido a la menor conversión, pero a la vez se registró un aumento en el rendimiento y la selectividad de dietil éter, excepto para la zeolita pura (Gráficas 13 y 14).



Gráfica 13: Selectividad a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 300 °C con 0.2 g y 0.05 g de catalizador.



Gráfica 14: Rendimiento a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 300 °C con 0.2 g y 0.05 g de catalizador.

Analizando los productos secundarios, se observa que disminuye su rendimiento, desapareciendo incluso los compuestos con 4 carbonos en la zeolita pura y obteniéndose valores similares de compuestos de cadena de 3 carbonos en todas las muestras excepto en AI100 (Tabla 6).

Tabla 6: Por ciento mol de productos secundarios en el efluente a 300 °C usando 50 mg de catalizador.

Número de carbonos en la cadena del compuesto	AI0	AI90	AI92	AI96	AI100
3	2.6	2.4	2.6	2.4	1.5
4	0	1.1	0.9	1.6	1.6

De forma cualitativa se observa un cambio de coloración (obscurecimiento) en todas las muestras, siendo éste mucho mayor en la zeolita pura, lo que posiblemente indica que existe mayor formación de coque (Figura 19).

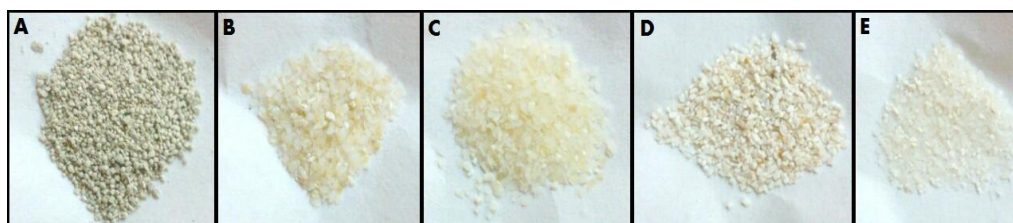


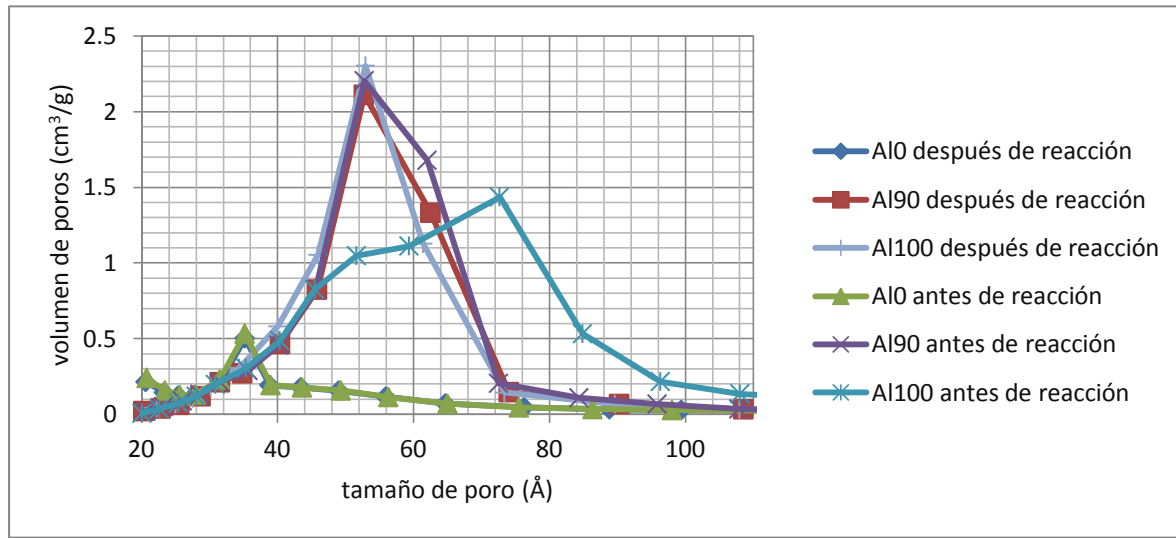
Figura 19: Muestras después de reacción usando 50 mg de catalizador en corridas a 300 °C. A) AI0, B) AI90, C) AI92, D) AI96, E) AI100.

Con el objeto de determinar el efecto que la presencia de coque tiene en las propiedades texturales, se sometieron las muestras AI0, AI90 y AI100 después de reacción a la prueba de fisorción de nitrógeno. El comparativo entre las propiedades texturales de los catalizadores antes y después de reacción se muestra en la Tabla 7, mientras que la distribución de poros se presenta en las Gráfica 15.



Tabla 7: Comparativo de propiedades texturales calculadas mediante fisorción de nitrógeno para muestras antes y después de reacción.

Muestra	Área BET (m ² /g)		Área de microporos (m ² /g)		Superficial externa (m ² /g)		Diámetro de poro promedio (Å)	
	antes	después	antes	después	antes	después	antes	después
Al0	425	385	252	212	173	173	46	50
Al90	243	225	12	11	231	214	52	52
Al100	226	219	-	-	-	-	62	50



Gráfica 15: Distribuciones de tamaños de poro de las muestras de catalizador antes y después de reacción.

La reducción de área BET fue aproximadamente del 9% para Al0, 7% para Al90 y 3% para Al100 respecto a sus valores como catalizador antes de reacción, lo cual confirma que la zeolita ZSM5 y por tanto los sitios ácidos de Brönsted, sufren desactivación más fácilmente que los sitios ácidos de Lewis. La disminución del área BET y el cambio de coloración observado, indican que sí existe la formación de coque en todos los catalizadores (Tabla 7).

Se observa que en la zeolita la pérdida de área se da en los microporos permaneciendo la superficie externa prácticamente igual, confirmando con ello que es en los microporos donde se encuentran los sitios ácidos más fuertes (sitios Brönsted), y son éstos los que se envenenan más fácilmente durante la reacción.

En el caso del catalizador Al90, considerando el resultado de la zeolita, se puede concluir que la pérdida de superficie externa ($\approx 7\%$ respecto al catalizador antes de reacción) representa exclusivamente una desactivación en sitios ácidos de Lewis, mientras que al no contar la alúmina con



microporosidad, la pérdida de área en éstos ($\approx 8\%$ respecto al catalizador antes de reacción) se debe exclusivamente a desactivación de sitios Brönsted.

Para la alúmina pura, por tanto, la pérdida de área BET se debe a desactivación de sitios Lewis exclusivamente, además de que este catalizador presenta una disminución en el tamaño de poro promedio, adquiriendo con ello un perfil de porosidad similar a los catalizadores de zeolita en matriz de alúmina (Gráfica 15).

Tomando en cuenta los resultados previos a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 0.2 g de catalizador, el comportamiento con 50 mg en la selectividad de la alúmina pura se puede explicar al considerar que en el caso de los sitios ácidos de Lewis, al menos parte del etileno se genera a partir de dietil éter como intermediario, como lo sugieren algunos autores (Khoa Phung & Busca, 2015), razón por la cual al haber menor número de sitios ácidos y tiempo de contacto (debido a la menor carga de catalizador) existe el aumento de dietil éter y disminución del etileno. En el caso de la zeolita pura el aumento de la selectividad y rendimiento de etileno puede deberse a que al reducir la cantidad de catalizador se inhibieron también reacciones consecutivas de oligomerización y desintegración. Los esquemas de reacción derivados de estas observaciones se muestran en las Figuras 20 a 25.

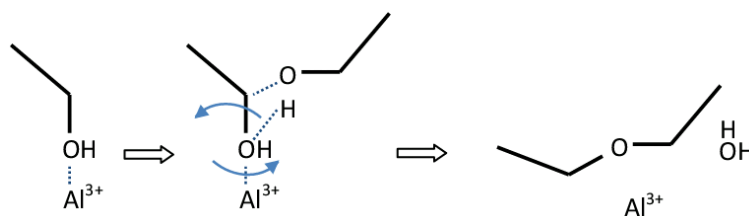


Figura 20: Formación de dietil éter a partir de etanol en sitios Lewis.

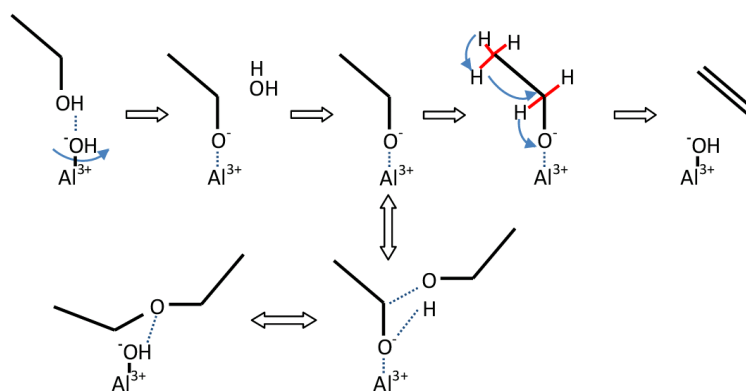


Figura 21: Formación de etileno a partir de dietil éter o etanol en sitio Lewis hidroxilado.

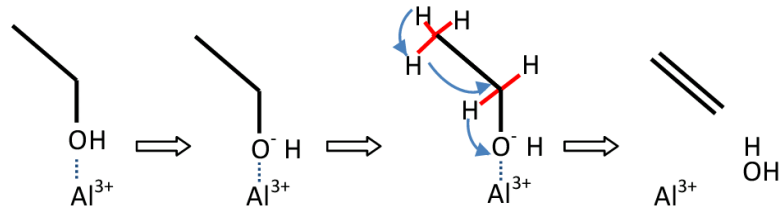


Figura 22: Formación de etileno a partir de etanol en sitio Lewis.

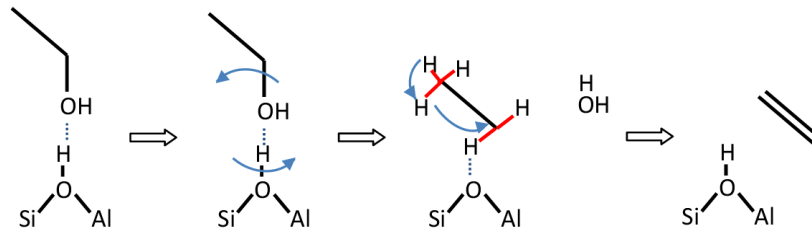


Figura 23: Formación de etileno a partir de etanol en sitio ácido de Brønsted.

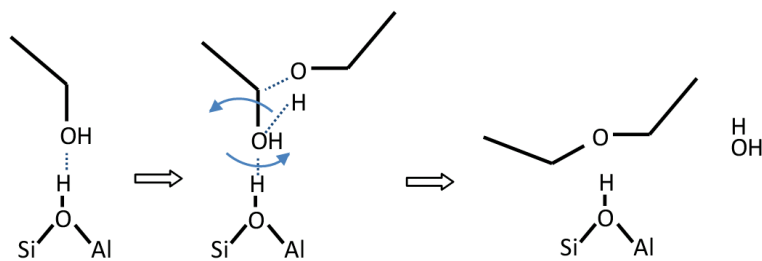


Figura 24: Formación de dietil éter a partir de etanol en sitio ácido de Brønsted.

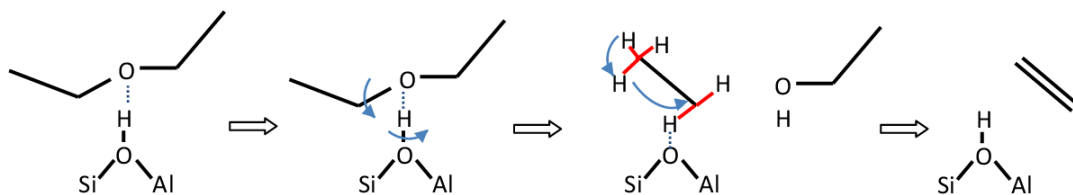
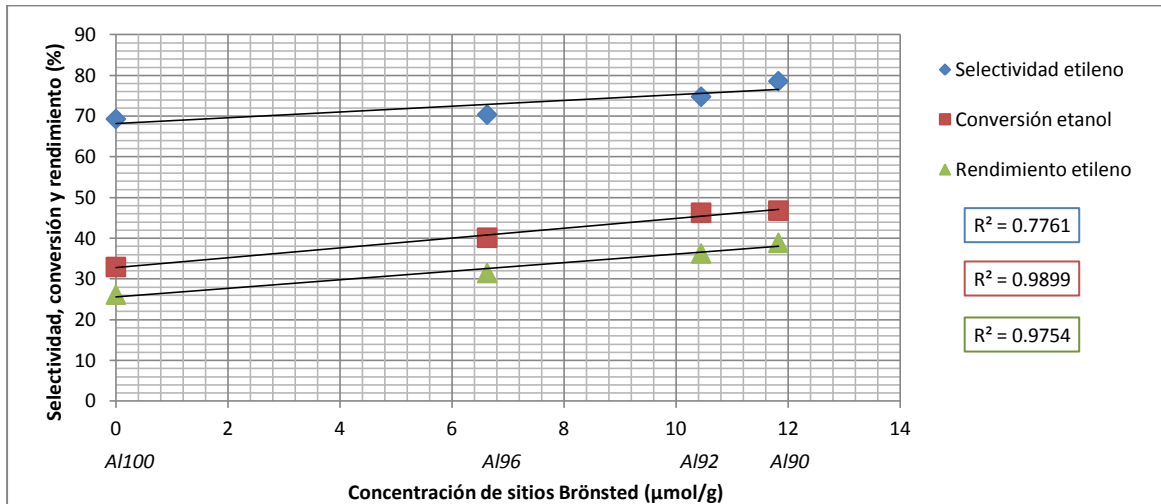
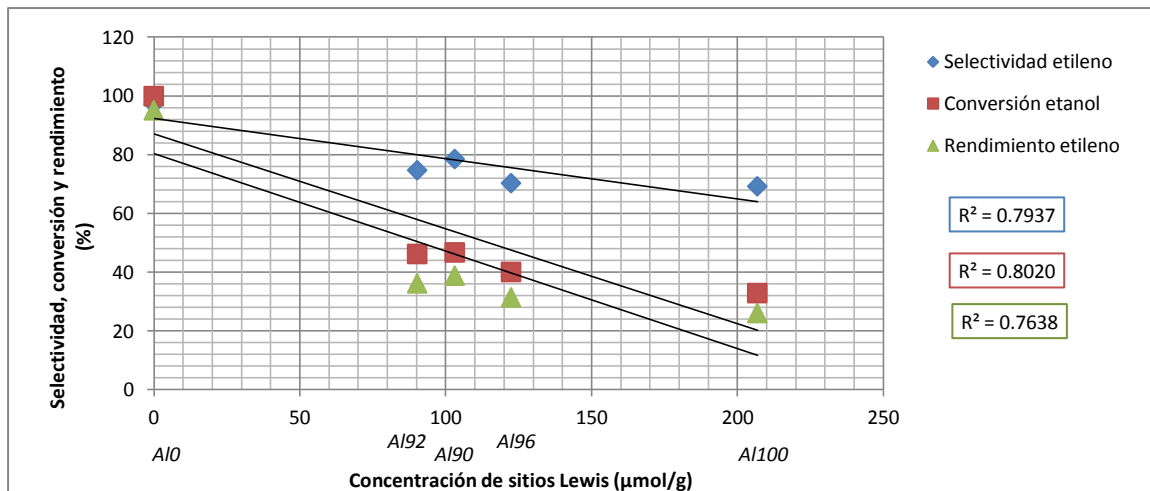


Figura 25: Formación de etileno a partir de dietil éter en sitio ácido de Brønsted.

Al graficar los resultados de las muestras usando 50 mg de catalizador respecto a las concentraciones de sitios Lewis y Brønsted se obtuvieron las tendencias mostradas en las Gráficas 16 y 17. En este caso al utilizar 50 mg de catalizador se obtuvo de nuevo una mejor correlación para los datos (R^2) respecto a la concentración de sitios Brønsted, lo que demuestra que hay una relación más estrecha de la formación de etileno con estos sitios.

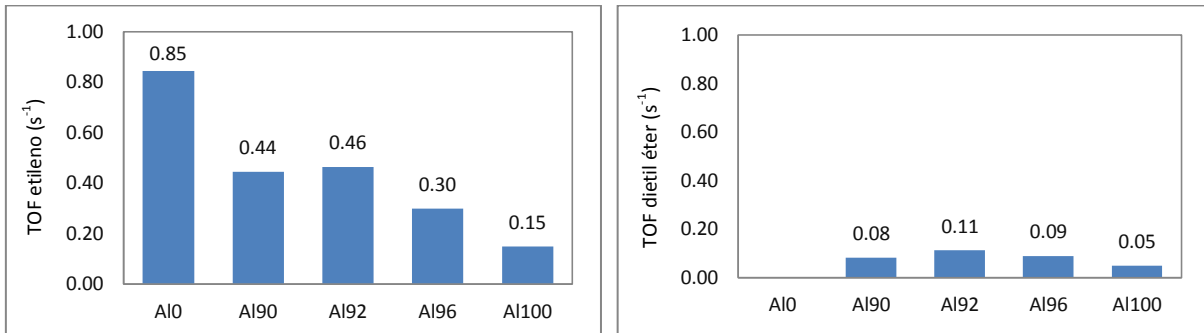


Gráfica 16: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 50 mg de catalizador.



Gráfica 17: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 50 mg de catalizador.

Se decidió estimar el TOF (turnover frequency) como se indica en el apéndice IV para las pruebas con 50 mg de catalizador con el objeto de confirmar si existe una relación entre la fuerza ácida de los sitios Lewis y Brönsted, y la actividad de los catalizadores, pues el TOF representa el número de ciclos catalíticos que se llevan a cabo en un sitio activo por unidad de tiempo. El cálculo del TOF se realizó con la concentración total de sitios ácidos superficiales, es decir Lewis y Brönsted, por lo que resultará en un valor promedio pues no se está considerando la diferencia de actividad entre los diferentes tipos de sitios (Boudart, 1995).

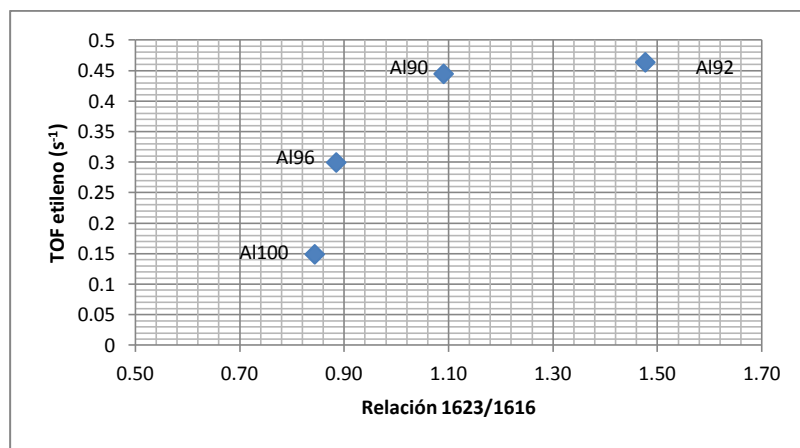


Gráfica 18: TOF (s⁻¹) de etileno (izquierda) y dietil éter (derecha) calculado para la reacción a 300 °C con 50 mg de catalizador.

Existe una disminución en los TOF de etileno al reducirse la cantidad de zeolita, excepto por un aumento en la muestra AI92 (Gráfica 18). Los valores obtenidos para la zeolita pura resultan similares a otros reportados en la literatura (Nash, y otros, 2015), por lo que se espera el cálculo sea válido para el resto de los catalizadores.

Debido a la distinta fuerza ácida de los sitios ácidos de Lewis se decidió verificar si existe alguna correlación entre los distintos tipos de sitios y el TOF (actividad) calculado.

Comparando la relación entre las intensidades de las bandas de 1623 y 1614 cm⁻¹ para las muestras con alúmina (Gráfica 19) se logra una correlación donde el TOF de etileno aumenta cuando hay mayor cantidad de sitios Lewis conformados por cationes de aluminio en coordinación tetraédrica que octaédrica, o de otra manera, una mayor fuerza ácida del sitio Lewis incrementa la actividad, lo cual explica lo anteriormente observado en la Gráfica 18 donde el TOF crece para AI92 pues éste cuenta con sitios ácidos de Lewis más fuertes que AI90.



Gráfica 19: TOF de etileno (s⁻¹) vs relación de intensidades de las bandas a 1623 y 1614 cm⁻¹ calculados para la reacción a 300 °C con 50 mg de catalizador.



La no linealidad de esta correlación (Gráfica 19) del tipo de sitio Lewis respecto al TOF de etileno es posible se deba a que cada tipo de sitio Lewis tiene una contribución distinta a la acidez Lewis total, aunque tampoco debe descartarse que exista algún efecto adicional causado por la interacción entre los propios sitios o su ubicación en la red estructural.

7.3.3 Conclusiones de la evaluación catalítica

Se confirmó que existe una correlación respecto a ambos tipos de sitios ácidos donde la conversión, el rendimiento y selectividad a etileno aumentan con la fuerza ácida del sitio. El hecho de que no resulte ninguna correlación para la concentración total de sitios ácidos indica que la fuerza ácida de cada sitio y el efecto de la vecindad entre estos provoca que no pueda considerarse a la concentración total de sitios ácidos como una simple suma, debiendo asignárseles para ello muy probablemente un factor de contribución a cada tipo de sitio.

Se confirmó también que la reacción de deshidratación de etanol se lleva a cabo en ambos tipos de sitios, con la diferencia de que los sitios ácidos de Brønsted son los que presentan mayor actividad hacia la formación de etileno y por tanto una mejor correlación con los datos obtenidos (Gráficas 8 a 11, 16 y 17), posiblemente por el favorecimiento de un esquema de reacción más directo, mientras que en los sitios ácidos de Lewis la formación de etileno sea mayoritariamente a través del dietil éter como intermediario, cuya descomposición a etileno pudiera verse también beneficiada con la presencia de sitios ácidos de Brønsted (ver Figuras 20 a 25). Una explicación general de estas diferencias se sugiere a continuación:

A bajas temperaturas (200 °C), al haber también bajas conversiones de etanol (alta presencia de moléculas de etanol), se favorece la formación de dietil éter en los sitios ácidos de Lewis como se muestra en el esquema de la Figura 20, a su vez, el agua generada es capaz de hidroxilar a los sitios ácidos de Lewis (cationes de Al^{3+}) formando etileno de acuerdo con el esquema de la Figura 21, ya sea a partir del etanol o del dietil éter (Khoa Phung & Busca, 2015). A más altas temperaturas (≥ 300 °C) en donde la conversión de etanol es mucho más alta y la hidroxilación de los sitios Lewis ya no sería tan factible, se favorece la formación de etileno directamente a partir de etanol de acuerdo con la Figura 22.

En cuanto a los sitios ácidos de Brønsted, se plantean dos posibles explicaciones: La formación tanto de etileno como de dietil éter es directa a partir del etanol y sólo está influenciada por la temperatura y la cantidad de moléculas de etanol presentes en el medio de reacción, siendo aún así los sitios más



activos a la formación de etileno (Figuras 23 y 24), o por otro lado, que el dietil éter actúe como intermediario en la formación de etileno pero su descomposición sea más rápida que en los sitios Lewis (Figura 25), razón por la que a 200 °C hay menor formación de dietil éter en AlO que en Al90 pero mayor de etileno (Gráfica 5), y a 300 °C con 50 mg de catalizador (Gráficas 13 y 14) en AlO la carga de catalizador en el reactor es lo suficientemente grande todavía como para descomponer todo el dietil éter formado.



8. CONCLUSIONES

La incorporación de zeolita ZSM5 en matriz de alúmina incrementa el área específica de los catalizadores, pero el tamaño de poro es similar al presentado por la muestra de alúmina.

La concentración de sitios ácidos de Lewis fue mayor para los catalizadores con alto contenido de alúmina (Al98 a Al90) mientras que la de sitios ácidos de Brönsted en catalizadores alúmina-zeolita solamente se observó en el catalizador Al90.

La fuerza ácida de los sitios de Lewis y Brönsted es suficiente para que permanezca adsorbida la piridina aún a 350 °C. Se identificaron dos tipos de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores: Sitios coordinativamente insaturados (CUS) de cationes de Al^{3+} en coordinación tetraédrica (Td) y CUS de cationes de Al^{3+} en coordinación octaédrica (Oh), encontrándose que la fuerza ácida de los sitios de Al^{3+} Td es mayor a la de los sitios Al^{3+} Oh.

La producción de etileno se efectúa en ambos tipos de sitios ácidos (Lewis y Brönsted) cuyos esquemas de reacción son influenciados principalmente por la fuerza ácida del sitio y la concentración de las especies en superficie.

En los sitios Lewis el producto dietil éter participa como intermediario en la formación de etileno, incluso a temperaturas donde su formación no está termodinámicamente favorecida ($T > 200$ °C). En los sitios Brönsted la formación de etileno se da posiblemente a través de un esquema de reacción más directo, lo cual se refleja en la mayor actividad de estos sitios (TOF de $0.85\ s^{-1}$ para etileno en zeolita y de $0.15\ s^{-1}$ en alúmina) y en el favorecimiento de reacciones consecutivas secundarias.

A una temperatura ≥ 300 °C se obtiene alto rendimiento y selectividad de etileno ($\geq 88\%$ mol y 85% mol respectivamente) y alta conversión de etanol ($\geq 70\%$) en todos los catalizadores.

El rendimiento de etileno se ve favorecido a mayor concentración de sitios Brönsted y fuerza ácida del sitio Lewis. Un incremento en la concentración de sitios Brönsted permitirá obtener rendimientos, selectividades y conversiones más altas con una menor carga de catalizador.

Una alta concentración de sitios Brönsted conduce a un mayor contenido final de productos secundarios (cadenas lineales de hasta cuatro carbonos) y coque, causando este último una menor vida útil del catalizador; sin embargo, si el interés del proceso es continuar con las reacciones de oligomerización del etileno, es posible modular la cantidad de sitios Brönsted para optimizar la formación de productos secundarios deseados y la vida útil del catalizador.



En este trabajo la muestra Al90 (90% m/m alúmina, 10% m/m zeolita ZSM5) es la mejor opción de catalizador debido a su desempeño equiparable a la zeolita pura con alta selectividad y rendimiento a etileno (97% mol y 89% mol respectivamente a 300 °C con 0.2 g de catalizador), y su posible mayor vida útil al presentar menor formación de coque.



9. REFERENCIAS

- Alexandri Riona, R., Rodríguez Bolaños, F., García Jiménez, E., Ubaldo Higuera, A. d., Ramírez Flores, T., & Gutiérrez Olvera, L. (2017). *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2017-2031*. Secretaría de Energía, México.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.
- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., & Forni, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of Chemical Society*, 92(8), 1401-1407.
- Boudart, M. (1995). Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 661-666.
- Brodu, N., Manero, M. H., Andriantsiferana, C., Pic, J. S., & Valdés, H. (2013). Role of Lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement. *Chemical Engineering Journal*, 231, 281-286.
- Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (Febrero de 1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá, Colombia: Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de Colombia.
- Carrazán, S. R., Martín, C., Solana, G., & Rives, V. (1998). *Adsorción y oxidación de 2 butanol sobre sistemas WO_x/Y ($Y=MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2$ y Nb_2O_5): Efecto de la acidez superficial*. Universidad de Salamanca, Departamento de química inorgánica, Salamanca, España.
- Derouane, E., Védrine, J., Ramos Pinto, R., Borges, P., Costa, L., Lemos, M., Lemos, F., 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*, 55(4), 454-515.
- E. Fletcher, R., Ling, S., & Slater, B. (2017). Violations of Löwenstein's rule in zeolites. *Chemical Science*, 8, 7483-7491.
- Emeis, C. (Jan de 1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141, 347-354.
- Esteve Ciudad, P. (1998). *Tesis doctoral: Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre tamices moleculares de poro grande conteniendo titanio*. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de química, Valencia.
- Fieser, L. F., & Fieser, M. (1985). *Química orgánica fundamental*. Barcelona: Reverté S.A.
- Fulton, J. W. (1986). Making the catalyst. *CE refresher catalyst engineering* 3, 59-63.
- Gelati, P. R., Sarli, G. O., Soracco, C. G., Lozano, L. A., & Filgueira, R. R. (2009). Influencia de la materia orgánica en la superficie específica de un Argiudol típico. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, XLI(2), 117-126.
- Groutas, W. C. (2002). *Mecanismos de reacción en química orgánica*. Ciudad de México: McGraw-Hill.
- Isernia Trebols, L. F. (2010). Estudio por espectroscopía FTIR de la relación entre la acidez, el aluminio extrarreticular y el agua molecular adsorbida, en una zeolita ZSM-5 tratada hidrotérmicamente. *VIII Congreso Científico de la Universidad de Oriente*.
- Janlamool, J., & Jongsomjit, B. (Abril de 2017). Catalytic Ethanol Dehydration to Ethylene over Nanocrystalline χ - and γ - Al_2O_3 Catalysts. *Journal of Oleo Science*, 66(9), 1029-1039.
- Jin, F., & Li, Y. (2009). A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. *Catalysis Today*, 145, 101-107.
- Kagyrmanova, A., Chumachenko, V., Korotkikh, V., Kashkin, V., & Noskov, A. (2011). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. *Chemical Engineering Journal*, 176-177, 188-194.
- Khoa Phung, T., & Busca, G. (2015). Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chemical Engineering Journal*, 272, 92-101.
- Khoa Phung, T., Proietti Hernández, L., Lagazzo, A., & Busca, G. (2015). Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Bronsted acidity and confinement effects. *Applied catalysis A*(493), 77-89.



- Khoa Phung, T., 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.
- Klages, F., & Gómez Aranda, V. (2006). *Tratado de química orgánica* (Vol. 1). Berlín: Reverté.
- Loewenstein, W., & Lowenstein, M. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39, 92-96.
- Marques, J. P., Gener, I., Ayrault, P., Bordado, J. C., Madeira Lopes, J., Ramôa Ribeiro, F., & Guisnet, M. (2005). Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups. *Comptes Rendus Chimie*(8), 399-410.
- McMurry, J. (2001). *Química orgánica* (5ta ed.). México: International Thomson Editores, S.A de C.V.
- Morterra, C., Chiorino, A., Ghiotti, G., & Garrone, E. (1979). Surface acidity of η -alumina. (I. d.-F. Torino, Ed.) 281-288.
- Nash, C. P., Ramanathan, A., Ruddy, D. A., Behl, M., Gjersing, E., Griffin, M., Zhu, H., Subramaniam, B., Schaidle, J. A., Hensley, J. E. (2015). Mixed alcohol dehydration over Bronsted and Lewis acidic catalysts. *Applied catalysis A: General*, 1-15.
- Padilla Flores, J. M. (2009). *Tesis doctoral: Efecto de la adición de Ce^{3+} o La^{3+} a la bohemia en catalizadores de $Pd/\gamma-Al_2O_3-Ce$ y $Pt/\gamma-Al_2O_3-La$ en la combustión de benceno y tolueno*. Ciudad de México: UAM Iztapalapa.
- Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of catalysis*(2), 371-379.
- Rodríguez Romero, L. (1998). *Tesis doctoral: Estudio de la oxidación parcial de metano sobre catalizadores de WO_3 soportados*. Universidad de Castilla-La Mancha.
- Rojas Cervantes, M. L. (2015). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2012). *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications* (Segunda ed.). Elsevier.
- Rubinson, J. F., & Rubinson, K. A. (2001). *Análisis instrumental*. Madrid, España: Prentice Hall.
- Saalfeld, H. (1958). The dehydration of gibbsite and the structure of a tetragonal $\gamma-Al_2O_3$. *Clay Mineral Bulletin*(3/19), 249-257.
- Salinas Callejas, E., & Gasca Quezada, V. (2009). Los biocombustibles. *El Cotidiano*.
- Sepúlveda González, I. (2012). Bioturbosina. Producción de cultivos energéticos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 3(3), 579-594.
- Sykes, P. (2002). *Mecanismos de reacción en química orgánica*. Reverté S.A.
- Tertian, R., & Papee, D. (1958). Thermal & Hydrothermal Transformations of Alumina. *Journal de Chimie Physique*(55), 341-353.
- Urresta, J. (2014). Deshidratación de los alcoholes presentes en el aceite fusel y su conversión en alquenos empleando una zeolita tipo HZSM-5. *Ingeniería y competitividad*, 16(2), 79-90.
- W. Griffin, R. (1981). *Química orgánica moderna*. Florida: Reverté.
- Zayas Ramírez, M. L. (2005). *Tesis licenciatura: Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores $Ag/Al_2O_3-CeO_2$ para la eliminación del óxido nítrico*. Puebla, Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Zhang, M., & Yu, Y. (2013). Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 9505-9514.



ANEXO I: ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Nomenclatura utilizada para cada muestra de catalizador.....	18
Tabla 2: Propiedades texturales calculadas mediante fisorción de nitrógeno para muestras antes de reacción.	23
Tabla 3: Máximos de bandas FTIR resta después de adsorción de piridina para cada catalizador a 200 °C en la región de 1425 a 1650 cm ⁻¹	29
Tabla 4: Máximos de bandas FTIR resta después de adsorción de piridina para cada catalizador a 350 °C en la región de 1425 a 1650 cm ⁻¹	29
Tabla 5: Por ciento mol de productos secundarios en el efluente a 200, 300 y 350 °C usando 0.2 g de catalizador.....	34
Tabla 6: Por ciento mol de productos secundarios en el efluente a 300 °C usando 50 mg de catalizador.	38
Tabla 7: Comparativo de propiedades texturales calculadas mediante fisorción de nitrógeno para muestras antes y después de reacción.....	39



ANEXO II: ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Prospectiva de producción, demanda e importación de gasolinas 2017-2031 en México (Alexandri Riona, y otros, 2017).	3
Figura 2: Etapas en la tecnología Alcohol to Jet Fuel (ATJ).	3
Figura 3: Ejemplo de sistema de deshidratación de un alcohol sobre alúmina a presión reducida (Fieser & Fieser, 1985).....	4
Figura 4: Pasos de reacción sugeridos en la deshidratación de etanol en catálisis heterogénea.	6
Figura 5: Proceso de preparación de catalizadores por mezclado.	8
Figura 6: Proceso de preparación de catalizadores por impregnación.....	8
Figura 7: Proceso de preparación de catalizadores por precipitación.....	9
Figura 8: Esquema de cationes de Al^{3+} con coordinación tetraédrica (a) y octaédrica (b) y ejemplos de sus posibles interacciones en la red cristalina.	10
Figura 9: Representación de la red cristalina de una alúmina, A) átomos de aluminio en coordinación octaédrica, B) átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, C) cationes de aluminio en coordinación octaédrica, D) cationes de aluminio en coordinación tetraédrica. Los círculos grandes representan oxígenos, la línea punteada indica un segundo plano inferior.	11
Figura 10: Representación estructural de una zeolita ZSM5, A) cavidad individual, B) sistema de cavidades.....	11
Figura 11: Formas comunes de adsorción de la piridina; a) piridina coordinada, b) ion piridinio, c) puente de hidrógeno.	14
Figura 12: Sistema para adsorción de piridina.....	20
Figura 13: Sistema de reacción para deshidratación catalítica de etanol.	21
Figura 14: Esquema de sitios en estructuras a base de alúmina y sílice-alúmina; a) sitio ácido de Brönsted tipo puente Al-O-Si, b) sitio ácido de Lewis hidroxilado, c) sitio ácido de Lewis por vacante en aluminio, d) sitio ácido de Brönsted en grupo silanol.	24
Figura 15: Espectros resta (espectros obtenidos menos espectros después de tratamiento en vacío) FTIR de piridina adsorbida después de evacuación a 200 °C. a) Región de 1350 a 1700 cm^{-1} , b) región de grupos hidroxilo de 3500 a 4000 cm^{-1}	25
Figura 16: Espectros resta (espectros obtenidos menos espectros después de tratamiento en vacío) FTIR de piridina adsorbida después de evacuación a 350 °C. a) Región de 1350 a 1700 cm^{-1} , b) región de grupos hidroxilo de 3500 a 4000 cm^{-1}	26
Figura 17: Reacciones principales en la deshidratación catalítica de etanol.	31
Figura 18: Muestras después de reacción usando 0.2 g de catalizador en corridas a 200, 300 y 350 °C. A) AlO, B) Al90, C) Al92, D) Al94, E) Al96, F) Al98, G) Al100.....	34
Figura 19: Muestras después de reacción usando 50 mg de catalizador en corridas a 300 °C. A) AlO, B) Al90, C) Al92, D) Al96, E) Al100.....	38
Figura 20: Formación de dietil éter a partir de etanol en sitios Lewis.....	40
Figura 21: Formación de etileno a partir de dietil éter o etanol en sitio Lewis hidroxilado.	40
Figura 22: Formación de etileno a partir de etanol en sitio Lewis.....	41
Figura 23: Formación de etileno a partir de etanol en sitio ácido de Brönsted.	41
Figura 24: Formación de dietil éter a partir de etanol en sitio ácido de Brönsted.....	41
Figura 25: Formación de etileno a partir de dietil éter en sitio ácido de Brönsted.....	41



ANEXO III: ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Curvas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	22
Gráfica 2: Distribución de tamaño de poro de las muestras de catalizador antes de reacción.	23
Gráfica 3: Concentración de sitios ácidos calculados ($\mu\text{mol/g}$) después de evacuación de piridina a 200 °C.	30
Gráfica 4: Concentración de sitios ácidos calculados ($\mu\text{mol/g}$) después de evacuación de piridina a 350 °C.	30
Gráfica 5: Selectividad de los productos de reacción a A) 200 °C, B) 300 °C, C) 350 °C con 0.2 g de catalizador.	32
Gráfica 6: Conversión total de etanol a 200, 300 y 350 °C con 0.2 g de catalizador.	33
Gráfica 7: Rendimiento a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 200, 300 y 350 °C con 0.2 g de catalizador.	33
Gráfica 8: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 200 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 0.2 g de catalizador.	35
Gráfica 9: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 0.2 g de catalizador.	35
Gráfica 10: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 200 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 0.2 g de catalizador.	36
Gráfica 11: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 0.2 g de catalizador.	36
Gráfica 12: Conversión total de etanol con 0.2 g y 0.05 g de catalizador a 300 °C	37
Gráfica 13: Selectividad a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 300 °C con 0.2 g y 0.05 g de catalizador.	37
Gráfica 14: Rendimiento a etileno (izquierda) y a dietil éter (derecha) a 300 °C con 0.2 g y 0.05 g de catalizador.	38
Gráfica 15: Distribuciones de tamaños de poro de las muestras de catalizador antes y después de reacción.	39
Gráfica 16: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Brönsted para todas las muestras excepto zeolita con 50 mg de catalizador.	42
Gráfica 17: Selectividad a etileno, conversión de etanol y rendimiento de etileno obtenidos en la reacción a 300 °C vs concentración de sitios Lewis para todas las muestras con 50 mg de catalizador.	42
Gráfica 18: TOF (s^{-1}) de etileno (izquierda) y dietil éter (derecha) calculado para la reacción a 300 °C con 50 mg de catalizador.	43
Gráfica 19: TOF de etileno (s^{-1}) vs relación de intensidades de las bandas a 1623 y 1614 cm^{-1} calculados para la reacción a 300 °C con 50 mg de catalizador.	43



APÉNDICE I: MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- a) Se calculó la masa necesaria de ZSM5 para obtener 3 gramos de muestra de catalizador según el porcentaje en masa de alúmina respectiva de la muestra.

$$\text{Masa de ZSM5} = (1 - \text{Porcentaje masa de alúmina}) * \text{Masa total de catalizador}$$

- b) Se calculó la masa de alúmina necesaria:

$$\text{Masa de alúmina} = \text{Porcentaje masa de alúmina} * \text{Masa total de catalizador}$$

- c) Se calculó la masa de boehmita necesaria a partir de su conversión estimada a γ -alúmina:

$$\text{Conversión de boehmita a alúmina} = 0.8037$$

$$\text{Masa de boehmita} = \frac{\text{Masa de alúmina}}{0.8037}$$

- d) Se prepara una solución de ácido fórmico 5% m/m (solución final) a partir de una solución de ácido fórmico 88% v/v (solución inicial). En total para todas las muestras se necesitará preparar 40 mL:

$$\text{mL de solución inicial} = \frac{\text{mL de solución final}}{0.88 + \frac{0.88 * 0.95 * \rho_{\text{ácido}}}{0.05 * \rho_{\text{agua}}}}$$

$$\text{mL de agua por agregar} = \text{mL de agua final} - \text{mL de agua inicial}$$

$$\text{mL de agua por agregar} = \left(\text{mL de solución inicial} * \frac{0.88 * 0.95 * \rho_{\text{ácido}}}{0.05 * \rho_{\text{agua}}} \right) - (\text{mL de solución inicial} * 0.12)$$

$$\rho_{\text{ácido}} = 1.2183 \text{ g/mL}$$

$$\rho_{\text{agua}} = 1 \text{ g/mL}$$

- e) Se pesan 0.64 g de boehmita y el resto de la masa necesaria calculada en el inciso c se pesa aparte.
- f) El resto de la masa de boehmita que se pesó aparte se mezcla con la masa de ZSM5 calculada en el inciso a (la mezcla se denomina "polvo A").
- g) A los 0.64 g de boehmita se agregan 5 mL de agua destilada y 5 mL de la solución de ácido fórmico 5% m/m manteniendo agitación constante hasta observar la disolución de la boehmita y la formación de un gel.



- h) Se agrega poco a poco el gel al “polvo A” mezclando durante el proceso hasta formar una pasta.
- i) Se coloca la pasta en una jeringa y se extrude en líneas sobre una placa de vidrio.
- j) Se espera a que el extrudido seque a condición ambiente y después se corta en pellets pequeños (≈ 5 mm) con una navaja.
- k) Los pellets se recolectan en una cápsula de porcelana y se ingresan a una estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 7 horas para retirar humedad remanente. Se dejan enfriar a temperatura ambiente.
- l) Se ingresan a una mufla para su calcinado. Se someten a una rampa de calentamiento de $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, permaneciendo a esa temperatura durante 4 horas y después mediante rampa de calentamiento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, permaneciendo también 4 horas a esa temperatura.
- m) Las muestras enfriadas se colocan en viales identificados y se pesan para obtener el rendimiento de la preparación.

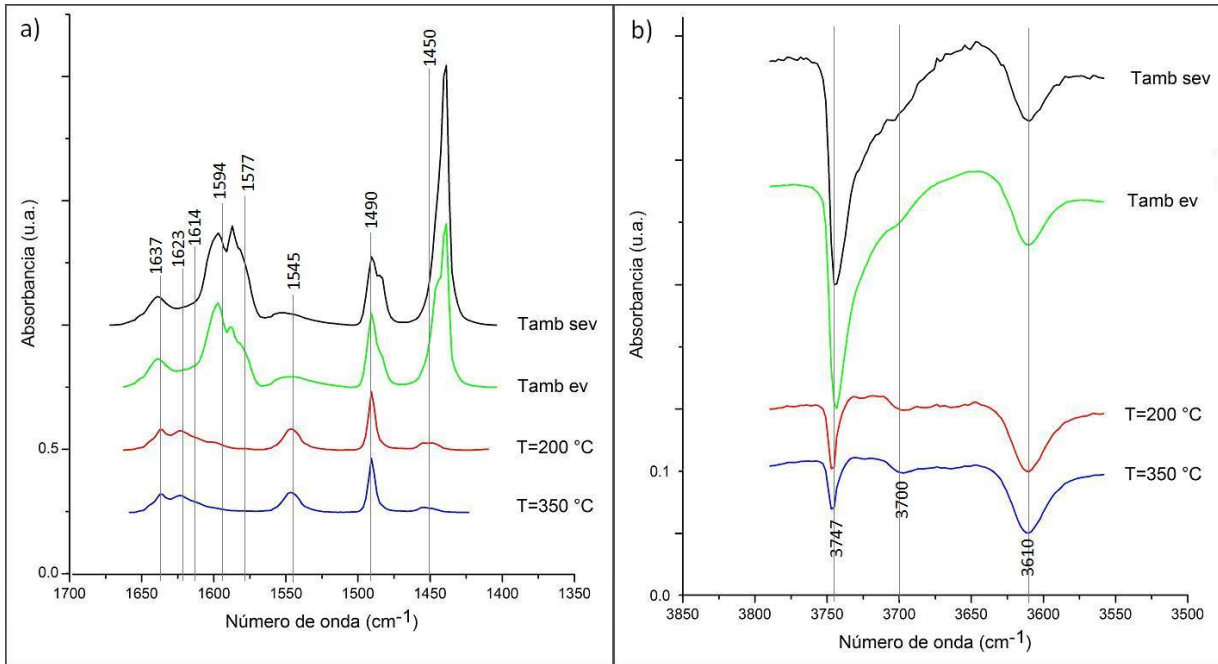
Resultados de la preparación:

Clave	Masa de boehmita usada (g)	Masa de γ -alúmina equivalente (g)	Masa de ZSM5 usada (g)	Masa de catalizador recuperada (g)	Rendimiento (%)
Al98	3.66	2.94	0.06	2.591	86.35
Al96	3.58	2.88	0.12	2.459	81.96
Al94	3.51	2.82	0.18	2.501	83.36
Al92	3.43	2.76	0.24	2.563	85.42
Al90	3.36	2.70	0.30	2.586	86.20

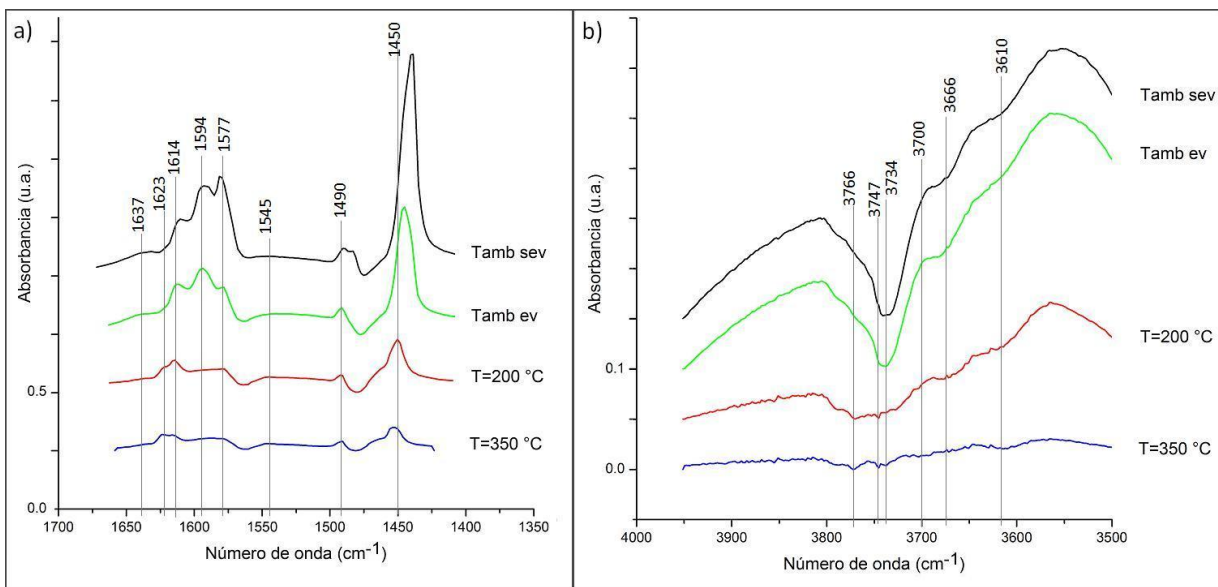


APÉNDICE II: ESPECTROS RESTA FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Muestra AlO, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :

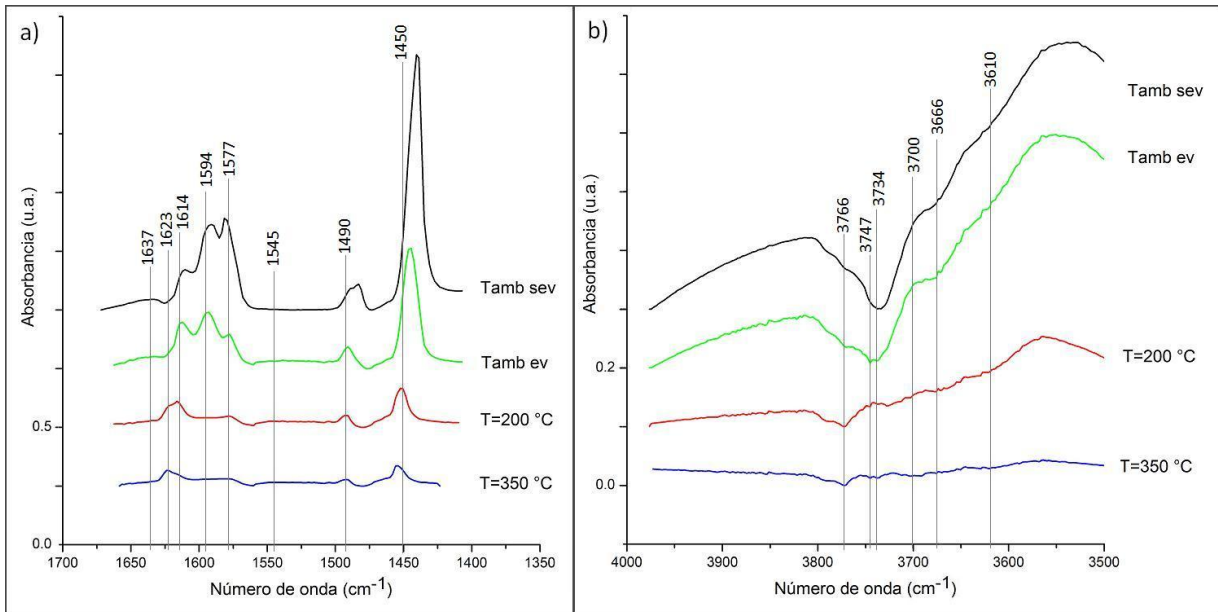


Muestra Al90, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :

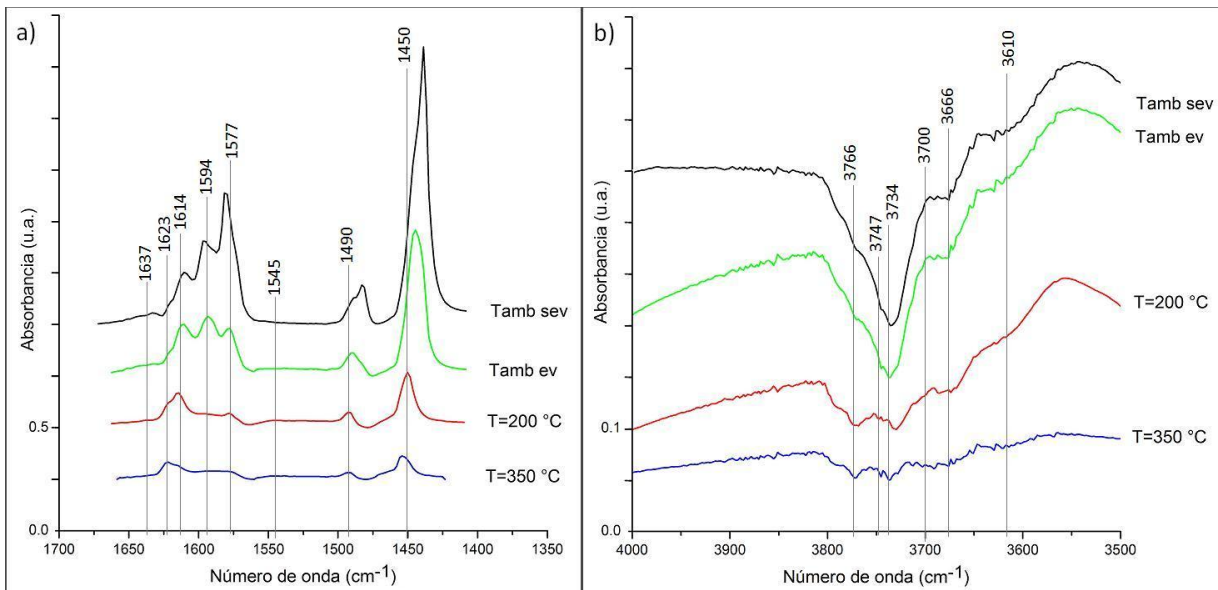




Muestra AI92, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :

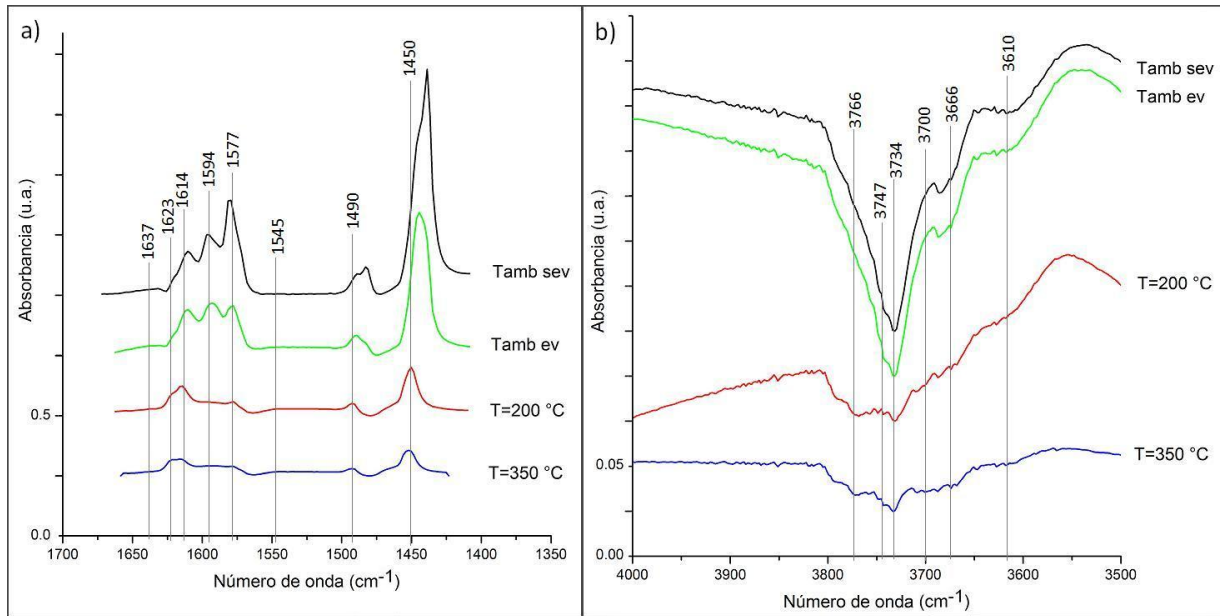


Muestra AI94, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :

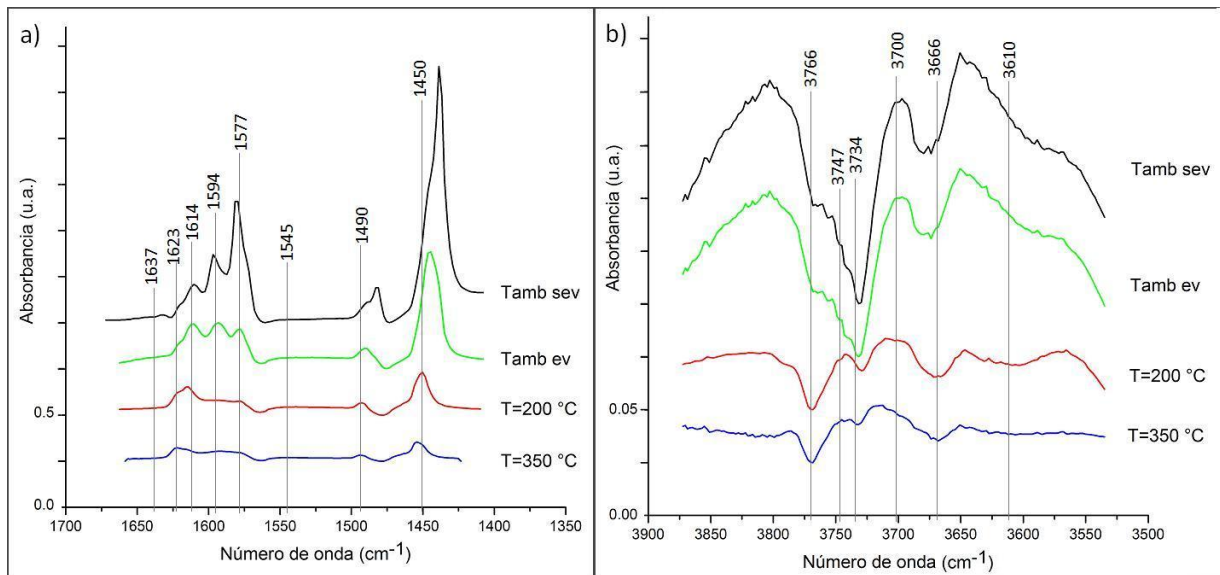




Muestra Al96, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :

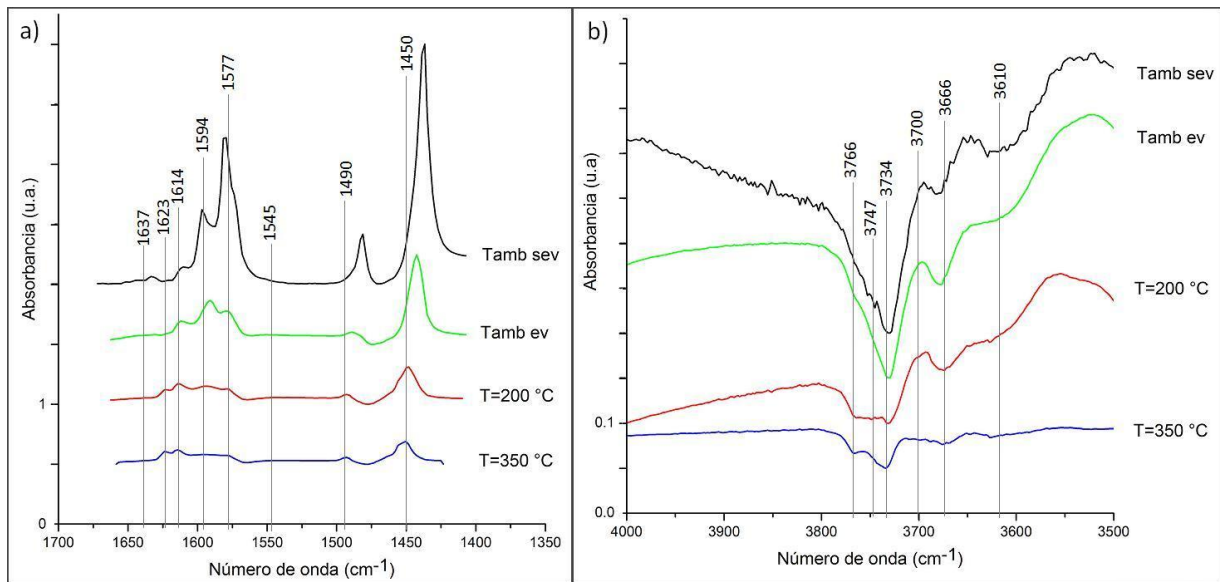


Muestra Al98, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :





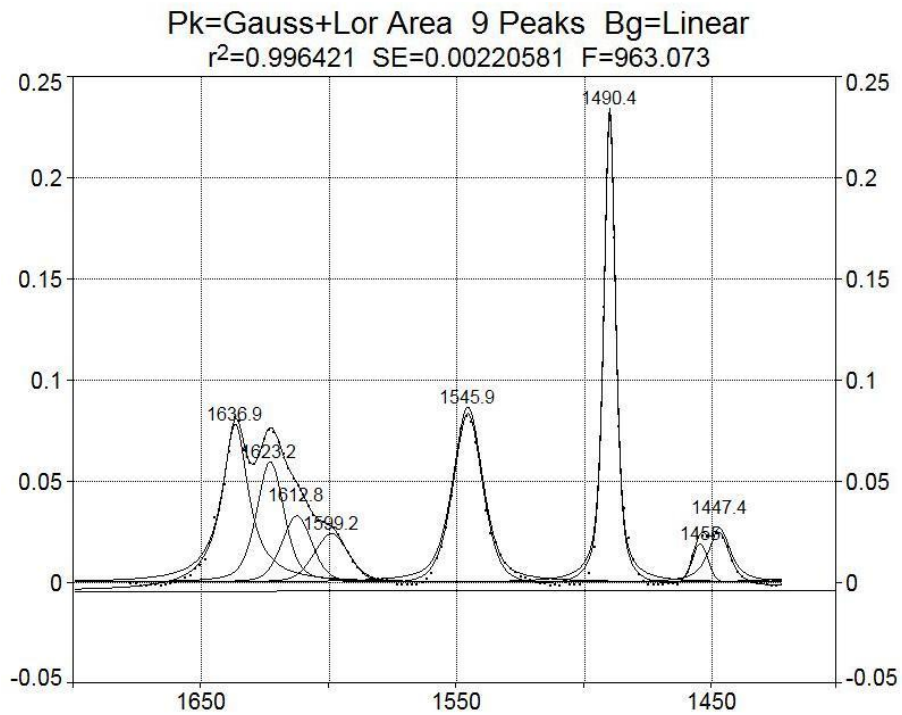
Muestra Al100, a) región de 1400 a 1700 cm^{-1} , b) región de 3650 a 3800 cm^{-1} :



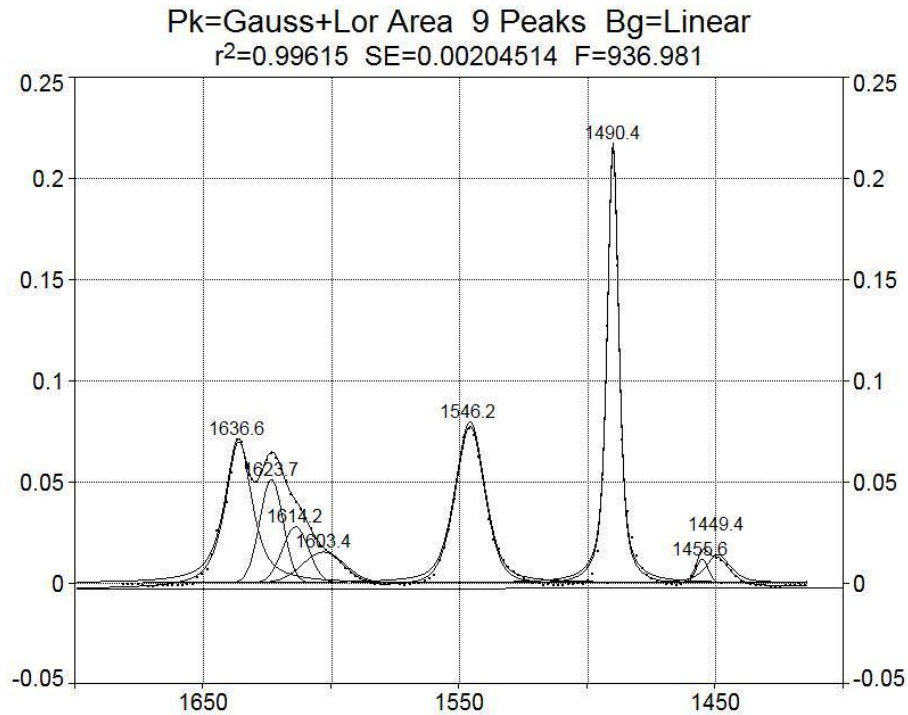


APÉNDICE III: DECONVOLUCIONES DE ESPECTROS RESTA FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

AlO a 200 °C:

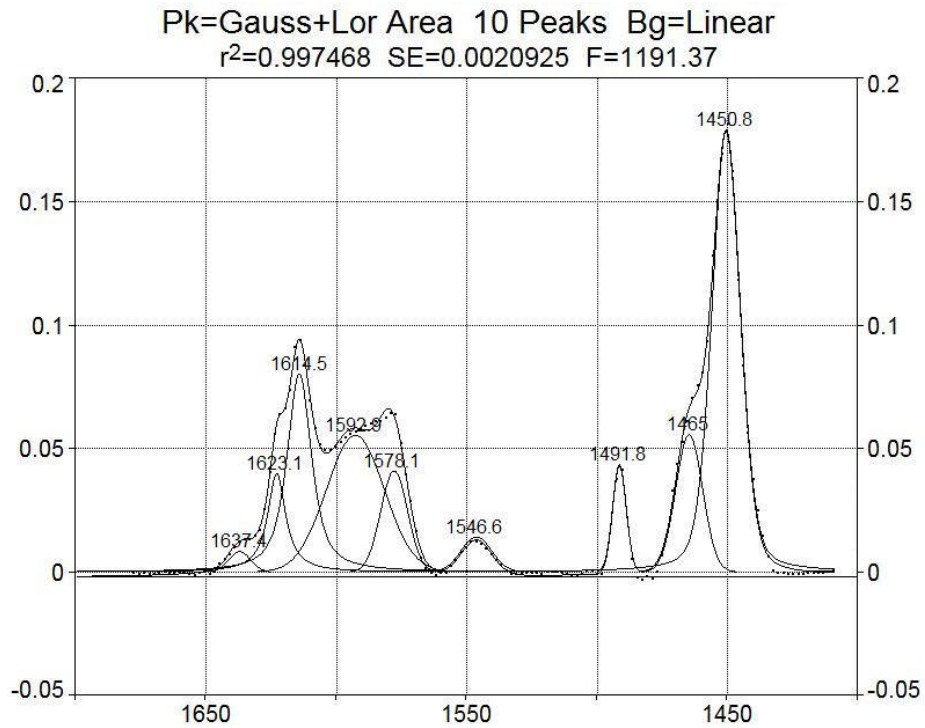


AlO a 350 °C:

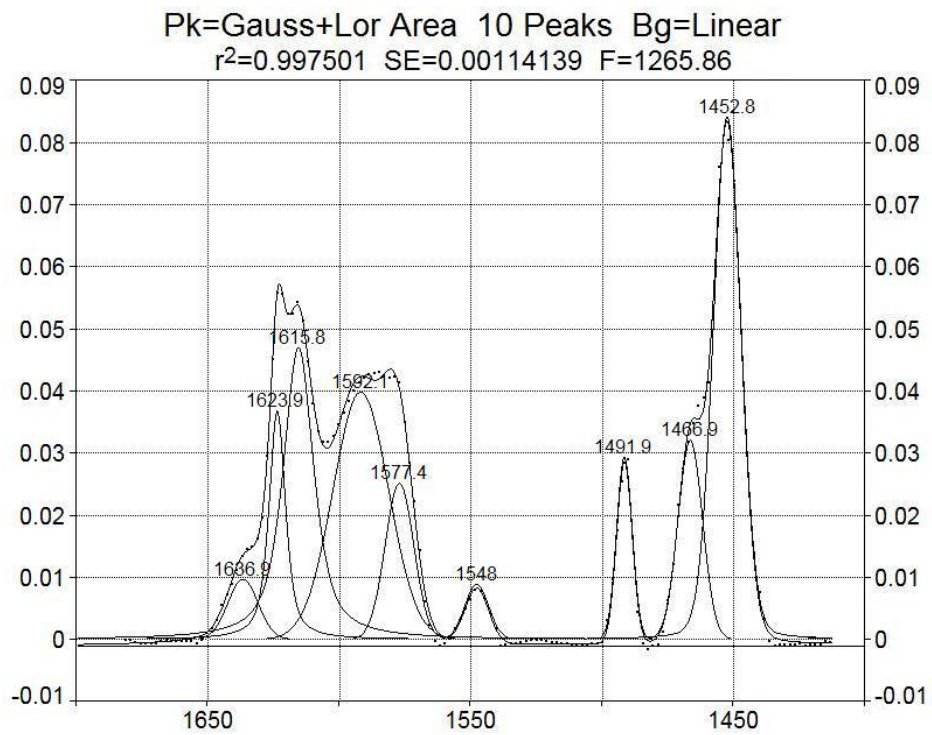




Al90 a 200 °C

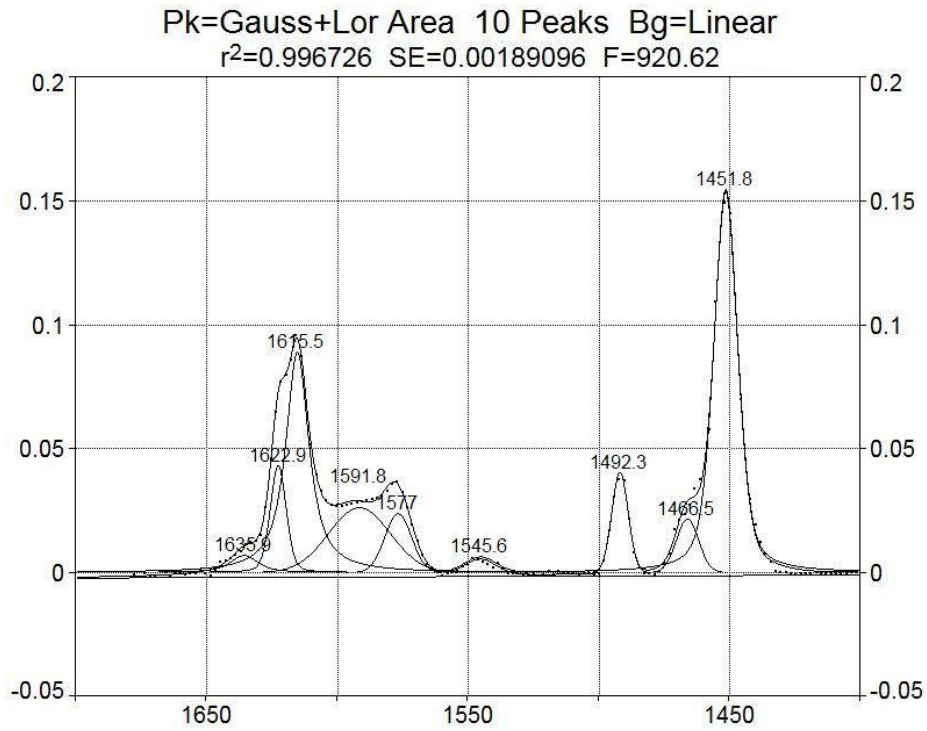


Al90 a 350 °C:

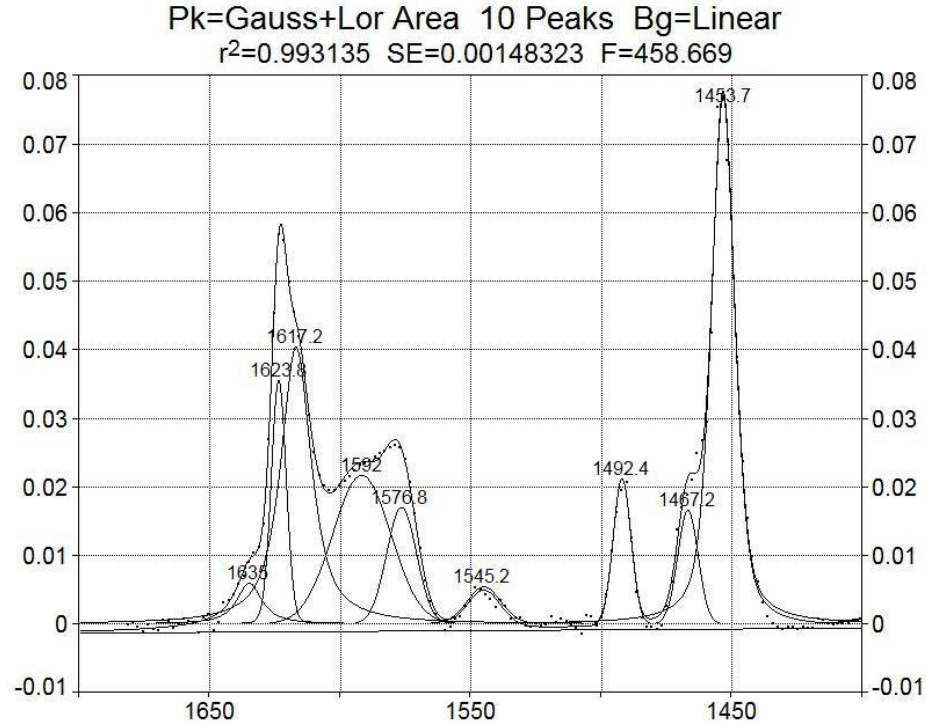




A92 a 200 °C:

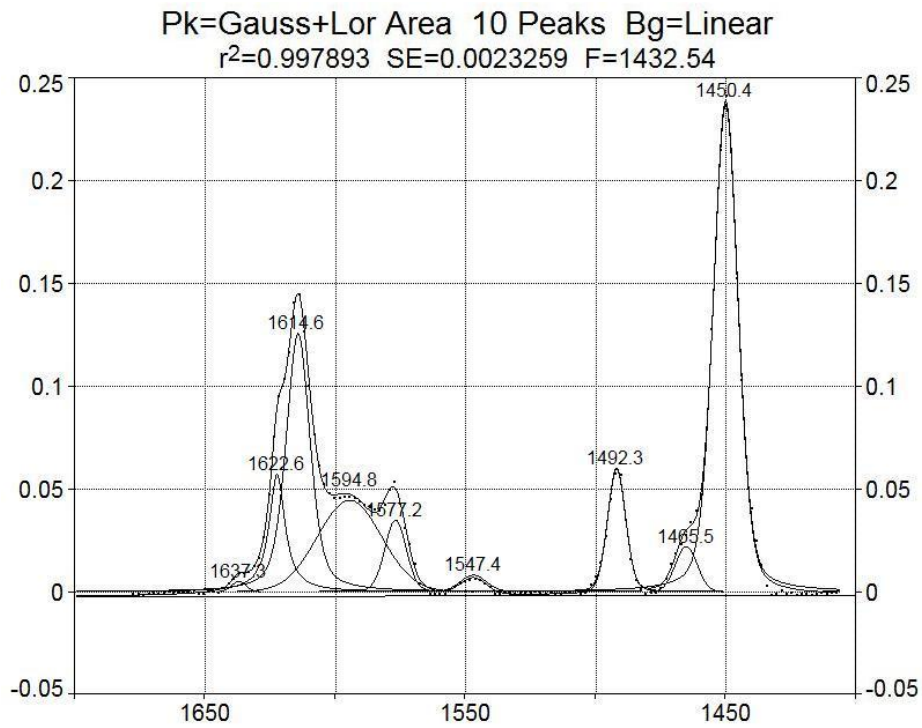


A92 a 350 °C:

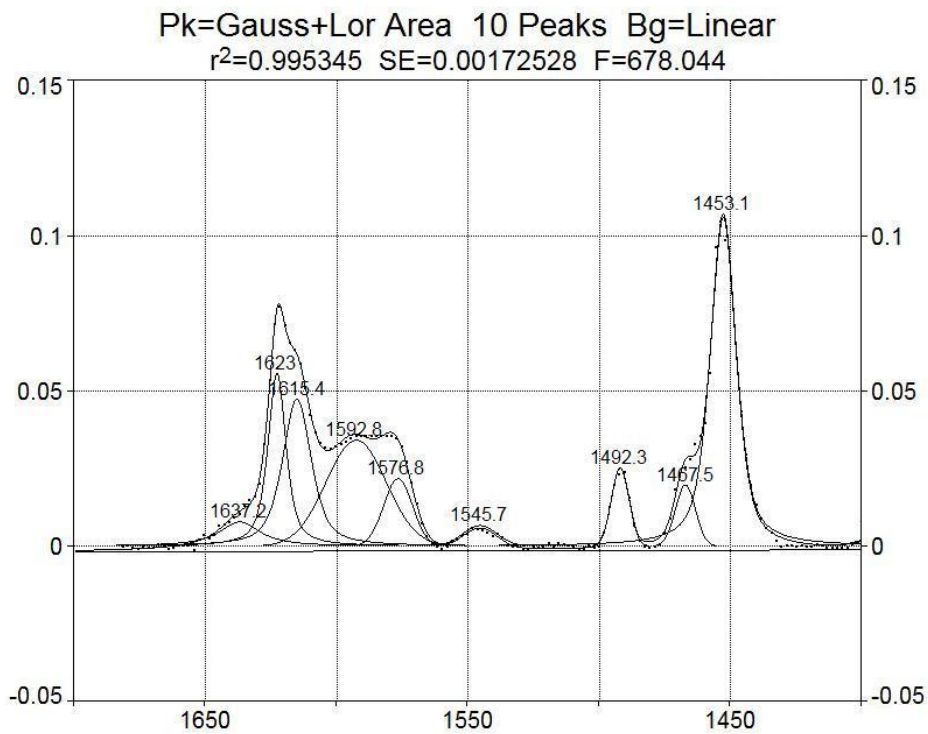




AI94 a 200 °C:

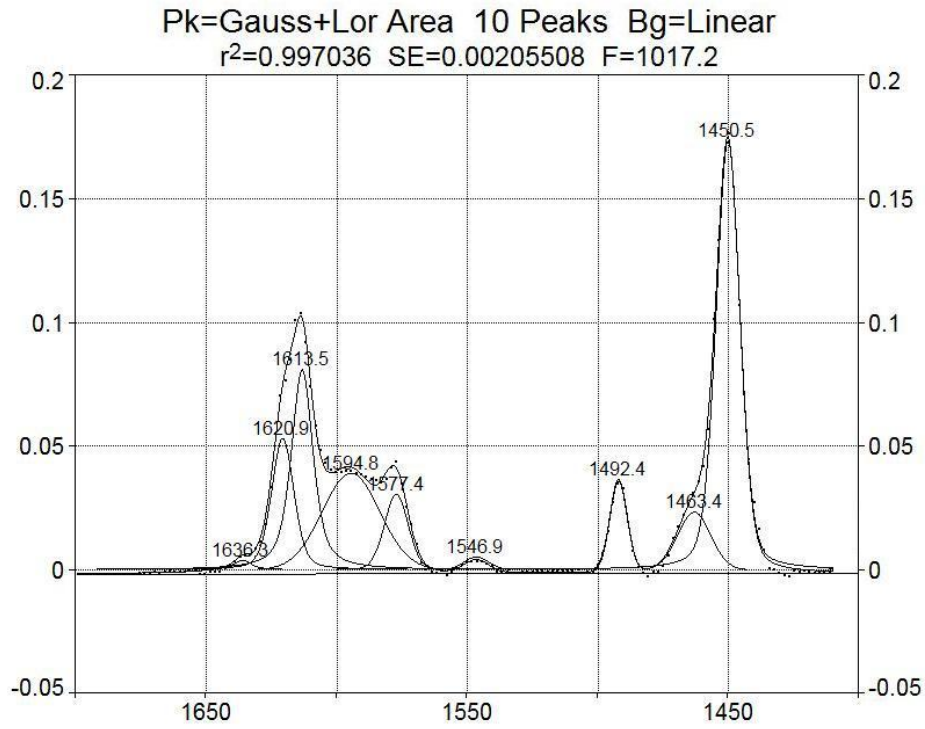


AI94 a 350 °C:

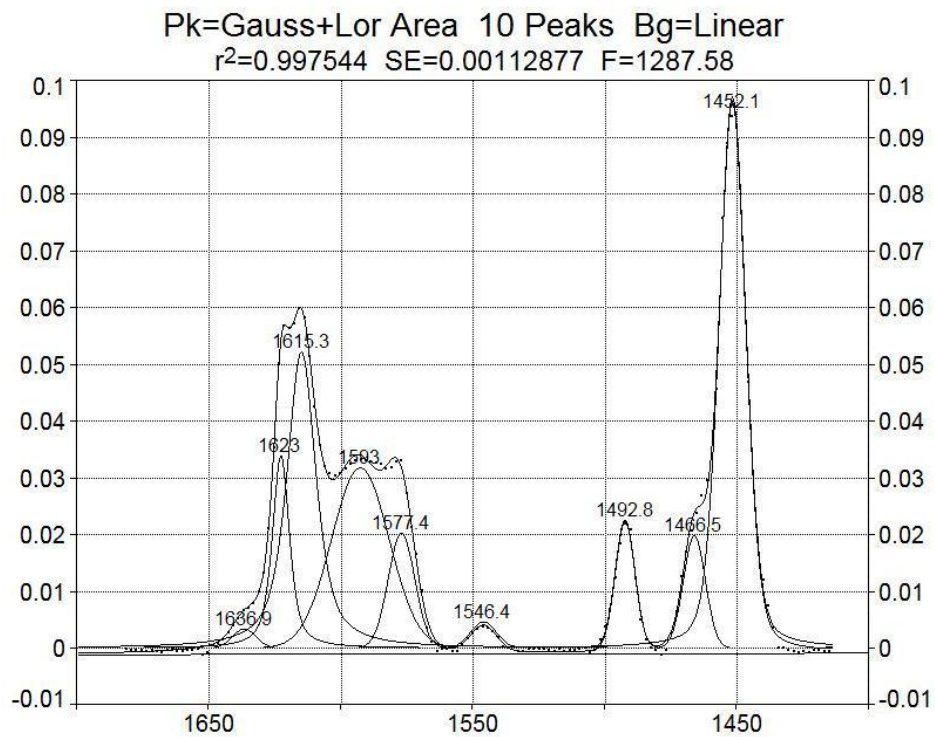




AI96 a 200 °C:

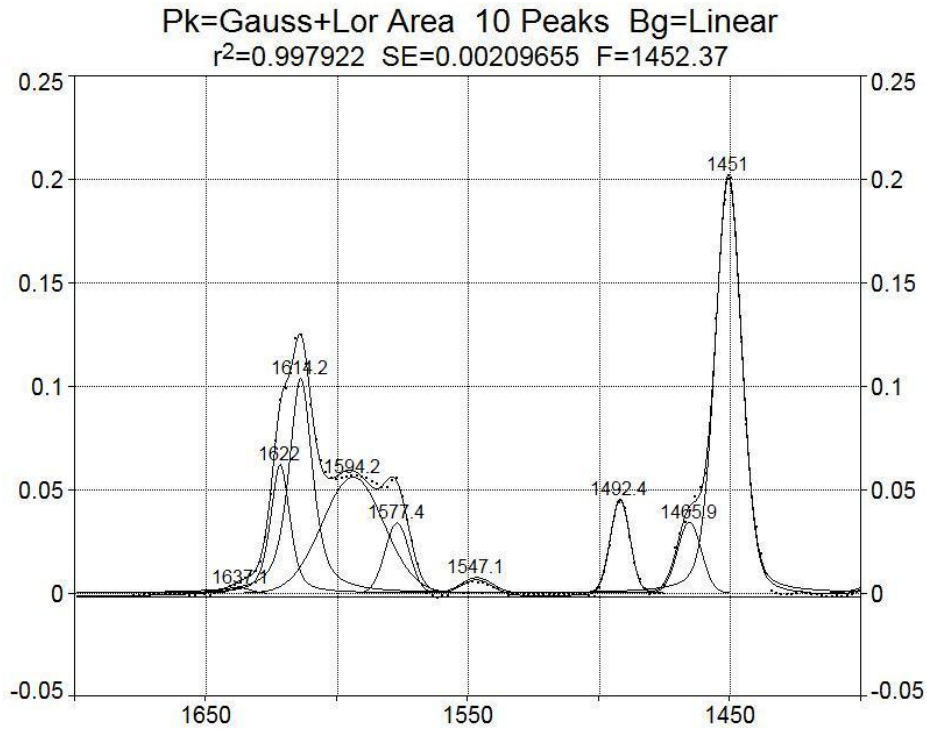


AI96 a 350 °C:

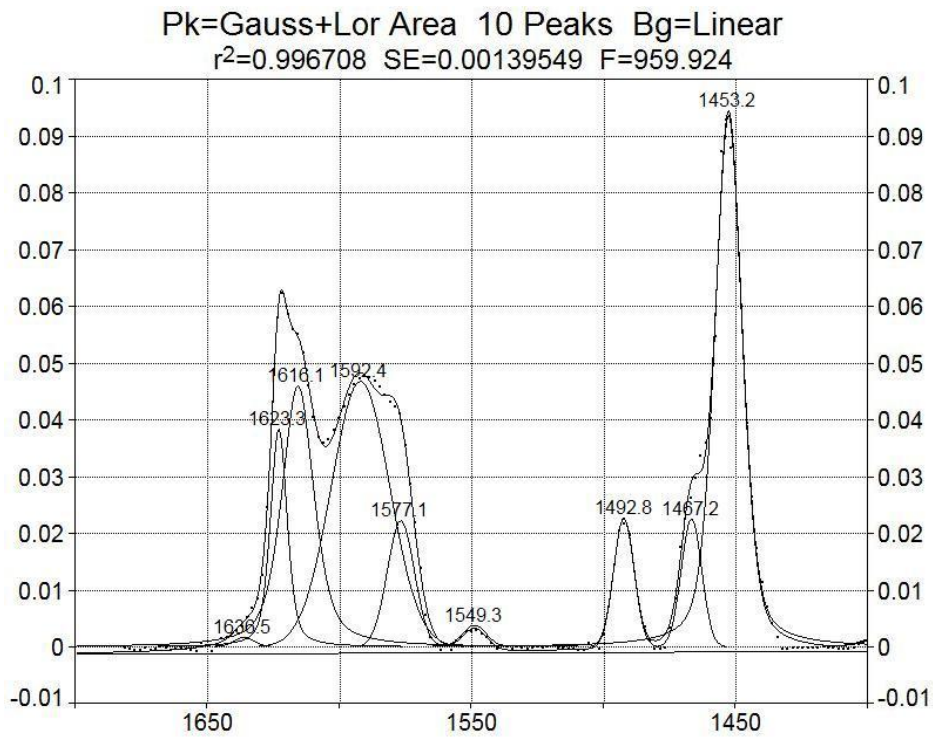




AI98 a 200 °C:

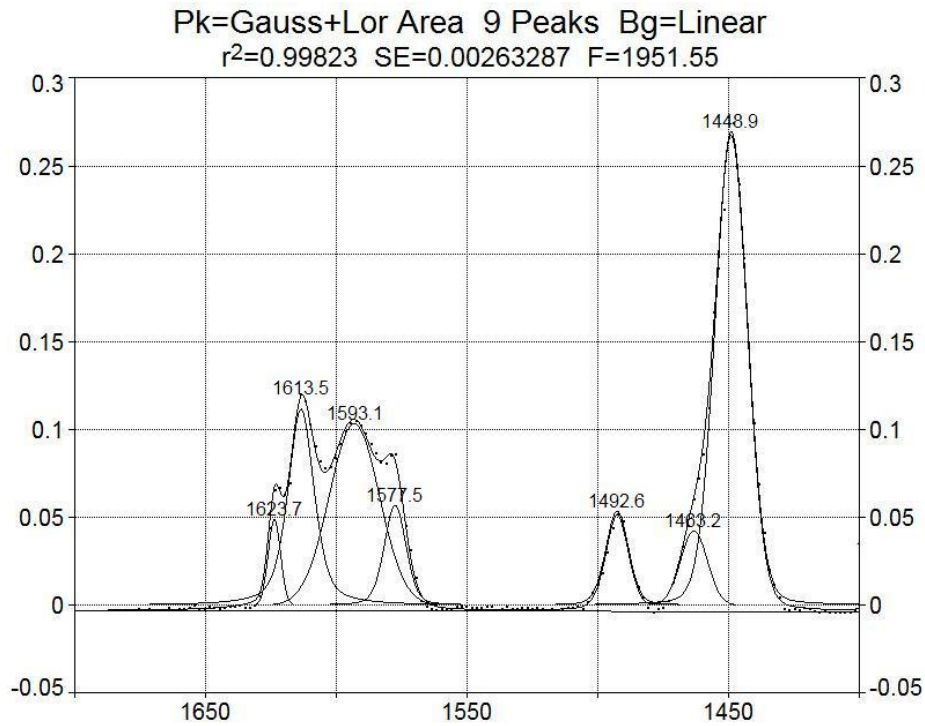


AI98 a 350 °C:

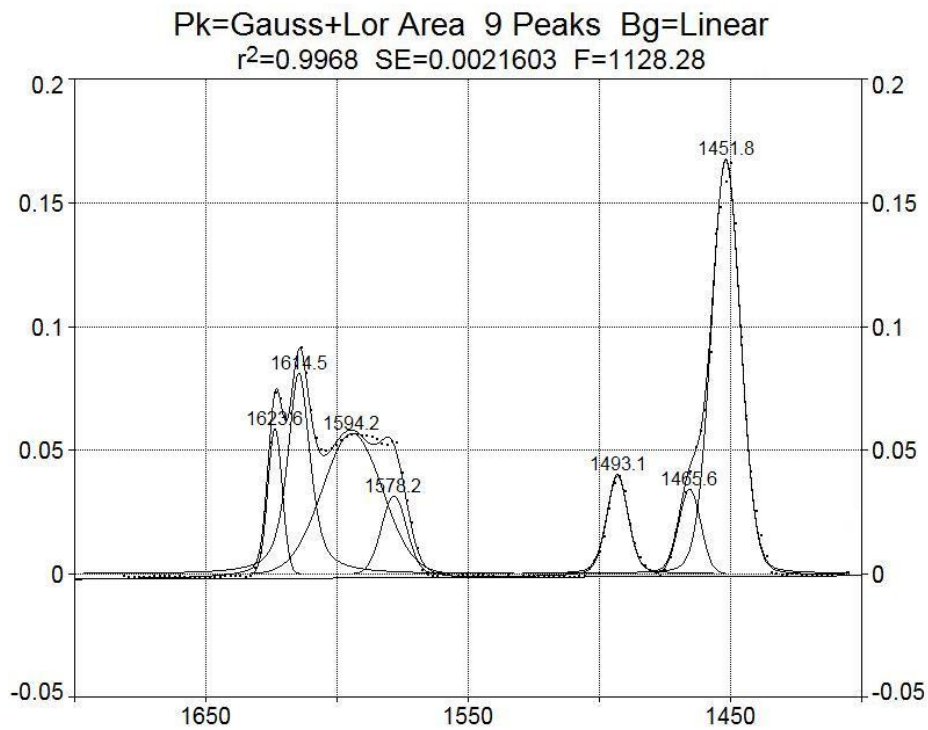




Al100 a 200 °C:



Al100 a 350 °C:





APÉNDICE IV: ECUACIONES PARA OBTENCIÓN DE RESULTADOS

Transformación a unidades molares y normalización de resultados:

El cálculo para transformar los valores de las áreas de los cromatogramas de reacción a moles 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 (PMc_i). Posteriormente se normalizó respecto al total de componentes con lo cual el resultado es equivalente a una fracción mol:

$$fracción\ mol_i = \frac{Área_i}{PMc_i} \bigg/ \sum \frac{Área_k}{PMc_k}$$

Donde “k” es cada componente presente.

Selectividad:

La selectividad a etileno y dietil éter (“i”) se calculó como las moles del producto en cuestión entre la suma de las moles de todos los productos. Asumiendo que el balance de moles de carbono se conserva, es decir, las moles totales que entran son las mismas que salen, es posible realizar los cálculos directamente a partir de las fracciones mol obtenidas con la normalización:

$$Selectividad_i = \frac{Fracción\ mol_i}{\sum Fracción\ mol_k}$$

Donde “i” representa el producto para el cual se calcula la selectividad y “k” representa a todos los productos presentes.

Conversión:

La conversión de cada reactivo “i” se calculó como las moles que reaccionaron entre las moles totales iniciales de dicho reactivo. De forma similar al cálculo de la selectividad es posible partir directamente de las fracciones mol:

$$Conversión_i = \frac{Fracción\ mol_{i\ blanco} - Fracción\ mol_i}{Fracción\ mol_{i\ blanco}}$$



Rendimiento:

El rendimiento a etileno y dietil éter (“i”) se calculó como las moles del producto en cuestión entre la suma de las moles alimentadas de cada reactivo. De forma similar al cálculo de la selectividad es posible partir directamente de las fracciones mol:

$$Rendimiento_i = \frac{Fracción\ mol_i}{\sum(Fracción\ mol_k\ blanco)}$$

Donde “k” representa al etanol, metanol e isopropanol.

WHSV de etanol:

$$WHSV_{etanol} = \frac{Flujo\ másico\ de\ entrada_{etanol}}{masa\ de\ catalizador}$$

$$Flujo\ másico\ de\ entrada_{etanol} = Flujo\ molar\ de\ entrada_{etanol} * Peso\ Molecular_{etanol}$$

$$Flujo\ molar\ de\ entrada_{etanol} = Concentración\ inicial_{etanol} * Flujo\ volumétrico$$

$$Concentración\ inicial_{etanol} = \frac{y_{etanol} * P_{total}}{R * T_{amb}}$$

$$y_{etanol} = \frac{P_{etanol}}{P_{total}}$$

$$P_{etanol} = 10^{\left(A - \frac{B}{C + T_{amb}}\right)}$$

Constantes de ecuación de Antoine para etanol (P bar, T °C)		
A	B	C
5.33675	1648.22	238.918

Datos			
T _{amb} (°C)	R (L atm/mol K)	P _{total} (mmHg)	Flujo volumétrico Q ₀ (cm ³ /min)
26	0.082	585	80



Masas de catalizadores usadas primeras corridas a 200, 300 y 350 °C (g)						
Al0	Al90	Al92	Al94	Al96	Al98	Al100
0.2020	0.2038	0.2007	0.2006	0.2029	0.2013	0.2031

Masas de catalizadores usadas en segunda corrida a 300 °C (g)				
Al0	Al90	Al92	Al96	Al100
0.0511	0.0503	0.0518	0.0511	0.0518

Turn Over Frequency (TOF) (Nash, y otros, 2015):

$$TOF_{etanol} = \frac{(WHSV_{etanol} / \text{Peso molecular}_{etanol}) * X_{etanol}}{C}$$

Donde "X" es la conversión alcanzada en estado estacionario y "C" es la concentración total de sitios ácidos del catalizador fresco.

Para el resto de componentes "i":

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

Concentración de sitios ácidos (Barzetti, Selli, Moscotti, & Forni, 1996) (Emeis, 1993):

$$q_H = \frac{A\pi R^2}{w\varepsilon}$$

Donde q_H es la concentración de sitios referida por unidad de peso de muestra seca ($\mu\text{mol/g}$), A es la absorbancia integrada (cm^{-1}), R es el radio de la pastilla catalítica (cm), w es el peso de la pastilla seca (g), y ε es el coeficiente molar de extinción integrado respectivo para sitio ácido de Brönsted o de Lewis según sea el caso ($\text{cm}/\mu\text{mol}$).