

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

---

Evaluación del efecto de las condiciones de  
operación y la composición de los  
catalizadores preparados en la reacción de  
deshidratación de etanol para la producción  
de etileno.

---

PROYECTO DE GRADUACIÓN SOMETIDO A CONSIDERACIÓN DE LA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA  
OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Emily Gaitán Chavarría

(B42670)

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio  
*San José, 2022.*

**Evaluación del efecto de las condiciones de operación y la composición de los catalizadores preparados en la reacción de deshidratación de etanol para la producción de etileno.**

Informe del proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciado en Ingeniería Química.

**Sustentante:**

Emily Gaitán Chavarría

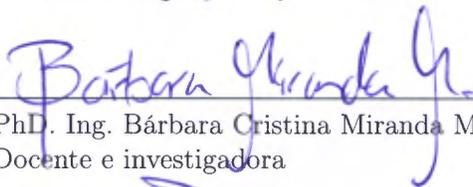


**Tribunal examinador:**



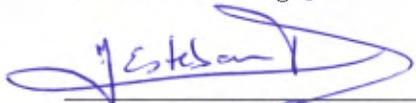
Mag. Adolfo Ulate Brenes  
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del tribunal



PhD. Ing. Bárbara Cristina Miranda Morales,  
Docente e investigadora

Directora del proyecto



PhD. Ing. Esteban Durán Herrera,  
Docente e investigador

Miembro Lector



PhD. Ing. Maureen Córdoba Pérez,  
Docente e investigadora

Miembro Lector



PhD. Ing. Cindy Torres Quirós,  
Docente e investigadora

Miembro Lector

## Dedicatoria

A mi mamá, que es mi inspiración para luchar a pesar de los obstáculos de la vida, y mi hermana que me dieron su apoyo durante todo el proceso de formación en la universidad y en la culminación de esta etapa tan importante en mi vida.

## Agradecimientos

A mi mamá, Andrea; mi hermana, Ashly; y demás familiares que me brindaron su apoyo durante mis años de estudio.

A mis profesores que me brindaron las herramientas y los conocimientos necesarios para mi formación como profesional, muy especialmente a la profesora Ing. Bárbara Miranda Morales, Ph.D, por darme la oportunidad de llevar a cabo el proyecto con ella, además de su apoyo y ayuda cuando se me presentaban imprevistos en el proyecto. A los profesor Ing. Esteban Durán Herrera, Ph.D. y Ing. Manuel Molina , por su tiempo y observaciones durante el desarrollo del proyecto.

A todos mis compañeros y amigos que me brindaron su apoyo y compañía durante estos años de universidad, especialmente a Angelo y Sebastián.

## RESUMEN

Este proyecto consistió en evaluar el efecto de las condiciones de operación y la composición de los catalizadores preparados en la reacción de deshidratación de etanol para la producción de etileno.

Primeramente, con el objetivo de conocer el comportamiento de la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno, se simuló dicha reacción mediante el software ASPEN PLUS, el flujo de etileno mostró un comportamiento creciente a partir del valor de temperatura de reacción de 390°C hasta 600°C. Además, se obtuvo el comportamiento de la selectividad contra el flujo del gas de arrastre, en el cual el mayor incremento de selectividad se da en el rango de (0-50) ml/min de flujo de nitrógeno.

Para la primera fase, se prepararon 4 catalizadores en diferentes proporciones: mono metálico de cobre, 1:9 Ni/Cu 1:8 Ni/Cu y 1:7 Ni/Cu soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante coprecipitación y reducidos a una temperatura de 450 °C un flujo de (60-90) mL/min de una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 5%. Para conocer cuál era el mejor catalizador, se probaron los distintos catalizadores en la deshidratación de etanol para producir etileno a una temperatura de 450 °C por 5 horas, con un flujo de gas de arrastre de 55 mL/min y flujo de etanol cuya concentración fue de 95 % v/v. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo. Por otro lado, los catalizadores previamente reducidos se caracterizaron por medio de las técnicas SEM, TEM, XRD, EDX y XRD.

De esta primera fase, se obtuvo que el catalizador de Cobre ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentó los valores de concentración de etileno más altos. Otro catalizador que presentó valores de concentración altos fue el catalizador bimetalico 1:7 Ni/Cu. Todos los catalizadores utilizados en esta fase presentan una selectividad alrededor del 90%. Además, los datos fueron analizados mediante el diseño estadístico ANOVA de 1 factor, concluyendo que el catalizador mono metálico de Cobre (Cu) y el catalizador bimetalico Ni:Cu 1:7 son la mejores opciones, y no existe evidencia estadística de que sus medias poblacionales son diferentes.

En cuanto a las pruebas de caracterización, mediante el SEM se verificó la presencia de gamma alúmina, la presencia de fases amorfas y depósitos de metales, siendo los catalizadores bimetalicos los que mostraron una mayor dispersión. Además mediante EDX se obtuvo que el porcentaje de metales en los catalizadores fue aproximadamente 15% y del mapeo EDX que el metal Cu se encuentra depositado más densamente y mejor disperso en la superficie de alúmina para catalizador bimetalico Ni:Cu 1:7 que en el  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, por la técnica TEM se determinó que en el catalizador Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:7, las especies Ni-Cu-Al se encuentran uniformemente distribuidas en el soporte, en comparación con el resto de los catalizadores, Por último, en el XRD se presentaron picos que por la literatura se indica que corresponden a las especies  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxidos de cobre y níquel, y cobre y níquel elementales y debido a la presencia de picos amplios y poco definidos se confirmó la baja cristalinidad de los catalizadores.

Para la segunda fase, se escogió utilizar el catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que, según los resultados de la fase 1 presenta los valores absolutos de concentración de etileno más altos y según el diseño estadístico corresponde a uno de los dos mejores catalizadores.

En esta fase 2, se estudió el efecto que tiene variar los valores temperatura de reducción (250 °C y 350 °) y el flujo del gas de arrastre del reactor en la reacción (35 mL/min y 45 mL/min) y las demás condiciones se mantuvieron iguales a la fase 1, y así determinar cuáles condiciones favorecen en mayor medida el rendimiento de la reacción. Para ello se realizó un diseño estadístico factorial  $2^2$  para estudiar si estas variables, junto con sus interacciones, tienen un efecto significativo sobre las variables masa de etileno producida y selectividad. Además, se caracterizaron los catalizadores previamente reducidos a 250°C y 350°C por medio de la técnica XRD.

De la fase 2, se obtuvo que según el análisis factorial  $2^2$  la temperatura de reducción es el único efecto estadísticamente significativo sobre la masa de etileno producida, y por otro lado, se puede concluir con un 95 % de confianza que no hay evidencia estadística suficiente para afirmar que la temperatura, el flujo de gas de arrastre o su interacción tengan un efecto significativo sobre la selectividad. Además, los catalizadores reducidos a 350°C presentaron los valores más altos de concentración de etileno entre (0,15-0,20) g/L, siendo así este valor de temperatura de reducción el que brindó mejores resultados para el rendimiento de la reacción.

Por último, mediante una corrida de reacción de deshidratación de etanol, a las mismas condiciones de la fase I por 7 horas, utilizando el catalizador Cu/ $Al_2O_3$  con el cual fue que se obtuvo los mejores resultados en cuanto a rendimiento de la reacción, se estudió la desactivación del catalizador. Para ello, mediante las muestras de los productos recolectadas durante la reacción y su respectivo análisis se obtuvo los datos de concentración del reactivo (etanol) a lo largo del tiempo de reacción. Por lo que, con los datos de concentración de reactivo y tiempo tomando como base la ley de velocidad de reacción de primer orden y suponiendo una desactivación de primer orden, se confirmó que efectivamente la desactivación del catalizador es de primer orden y se determinó la ecuación del modelo de desactivación del catalizador Cu/ $Al_2O_3$ . Por medio de los datos obtenidos para esa reacción, se obtuvo la conversión a través del tiempo, la cual tuvo un comportamiento decreciente que va del valor máximo obtenido 86 % hasta un valor mínimo del 57 %. De la caracterización por técnica XRD se determinó que la desactivación catalizador Cu/ $Al_2O_3$  se atribuye principalmente a una posible sinterización térmica de los cristalitas de Cu.

# Índice

	<i>Página</i>
<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>5</b>
2.1 Etileno . . . . .	5
2.2 Usos del etileno en la industria química y de plásticos . . . . .	5
2.3 Usos del etileno en la agricultura . . . . .	6
2.4 Producción de etileno . . . . .	7
2.5 Etanol . . . . .	8
2.6 Etanol en Costa Rica . . . . .	10
2.7 Deshidratación catalítica de etanol a etileno . . . . .	11
2.8 Reacción de deshidratación de etanol . . . . .	13
2.9 Catalizador . . . . .	16
2.10 Catalizadores en la reacción de deshidratación de etanol a etileno . . . . .	17
2.11 Soporte gamma alúmina . . . . .	18
2.12 Sistema bimetalico Ni/Cu . . . . .	19
2.13 Métodos de preparación de catalizadores . . . . .	21
2.13.1 Método de Coprecipitación . . . . .	21
2.13.2 Método de impregnación . . . . .	24
2.14 Técnicas de identificación de productos . . . . .	25
2.14.1 Cromatografía líquida (HPLC) . . . . .	25
2.14.2 Cromatografía de gases (GC) . . . . .	26
2.14.3 Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas . . . . .	27
2.14.4 Desactivación del catalizador . . . . .	28
2.15 Técnicas de caracterización . . . . .	31

2.15.1	Difracción Rayos-X . . . . .	31
2.15.2	Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	32
2.15.3	Microscopía electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	33
2.15.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	34
2.15.5	Fluorescencia de RAYOS X (XRF) . . . . .	34
2.15.6	Adsorción física BET . . . . .	35

**CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 37**

3.1	Simulación de la reacción de deshidratación de etanol a etileno . . . . .	37
3.2	Preparación de los catalizadores . . . . .	38
3.3	Reacción de deshidratación de etanol a etileno . . . . .	42
3.4	Análisis de los productos gaseosos . . . . .	44
3.5	Análisis de los productos líquidos . . . . .	45
3.6	Determinación de las condiciones para la deshidratación de etanol a etileno . . . . .	46
3.7	Desactivación del catalizador . . . . .	49
3.8	Caracterización de los catalizadores . . . . .	49
3.8.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX) . . . . .	49
3.8.2	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	50
3.8.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	50
3.8.4	Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	51
3.9	Materiales y equipo . . . . .	52

**CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS 55**

4.1	Simulación de la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno . . . . .	55
4.2	Primera fase: reacción con catalizadores metálicos a diferentes proporciones . . . . .	57
4.3	Caraterización de catalizadores utilizados en la Fase I . . . . .	69
4.3.1	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	69
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	71

4.3.3	Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX) . . . . .	73
4.3.4	Mapeo . . . . .	75
4.3.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	78
4.4	Segunda fase: Análisis del efecto de la temperatura de reducción y flujo de gas con el catalizador de Cu/ $Al_2O_3$ . . . . .	80
4.5	Caracterización de los catalizadores de la fase II . . . . .	87
4.6	Desactivación del catalizador . . . . .	90
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>99</b>
<b>NOMENCLATURA</b>		<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>105</b>
<b>CAPÍTULO 7. APÉNDICES</b>		<b>113</b>
A	DATOS EXPERIMENTALES . . . . .	113
B	RESULTADOS INTERMEDIOS . . . . .	119
C	MUESTRA DE CÁLCULO . . . . .	136
D	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL . . . . .	144
<b>CAPÍTULO 8. ANEXOS</b>		<b>149</b>
A	Análisis mediante la técnica EDX . . . . .	149
B	Cromatograma de patrones . . . . .	151
C	Cromatograma de muestra . . . . .	154
D	Prueba Fisher . . . . .	155
E	Análisis ANOVA Fase I: Selectividad hacia etileno . . . . .	155
F	Análisis factorial $2^2$ Fase II: Selectividad hacia etileno . . . . .	158

## Índice de cuadros

<b>Cuadro 3.1</b>	Condiciones del análisis de productos gaseosos en el GC. . . . .	44
<b>Cuadro 3.2</b>	Condiciones del análisis de productos líquidos en el GC. . . . .	45
<b>Cuadro 3.3</b>	Condiciones de reacción utilizadas en la fase I. . . . .	47
<b>Cuadro 3.4</b>	Niveles de las variables para el estudio de la fase II . . . . .	48
<b>Cuadro 3.5</b>	Reactivos utilizados durante el experimento . . . . .	52
<b>Cuadro 3.6</b>	Equipo utilizado durante el experimento . . . . .	53
<b>Cuadro 4.7</b>	Datos de selectividad promedio y masa promedio en la fase 1. . . . .	64
<b>Cuadro 4.8</b>	Análisis de varianza de la variable respuesta masa de etileno . . . . .	66
<b>Cuadro 4.9</b>	Datos de selectividad promedio y masa promedio en la fase 2. . . . .	82
<b>Cuadro 4.10</b>	Datos obtenidos en la reacción para la corrida de desactivación usando el catalizador monometálico de cobre a 450 °C . . . . .	92
<b>Cuadro A.1</b>	Datos para curva de calibración de etileno. . . . .	113
<b>Cuadro A.2</b>	Datos para curva de calibración de etano. . . . .	113
<b>Cuadro A.3</b>	Datos para curva de calibración de metano. . . . .	113
<b>Cuadro A.4</b>	Datos de áreas para curva de calibración de etanol. . . . .	114
<b>Cuadro A.5</b>	Datos de áreas para curva de calibración de metanol. . . . .	114
<b>Cuadro A.6</b>	Datos de áreas para curva de calibración de dietiléter. . . . .	114
<b>Cuadro A.7</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	114
<b>Cuadro A.8</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	115
<b>Cuadro A.9</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 1. . . . .	115
<b>Cuadro A.10</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2. . . . .	116
<b>Cuadro A.11</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	116
<b>Cuadro A.12</b>	Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	117

<b>Cuadro A.13</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	117
<b>Cuadro A.14</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	117
<b>Cuadro A.15</b> Datos de tiempo de reacción y áreas de etanol, metanol y DEE en los cromatogramas obtenidos en la corrida 3 (Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Temperatura de reducción=350 °C, Flujo N <sub>2</sub> =35 . . . . .	118
<b>Cuadro A.16</b> Datos de tiempo de reacción y áreas de etanol, metanol y DEE en los cromatogramas obtenidos en la corrida de desactivación (Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Temperatura de reducción=450 °C, Flujo N <sub>2</sub> =55 . . . . .	118
<b>Cuadro B.1</b> Datos obtenidos para curva de calibración de etileno. . . . .	119
<b>Cuadro B.2</b> Datos obtenidos para curva de calibración de etano. . . . .	119
<b>Cuadro B.3</b> Datos obtenidos para la curva de calibración de metano. . . . .	120
<b>Cuadro B.4</b> Datos obtenidos para la curva de calibración de etanol . . . . .	120
<b>Cuadro B.5</b> Datos obtenidos para la curva de calibración de metanol . . . . .	122
<b>Cuadro B.6</b> Datos obtenidos para la curva de calibración de dietiléter . . . . .	122
<b>Cuadro B.7</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	123
<b>Cuadro B.8</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	124
<b>Cuadro B.9</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	124
<b>Cuadro B.10</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	125
<b>Cuadro B.11</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 1. . . . .	125
<b>Cuadro B.12</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 1. . . . .	126
<b>Cuadro B.13</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2. . . . .	126

<b>Cuadro B.14</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2. . . . .	126
<b>Cuadro B.15</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	127
<b>Cuadro B.16</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	127
<b>Cuadro B.17</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	127
<b>Cuadro B.18</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	128
<b>Cuadro B.19</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	128
<b>Cuadro B.20</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1. . . . .	128
<b>Cuadro B.21</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	129
<b>Cuadro B.22</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2. . . . .	129
<b>Cuadro B.23</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 1 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min .	130
<b>Cuadro B.24</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 1 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min . . . . .	130
<b>Cuadro B.25</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 6 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min .	131
<b>Cuadro B.26</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 6 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min . . . . .	131
<b>Cuadro B.27</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 2 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min .	132

<b>Cuadro B.28</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 2 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min . . . . .	132
<b>Cuadro B.29</b> Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 7 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min .	133
<b>Cuadro B.30</b> Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 7 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min . . . . .	133
<b>Cuadro B.31</b> Datos de concentración de etanol, metanol y DEE obtenidos para la corrida 3 (Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Temperatura de reducción=350 °C, Flujo N <sub>2</sub> =35 . . . . .	134
<b>Cuadro B.32</b> Datos obtenidos de los productos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador CuAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la condiciones de la fase 1. . . . .	134
<b>Cuadro B.33</b> Concentración de los subproductos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador CuAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la condiciones de la fase 1. . . . .	134
<b>Cuadro B.34</b> Selectividad de los subproductos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador CuAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la condiciones de la fase 1. . . . .	135
<b>Cuadro B.35</b> Datos de selectividad promedio y masa promedio por método de trapecio para el ANOVA de la fase 1. . . . .	135
<b>Cuadro B.36</b> Datos de selectividad promedio y masa promedio por método de trapecio en la fase 2. . . . .	135
<b>Cuadro E.37</b> Análisis de varianza de la variable respuesta masa de etileno	157

## Índice de figuras

<b>Figura 2.1</b>	Histórico de precio del etanol (FinancialTimes, 2022) . . . . .	10
<b>Figura 2.2</b>	Proceso industrial de la deshidratación de etanol a etileno (Zhang y Yingzhe, 2013) . . . . .	12
<b>Figura 2.3</b>	Reacción de deshidratación de etanol a etileno (Fan <i>et al.</i> , 2012) . . . . .	13
<b>Figura 2.4</b>	Mecanismo deshidratación de etanol (Fan <i>et al.</i> , 2012) . . . . .	14
<b>Figura 2.5</b>	Rutas de la deshidratación de etanol (Fan <i>et al.</i> , 2012) . . . . .	15
<b>Figura 2.6</b>	Variación con el pH de las propiedades de los catalizadores de óxido de cobre / zinc preparados por precipitación(Hutchings y Védrine, 2004) . . . . .	23
<b>Figura 2.7</b>	Diagrama de un equipo de SEM (Clavijo, 2013) . . . . .	33
<b>Figura 2.8</b>	Tipos de Isotermas de adsorción . . . . .	36
<b>Figura 3.1</b>	Sistema para coprecipitación . . . . .	39
<b>Figura 3.2</b>	Filtrado al vacío . . . . .	40
<b>Figura 3.3</b>	Catalizador filtrado para posterior secado . . . . .	40
<b>Figura 3.4</b>	Torre de tamices y prensa para empastillado . . . . .	42
<b>Figura 3.5</b>	Diagrama del sistema de reacción . . . . .	43
<b>Figura 3.6</b>	Orden aleatorio de corridas . . . . .	48
<b>Figura 3.7</b>	Muestras utilizadas en análisis SEM y EDX. . . . .	50
<b>Figura 3.8</b>	Rejilla en brazo utilizada en técnica TEM . . . . .	51
<b>Figura 4.1</b>	Flujo de etileno contra temperatura de reacción obtenido en ASPEN PIUS . . . . .	56
<b>Figura 4.2</b>	Selectividad de etileno y ácido acético contra la temperatura de reacción obtenido en ASPEN PLUS . . . . .	56
<b>Figura 4.3</b>	Flujo de nitrógeno contra la selectividad de etileno obtenido en ASPEN PLUS . . . . .	57
<b>Figura 4.4</b>	Gráfica de concentración promedio de etileno contra el tiempo de reacción según el catalizador utilizado: monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni: Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9. . . . .	59

<b>Figura 4.5</b>	Gráfica de la selectividad promedio hacia el etileno contra el tiempo de reacción según el catalizador utilizado: monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni: Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9 . . . . .	61
<b>Figura 4.6</b>	Gráfica de concentración promedio de a) etano b) metano y de selectividad promedio hacia c) etano d) metano utilizando los catalizadores monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni: Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9	63
<b>Figura 4.7</b>	Gráfico de caja de la variable respuesta masa de etileno . . .	65
<b>Figura 4.8</b>	Intervalos de confianza de la variable respuesta masa de etileno	65
<b>Figura 4.9</b>	Gráfico Tukey de la variable respuesta masa de etileno . . . .	67
<b>Figura 4.10</b>	Supuestos de modelo para la variable respuesta masa de etileno	68
<b>Figura 4.11</b>	Análisis XRD de los catalizadores reducidos en la fase 1 . . .	70
<b>Figura 4.12</b>	Micrografías del catalizador a 650 aumentos de a) Cu/ $Al_2O_3$ b) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:7 c) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:8 d) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:9. . . . .	72
<b>Figura 4.13</b>	Espectro por dispersión de energías de rayos X de los catalizadores a) Cu/ $Al_2O_3$ b) Ni - Cu/ $Al_2O_3$ 1:7 c) Ni - Cu/ $Al_2O_3$ 1:8 d) Ni - Cu/ $Al_2O_3$ 1:9. . . . .	74
<b>Figura 4.14</b>	EDX mapping del catalizador a) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:7 b) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:8 c) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:9. . . . .	76
<b>Figura 4.15</b>	EDX mapping de Cu para el catalizador Cu/ $Al_2O_3$ . . . . .	77
<b>Figura 4.16</b>	EDX mapping del catalizador Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:7 para las especies a) Al b) O. . . . .	77
<b>Figura 4.17</b>	Imágenes TEM de los catalizadores a) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:7 b) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:8 c) Ni-Cu/ $Al_2O_3$ 1:9 d) Cu/ $Al_2O_3$ . . . . .	78
<b>Figura 4.18</b>	Concentración de los subproductos líquidos a) y selectividad a los subproductos líquidos b). . . . .	79
<b>Figura 4.19</b>	Concentración de etileno contra el tiempo de reacción en la fase 2. . . . .	80
<b>Figura 4.20</b>	Selectividad hacia etileno contra el tiempo de reacción en la fase 2 . . . . .	81
<b>Figura 4.21</b>	Diagrama de pareto para la variable respuesta masa de etileno	82
<b>Figura 4.22</b>	Supuestos de modelo para la variable respuesta masa de etileno	83

<b>Figura 4.23</b> Concentración de subproductos líquidos usando el catalizador $CuAl_2O_3$ reducido a 350 °C. . . . .	86
<b>Figura 4.24</b> Análisis XRD de los catalizadores reducidos en la fase 2 . . . . .	88
<b>Figura 4.25</b> Análisis TGA del catalizador $Cu/Al_2O_3$ . . . . .	90
<b>Figura 4.26</b> Gráfico de $\ln(C_{A0}/C_A)$ contra el tiempo de reacción. . . . .	91
<b>Figura 4.27</b> Conversión del catalizador monometálico de cobre con condiciones de la fase 1 utilizado en el estudio de desactivación. . . . .	93
<b>Figura 4.28</b> Difractograma del catalizador $Cu/Al_2O_3$ a) fresco b) usado . . . . .	94
<b>Figura 4.29</b> Conversión de etanol para diferentes catalizadores Zhang <i>et al.</i> (2009) . . . . .	96
<b>Figura 4.30</b> Selectividad a etileno para diferentes catalizadores Zhang <i>et al.</i> (2009) . . . . .	96
<b>Figura 7.1</b> Curva de calibración del etileno . . . . .	119
<b>Figura 7.2</b> Curva de calibración del etano . . . . .	120
<b>Figura 7.3</b> Curva de calibración del metano . . . . .	121
<b>Figura 7.4</b> Curva de calibración del etanol. . . . .	121
<b>Figura 7.5</b> Curva de calibración de metanol. . . . .	122
<b>Figura 7.6</b> Curva de calibración de DEE. . . . .	123
<b>Figura 8.1</b> Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador $Cu/Al_2O_3$ para la técnica EDX. . . . .	149
<b>Figura 8.2</b> Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador $Ni - Cu/Al_2O_3$ 1:7 para la técnica EDX. . . . .	149
<b>Figura 8.3</b> Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador $Ni - Cu/Al_2O_3$ 1:8 para la técnica EDX. . . . .	150
<b>Figura 8.4</b> Zona de análisis de la muestra de catalizador $Ni - Cu/Al_2O_3$ 1:9 para la técnica EDX. . . . .	150
<b>Figura 8.5</b> Cromatograma generado en el GC del metanol patrón (pico a los 3,23 min). . . . .	151
<b>Figura 8.6</b> Cromatograma generado en el GC del etanol patrón (pico a los 4,01 min). . . . .	151

<b>Figura 8.7</b> Cromatograma generado en el GC del dietiléter patrón (pico a los 4,3 min). . . . .	152
<b>Figura 8.8</b> Cromatograma generado en el GC de una mezcla que contiene etano patron (pico a los 6,5 min). . . . .	152
<b>Figura 8.9</b> Cromatograma generado en el GC de etileno patron (pico a los 5,33 min). . . . .	153
<b>Figura 8.10</b> Cromatograma generado en el GC de metano patron (pico a los 3,25 min). . . . .	153
<b>Figura 8.11</b> Cromatograma de la muestra gaseosa a los 60 min de reacción utilizando catalizador monometálico de Cu. . . . .	154
<b>Figura 8.12</b> Gráfico de Fisher de la variable respuesta masa de etileno . . .	155
<b>Figura 8.13</b> Gráfico de caja para la variable respuesta selectividad . . . .	156
<b>Figura 8.14</b> Gráfico de intervalos de confianza . . . . .	156
<b>Figura 8.15</b> Supuestos de modelo para la variable respuesta Selectividad .	158
<b>Figura 8.16</b> Diagrama de pareto para la variable respuesta selectividad hacia etileno . . . . .	159
<b>Figura 8.17</b> Supuestos de modelo para la variable respuesta selectividad hacia etileno . . . . .	160

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica genera gran cantidad de emisiones a la atmósfera, hasta el punto de que la gestión ambiental ha llegado a convertirse en un factor muy importante de su actividad (Garrido, 2014). Como parte de esta industria, se encuentra la producción de etileno; la cual mayoritariamente se obtiene por craqueo térmico de hidrocarburos, usando principalmente una de dos materias primas: etano, o naftas livianas de refinería. Por tanto, este proceso produce emisiones de  $CO_2$  (Scodelaro, 2017). El etileno es un hidrocarburo fundamental para la industria petroquímica, siendo el petroquímico básico de mayor producción global. Aproximadamente el 60 % de la producción mundial de etileno se usa en la fabricación de polietileno (la resina plástica de mayor producción mundial). Otros derivados incluyen el óxido de etileno (usado en la fabricación de glicoles y etanolamina), dicloruro de etileno (para producción de PVC y usado también como solvente) y estireno (para la producción de poliestireno) .

Actualmente, el escenario mundial, en cuanto a la producción de etileno ha ido en aumento. Esto se debe a países como Estados Unidos, en el cual sus 20 mayores crackers de etileno tienen una capacidad combinada de 24,7 millones de toneladas anuales, además de 14 nuevos crackers de etileno, agregando casi 17 millones de toneladas anuales de producción de etileno. En México, desde el 2016, cuentan con cracker de etileno con capacidad de 1,05 millones de toneladas anuales y plantas de polietileno integradas. En Brasil, se tiene pensado duplicar la capacidad de su cracker de etano localizado en Rio de Janeiro, a más de 1 millón de toneladas anuales. Por otro lado, Argentina cuenta con dos crackers de etileno con una capacidad nominal combinada de 700.000 ton/año (Scodelaro, 2017). Debido a la constante y rápida expansión de las industrias del plástico y de las petroquímicas, están dadas las condiciones para que los impactos climáticos del plástico se aceleren drásticamente durante la próxima década. Por ejemplo, en Estados Unidos se están construyendo dos plantas de etileno, y las emisiones anuales de estas dos instalaciones nuevas serían equivalentes a sumar casi 800.000 automóviles nuevos a las calles (Moon y Morris, 2019).

Existe una ruta alternativa de obtener etileno sin tener que utilizar petróleo, y así reducir la emisión de  $CO_2$ , esta consiste en la deshidratación de etanol o bioetanol. Actualmente se está empezando de nuevo a utilizar esta ruta a nivel industrial, sobre todo en la zona de Brasil. Los catalizadores utilizados suelen ser de base alúmina, pero, se está investigando sobre catalizadores alternativos que proporcionen temperaturas de reacción más bajas (Calvo, 2007). Con base en lo anterior, este proyecto pretende enfocarse en el estudio de diferentes condiciones de reacción e investigar si provocan un efecto positivo en la obtención de etileno a partir de etanol, como una alternativa menos dañina para el medio ambiente; a partir de conocimiento sobre catálisis heterogénea.

Por las razones expuestas y dada la importancia de la producción de etileno a nivel mundial es que este proyecto consistió en evaluar efecto de las condiciones de operación y la composición de los catalizadores preparados en la reacción de deshidratación de etanol para la producción de etileno. El proyecto fue desarrollado mediante los siguientes objetivos específicos:

Se planteó determinar el efecto de las condiciones de reacción sobre la selectividad del etileno. Para ello se realizó una investigación bibliográfica y un estudio termodinámico de la reacción de deshidratación de etanol a etileno en un software de simulación (Aspen Plus) variando ciertas condiciones de la reacción con el propósito de que ayudara para la escogencia de las variables a estudiar y sus niveles, además de experiencias previas en el Proyecto de Investigación 325-B8-299.

Una vez escogida las variables y sus niveles, con el fin de aplicar estadística se utilizó un diseño Factorial  $2^2$ . Posteriormente se prepararon los catalizadores a ser utilizados corridas de reacción de deshidratación de etanol a etileno mediante el sistema de reacción la recolección de muestras. Llevado acabo lo anterior, se evaluó el efecto de las variables escogidas sobre la masa total y selectividad obtenidos en la reacción de deshidratación de etanol a etileno

Por otro lado, se caracterizaron los catalizadores preparados mediante las técnicas XRD SEM, TEM, EDS, Mapping y TGA.

Finalmente, con los datos obtenidos de una corrida de reacción, se obtuvo una expresión de desactivación del catalizador con el que se obtuvo la mayor concentración

de etileno a las condiciones y niveles estudiados.

## CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Etileno

El etileno ( $C_2H_4$ ) es un compuesto orgánico gaseoso, formado por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno y es el primer término de la serie de los alquenos. (Barnes y Yang, 2013) Es un gas incoloro con olor agradable que se obtiene mayoritariamente por "cracking" del petróleo y a partir del gas natural. También, se halla de forma natural en las plantas. A veces se considera que el etileno es el rey de los productos petroquímicos", porque hay más productos químicos comerciales producidos a partir del etileno que de cualquier otro producto intermedio, debido a las diversas propiedades favorables del etileno, así como a otros factores técnicos y económicos (Suib, 2013). El 60 % del etileno obtenido se destina a la producción de diversos polímeros, que cotidianamente conocemos como plásticos (Romojaro, 2006).

### 2.2. Usos del etileno en la industria química y de plásticos

El etileno es la materia prima que se utiliza en la fabricación de polímeros como polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC) y poliestireno (PS), así como fibras y otros productos químicos orgánicos. Estos productos se utilizan en una amplia variedad de mercados industriales y de consumo, como las industrias de embalaje, transporte, eléctrica / electrónica, textil y de la construcción, revestimientos y adhesivos (ICIS, 2010).

El mayor mercado, que representa el 60 % de la demanda de etileno a nivel mundial, es el polietileno. El polietileno de baja densidad (LDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) se utilizan principalmente en aplicaciones de láminas como el envasado de alimentos y no alimentos, film retráctil y estirable, y usos no relacionados con el envasado. El polietileno de alta densidad (HDPE) se utiliza principalmente en aplicaciones de moldeo por soplado y moldeo por inyección, como contenedores, tambores, artículos para el hogar, tapas y paletas. El HDPE también se puede extruir en tuberías para agua, gas y riego, y láminas para sacos de basura,

bolsas de transporte y revestimientos industriales(ICIS, 2010).

El siguiente mayor consumidor de etileno es el óxido de etileno (EO), que se utiliza principalmente para producir etilenglicol. La mayor parte del monoetilenglicol (MEG) se utiliza para fabricar fibras de poliéster para aplicaciones textiles, resinas PET para botellas y películas de poliéster. MEG también se utiliza en aplicaciones anticongelantes. Otros derivados de EO incluyen etoxilatos (para uso en champús, limpiadores de cocina, etc.), éteres de glicol (solventes, combustibles, etc.) y etanolaminas (tensioactivos, productos de cuidado personal, etc.)(ICIS, 2010).

El dicloruro de etileno (EDC) se produce mediante la cloración de etileno y luego se puede romper para producir monómero de cloruro de vinilo (VCM). Casi todo el VCM se utiliza para fabricar cloruro de polivinilo, que tiene sus principales aplicaciones en la industria de la construcción. El etileno se puede hacer reaccionar con benceno para producir etilbenceno, que luego se procesa en estireno. Las principales salidas del estireno son polímeros y cauchos sintéticos como poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y caucho de estireno-butadieno (SBR)(ICIS, 2010).

Otros derivados de etileno incluyen alfa olefinas que se utilizan en la producción de LLDPE, alcoholes detergentes y alcoholes plastificantes; monómero de acetato de vinilo (VAM) que se utiliza en adhesivos, pinturas, revestimientos de papel y resinas de barrera; y etanol industrial que se utiliza como disolvente o en la fabricación de productos químicos intermedios tales como acetato de etilo y acrilato de etilo(ICIS, 2010).

El etileno es uno de los productos petroquímicos de mayor volumen. Con una amplia gama de usos finales, siendo la demanda sensible a los ciclos económicos y energéticos

### **2.3. Usos del etileno en la agricultura**

El etileno es una sustancia química importante en la producción agrícola, ya que éste es un regulador de crecimiento. Los reguladores del crecimiento de las plantas se utilizan ahora en todo el mundo en una diversidad de cultivos cada año (Arshad y Frankenberger, 2002).

La aplicación de etileno en el momento y con la dosis adecuada puede ser una sustancia química vital para promover la producción agrícola al alterar el patrón de crecimiento de las plantas y cultivos tratados. Por ejemplo, etileno puede reducir sustancialmente el costo de producción al reducir la fuerza de remoción de la fruta, ya que, el etileno promueve la abscisión, que debilita la conexión entre la planta y el tallo del fruto, lo que, facilita la cosecha mecánica y evita que el cultivo se dañe. Además, el etileno se puede utilizar para manipular la fecha de cosecha (acelerando la madurez) en una amplia gama de cultivos. En el caso de los cereales, el etileno puede favorecer el rendimiento al reducir el encamado. También juega un papel importante en la calidad y la vida útil de los productos agrícolas. La mayoría de las aplicaciones de etileno y los compuestos liberadores de etileno se limitan a cultivos hortícolas de alto valor en lugar de cultivos de campo (cereales, semillas oleaginosas y proteínicos), aunque hay varias excepciones (Arshad y Frankenberger, 2002).

## 2.4. Producción de etileno

El etileno se fabrica comúnmente a través del craqueo térmico de gases de hidrocarburos en un horno tubular. Aproximadamente el 99 % del etileno global se sintetiza mediante este método. El craqueo de hidrocarburos utiliza petrocarburos o gas natural como materia prima. Los compuestos de hidrocarburos con una gran cantidad de átomos de carbono pueden romperse a alta temperatura en compuestos de hidrocarburos más pequeños. El etileno es una olefina y, en la jerga típica de refinación o petroquímica, un proceso que produce etileno se denomina unidad de olefinas (Zhang y Yingzhe, 2013).

En la etapa de producción de etileno, el craqueo al vapor, que es el método dominante utilizado para producir etileno en los Estados Unidos, convierte la materia prima en múltiples productos. Los productos de los reactores de craqueo se enfrían y se comprimen. El contenido de agua se elimina mediante secado. Luego, el etileno se separa con otros subproductos a través de una serie de unidades de separación (Zhang y Yingzhe, 2013)

La demanda de etano en EE.UU. ha crecido de forma constante como resultado de la ampliación de la capacidad de los craqueadores de etileno en la industria

petroquímica, que utilizan el etano como materia prima. Se estima que la industria petroquímica estadounidense amplió su capacidad de producción de etileno de casi 27 millones de toneladas métricas al año (mt/a) en el primer trimestre de 2013 (cuando se pusieron en marcha las primeras ampliaciones de capacidad de los craqueadores de etileno en más de una década) a casi 40 millones de mt/a en 2020. Este crecimiento de la capacidad de etileno hizo que la demanda nacional de etano como materia prima pasara de 960.000 b/d en el primer trimestre de 2013 a 1,83 millones b/d en el cuarto trimestre de 2020 (Wilczewski, 2021).

Este rápido crecimiento de la capacidad de etileno tendrá repercusiones en el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de EE.UU., porque la producción de etileno es una de las mayores contribuyentes a estos impactos dentro de la industria química. En los Estados Unidos, la producción de etileno representa aproximadamente el 15 % del uso de energía en la industria química. A nivel mundial, la producción de etileno se clasifica como el segundo mayor contribuyente al consumo de energía (1,9 EJ / año) y emisiones de GEI (140 Mt de  $CO_2$ -e / año) en la industria química mundial (Yao *et al.*, 2015).

El etileno también se puede producir mediante la deshidratación de etanol o la reacción catalítica del gas de síntesis, aunque estos métodos no son tan comunes como el craqueo térmico

## 2.5. Etanol

El etanol ( $C_2H_5OH$ ), también conocido como alcohol etílico, o de grano, se puede obtener mediante la fermentación de una fuente de azúcar, principalmente jugo de caña de azúcar y melaza y almidón hidrolizado de granos de maíz. En algunas regiones se pueden utilizar otros cultivos posibles, como papa, trigo, mandioca y remolacha azucarera.

Para producir etanol de primera generación (1G), por fermentación, el azúcar se extrae de la caña de azúcar triturando la caña cruda con agua para extraer los azúcares. De forma similar se obtiene almidón del maíz por molienda en seco, luego se suspende con agua y se hidroliza a glucosa. La solución resultante de azúcares

fermentables obtenida por ambas vías se fermenta típicamente en lotes alimentados por levadura *Saccharomyces cerevisiae* para producir un caldo con 6 a 8 % en peso de etanol. La fermentación del jugo de la caña de azúcar es bastante sencilla, ya que se puede fermentar directamente, y más rápido, tardando en general menos de 16 horas (Morschbacker, 2009).

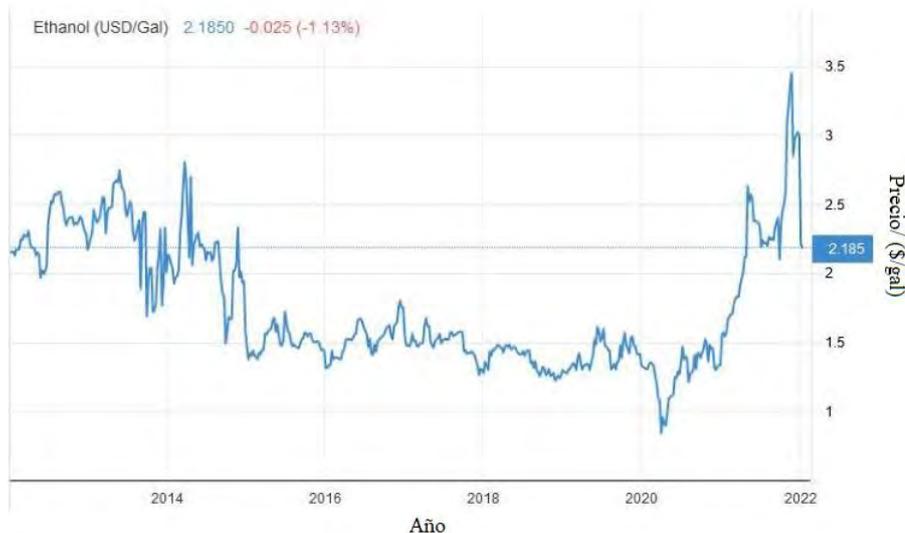
El caldo que contiene etanol se destila para producir etanol hidratado, alrededor del 93 % por peso. En el caso de que se utilice etanol como aditivo de la gasolina para mejorar el índice de octano, el etanol debe producirse en forma anhidra (100 %), generalmente mediante destilación azeotrópica, destilación extractiva o secado por tamices moleculares. La vinaza, el subproducto del fondo de la destilación, es rica en nitrógeno y potasio y comúnmente se recicla al cultivo de la caña de azúcar mediante una práctica llamada fertirrigación (Morschbacker, 2009).

Un hecho relevante relacionado con la materia prima de la caña de azúcar es que también produce una gran cantidad de material lignocelulósico. Para un rendimiento promedio de 80 a 85 toneladas métricas por hectárea y 14 % en peso de azúcares, y además, 28 % en peso de fibras de lignocelulosas secas como bagazo y hojas. Estas fibras se pueden utilizar para suministrar calor y electricidad renovables al proceso de etanol. Su excedente de alrededor del 20 %-40 % se utiliza normalmente para co-generar electricidad renovable a la red y también puede utilizarse en otros procesos cuando se integra con la fabricación de etanol. Si en el futuro la hidrólisis de hemi-celulosas y celulosas es económicamente competitiva, estas fibras pueden utilizarse como fuente adicional de azúcares (Morschbacker, 2009). Como consecuencia de estos múltiples aspectos, el balance energético del etanol a base de caña de azúcar es muy favorable.

En Brasil se investiga la disminución de los costos de producción del etanol mediante integración en el uso de la energía y sistemas de cogeneración en las plantas de producción, y la disminución en gastos de vapor y agua o el uso del bagazo de la caña en la integración de los procesos de producción de etanol de primera generación (1G) y de segunda generación (2G), que es con el uso de sustratos lignocelulósicos (como se discutirá más adelante), y el uso del sorgo dulce como materia prima complementaria, sembrado en zonas aledañas a la caña y cosechado entre los ciclos del

cultivo principal así como el desarrollo sostenible y la actualización de las tecnologías de biorefinerías para producir bioelectricidad . Después de más de 50 años de experiencia con etanol 1G, los avances se orientan más en la optimización del uso integral de las materias primas y los subproductos de los procesos, en la integración de los procesos de primera generación con los de segunda generación, en el análisis de los efectos de las variedades de una misma materia prima, las condiciones del cultivo, las épocas y los métodos de cosecha, y los tiempos de almacenamiento de la materia prima, sobre los rendimientos del etanol (Alonso y Bello-Pérez, 2018)

Estados Unidos y Brasil son los ejes del suministro mundial de etanol, con el 75 % de las exportaciones mundiales el año pasado, según SP Global Platts Analytics. La producción de etanol de Estados Unidos ha repuntado desde un mínimo de 537.000 barriles por día en abril hasta aproximadamente 1 millón de bpd, según datos de la Administración de Información de Energía. En la Fig2.1 se muestra el historico de precios del etanol.



**Figura 2.1.** Histórico de precio del etanol (FinancialTimes, 2022)

## 2.6. Etanol en Costa Rica

La mayor parte de la producción nacional de etanol la realizan dos ingenios: Taboga y CATSA. Estos proveen de etanol a la Fábrica Nacional de Licores y

exportan el excedente. En años recientes, Costa Rica ha sido un exportador neto de etanol a pequeña escala (Barboza, 2014).

El etanol exportado por Costa Rica se utiliza para varios fines, entre ellos, la industria farmacéutica, como etanol carburante, en la fabricación de licores, entre otros (Barboza, 2014).

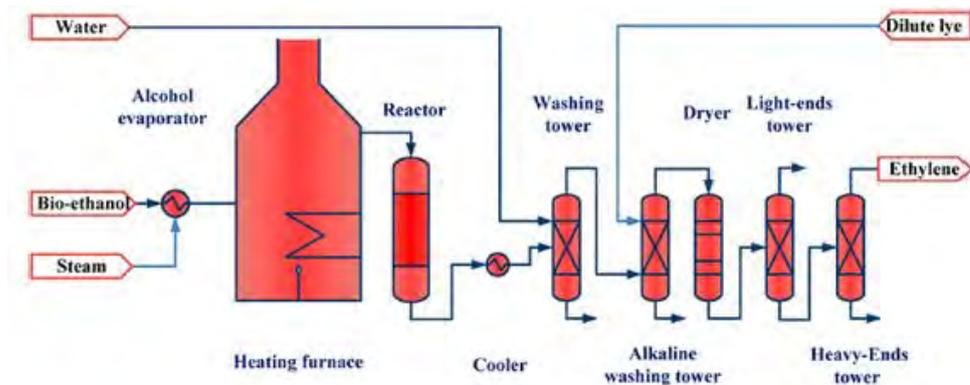
De enero del 2007 a abril del 2014, Costa Rica exportó 513 203 toneladas de etanol, con un promedio anual de 70 805 toneladas. La mayor parte de las exportaciones fueron a Estados Unidos (59%) y Holanda (37%). El 4% restante corresponde a Cuba, El Salvador, Honduras, Italia, Nicaragua, Panamá y el Reino Unido (Barboza, 2014).

Por otro lado, de enero del 2007 a abril del 2014, Costa Rica importó 151 644 toneladas de etanol, con un promedio anual de 21 663 toneladas. La mayor parte provino de Brasil (61%) y el restante de Alemania, Argentina, China, Colombia, Cuba, España, Estados Unidos, Gambia, Guatemala, Holanda, Japón, México, Nicaragua, Suecia, Suiza, Uruguay, entre otros (Barboza, 2014).

## **2.7. Deshidratación catalítica de etanol a etileno**

La fabricación de bioetileno mediante la deshidratación de bioetanol es una alternativa a la producción de etileno a base de fósiles y reduce las consecuencias medioambientales de este producto químico. Ya existen algunas plantas industriales que utilizan bioetanol de 1ra generación para la producción de bioetileno, aunque no funcionan sin subsidiarias.

En cuanto al enfoque industrial del proceso, incluye dos partes: la reacción de deshidratación de etanol y la purificación de productos de etileno. La materia prima para la deshidratación del etanol después de la evaporación del precalentamiento, fluye hacia el reactor para generar el etileno crudo y luego hacia una torre de lavado de agua, una torre de lavado alcalina, una secadora, una torre de extremos ligeros, y torre de extremos pesados para eliminar subproductos ligeros y subproductos pesados, etc. El producto de etileno se obtiene finalmente de la parte superior de la torre de extremos pesados. El diagrama de este proceso se puede observar en la Figura 2.2 (Zhang y Yingzhe, 2013).



**Figura 2.2.** Proceso industrial de la deshidratación de etanol a etileno (Zhang y Yingzhe, 2013)

La primera de las plantas comerciales en producir etileno a partir de etanol se construyó y puso en funcionamiento por Elektrochemische Werke G.m.b.H en Bitterfeld en Alemania en 1913. Era una planta a muy pequeña escala que usaba catalizador de alúmina en condiciones isotérmicas para producir etileno para la preparación de etano puro que se usaba en refrigeración. Desde 1930 hasta la Segunda Guerra Mundial, las plantas de deshidratación de etanol fueron la única fuente de etileno para la fabricación de gas mostaza en Alemania, Gran Bretaña y Estados Unidos (Morschbacker, 2009).

El proceso mediante catalizadores de ácido fosfórico soportado fue la base de plantas muy primitivas para toda la producción de polietileno en Inglaterra hasta 1951. A pesar de las muchas desventajas de este catalizador, como baja productividad y corrosión, su elección se basó en la mayor pureza de etileno lograda por este catalizador que fue requerida por la polimerización de polietileno a alta presión. Durante la década de 1950, todo el etileno necesario para polietileno y otros productos químicos se empezaron a producir mediante plantas de craqueo a vapor a base de aceite (Morschbacker, 2009).

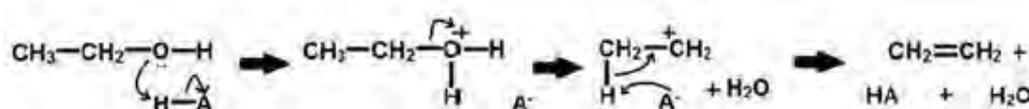
Desde entonces y hasta la década de 1980, Halcon / Scientific Design, ICI, ABB Lummus, Petrobras, Solvay y Union Carbide, proyectaron y construyeron plantas de etileno a base de etanol en India, Pakistán, Australia, Perú y Brasil. Las capacidades de estas plantas eran de 3.000 a 30.000 toneladas métricas por año en general y la

más grande la operaba Salgema (actualmente Braskem) en Brasil con una capacidad de 100.000 toneladas métricas por año que se utilizaba para producir dicloruro de etileno para hacer PVC. Casi todas estas plantas se cerraron en la década de 1990 como resultado de la caída de los precios del petróleo (Morschbacker, 2009).

Luego, la planta de etanol a etileno de Braskem (Brasil) comenzó a funcionar en 2010 a escala comercial. Aunque se considera a escala comercial, produce 200.000 toneladas de etileno al año, lo que palidece en comparación con los millones de toneladas de capacidad de producción de etileno que tienen las principales plantas de craqueo a vapor. Para que las plantas de etileno verde sean más competitivas, se deben realizar más avances desde el primer paso de Braskem hacia la producción de etileno respetuosa con el medio ambiente (Fan *et al.*, 2012).

## 2.8. Reacción de deshidratación de etanol

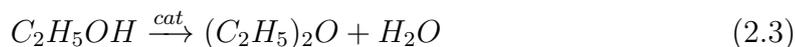
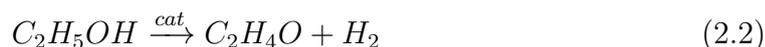
En la deshidratación catalítica del etanol para formar etileno, un catalizador ácido primero protona el grupo hidroxilo, que sale como una molécula de agua. La base conjugada del catalizador luego desprotona el grupo metilo y el hidrocarburo se reordena en etileno. Este mecanismo se muestra en la Figura 2.3. La reacción es endotérmica y, debido a esto, la temperatura de reacción óptima es bastante alta, oscilando entre 180 °C y 500 °C. Mantener la temperatura de reacción constituye gran parte del coste energético en la aplicación industrial de la reacción, ya que las reacciones competitivas en éter dietílico o acetaldehído se favorecen fuera del intervalo de temperatura y, por tanto, disminuyen el rendimiento de etileno (Fan *et al.*, 2012).



**Figura 2.3.** Reacción de deshidratación de etanol a etileno (Fan *et al.*, 2012)

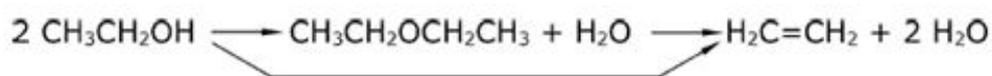
El primer informe sobre la deshidratación catalítica de etanol a etileno se publicó en la literatura en 1797. Sin embargo, la primera planta comercial se inició

a principios del siglo XX. En la industria, la deshidratación del alcohol se produce principalmente en la fase de vapor de los sistemas de dos catalizadores, es decir, ácido fosfórico soportado y alúmina activada. La mayoría de las tecnologías antiguas usaban ácido fosfórico, mientras que la alúmina activada se volvió predominante más tarde. La deshidratación del etanol es una reacción endotérmica (que requiere  $1632 \text{ J/g}$  o  $390 \text{ cal/g}$  de etileno formado). Por tanto, la temperatura de reacción afecta al rendimiento de etileno. La mayor selectividad hacia el etileno se obtiene a  $(300\text{-}500) \text{ }^\circ\text{C}$  (Ec. 2.1). Las temperaturas más altas desplazan la reacción hacia la producción de acetaldehído (Ec. 2.2), mientras que las temperaturas más bajas dan como resultado la producción de éter dietílico (Ec. 2.3) (Mohsenzadeh *et al.*, 2017).



La reacción de deshidratación ocurre en fase de vapor dentro de reactores de lecho fijo o fluidizado con catalizador. El proceso en el reactor de lecho fijo puede ser isotérmico o adiabático, mientras que normalmente es adiabático en el reactor de lecho fluidizado (Mohsenzadeh *et al.*, 2017).

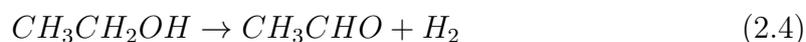
La conversión de etanol se controla mediante una reacción de superficie de un solo sitio, que depende en gran medida de la difusión de reactivos y productos dentro de los gránulos de catalizador. El mecanismo más aceptado para la deshidratación del etanol considera una reacción simultánea (Morschbacker, 2009):



**Figura 2.4.** Mecanismo deshidratación de etanol (Fan *et al.*, 2012)

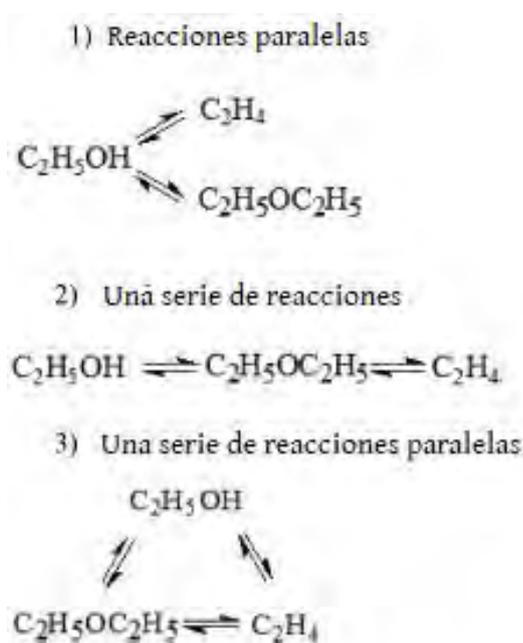
El éter dietílico se considera un producto intermedio y no un subproducto. Su formación se favorece principalmente entre  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la formación de etileno es predominante entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  como se mencionó previamente

(Morschbacker, 2009). Con estas condiciones operativas, el acetaldehído y el hidrógeno se obtienen también por la reacción:



Otros subproductos formados por reacciones secundarias menores u obtenidos a partir de contaminantes de etanol son: ácido acético, acetato de etilo, acetona, metanol, metano, etano, propano, propileno, butano, isómeros de butilenos, hidrocarburos con 5 carbonos o más, monóxido de carbono, y dióxido de carbono.

Por otro lado, Zhang (2013) indica que como la cantidad de otros subproductos es pequeña, la mayor parte de la investigación del mecanismo de la reacción de deshidratación de etanol considera principalmente la generación de etileno y éter, que se pueden resumir en tres tipos de rutas (Figura 2.5). La principal controversia radica en si el etileno se genera directamente a partir del etanol o indirectamente a partir del éter, o coexisten ambas rutas.



**Figura 2.5.** Rutas de la deshidratación de etanol (Fan *et al.*, 2012)

Dependiendo de las características del catalizador, su edad operativa y el proceso de deshidratación utilizado, la conversión de etanol en un reactor suele ser superior

al 95 %, llegando a veces hasta el 99,5 % y la selectividad molar de la reacción oscila entre el 95 y el 99 %. Estos parámetros tendrán una influencia directa en la pureza del etileno en bruto y en los pasos de purificación necesarios para producir etileno de calidad polimérica (Morschbacker, 2009).

## 2.9. Catalizador

El catalizador es un medio eficaz para cambiar la velocidad de reacción y controlar la dirección de la reacción. El catalizador lo que hace es promover una ruta molecular distinta, con una barrera energética más baja; esto hace que afecte tanto el rendimiento como la selectividad. La reacción catalítica se lleva a cabo en la interfase entre el fluido y el sólido, por lo que, resulta necesario que el área interfacial sea grande para alcanzar una velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por una estructura interna porosa, la superficie de la misma constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta (Fogler y Aguilar, 2008).

En ciertos casos el catalizador consta de pequeñas partículas sobre un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa llamada soporte. Usualmente, el material activo es un metal puro o una aleación metálica; estos catalizadores se denominan catalizadores soportados. A los catalizadores también se les agregan pequeñas cantidades de ingredientes activos llamados promotores, los cuales incrementan su actividad (Fogler y Aguilar, 2008).

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, potenciando sus propiedades catalíticas. El soporte debe tener gran porosidad y tener un área por gramo alta y con ello una dispersión de la fase activa. Además, el soporte debe tener alta resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción. De manera general los soportes se pueden clasificar de la siguiente forma:

1. Soportes inertes como la sílice ( $\text{SiO}_2$ )
2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aluminosilicatos y zeolitas

La fase activa básicamente es la encargada de la actividad catalítica y puede

ser un metal (Pt, Ni, Cu, etc.), un óxido (CuO, RuO, etc), ó bien la combinación de varios elementos. Es importante diferenciar entre dos tipos de catalizadores, los másicos y los soportados. Los másicos están constituidos unicamente por fase activa aún cuando no presenten en ellos sitios activos en cualquier punto de su masa, como por ejemplo las zeolitas. Los soportados tienen, en su mayoría, un metal como fase activa el cual se encuentra con interacción directa con el soporte, de esta manera proporciona una área de contacto adecuada para la reacción catalítica (Fogler y Aguilar, 2008).

## 2.10. Catalizadores en la reacción de deshidratación de etanol a etileno

Con el propósito de que la deshidratación del etanol sea más favorable para la industria, muchos investigadores han estudiado diferentes catalizadores para aumentar el rendimiento del etileno y reducir la temperatura de reacción. Los catalizadores investigados comenzaron con alúmina y óxidos de metales de transición, pero ahora se han ampliado para incluir muchas versiones modificadas de catalizadores antiguos, silicoaluminofosfatos (SAPO), catalizador de zeolita HZSM-5 y catalizadores de heteropoliácidos (Fan *et al.*, 2012).

Los catalizadores actuales han logrado resultados mucho mejores que los originales en cuanto a rendimiento y temperatura de reacción, sin embargo, la mayoría aún no están listos para su comercialización. De los catalizadores SAPO estudiados por Zhang *et al.* (2008) y Chen *et al.* (2010) , se obtuvo resultados con una selectividad del 98,0% de etileno a 250 °C, pero con muchos catalizadores como el catalizador de zeolita HZSM-5 modificado y el MCM-41 que logran una selectividad superior al 99,0%, los catalizadores SAPO no son suficientemente competitivos . Asimismo, las H-mordenitas estudiadas por Takahara *et al.* (2005) lograron resultados como el 99,9% de selectividad del etileno a 180 °C, pero debido a la inaccesibilidad de los catalizadores, no son ideales para su comercialización. ? estudiaron catalizadores de montmorillonita, y Zaki (2005) estudiaron el óxido de manganeso y la alúmina

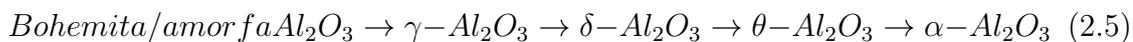
y el sílice modificados con óxido de hierro, pero las altas temperaturas de reacción de 500 °C para Zaki y la baja selectividad del etileno para Bokade eliminaron esos catalizadores como posibles catalizadores industriales (?).

## 2.11. Soporte gamma alúmina

El  $Al_2O_3$  es uno de los materiales de soporte de catalizadores más importantes en la catálisis heterogénea. Debido a su gran superficie y estabilidad térmica, se utiliza en muchos procesos químicos, desde la refinación de petróleo hasta el control de emisiones de automóviles (Lee *et al.*, 2017). Por tanto, las alúminas de transición se utilizan frecuentemente como soportes preformados para preparar catalizadores multifásicos que consisten en una fase activa dispersa en un portador o soporte. Las propiedades de la fase activa dependen principalmente de la manera en que el componente activo del catalizador (precursor) se introduce en el soporte y de la naturaleza y la fuerza de las interacciones precursor-apoyo (Trueba y Trasatti, 2005)

Entre las diferentes alúminas de transición conocidas, gamma-alúmina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) es quizás la más importante con aplicación directa como catalizador y soporte de catalizadores. La utilidad de este óxido puede atribuirse a una combinación favorable de sus propiedades texturales, como el área superficial, el volumen de los poros y la distribución del tamaño de los poros y sus características ácido/base, que se relacionan principalmente con la composición química de la superficie, la microestructura local y la composición de las fases. No obstante, la estabilidad química e hidrotérmica de  $\gamma-Al_2O_3$  sigue siendo un punto crítico para las aplicaciones catalíticas (Trueba y Trasatti, 2005).

Las principales características de la microestructura de  $\gamma-Al_2O_3$  se suelen notificar para el óxido obtenido por deshidratación térmica (calcinación) de hidróxidos de aluminio y oxihidróxidos. La secuencia de transformación durante este proceso ha sido estudiada durante muchos años, y también da otras fases metaestables de  $\alpha-Al_2O_3$  dependiendo de la temperatura de calcinación (Figura 2.5) (Trueba y Trasatti, 2005).



La boehmita es un mineral oxihidróxido de aluminio ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), el cual es un material versátil empleado en ámbitos como la cerámica sol-gel, los revestimientos superficiales, el control reológico y los productos farmacéuticos. También es un importante precursor en la preparación de alúmina. El  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se produce comúnmente a partir de la boehmita por calcinación a 500 °C en aire (Osman *et al.*, 2012).

A bajas temperaturas de tratamiento, por debajo de (700-800) °C, el polimorfo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es estable. A temperaturas de tratamiento térmico más altas (>800 °C) el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se transforma topotacticamente en  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, el  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  más estable y es el polimorfo preferido a temperaturas más altas de (950-1000) °C (Kovarik *et al.*, 2020)

## 2.12. Sistema bimetalico Ni/Cu

Está bien establecido que los catalizadores con un metal noble en sus composiciones tienen excelentes propiedades en varias reacciones. Sin embargo, estos catalizadores son caros y altamente susceptibles de ser desactivados por venenos como el azufre. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar catalizadores que sean específicamente adecuados para cada propósito. Debido a su bajo costo y buena actividad, los sistemas de Cu y Ni soportados son buenas alternativas a los metales nobles (Tuan *et al.*, 2016).

Vizcaíno *et al.* (2007) estudiaron los sistemas apoyados en Cu y Ni y eligieron el Ni como uno de los metales activos para sus catalizadores, debido a su buena actividad en los procesos de reformado del vapor. Los investigadores sugieren que los catalizadores de Ni favorecen la ruptura C-C de los alcoholes, lo que conduce a la formación de  $\text{CH}_4$ , CO y  $\text{H}_2$ , pero también se sabe que estos catalizadores favorecen la deposición de carbono, lo que puede perjudicar el rendimiento del catalizador. Los catalizadores bimetalicos de CuNi han sido estudiados, para evitar su desacti-

vación por la formación de carbono, debido a la capacidad del Cu para inhibir dicha formación (Tuan *et al.*, 2016).

Como soporte de estos catalizadores bimetálicos se utilizan  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) y la sílice ( $SiO_2$ ), debido a sus elevadas áreas específicas, que proporcionan una mayor área de contacto y posiblemente un mayor número de sitios activos para que se produzcan las reacciones deseadas (Tuan *et al.*, 2016).

Se ha descubierto que los catalizadores de Ni que contienen Cu tienen una actividad catalítica y una distribución de rendimiento significativamente diferentes en comparación con los catalizadores de Ni monometálicos en muchas reacciones (Wang *et al.*, 2010) (Li *et al.*, 2000). Por ejemplo, la adición de Cu a Ni aumentó el efecto catalítico de reformado por vapor de dimetilo a bajas temperaturas (Wang *et al.*, 2010). También se ha informado de que la adición de Cu a Ni en la reacción de reformado de vapor de etanol no sólo redujo la generación de CO, sino que también mejoró la resistencia a la formación de coque en los catalizadores de Ni (Vizcaíno *et al.*, 2007). Se ha sugerido que los cambios en las propiedades catalíticas inducidos por la adición de Cu a Ni pueden ser causados por cambios en las propiedades electrónicas y/o geométricas de las partículas bimetálicas homogéneas (Ladommatos *et al.*, 2000). Se reportó la reacción "Water Gas Shift" (WGS) durante el reformado de vapor de metano sobre catalizadores de Cu-Ni soportados y se demostró que la adición de Cu a los catalizadores de Ni aumentaba la actividad de WGS. La presencia de Cu en los catalizadores de Ni puede suprimir la actividad de reformado de vapor de metano y, por lo tanto, mejorar el alcance de la reacción WGS en el reformado de vapor de metano (Krumpelt *et al.*, 2002). Además, Li *et al.* (2000) informaron también de que el catalizador de cerio cargado con Cu y Ni retenía una gran actividad en la reacción WGS (Cheekatamarla y Finnerty, 2006).

Souza *et al.* (2012) realizó un trabajo de investigación en el cual prepararon y evaluaron una serie de muestras de catalizadores de Ni-Al modificada con cobre para su utilización en la descomposición del etanol. En esta investigación se determinó que en comparación con el catalizador Ni-Al, la sustitución parcial de Ni por Cu resulta en una disminución de la selectividad hacia  $H_2$  y CO que se observa en las pruebas realizadas a una temperatura de reacción de 500 °C y una disminución de

la producción de carbono. Además, se determinó que los catalizadores que contienen Cu producen etileno por medio de la deshidratación del etanol, mientras que los catalizadores Ni-Al no producen estos compuestos de hidrocarburos después de 30 min de tiempo en corriente. También, este estudio mostró que la reacción de deshidratación se intensifica cuando aumenta el contenido de Cu en la muestra. Estos resultados demuestran que el Cu cambia fuertemente las propiedades de los catalizadores promoviendo la reacción de deshidratación y disminuyendo la cantidad de  $CH_4$  y por lo tanto la deposición de carbono por la descomposición del  $CH_4$ .

## 2.13. Métodos de preparación de catalizadores

### 2.13.1. Método de Coprecipitación

Varios catalizadores y precursores de catalizadores son preparados como precipitados en medio básico. Hay dos métodos generales (a) pH constante y (b) aumento / disminución del pH hasta el punto final deseado. El primero proporciona el mayor control sobre el procedimiento de precipitación.

#### Método de pH constante

En este método, una solución básica y una solución de los cationes metálicos se transfieren típicamente a un recipiente termostatzado que se agita y la solución mezclada se mantiene a un pH constante. Este método ha sido ampliamente estudiado, p. ej. CuO/ZnO/  $Al_2O_3$ , el precursor de los catalizadores de síntesis de Cu-metanol; NiO/ $Al_2O_3$ , el precursor del catalizador de refinación de vapor de Ni (Puxley *et al.*, 1983);  $CuMn_2O_4$ , Hopcalita sintética para oxidación de CO a baja temperatura (Whittle *et al.*, 2002), entre otros. Varios factores son cruciales en tales preparativos (Hutchings y Védrine, 2004).

(i) Elección de la base: Es importante considerar la química de la solución de los cationes en consideración. Por ejemplo, el amoníaco acuoso es a menudo la base de elección para las precipitaciones ya que, en el secado y calcinación posteriores, el catión se descompone para dar  $NH_3$  y un grupo hidroxilo de superficie. Sin embargo, para  $Cu^{2+}$  se forman complejos solubles con  $NH_3$ ; y por tanto, el amoníaco acuoso es

un agente precipitante inadecuado. Para  $Cu^{2+}$ , normalmente se usa  $Na_2CO_3$  y se requiere un lavado extenso del precipitado para eliminar el  $Na^+$  residual adsorbido de la superficie del precursor del catalizador (Twig, 1989).

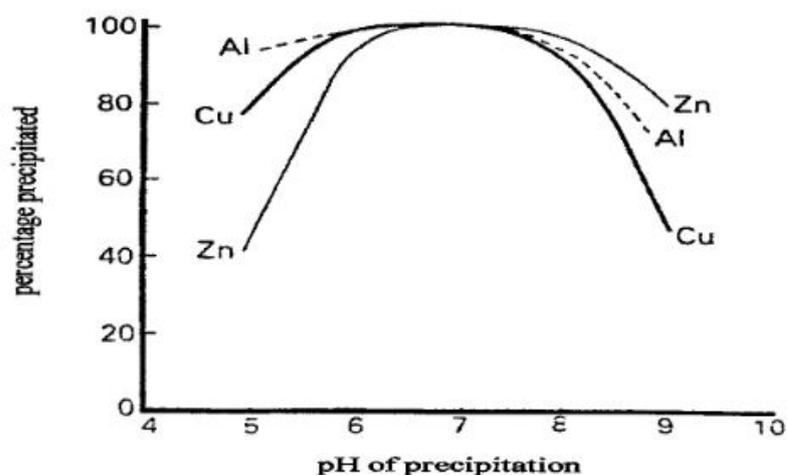
(ii) Elección de la sal metálica: Los aniones presentes en la solución de sal metálica pueden actuar como venenos del catalizador (por ejemplo, el cloro actúa como un veneno reversible para los catalizadores de Cu (Twig, 1989)) y, en consecuencia, las sales metálicas utilizadas en la preparación del catalizador deben seleccionarse con cuidado. Normalmente, se favorecen los nitratos ya que cualquier anión nitrato adsorbido en la superficie del precipitado puede descomponerse fácilmente en la etapa de calcinación de la preparación. De esta forma, el nitrato no deja residuos en el catalizador. El uso de cloruros o sulfatos puede conducir a la retención de cloro o azufre en la superficie del catalizador y, por lo tanto, estas sales generalmente se evitan (Hutchings y Védrine, 2004).

(iii) Elección del pH: Los diferentes cationes forman precipitados a diferentes pH. Es importante seleccionar un pH en el que la base seleccionada precipite ambos cationes. Por ejemplo, el Co y el Mn presentan ambos el inicio de la precipitación a  $pH < 5$  como hidróxidos y, por tanto, sería adecuado un pH 6,0. Para el catalizador  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  para la síntesis de metanol preparado por coprecipitación, se determina que el pH óptimo es de aproximadamente pH 7 (Figura 2.6) (Hutchings y Védrine, 2004).

(iv) Variación de la proporción de cationes: Esto puede controlarse de cerca mediante la variación de la proporción de los cationes metálicos en la solución inicial. Sin embargo, debe reconocerse que la proporción de cationes metálicos en el precipitado a menudo no refleja la de los reactivos de partida. Esto se debe a que los cationes pueden exhibir diferentes velocidades de reacción con la base y, a menudo, se establece un equilibrio con los cationes que permanecen en la solución y los cationes contenidos en el precipitado (es decir, disolución y re-precipitación). Varios factores adicionales afectan este proceso, que incluyen: velocidad de agitación, velocidad de aditivos reactivos y temperatura (Hutchings y Védrine, 2004).

(v) Envejecimiento: la disolución y re-precipitación de cationes puede conducir a un aspecto importante de la preparación del catalizador, a saber, el envejecimiento.

Esto es cuando el precipitado se deja deliberadamente en contacto con la solución de precipitación durante un período de tiempo. Se ha demostrado que esto es particularmente importante para los catalizadores de CuO / ZnO (Twigg, 1989), los catalizadores de Au / ZnO (Hutchings, 1996) y los catalizadores de  $CuMn_2O_4$  (Whittle *et al.*, 2002). Por ejemplo, el envejecimiento del catalizador de  $CuMn_2O_4$  afecta significativamente la cristalinidad del precipitado y conduce a cambios marcados en el rendimiento catalítico. Durante el envejecimiento, se produce la aglomeración de las partículas precipitadas para formar partículas más grandes, cambiando la morfología del precipitado y, además, la naturaleza del precipitado puede cambiar, por ejemplo en el sistema CuO / ZnO, se pueden formar una serie de estructuras (por ejemplo, gerhardita, un nitrato básico de Zn y Ca , entre otras)(Hutchings y Védrine, 2004).



**Figura 2.6.** Variación con el pH de las propiedades de los catalizadores de óxido de cobre / zinc preparados por precipitación(Hutchings y Védrine, 2004)

### **Método de pH variable**

Este método no se utiliza comúnmente. Una solución de cationes metálicos en la proporción requerida se agrega de forma controlada a una solución de una base, o viceversa. El pH de la solución precipitante, por lo tanto, varía y el proceso se detiene cuando se alcanza un pH predesignado. Los factores identificados anteriormente como importantes para el método de pH constante siguen siendo importantes para este método. Es un método que se utiliza a menudo para la preparación de catalizadores que contienen hierro, ya que el  $Fe^{3+}$  precipita a  $pH < 3$  para hidróxidos y fosfatos. Por tanto, si se requieren óxidos mixtos que contienen hierro, el método de pH constante a menudo produce precipitados no homogéneos, ya que el  $Fe^{3+}$  precipitará rápidamente a un pH alto, mientras que la precipitación de otros cationes puede ser más lenta (Hutchings y Védrine, 2004).

#### **2.13.2. Método de impregnación**

Es el procedimiento mediante el cual un cierto volumen de solución que contiene el precursor de la fase activa se pone en contacto con el sólido (soporte u otra fase sólida activa), que, posteriormente se seca para eliminar el disolvente. Por lo que, este método se puede utilizar para preparar catalizadores soportados y mixtos (Deraz, 2018).

##### **Tipos de método de impregnación.**

Se pueden distinguir dos métodos de contacto del sólido con la solución, dependiendo del volumen de solución: impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente. En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución. Después de cierto tiempo, el sólido se separa y el exceso de disolvente se elimina por secado. La composición de la solución del lote cambiará y la liberación de escombros puede formar un lodo que dificulta el uso completo de la solución. El calor de adsorción se libera en poco tiempo. En la impregnación por humedad incipiente (también llamada impregnación capilar o impregnación en seco) el volumen de la solución de concentración apropiada es igual o ligeramente menor que el volumen de poros del soporte u otra fase sólida activa. Una vez que el catalizador se impregna sobre el soporte u otra fase sólida activa, luego se seca y se calcina o se reduce (Deraz, 2018).

Hay dos mecanismos según el tipo de método de impregnación. En el método de impregnación por humedad incipiente, la acción capilar atrae la solución hacia los poros. Pero, el transporte de la solución cambia de un proceso de acción capilar a un proceso de difusión en el método de impregnación en húmedo (Jong, 2009).

### **Factores que afectan el método de impregnación**

Hay algunos factores que afectan a los catalizadores preparados por el método de impregnación, como la temperatura y la concentración de precursor. La variable de funcionamiento es la temperatura, que influye tanto en la solubilidad del precursor como en la viscosidad de la solución y, como consecuencia, en el tiempo de humectación. Sin embargo, la carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución. Además, el perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado (Deraz, 2018).

## **2.14. Técnicas de identificación de productos**

### **2.14.1. Cromatografía líquida (HPLC)**

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) permite separar los componentes de una muestra (analitos) en función de su distribución entre dos fases inmiscibles entre sí: una fase estacionaria (un sólido o un líquido adsorbido sobre un soporte sólido) y una fase móvil (un líquido). En este tipo de cromatografía, para que tenga lugar el proceso fisicoquímico de separación, la muestra es inyectada en el seno de la fase móvil, en la que es soluble, e impulsada a una elevada presión a través de una columna que contiene la fase estacionaria. Una vez separados los diferentes analitos en el sistema cromatográfico, y en función de sus propiedades físico-químicas, estos pueden ser identificados o cuantificados utilizando algún sistema de detección (Bonnin *et al.*, 2017).

Debido a la elevada capacidad para separar, aislar, identificar y cuantificar que presenta esta técnica, los procedimientos de medida basados en esta tecnología llevan años aplicándose en los centros de investigación, en la industria farmacéutica, en las empresas del diagnóstico *in vitro* o en los laboratorios clínicos para el desarrollo

de nuevos fármacos o para la identificación o la medición de nuevas propiedades biológicas (Bonnin *et al.*, 2017).

### 2.14.2. Cromatografía de gases (GC)

En cromatografía de gases (GC), la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He). En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares. La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados (Gutierrez y Droguet, 2002).

La cromatografía de gases presenta limitaciones:

Compuestos poco volátiles, generalmente los de peso molecular superior a 300 u.m.a.

Compuestos sensibles a una elevación de la temperatura incluso moderada (determinados compuestos de interés biológico).

Compuestos que se encuentran en forma iónica (puesto que son en general poco volátiles).

Por tanto, la cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta (350-400) °C. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía líquida de

alta resolución (HPLC) (Gutierrez y Droguet, 2002).

A menudo la cromatografía de gases se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones iguales, lo que generaría errores en la identificación. En consecuencia, las mejores técnicas de análisis cualitativo son las acopladas que corresponde a aquellas que combinan la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de la identificación de técnicas como la espectroscopía de masas (Gutierrez y Droguet, 2002).

Además, se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones. Para esto, se pueden emplear diferentes detectores según la medida de una determinada propiedad física de los componentes a analizar. Algunos de ellos son universales, mientras que otros resultan más selectivos y responden únicamente a algunos de los componentes de una mezcla. En este sentido, la espectrometría de masas acopladas a la cromatografía de gases puede resultar un detector universal para la cuantificación de sustancias orgánicas si se registran el total de los iones generados (modo TIC) o bien un detector más específico cuando se seleccionan unos iones de masa determinada (modo SIR) (Gutierrez y Droguet, 2002)

### **2.14.3. Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas**

La cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la característica de separar mezclas muy complejas. Los componentes individuales de la muestra una vez separados, detectados, e incluso cuantificados, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación correcta, más aún si se analiza muestras con gran cantidad de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar (Gutierrez y Droguet, 2002).

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin haberlos separado previamente, debido a la superposición de los espectros particulares de cada componente (Gutierrez y Droguet, 2002).

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC y MS da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

Entonces, el proceso básicamente consiste en que una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas (Gutierrez y Droguet, 2002).

#### 2.14.4. Desactivación del catalizador

La desactivación de los catalizadores, la pérdida con el tiempo de la actividad catalítica y/o la selectividad, es un fenómeno que puede contribuir significativamente a la economía de un proceso catalítico. Los costos para la industria por el reemplazo de los catalizadores y la desactivación de los procesos ascienden a miles de millones de dólares por año. Estas circunstancias han dado lugar a amplios estudios encaminados a desvelar el mecanismo de desactivación y las medidas de reducción de la desactivación. Los plazos para la desactivación de los catalizadores varían considerablemente; por ejemplo, en el caso de los catalizadores de craqueo, la mortalidad de los catalizadores puede ser del orden de los segundos, mientras que en la síntesis de amoníaco el catalizador de hierro puede durar entre 5 y 10 años. Sin embargo, es inevitable que todos los catalizadores se desactiven.

La desactivación comúnmente se puede dividir en tres categorías:

**Desactivación por sinterización (envejecimiento):** Consiste en la pérdida de actividad catalítica por la exposición prolongada a altas temperaturas en fase gaseosa que causa pérdida de la superficie activa del catalizador. El área de superficie activa puede perderse por crecimiento de los metales depositados en el soporte,

aglomeración de cristales y por reducción o cierre de los poros en el interior de la partícula del catalizador. La sinterización usualmente es despreciable a temperaturas por debajo del 40 % de la temperatura de fusión del sólido (Fogler y Aguilar, 2008).

La ley de velocidad de desactivación por sinterización se expresa de la siguiente forma:

$$r_d = k_d a^2 = -\frac{da}{dt} \quad (2.6)$$

Integrando,

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (2.7)$$

La constante de desactivación por sinterización,  $k_d$ , se define mediante la ecuación de Arrhenius.

$$k_d = k_d(T_0) \exp\left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.8)$$

$E_d$  corresponde a la energía de activación por pérdida de actividad.

**Desactivación por coquificación o ensuciamiento:** Este tipo de desactivación suele suceder en reacciones que incluyen hidrocarburos. El material carbonáceo (coque) se deposita sobre la superficie del catalizador (Fogler y Aguilar, 2008).

Fogler(2008) afirma que la cantidad de coque sobre la superficie tras el tiempo  $t$ , sigue la siguiente relación empírica originalmente desarrollada por Voorhies:

$$C_c = A * t^n \quad (2.9)$$

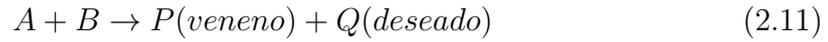
$C_c$  es la concentración de carbón sobre la superficie, en tanto que  $n$  y  $A$  son los parámetros de ensuciamiento

Según Fogler(2008), se ha observado diferentes funcionalidades entre la activi-

dad y la cantidad de coque en la superficie, y una forma común para expresar la actividad es la siguiente:

$$a = \frac{1}{k_{Ck}C_c^p + 1} = \frac{1}{1 + k't^m} \quad (2.10)$$

**Desactivación por envenenamiento:** La desactivación del catalizador por envenenamiento puede producirse cuando algunos reactivos de la alimentación o subproductos o moléculas de envenenamiento se quimisorben irreversiblemente en los sitios activos, reduciendo así la disponibilidad de sitios activos para la reacción de interés (Ravi *et al.*, 2017). Consideremos la siguiente reacción heurística en la que



Los pasos elementales implicados en esta reacción que ocurre en un sitio activo vacante V del catalizador pueden escribirse como sigue:

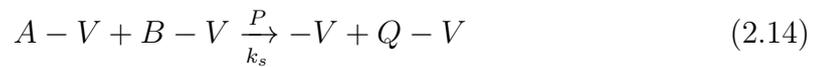
Adsorción de A:



Adsorción de B:



Reacción de la superficie:



Desorción de Q:



Considerando que la reacción superficial es limitante de la velocidad, se puede escribir la siguiente expresión para la velocidad de la reacción:

$$r_S'' = k_s \frac{C_A C_B}{C_S} \quad (2.16)$$

Siguiendo los pasos descritos en las secciones anteriores,  $C_A$  y  $C_B$  pueden escribirse como  $K_A P_A C_V$  y  $K_B P_B C_V$ , respectivamente. La concentración de sitios activos disponibles en el catalizador puede escribirse como sigue:

$$C_s = C_V + C_A + C_B + C_P + C_Q \quad (2.17)$$

Como el veneno del catalizador se adsorbe de forma irreversible en el sitio activo del catalizador, su concentración superficial no puede describirse mediante una relación de equilibrio, mientras que  $C_Q$  puede escribirse como  $K_Q P_Q C_V$ . Para expresar  $C_V$  en términos de las otras cantidades medibles, se puede escribir la siguiente expresión:

$$C_V = \frac{C_S - C_P}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_Q P_Q} \quad (2.18)$$

$$r_S'' = \frac{C_A C_B}{C_S} C_V = \frac{K_S K_A K_B P_A P_B C_S}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_Q P_Q)^2} \left(1 - \frac{C_P}{C_S}\right)^2 \quad (2.19)$$

El término  $C_P/C_S$  denota la fracción de sitios que no están disponibles para la adsorción de reactivos y productos o la fracción de sitios envenenados por el subproducto P. La fracción de sitios que están disponibles para la adsorción, que varía con el tiempo, puede definirse como la función de actividad,  $a_c(t)$ , tal que

$$r_{condesactivacindelcatalizador}'' = r_{catalizadorfresco}'' x a_c(t) \quad (2.20)$$

## 2.15. Técnicas de caracterización

### 2.15.1. Difracción Rayos-X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Brinda información sobre las estructuras, las fases, las orientaciones preferidas de los cristales (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño medio de los granos, la cristalinidad, la tensión y los defectos de los cristales. Los picos de XRD se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos de cada conjunto de planos de la

red en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. Por consiguiente, el patrón de XRD es la huella de los arreglos atómicos periódicos en un material dado. La búsqueda en línea de una base de datos estándar de patrones de difracción de polvo de rayos X permite una rápida identificación de fases para una gran variedad de muestras cristalinas (Kohli, 2019).

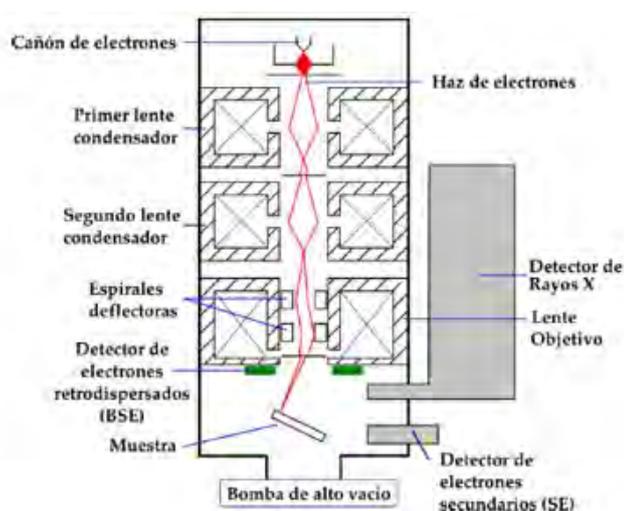
### **2.15.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El TGA se utiliza en todo tipo de aplicaciones, proporcionando información sobre la unión de los componentes dentro de la muestra. El TGA puede convertirse en una técnica analítica aún más sólida cuando se combina con otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y técnicas espectroscópicas como la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y la espectrometría de masas (MS). La TGA mide la cantidad absoluta y la tasa de cambio de peso de una muestra en función del tiempo o la temperatura en un entorno controlado. El TGA tiene una amplia gama de propiedades que pueden medirse, como la estabilidad térmica, la estabilidad oxidativa, los efectos de diferentes atmósferas, la humedad y el contenido volátil y, a veces, la composición de sistemas multicomponentes. El TGA determina si y cómo los diferentes componentes de un material se unen de forma diferente. Cuando el TGA está acoplado con el DSC o el análisis térmico diferencial (DTA), el modo de análisis se denomina DSC-TGA (o DTA) simultáneo (SDT). El SDT mide la cantidad y la tasa de cambio de peso, pero también mide el flujo de calor de la muestra como lo hace un DSC convencional. El SDT mide las mismas propiedades que el TGA, pero amplía la lista para incluir los calores de las reacciones, las fusiones y los puntos de ebullición. Las tres señales más importantes que el TGA recoge mientras analiza la muestra son el peso, la tasa de cambio de peso - termogravimetría diferencial, y la temperatura. Se genera una curva de termogravimetría diferencial -DTG- como primera derivada del peso con respecto a la temperatura o al tiempo. La curva DTG puede utilizarse para proporcionar información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la muestra (Xu *et al.*, 2005).

Los modos cualitativos de análisis incluyen la toma de huellas dactilares de un material y la distinción entre dos o más reacciones superpuestas. Los modos cuantitativos incluyen la altura y la temperatura máximas en las mediciones de la pérdida de peso máxima (Xu *et al.*, 2005).

### 2.15.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La SEM es una técnica que produce imágenes de una muestra al escanearla con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los diferentes átomos presentados en la superficie de la muestra, produciendo diversas señales que revelan información sobre la morfología y la composición de la superficie de la muestra. Para obtener esta “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. La resolución que puede alcanzarse puede ser tan alta como 2 nm. Para ello se utiliza un microscopio electrónico de barrido (MEB) que es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de la morfología de la microestructura y la caracterización de la composición química (Clavijo, 2013). El diagrama de este equipo se muestra en la Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Diagrama de un equipo de SEM (Clavijo, 2013)

Los resultados de un análisis por SEM se resumen en información topográfica, morfológica, de composición química, de cristalografía (estructura y orientación de

grano) y de dinámica de reacciones (experimentos in situ).

#### **2.15.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El método TEM hace uso de un haz de electrones acelerados debido a un campo eléctrico aplicado que incide sobre la muestra e interactúa con los átomos presentes en el material. El diámetro y la forma transversal del haz se manipulan por medio de campos magnéticos, los lentes y aperturas del microscopio. Los electrones se comportan como partículas y como ondas en su interacción con la materia y la interacción de los electrones con la muestra es interpretada por medio de la recepción de las señales en pantallas y sistemas electrónicos. Estas señales permiten conocer la morfología, estructura y la composición del material estudiado (Guillén-Girón y León-Salazar, 2016).

#### **2.15.5. Fluorescencia de RAYOS X (XRF)**

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica bien establecida para el análisis de materiales que ha sido adaptada para su uso en la industria de los semiconductores en línea. La muestra analizada se ilumina con rayos X o rayos gamma, lo que da lugar a la excitación de electrones a nivel del núcleo a estados excitados. El decaimiento radiactivo de estos electrones desde los estados excitados hasta sus respectivos estados de tierra da lugar a la emisión de rayos X fluorescentes o "secundarios" que son característicos de los niveles de energía de cada especie atómica y sirven así de huella espectroscópica para cada elemento presente en la muestra. El tamaño de los puntos de la oblea de producto puede ser tan pequeño como 100 nm o menos (Seshan y Schepis, 2018). Dado que la intensidad de la señal de XRF para cada especie atómica se correlaciona directamente con el número de átomos presentes, la señal de XRF puede utilizarse como una medición directa del espesor de los metales y las aleaciones. La principal fuerza de la XRF como técnica de medición radica en su capacidad para evaluar los espesores de las películas delgadas y las concentraciones de aleaciones independientemente de cualquier técnica de modelización numérica. La transparencia de alta frecuencia de los metales permite medir muestras de varios micrones de espesor. En el extremo opuesto, el XRF puede, en

teoría, utilizarse para medir capas arbitrariamente finas de un espesor  $<10$  nm. El principal desafío en la medición de capas muy delgadas es el largo tiempo de adquisición necesario para que el detector de XRF adquiriera un número estadísticamente significativo de recuentos de fluorescencia (Seshan y Schepis, 2018).

#### 2.15.6. Adsorción física BET

Dado que la mayor parte de los sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción son muy irregulares y porosos, no es posible medir esta área directamente, y lo que suele utilizarse es una técnica de adsorción física, que normalmente recurre a la isoterma BET (Brunauer, Emmett y Teller).

El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa (Barron, 2015).

La adsorción se define como la adhesión de átomos o moléculas de gas a una superficie. La cantidad de gas adsorbido depende de la superficie expuesta, pero también de la temperatura, la presión del gas y la fuerza de la interacción entre el gas y el sólido. En el análisis de superficie de área BET, se suele utilizar nitrógeno debido a su disponibilidad en alta pureza y a su fuerte interacción con la mayoría de los sólidos. Debido a que la interacción entre las fases gaseosa y sólida suele ser débil, la superficie se enfría utilizando  $N_2$  líquido para obtener cantidades detectables de adsorción. Las cantidades conocidas de gas nitrógeno se liberan entonces paso a paso en la célula de muestra. Se consiguen presiones relativas inferiores a la presión atmosférica creando condiciones de vacío parcial. Después de la presión de saturación, no se produce más adsorción independientemente de cualquier aumento adicional de la presión. Transductores de presión altamente precisos y exactos monitorizan los cambios de presión debidos al proceso de adsorción. Después de que se forman las capas de adsorción, la muestra se retira de la atmósfera de nitrógeno y se calienta para hacer que el nitrógeno adsorbido se libere del material y se cuantifique. Los datos recogidos se muestran en forma de una isoterma BET, que traza la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa. Hay cinco tipos de isotermas de adsorción posibles (Barron, 2015): El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que

tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna.

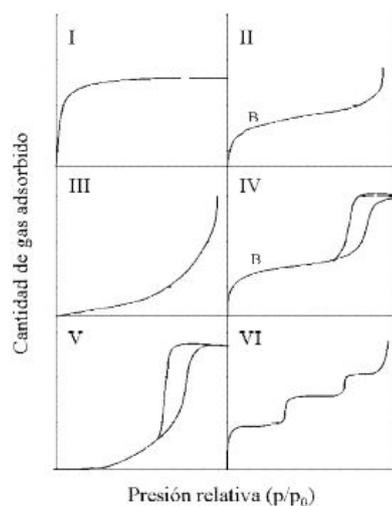
El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa. El punto B de la Figura 2.8 es usualmente interpretado como la formación completa de la monocapa y el inicio de una adsorción en multicapas.

El tipo III, no es muy común pero hay un número de sistemas que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Una isoterma tipo V no es común. Esta relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.



**Figura 2.8.** Tipos de Isotermas de adsorción

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de evaluar el efecto de las condiciones de operación y la composición de los catalizadores, se realizó una simulación de la reacción de deshidratación de etanol a etileno en el programa ASPEN PLUS, y luego en el laboratorio de Ingeniería Química se realizó la preparación de los catalizadores para las respectivas corridas de reacción, y la toma y análisis de las muestras líquidas y gaseosas de los productos obtenidos.

### 3.1. Simulación de la reacción de deshidratación de etanol a etileno

Se realizó una simulación de la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno en el software ASPEN PLUS, con el objetivo de visualizar el comportamiento general de dicha reacción.

La simulación consistió en un estudio termodinámico, en el cual se le introdujeron al software las entradas: los reactivos, el flujo de los reactivos, la pureza de los reactivos, la temperatura de reacción y la identificación de los posibles subproductos. El modelo termodinámico escogido fue el UNIQUAC según la recomendación que brinda el software para las especies químicas participantes a las condiciones de proceso seleccionadas.

Luego se procedió a correr la reacción en el programa utilizando el reactor de Gibbs que es el que ofrece el software para equilibrios químicos en fase gaseosa, líquida o con componentes sólidos. Las entradas al reactor corresponden al etanol al 100 % con un flujo de 0,1 mL/min y el flujo de nitrógeno a 55 mL/min.

Posteriormente se seleccionaron las gráficas que se pretendía obtener del comportamiento de las variables de interés: Flujo de gas de arrastre, temperatura de reacción, flujo de etanol y selectividad hacia los principales productos. Para la temperatura de reacción se seleccionó ver el comportamiento en el rango de 200 °C - 600 °C y el flujo de nitrógeno en el rango de 0 - 550 mL/min.

### 3.2. Preparación de los catalizadores

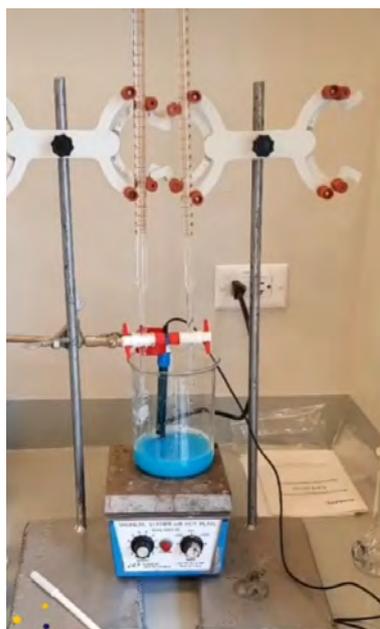
Se preparó los catalizadores por el método de coprecipitación, esto, con base en la investigación bibliográfica y a estudios previos realizados por Picado (2019).

Por medio del procedimiento seleccionado; se prepararon los catalizadores sobre soporte gamma-alúmina, con 10 % m/m de metal. Los metales añadidos a estas preparaciones fueron cobre y níquel en diferentes proporciones: monometálico de cobre, 1:8 Ni/Cu, 1:9 Ni/Cu y 1:7 Ni/Cu (en todos los casos, el metal que se encuentra en mayor cantidad es el cobre, esto determinado con base en la investigación bibliográfica).

Primeramente, se pesaron las masas respectivas (ver Muestra de Cálculo) de cada uno de los nitratos de metal: nitrato de cobre pentahidratado ( $Cu(NO_3)_2 * 2,5H_2O$ ) y nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$ ); y éstas fueron depositadas en un beaker con 100 mL de agua destilada.

Se realizó la preparación de dos disoluciones, una de hidróxido de sodio (NaOH) al 5 % m/m y otra de nitrato de aluminio al 5 % m/m. Para ello, se pesó 5 g de hidróxido de sodio y 5 g de nitrato de aluminio y se disolvió cada sustancia en 95 mL de agua destilada en balones aforados separados, obteniéndose así las dos disoluciones.

Luego se llenaron dos buretas, una con la disolución de hidróxido de sodio y la otra con la disolución de nitrato de aluminio. Ambas buretas se colocan en los soportes respectivos, de manera que, ambas buretas gotearan dentro del beaker que contenía la solución con los nitratos de metal. El beaker se colocó sobre una plantilla, y con una pastilla de agitación y el pHmetro dentro del mismo en contacto con la solución (Ver Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Sistema para coprecipitación

Se procuró mantener un control del goteo manualmente con la intención de que el valor de pH se mantuviera en 10, alternando los goteos de ambas disoluciones, abriendo y cerrando ambas válvulas de las buretas. El goteo finalizó una vez que se agotó toda la disolución de  $Al(NO_3)_3$ . La apariencia de la disolución en el beaker fue cambiando hasta que el precipitado comenzó a aparecer y se visualizaba un azul cristalino.

Se dejó reposar el precipitado con la disolución madre durante una hora aproximadamente para favorecer la correcta separación y así facilitar el posterior filtrado al vacío. Se realizó el filtrado con ayuda de la bomba al vacío y se le realizaron lavados con agua destilada al sólido precipitado mientras aún se encontraba en el filtro, a la vez, se realizaron mediciones de pH en el pico de salida del embudo Büchner con ayuda de un papel pH. Lo anterior, con el objetivo de eliminar los iones  $OH^-$  del precipitado. Una vez que el papel pH indicó un pH igual a 7; finalizaron los lavados (ver Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Filtrado al vacío

Posteriormente, se extrajo el papel filtro junto con el precipitado, se colocó en un vidrio de reloj (ver Figura 3.3) y se llevó a secar en una estufa durante 8 horas a 120 °C.



**Figura 3.3.** Catalizador filtrado para posterior secado

Luego, con el precipitado seco se procedió a pulverizarlo con un mortero y así obtener una muestra homogénea. La muestra se pesó para conocer la masa total obtenida del catalizador hasta ese punto.

Seguidamente, la muestra colocada en un crisol se procedió a calcinar ya que, se pretende obtener la alumina en su fase gamma. Para este procedimiento, se ajustó la temperatura a 500 °C, y se calcinó durante 4 horas en una mufla esto con el objetivo de obtener la fase gamma del óxido de aluminio (Osman *et al.*, 2012). Finalmente, el catalizador se almacenó en viales.

Antes de usar el catalizador en la reacción es necesario realizar lo siguiente:

1. Tamizado: Se tamiza cada muestra de catalizador con el propósito de que se tenga un tamaño de partícula uniforme, y así evitar obstrucciones en el reactor de cuarzo debido a partículas muy grandes o muy pequeñas (polvo). Para ello, con una prensa se le realizó el proceso de empastillado a los catalizadores en polvo, obteniendo así los pellets. Luego, estos pellets se introdujeron a la torre de tamices (formada por tamices 40, 45 y 50, en ese orden). Lo anterior se muestra en la Figura 3.4.

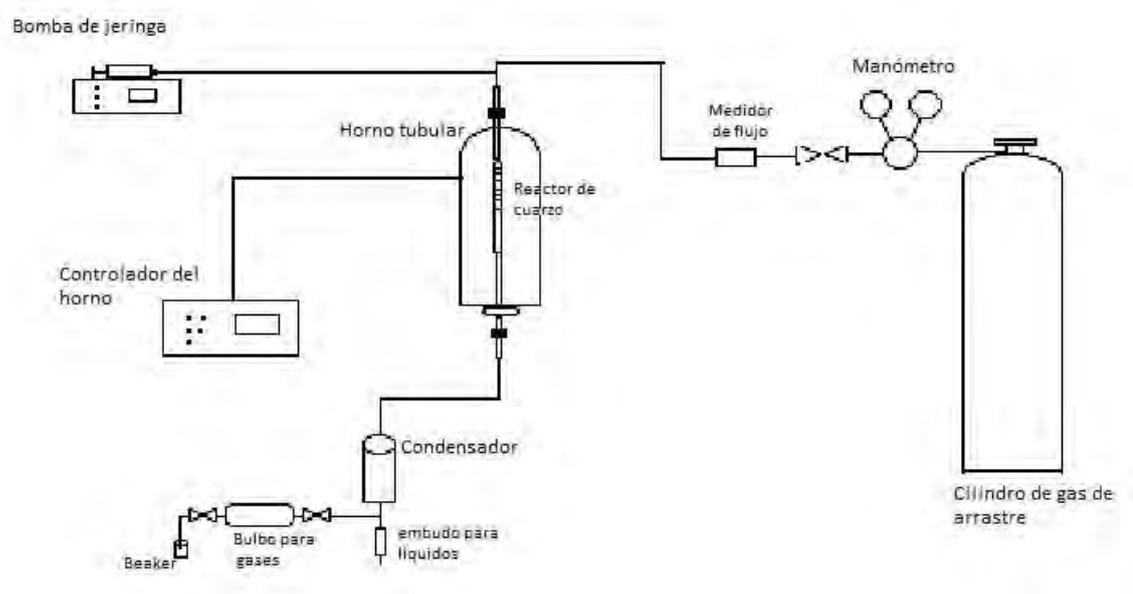
2. Reducción: Luego del tamizado, los catalizadores fueron reducidos durante 3 horas. El proceso de reducción se realizó en el reactor de cuarzo con 5% en peso de  $H_2$  / Ar a un flujo entre (60-90) mL/min, empleando una rampa de temperatura de 10 °C/min y temperatura del horno cuyo valor se varió según la corrida (ver el diseño estadístico en la sección 3.4 Fase II).



**Figura 3.4.** Torre de tamices y prensa para empastillado

### 3.3. Reacción de deshidratación de etanol a etileno

La reacción se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica; se utilizó el sistema de reacción del Proyecto de Investigación 325-B6-273. El sistema de reacción utilizado se compone de una bomba que permite el traslado del reactivo líquido hasta la entrada, un horno en el cual se coloca el reactor de cuarzo de lecho fijo, un condensador, medidores de flujo de gas de arrastre y para la recolección de muestras se cuenta con un embudo para las muestras líquidas y un bulbo para las muestras gaseosas. El diagrama del sistema se puede observar en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Diagrama del sistema de reacción

Primero, se colocó 0,2 g de catalizador previamente reducido en el lecho del reactor, utilizando un embudo. Luego el reactor se introdujo en el horno. Se configuró lo siguiente en el sistema:

- Aumento de temperatura con una rampa de 10 °C/min.
- Temperatura de reacción 450°C.
- Gas de arrastre: Nitrógeno UAP al 99 % cuyo flujo se varió según la corrida (ver sección 3.4, fase II).
- Flujo de entrada: etanol al 100 % con un flujo de 0,1 mL/min

Se revisó que no hubiera fugas en el sistema, para posteriormente encender el horno. Una vez encendido el horno, se esperó cierto tiempo hasta alcanzar la temperatura deseada, luego se permite la entrada del gas de arrastre y se encendió la bomba de jeringa para la entrada del etanol al sistema de reacción. Cuando la primera gota de etanol entró en contacto con el reactor, se empezó a contar el tiempo en minutos y así también registrar los puntos de la curva de reacción.

A partir de que cayó la primera gota de etanol en el reactor, se comenzó a tomar muestras de producto. Las muestras se recolectaron cada 20 minutos durante la

primera hora y media, y luego cada 30 minutos para un total de entre 4 y 5 horas de reacción, obteniéndose 10 muestras en total para cada corrida.

### 3.4. Análisis de los productos gaseosos

Como proceso para indentificar los productos gaseosos en las muestras de reacción, es necesario elaborar curvas de calibración de los productos gaseosos esperados. Esto permite registrar valores de área que se obtienen para las diferentes concentraciones de estos productos gaseosos: etileno, etano y metano, y determinar el tiempo de análisis. El método utilizado fue basado en las normas ASTM D6159-97, y D3612, las cuales establecen las condiciones que se muestran en el Cuadro 3.1

**Cuadro 3.1.** Condiciones del análisis de productos gaseosos en el GC.

Variable	Valor
Temperatura de inyección, T/(°C)	105
Temperatura de columna, T/(°C)	230
Gas de arrastre	Nitrógeno
Flujo de gas de arrastre, FG/(mL/min)	116,5
Columna	Carboxen-1010
Detector	FID
Volumen de inyección, V/(uL)	200
Presión de inyección P/(kPa)	28
Split Ratio	60

Una vez escogido el método, el procedimiento consiste en extraer diferentes volúmenes del gas patrón del cilindro mediante una jeringa, sin embargo, la jeringa se debe llenar hasta 200 ul, por lo que el restante del volumen se completa con aire y estas diferentes concentraciones del gas respectivo (etileno, etano o metano) fueron inyectados directamente en el cromatógrafo de gases.

Para las curvas de calibración se establecieron al menos 6 puntos que abarcaran el rango de concentraciones en g/L de cada producto, por lo tanto, se obtienen curvas de área contra concentración en g/L para la cuantificación de los productos. Las curvas obtenidas se muestran en el Apéndice A.

La concentraciones de etileno, etano y metano para las curvas de calibración fueron las siguientes:

Etileno:10 %, 20 %, 30 %, 50 %, 70 %, 80 %, 90 %

Etano: 1,25 %, 2,5 %, 3,75 %, 5 %, 6,25 %, 7,5 %

Metano: 0,5 %, 1,5 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 %

Para la recolección y análisis propiamente de las muestras de reacción, se debe cerrar el extremo de salida del bulbo por aproximadamente 3 minutos, luego se cierran ambos extremos del bulbo, se introduce la jeringa a través del septum del bulbo y se toma un volumen de 200 uL, que posteriormente es inyectado directamente al cromatógrafo de gases para cuantificar los productos mediante los cromatogramas generados. En el *Ápndice D* se encuentra el procedimiento de inyección en GC.

### 3.5. Análisis de los productos líquidos

El procedimiento de la recolección de muestras líquidas consistió en abrir la válvula del embudo del sistema de reacción para extraer la muestra líquida acumulada con ayuda de un beaker cada cierto tiempo (20 o 30 min) durante las 5 horas de la reacción. Las muestras líquidas se depositaron en viales para posteriormente almacenarlas en el congelador hasta el momento de ser utilizadas para su análisis en el cromatógrafo de gases.

Las condiciones del método para el análisis de muestras líquidas se muestran en el Cuadro 3.2.

**Cuadro 3.2.** Condiciones del análisis de productos líquidos en el GC.

Variable	Valor
Temperatura de inyección, T/(°C)	105
Temperatura de columna, T/(°C)	270
Temperatura del detector, T/(°C)	300
Gas de arrastre	Helio
Flujo de gas de arrastre, FG/(mL/min)	3,8
Columna	CP Sil
Detector	FID
Volumen de inyección, V/(uL)	1
Presión de inyección P/(kPa)	148,6
Split Ratio	620

Para el análisis de las muestras, se extrajo 1 uL de la muestra almacenada en el vial mediante una jeringa y se inyectó este volumen de producto líquido en el GC para cuantificar los productos mediante los cromatogramas generados por el equipo.

Luego se inyectó cada sustancia patrón de los posibles productos líquidos a obtener: etanol, metanol, dietiléter. Esto con el objetivo de conocer el tiempo de retención correspondiente al pico de cada sustancia e identificar cada producto en las muestras líquidas de la reacción. Los cromatogramas de las sustancias patrón se encuentran en Anexos.

Para determinar las concentraciones de los productos líquidos, se realizaron las curvas de calibración para el metanol, etanol y dietiléter a las siguientes concentraciones:

Metanol: 2 %, 10 %, 20 %, 30 %, 50 % .

Etanol: 10 %, 19 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % .

Dietiléter: 1 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % .

Con la densidad de cada compuesto, su masa molar y los valores de área promedio, se obtuvo las curvas de calibración que se pueden observar en Apéndice B, Figuras 7.4, 7.5 y 7.6.

### **3.6. Determinación de las condiciones para la deshidratación de etanol a etileno**

Para realizar las corridas de reacción y obtener los datos necesarios para su análisis, se utilizó el sistema de reacción y metodología mencionados en la sección 3.2, el reactor de cuarzo tiene un serpentín que ayudó a crear un tiempo de retención de la solución reactante que permite que pase a fase vapor antes de llegar al lecho donde se encontraba el catalizador .

Para estudiar las condiciones que favorecen la selectividad y producción de etileno en la reacción se planteó un diseño de experimentos que consiste en dos fases:

#### **Fase I**

Para la primera fase, se prepararon 4 catalizadores en diferentes proporciones: mono metálico de cobre, 1:9 Ni/Cu, 1:8 Ni/Cu y 1:7 Ni/Cu (en todos los casos, el metal que se encuentra en mayor cantidad es el cobre) mediante la metodología explicada en la sección 3.2, y se probaron en la reacción de deshidratación de etanol. Las condiciones de la reacción que se utilizaron para esta fase corresponde a las que

tienden a favorecer la producción de etileno según estudios realizados anteriormente por (Picado, 2019) y (Ceciliano, 2018), y las mismas se muestran en el Cuadro 3.3 .

**Cuadro 3.3.** Condiciones de reacción utilizadas en la fase I.

Variable	Valor
Temperatura de reducción(°C)	450
Tiempo de reducción(h)	3
Gas utilizado en reducción	5 % $H_2/Ar$
Flujo de gas de reducción(mL/min)	150
Temperatura de reacción(°C)	450
Tiempo de reacción(h)	5
Flujo de gas de arrastre (mL/min)	55
Flujo de etanol en la entrada (mL/min)	0,1
Concentración de etanol en la entrada (%v/v)	100

El propósito de esta primera fase fue determinar cuál proporción de metales en el catalizador presenta la mejor selectividad promedio y masa total producida de etileno. Se realizaron corridas de reacción por duplicado y los resultados se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) de 1 solo factor por medio del software Minitab.

Esta fase 1 permitió delimitar el estudio, y así, en la próxima fase mantener esta variable fija (proporción del metal); esto para luego establecer un diseño estadístico que permita estudiar el comportamiento de los catalizadores por medio de los datos masa de etileno producida y selectividad hacia el etileno obtenidos en la reacción variando otros factores.

## Fase II

En esta segunda fase se estudió el efecto que tiene variar los valores de temperatura de reducción y el flujo del gas de arrastre en el reactor y así determinar cuáles condiciones favorecen en mayor medida la producción de etileno. De la fase I se determina la proporción de metal en el catalizador la cual se mantiene fija durante esta fase II. Esta fase consistió en estudiar si estas variables, junto con sus interacciones, tienen un efecto significativo o no significativo sobre la variable respuesta. Para ello se aplicó un diseño factorial  $2^2$ , de manera que, se realizan cuatro reacciones por duplicado en las cuales se varia cada uno de los niveles para esta fase. El orden de

las corridas se generó mediante el software minitab (ver Figura 3.6).

Los niveles de las variables de estudio se muestra en el Cuadro 3.4.

**Cuadro 3.4.** Niveles de las variables para el estudio de la fase II

Variable	Nivel 1	Nivel 2
Temperatura de reducción, T/(°C)	250	350
Flujo de gas de arrastre, Fg/(mL/min)	35	45

ORDEN ALEATORIO

## Full Factorial Design

### Design Summary

Factors: 2 Base Design: 2, 4  
 Runs: 8 Replicates: 2  
 Blocks: 1 Center pts (total): 0

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	Temperatura reducción	Flujo Nitrogeno
1	8	1	1	1	350	45
2	5	2	1	1	250	35
3	2	3	1	1	350	35
4	3	4	1	1	250	45
5	7	5	1	1	250	45
6	4	6	1	1	350	45
7	1	7	1	1	250	35
8	6	8	1	1	350	35

**Figura 3.6.** Orden aleatorio de corridas

Las hipótesis planteadas para el diseño factorial son las siguientes:

$H_0$ : Temperatura de reducción (A)=0

$H_A$ : Temperatura de reducción (A)  $\neq$  0

$H_0$ : Temperatura de reducción x Flujo de  $N_2$  (AB)=0

$H_A$ : Temperatura de reducción x Flujo de  $N_2$  (AB)  $\neq 0$

$H_0$ : Flujo de  $N_2$  (B) = 0

$H_A$ : Flujo de  $N_2$  (B)  $\neq 0$

### 3.7. Desactivación del catalizador

Con el fin de estudiar la actividad del catalizador, se realizó una corrida de reacción siguiendo el procedimiento en la sección 3.3, utilizando el catalizador que presentó un mejor desempeño en términos de selectividad hacia etileno y masa de etileno producida en la Fase 1. La reacción se dejó correr durante aproximadamente 5 horas. Se realizó la recolección de las muestras gaseosas y líquidas de los productos obtenidos como se indica en las secciones 3.4 y 3.5 cada 20 min durante la primera hora y media y luego cada 30 min para el tiempo restante de la corrida, posteriormente su respectivo análisis y obtención de datos de área de los productos mediante los cromatogramas en el cromatógrafo de gases.

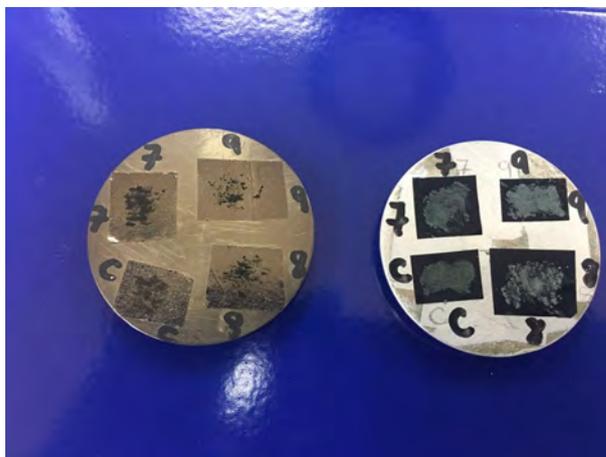
### 3.8. Caracterización de los catalizadores

#### 3.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX)

Como parte de la caracterización de los catalizadores se realizaron estos análisis en el Centro de Investigaciones de Estructuras Microscópicas (CIEMIC) de la Universidad de Costa Rica. Para ello se utilizó el microscopio electrónico de barrido S-3700N de la marca HITACHI con un voltaje de aceleración de 15 kV y una corriente de emisión de 78,000 nA.

Para la técnica SEM, la muestra fue recubierta por una capa de oro, con el objetivo de darle conductividad y protección, y se tomaron fotografías a diferentes aumentos. La prueba EDX se realizó a una distancia de trabajo de 10.2  $\mu m$  y un tiempo de análisis de 100 s. El montaje de ambas muestras se presenta en la Figura 3.7, donde la muestra que se observa en el lado izquierdo de la imagen corresponde a la muestra empleada para el análisis SEM y la que se observa en el lado derecho

de la imagen es la que fue usada para el análisis EDX.



**Figura 3.7.** Muestras utilizadas en análisis SEM y EDX.

### 3.8.2. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se efectuó en la escuela de Química de la Universidad de de Costa Rica. El difractómetro utilizado es modelo PANalytical de la marca Empyrean. Las condiciones a las que se realizó la prueba en el difractómetro de rayos X fueron las siguientes: generador de 45 kV y 40 mA; temperatura de medición de 25 °C; slit de divergencia de 0.4354° y un barrido de 5.0066 °2Th a un valor de 99.9846 °2Th. Además, se empleó un tubo de cobre, cuya longitud de onda es de 1.54 Å.

### 3.8.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó un análisis en el CIEMIC por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión a los catalizadores previamente reducidos.

Inicialmente se tomó una punta de espátula de la muestra, y se depositó en un eppendorf con  $H_2O$ , se agitó por unos minutos, y se depositó una microgota de la solución en la rejilla, se dejó reposar por un par de horas. Posteriormente las rejillas de cobre se colocaron en el brazo (ver Figura 3.8) y éste se introdujo en el microscopio.



**Figura 3.8.** Rejilla en brazo utilizada en técnica TEM

Las muestras fueron analizadas mediante el microscopio electrónico de Transmisión, HITACHI H7700, el cual utiliza una técnica de observación de campo claro. Este equipo permite analizar/fotografiar la ultraestructura de materiales biológicos y no biológicos, mediante el bombardeo de un haz de electrones, cuya señal es convertida en una imagen en una computadora.

Las imágenes se realizaron utilizando el detector de electrones secundarios con un voltaje de 120 kV. Las magnificaciones varían entre los 20 000 y 100 000 aumentos.

#### **3.8.4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La temperatura de descomposición del precursor  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de los catalizadores se investigó mediante TGA sobre muestras secas tras la (co) precipitación de la solución acuosa del precursor de Cu. Los análisis TGA se registraron en un analizador termogravimétrico de la marca TA Instruments, modelo SDT 650, desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C, a una rampa 10 °C/min bajo un flujo de atmósfera de  $\text{N}_2$  (grado ultrapuro). Se empleó aproximadamente 10 mg de muestra del catalizador sin reducir.

### 3.9. Materiales y equipo

En el Cuadro 3.5 se encuentran enlistadas las sustancias que se utilizaron durante el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo, así como, los diferentes equipos utilizados en el Cuadro 3.6, cuya función se detalló en la metodología experimental.

**Cuadro 3.5.** Reactivos utilizados durante el experimento

Sustancia	Pureza (%)	Proveedor	Toxicidad
Etileno	99	TRIGAS	Anestésico a alta concentración
Etanol	95,9	LAB-QUIMAR	Irritante a altas concentraciones bajo inhalación prolongada
Hidróxido de Sodio	99,5	LAB-QUIMAR	Corrosivo. Causa quemaduras
Nitrato de aluminio	98	Sigma Aldrich	Nocivo por ingestión. Provoca irritación cutánea y ocular
Nitrato de cobre	99	Fermont	Nocivo por ingestión. Provoca irritación cutánea y ocular
Nitrato de Níquel	97	Sigma Aldrich	Dificultades respiratorias por ingestión. Provoca irritación cutánea y ocular
Nitrógeno	UAP	PRAXAIR	Asfixiante simple
Hidrógeno/Argón	5	TRIGAS	Asfixiante simple

**Cuadro 3.6.** Equipo utilizado durante el experimento

<b>Equipo</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Placa UCR</b>
Balanza analítica	Shinko Denshi	N/A
Plantilla de agitación	Cole-Parmer	15694
pHmetro	OAKTON	349356
Estufa	Jeio Tech	409029
Mufla	Thermo Scientific	409391
Tamices	Cole-Parmer	N/A
Prensa de empastillado	Caver Laboratory	55668
Horno	Carbolite	387592
Bomba de jeringa	Syringe Pump	395478
Reactor tubular de lecho fijo	N/A	N/A
Cromatógrafo de gases	Shimadzu	202733

## CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1. Simulación de la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno

Para visualizar a grandes rasgos el comportamiento de la reacción de deshidratación de etanol a etileno, se simuló dicha reacción en el software ASPEN PLUS, y se realizó un estudio de sensibilidad obteniendo los resultados que se muestran en las gráficas de las Figuras 4.1 y 4.2.

Esta simulación genera principalmente un estudio termodinámico, las entradas consisten básicamente en establecer las sustancias de entrada (etanol y nitrógeno), la cantidad y la pureza de las mismas, temperatura de reacción y los posibles subproductos (dietiléter, ácido acético, acetaldehído, etanol, metanol, etileno y etano), de manera que, no es posible ver el efecto del catalizador. Por tanto, es importante destacar que los resultados obtenidos solo muestran un panorama general, y de ahí la importancia de desarrollar metodologías experimentales para el estudio de diferentes condiciones o variables de la reacción.

En la Fig 4.1 se obtuvo graficado el comportamiento del flujo de etileno (mol/h) contra la temperatura de reacción, en el cual se observa como a partir del valor de temperatura de 390 °C, el flujo de etileno incrementa, manteniendo este comportamiento hasta la temperatura de 600 °C. Esto concuerda con lo afirmado por Mohsenzadeh *et al.* (2017) sobre que la deshidratación del etanol es una reacción endotérmica, de manera que, la temperatura de reacción afecta la producción y selectividad de etileno, favoreciéndose la producción de etileno en el rango de (300-500) °C.

De igual manera, se obtuvo el comportamiento de los posibles subproductos, en la Fig 4.2 se aprecia como un subproducto como el ácido acético (AAC), su selectividad tiene un comportamiento decreciente conforme aumenta la temperatura, mientras que el etileno tiene un comportamiento notablemente creciente. Morschbacker (2009) indica así, que a temperaturas bajas se da como resultado la producción de otros subproductos como lo es el ácido acético.

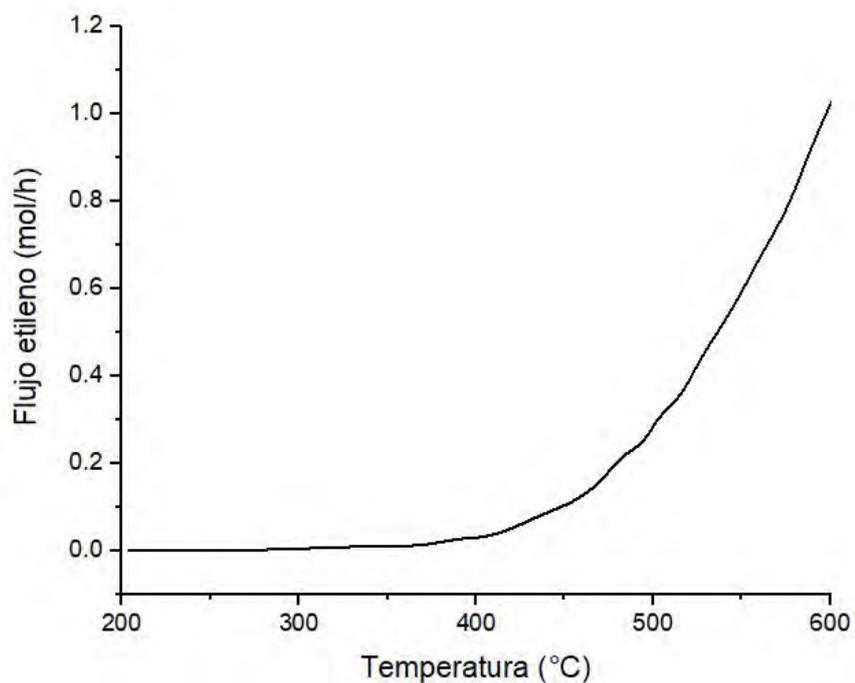


Figura 4.1. Flujo de etileno contra temperatura de reacción obtenido en ASPEN PIUS

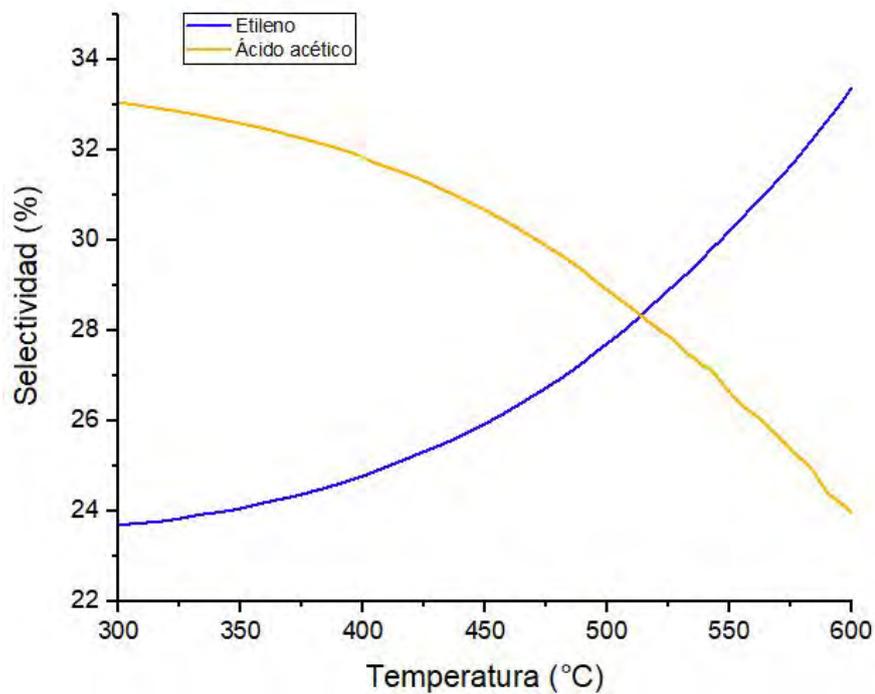
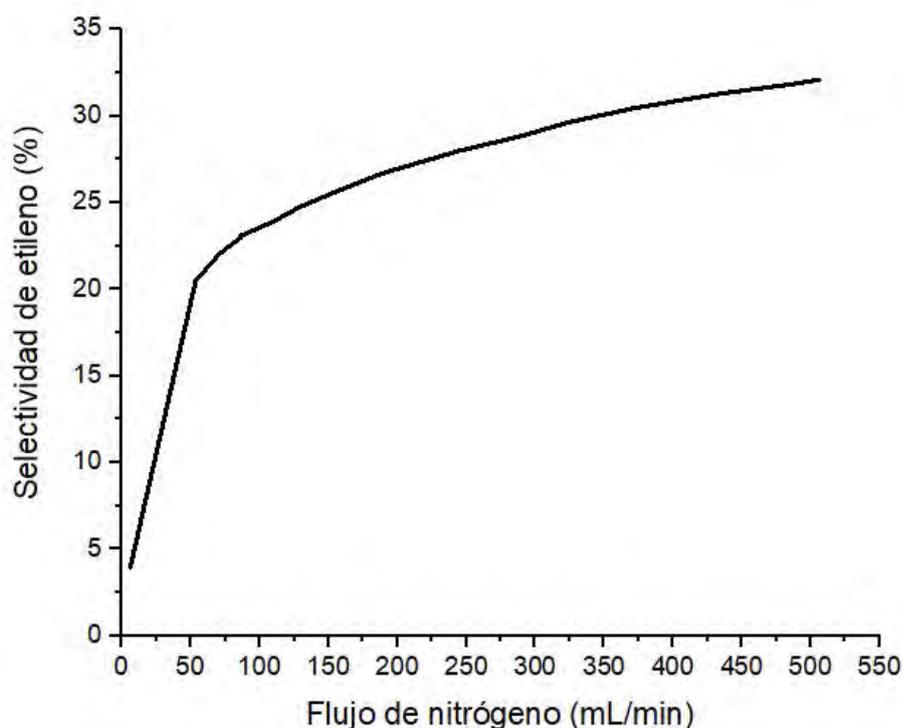


Figura 4.2. Selectividad de etileno y ácido acético contra la temperatura de reacción obtenido en ASPEN PLUS

Luego, se visualizó en la Fig 4.3, el comportamiento de la selectividad hacia el etileno (masa producida de etileno/masa posibles subproductos) según el flujo de nitrógeno (gas de arrastre), el mayor incremento de selectividad se da en el rango de (0-50) ml/min, luego de este último valor, se aprecia un comportamiento ligeramente creciente hasta alcanzar un valor de selectividad de 30 % a un flujo de 500 ml/min. Sin embargo, aumentar el flujo de  $N_2$  implica que disminuya la concentración de etanol, por lo que, podría afectar el desempeño de la reacción.



**Figura 4.3.** Flujo de nitrógeno contra la selectividad de etileno obtenido en ASPEN PLUS

## 4.2. Primera fase: reacción con catalizadores metálicos a diferentes proporciones

El objetivo de la fase 1 planteada en la metodología fue identificar cuál es la proporción de metales en el catalizador que provocó un mejor resultado de la reacción de deshidratación de etanol a etileno, en términos de selectividad promedio y masa de etileno producida.

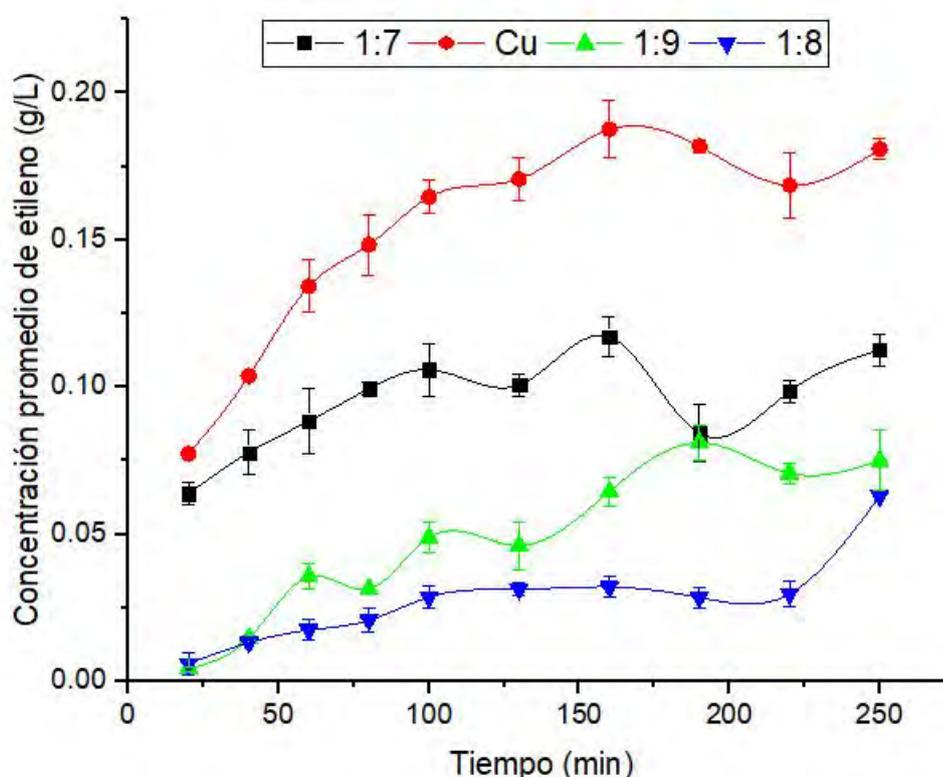
La razón de estudiar la variación de la proporción del metal con cantidades bajas de Ni en comparación con el Cu se debió a que en el trabajo previo de investigación realizado por Picado (2019) se determinó que el catalizador con proporción Ni/Cu 1:8 fue el mejor tanto en términos de cantidad de etileno como en selectividad hacia el mismo, lo cual podría deberse a que éste presenta en proporción mayor cantidad de cobre, debido a que, el Ni favorece la rupturas de enlaces C-C, desfavoreciendo así la producción de etileno. Por otro lado, el cobre favorece la ruptura de enlaces C-O lo que favorece a la producción de etileno (Fan *et al.*, 2012). Sin embargo, teniendo presente lo mencionado anteriormente, se pensaría que el catalizador monometálico de cobre sería el mejor, pero no fue así; esto hace pensar que el Ni con el cobre sobre alúmina genera propiedades interesantes que potencian el catalizador, pero el níquel en poca cantidad, ya que, catalizadores con mayor proporción de Ni en estudios por (Picado, 2019) y (Ceciliano, 2018) no dieron buenos resultados en términos de selectividad y cantidad de etileno.

Por tanto, esta fase permitió investigar el efecto que tiene la adición de níquel en cantidades bajas en el comportamiento del catalizador en la reacción en cuanto a la cantidad de etileno producido y la selectividad hacia el etileno.

En esta primera fase se llevó a cabo la reacción de deshidratación de etanol a etileno, utilizando 3 catalizadores bimetalicos a diferente proporción de los metales níquel y cobre (Ni:Cu), en todos los casos con mayor cantidad de cobre: 1:7, 1:8, 1:9 y monometálico de Cu, y cada reacción se realizó por duplicado, teniendo como resultado un total de 8 corridas de reacción. Se utilizó una temperatura de reacción de 450 °C, flujo de nitrógeno de 55 ml/min y una temperatura de reducción de 450 °C.

Por medio del análisis de muestras gaseosas en el cromatógrafo de gases se pudo cuantificar la concentración de los productos gaseosos obtenidos y, por tanto, también la selectividad hacia los productos gaseosos. En la Figura 4.4 se encuentra graficados los datos de concentración de etileno que es el producto de interés contra el tiempo de reacción según cada catalizador usado en la reacción. Para efectos de una mejor visualización de los resultados, se graficó las concentraciones promedio y selectividad promedio para cada reacción, ya que, cada reacción se realizó por

duplicado.



**Figura 4.4.** Gráfica de concentración promedio de etileno contra el tiempo de reacción según el catalizador utilizado: monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni:Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9.

En la Figura 4.4, se puede observar que para el catalizador monometálico de cobre se presenta los valores de concentración de etileno más altos con un valor máximo de 0,18 g/L, a lo largo de todo del tiempo de reacción, frente a los catalizadores bimetalicos a diferentes proporciones. Además, a partir del minuto 150 los valores de concentración tienden a mantenerse constantes hasta finalizar la reacción. Por debajo se encuentra el catalizador Ni:Cu 1:7 con valores de concentración alrededor de 0.1 g/L siendo estos los valores más altos de la corrida, y luego en la parte inferior de la gráfica se encuentran los valores de concentración de etileno obtenidos con los catalizadores bimetalicos Ni:Cu 1:9 y Ni:Cu 1:8.

Para la deshidratación de etanol es necesaria la presencia de sitios ácidos que favorezcan dicha reacción, que tengan la fuerza ácida adecuada para deshidratar el etanol y que no sea excesiva para catalizar otras reacciones indeseables. Los cataliza-

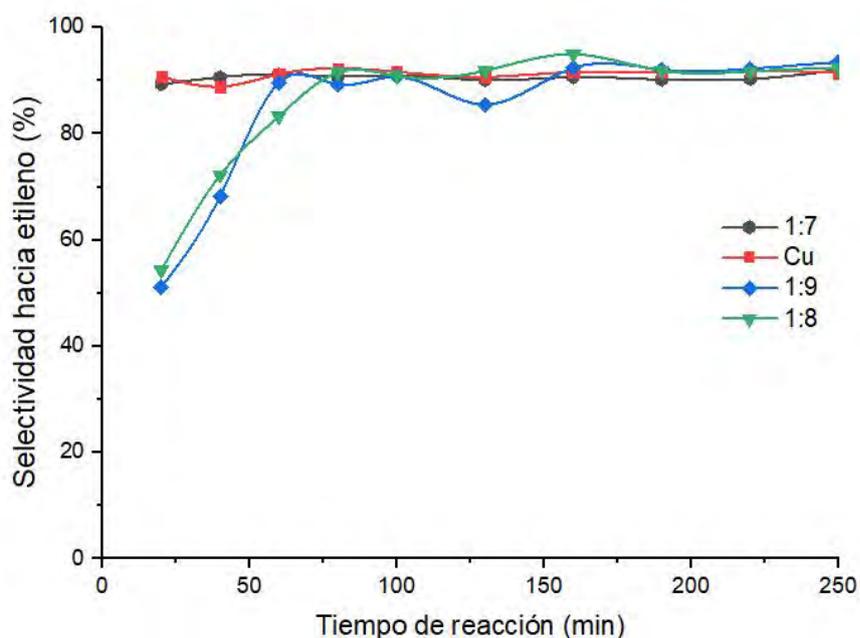
dores de Cu soportado, según Etim *et al.* (2020), han demostrado un buen equilibrio entre la fase metálica de Cu y la fase del soporte, mejoran la conversión y favorecen el rompimiento de enlaces C-O; propiedad que se busca en el mecanismo de la reacción de interés que se muestra en la Figura 2.4, provocando así la formación de etileno y evita productos asociados a la ruptura de los enlaces C-C; lo cual explica que en este caso contribuyan a la producción de etileno. Las características mencionadas, justifican la producción de etileno superior que presentó el catalizador monometálico de cobre frente al resto de catalizadores. Sin embargo, se recomienda realizar análisis de TPD- $NH_3$  y de FTIR de piridina para medir la acidez de cada uno de los catalizadores. En general, los cuatro catalizadores fueron preparados usando gamma alúmina como soporte, y según Kwak *et al.* (2011) es un material con sitios ácidos fuertes de Lewis, los cuales contribuyen a la reacción de deshidratación, como ya se mencionó previamente.

Según Rossetti *et al.* (2017), los catalizadores ácidos son más activos para la deshidratación de etanol, lo que condujo a una selectividad de etileno  $> 90\%$ . En este caso, al utilizar alúmina brinda esa propiedad, ya que, Kwak *et al.* (2011) afirma que esta además de ser utilizada como soporte, funciona como fase activa debido a que sus sitios activos corresponden a sitios ácidos de Bronsted y Lewis. Lo anterior, debido a la configuración electrónica del aluminio  $[Ne]3s^23p^1$ , el átomo tiene un orbital vacío que le permite aceptar electrones; por definición un ácido de Lewis es toda aquella molécula que puede aceptar un par de electrones de una base.

Por otro lado, resulta interesante ver que el catalizador Ni:Cu 1:7 también da buenos resultados en cuanto al desempeño de la reacción en la producción de etileno, siendo éste, el que contiene mayor proporción de níquel, lo que podría resultar un poco contradictorio según lo mencionado anteriormente. Sin embargo, eso es lo que principalmente interesaba al plantear esta fase 1 de la investigación; conocer cuál es la proporción de níquel adecuada que genera ciertas propiedades interesantes del catalizador que afecten positivamente la producción de etileno en el transcurso de la reacción. En este caso se puede identificar que la mejor proporción de níquel en el catalizador bimetalico corresponde al 1:7 según la gráfica de concentración de etileno contra el tiempo (Figura 4.4). Para entender este comportamiento, es importante

la caracterización del catalizador por medio de diferentes técnicas, ya que, según Seemala *et al.* (2017), el Cu al estar junto con el Ni aumenta su tamaño de partícula activa y además se mejora la dispersión del Cu en el soporte del catalizador. También, se provoca la formación de partículas bimetálicas con distribuciones homogéneas de Ni y Cu energéticamente favorables.

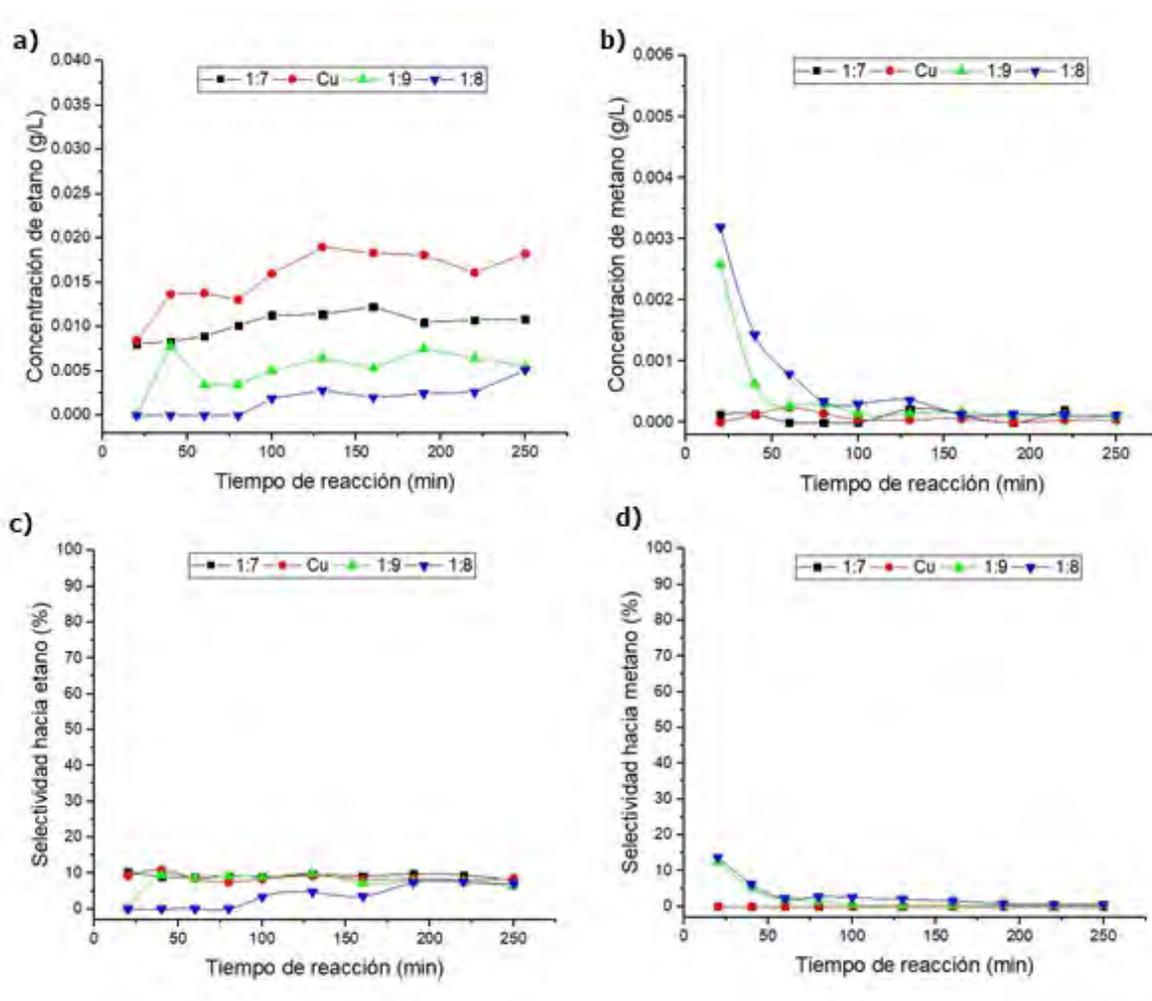
En cuanto a la selectividad, en la Figura 4.5 se graficó los valores de la selectividad hacia el etileno, que corresponde al producto de interés en este caso, contra el tiempo de reacción. Para todos los catalizadores, los datos de selectividad hacia el etileno se estabilizan y tienden a comportarse de manera constante en el tiempo en un valor alrededor del 90 %. En el caso de los catalizadores 1:8 y 1:9, en la primera hora de reacción, los datos de selectividad hacia el etileno presentan un comportamiento creciente, iniciando con una selectividad aproximadamente del 50 % hasta alcanzar selectividades de 90 %, manteniéndose constante hasta finalizar el tiempo de reacción. Por otro lado, en las reacciones en las que se usaron los catalizadores 1:7 y monometálico de Cu, las selectividades hacia el etileno son alrededor del 90 % desde el inicio hasta el final de la reacción.



**Figura 4.5.** Gráfica de la selectividad promedio hacia el etileno contra el tiempo de reacción según el catalizador utilizado: monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni: Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9

El Ni como parte del catalizador bimetálico tiene la ventaja de su disponibilidad y costo con respecto a los competidores de metales nobles, y alta actividad para la descomposición de los subproductos esperados (éter dietílico, acetaldehído). Por tanto, la adición del níquel puede contribuir en mejorar la selectividad al etileno, especialmente para eliminar los subproductos que pueden ser difíciles de separar del etileno cuando se trabaja a alta temperatura. Rossetti *et al.* (2017) afirman que la adición de Ni es útil para prevenir la formación de compuestos como éter dietílico y acetaldehído, al favorecer su reformado, lo que conduce a otra mezcla de gases. El Ni por su naturaleza de romper enlaces C-C, tiende a favorecer la formación de metano y/o etano, es por esto que contribuye a que en la corriente de productos gaseosos haya presencia de estos gases (Figura 4.6).

En la fase gas, los otros productos que se obtuvieron son metano y etano que son formados por reacciones secundarias menores o a partir de contaminantes en el etanol y no se observa la presencia de alguna otra especie, de manera que, se obtienen los productos típicos de la deshidratación de etanol. En la Figura 4.6 c) y d) se observa que las selectividades hacia estos productos secundarios corresponde a valores bajos entre 0%-10%. Los valores de concentración de etano se sitúan alrededor de (0-0,02) g/L y metano de (0-0,003) g/L que son igualmente valores muy bajos



**Figura 4.6.** Gráfica de concentración promedio de a) etano b) metano y de selectividad promedio hacia c) etano d) metano utilizando los catalizadores monometálico de Cu, Ni:Cu 1:7, Ni: Cu 1:8 y Ni:Cu 1:9

Los resultados muestran que a una temperatura de reacción de 450 °C se asegura el obtener selectividades altas hacia el etileno, cuyo valor de temperatura utilizada se encuentra dentro del rango optimo de (300-500) °C que indica Mohsenzadeh *et al.* (2017) para favorecer la producción de etileno.

Para identificar el mejor catalizador de la fase 1, se recurrió a realizar dos análisis de varianza ANOVA de 1 factor con una repetición, siendo el factor la proporción de metal, estableciendo 4 niveles: Ni:Cu 1:7, Ni:Cu 1:8, Ni:Cu 1:9 y monometálico Cu. La variable de respuesta corresponde a la selectividad promedio hacia el etileno y a la masa promedio total de etileno cuyos datos fueron obtenidas para cada una de las corridas que formaron parte de la fase 1. Estos datos promedio fueron calculados

por medio del método del trapecio, se encuentran tabulados en el Cuadro 4.7 y la muestra de cálculo en el Apéndice C.7.

**Cuadro 4.7.** Datos de selectividad promedio y masa promedio en la fase 1.

Catalizador	Corrida	Selectividad promedio (%)	Masa promedio (g)
17	1	90,42	2,463E-05
17	2	90,63	1,28E-05
Cu	1	92,035	2,99E-05
Cu	2	90,85	3,54E-05
19	1	90,12	1,19E-05
19	2	76,81	8,16E-06
18	1	92,06	2,52E-06
18	2	93,68	7,74E-06

Primeramente, se busca maximizar la variable respuesta que es la masa total de etileno, ya que, lo que interesa es obtener la mayor cantidad de etileno producido. La masa de etileno se calculó como se indica en la muestra de cálculo C.5 y la selectividad en la sección C.3.

Se puede observar en la Fig. 4.7 que el catalizador monometálico Cu aparentemente es la mejor propuesta, seguido del catalizador bimetálico de Ni:Cu 1:7, y en el último lugar el catalizador bimetálico Ni:Cu 1:8 y el catalizador bimetálico Ni:Cu 1:9.

Analizando la gráfica de intervalos de confianza de la Figura 4.8, se observa un traslape del intervalo de confianza del catalizador de Cu con el intervalo de confianza del catalizador 1:7, eso hace suponer que hay una fuerte evidencia de que las medias poblacionales de esos dos tratamientos (catalizador de Cu y catalizador Ni:Cu 1:7) son estadísticamente iguales.

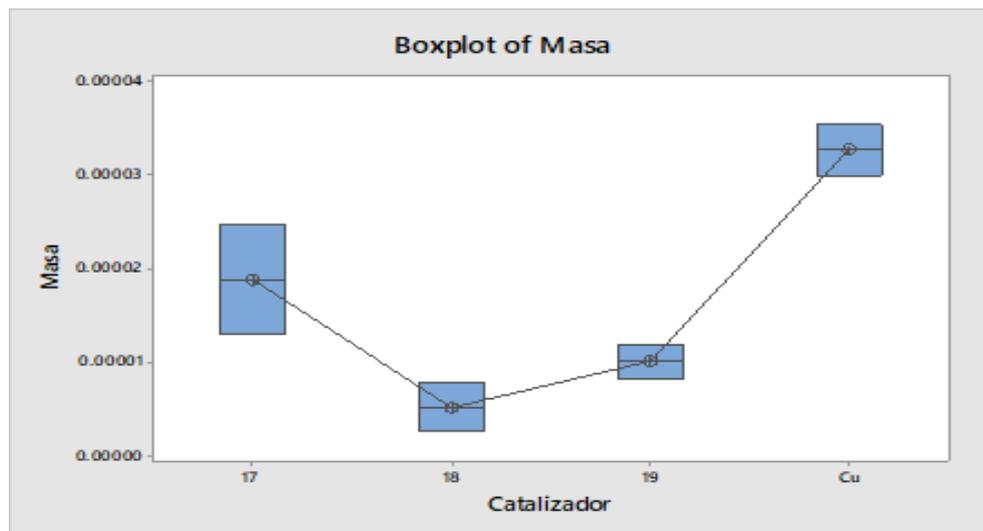


Figura 4.7. Gráfico de caja de la variable respuesta masa de etileno

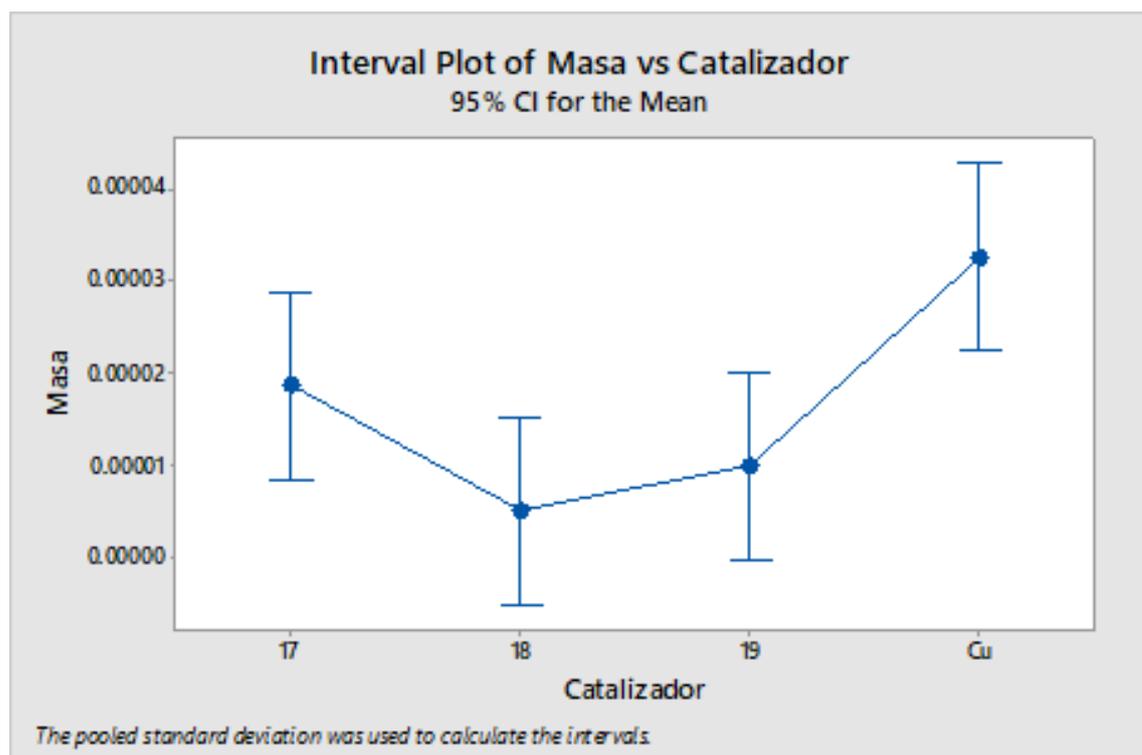


Figura 4.8. Intervalos de confianza de la variable respuesta masa de etileno

El análisis de varianza generado por Minitab indica que el valor  $p$  es de 0,020 (ver Cuadro 4.8). El valor  $p$  al ser menor al nivel de significancia de 0,05, permite concluir que se rechaza la hipótesis nula de que todas las medias son iguales, tomando en cuenta un nivel de confianza del 95 %.

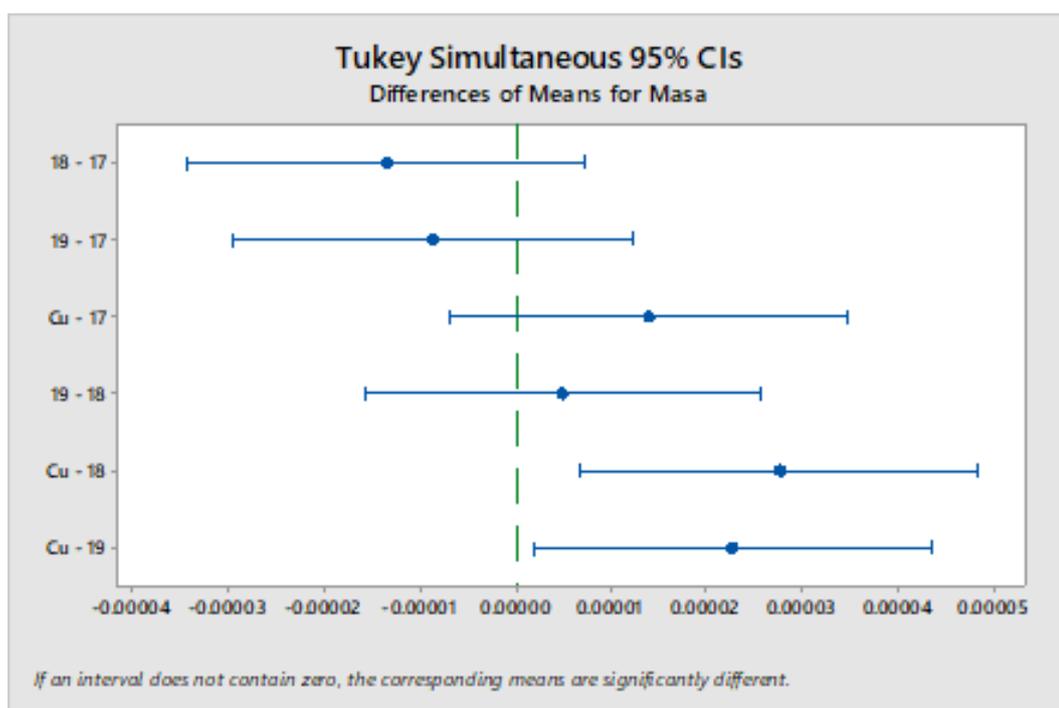
**Cuadro 4.8.** Análisis de varianza de la variable respuesta masa de etileno

<b>Fuente</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Catalizador	11,19	0,020

Ya que, se rechazó la hipótesis nula de que todas las medias son iguales, se tiene que identificar cuál es el mejor tratamiento (catalizador) de los 4 estudiados, para ello se utiliza la prueba de comparación de medias de tratamientos, específicamente la prueba de Tukey y la prueba de Fisher.

En la Figura 4.9, en la parte inferior del gráfico se ubica una nota la cual indica que, si un intervalo no contiene el cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes. Se puede observar que al comparar la media del catalizador 1:7 con el resto de los catalizadores, los intervalos contienen al cero. Al comparar la media del catalizador monometálico de Cu con los catalizadores 1:8 y 1:9, los intervalos no contienen el cero, a diferencia de compararlo con el 1:7 que sí contiene el cero. Adicionalmente, la prueba de Fisher arroja el mismo resultado y se encuentra graficado en Anexos (Fig 8.12).

La conclusión a la que se llega con las pruebas de Tukey y Fisher es que la media del catalizador de Cu en comparación con las medias de los catalizadores 1:8 y 1:9 son significativamente diferentes, no así en comparación con la media de catalizador 1:7. Además, no se puede concluir que la media de catalizador 1:7 sea significativamente diferente a las medias de los catalizadores 1:8 y 1:9.



**Figura 4.9.** Gráfico Tukey de la variable respuesta masa de etileno

Por tanto, la mejor opción sigue siendo el catalizador monometálico Cu. Sin embargo, si se compara el catalizador de Cobre con el catalizador 1:7 en sus medias poblacionales, estadísticamente son iguales entre sí.

Lo anterior lleva a la conclusión de que se puede recomendar el catalizador monometálico de Cobre (Cu) y el catalizador bimetálico Ni:Cu 1:7 como las mejores opciones. Además, de que el efecto del factor que es la proporción de metal en el catalizador sí es estadísticamente significativo sobre la variable respuesta que es la masa de etileno producida.

Para que los resultados del análisis tengan validez se debe realizar la verificación de los supuestos de modelo, y para ello el software Minitab genera los gráficos de la Figura 4.10.

Del lado izquierdo de la Figura 4.10 se encuentra la gráfica de probabilidad normal e histograma; en la gráfica de probabilidad los puntos se sitúan estrechamente a lo largo de la línea ajustada y en el histograma se observa que la distribución tiene una curva que se aproxima a la campana de Gauss, lo anterior permite probar el supuesto de normalidad. Del lado derecho de la Figura 4.10, en la gráfica de residuos

vs ajustes, los puntos se ubican aleatoriamente a ambos lados del 0, con patrones no detectables, lo que hace que se cumpla el supuesto de varianza constante. Finalmente, la gráfica de residuos contra orden ubicado en la esquina inferior derecha permite verificar el supuesto de independencia, los datos no muestran tendencias ni patrones, por lo que, se cumple el supuesto de independencia.

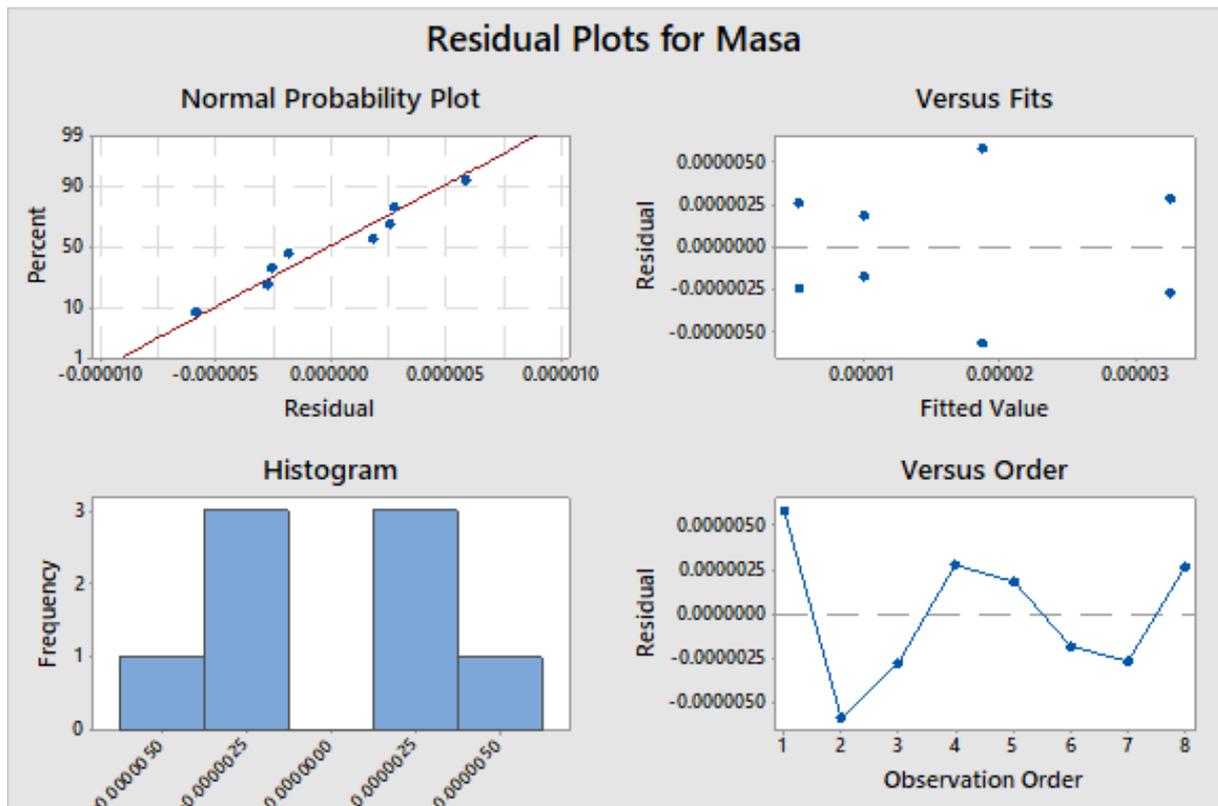


Figura 4.10. Supuestos de modelo para la variable respuesta masa de etileno

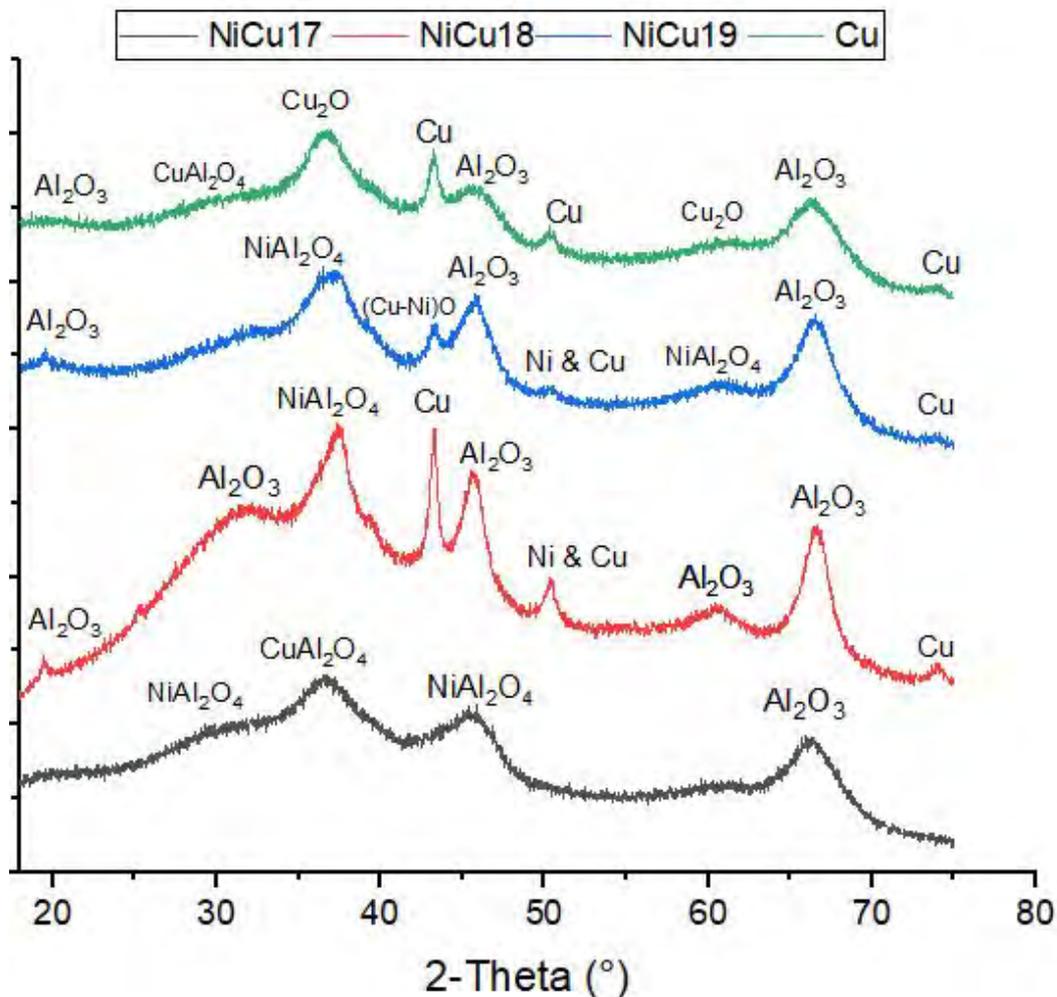
Para el segundo análisis, el cual se encuentra explicado y detallado en el Anexo E, lo que se busca es maximizar la selectividad hacia el etileno que corresponde a la variable respuesta. Sin embargo, los resultados del mismo indican que no hay suficiente evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula de que todas las medias son iguales. Por tanto, no se puede determinar que un catalizador es mejor opción que otro en cuanto a maximizar la selectividad.

### 4.3. Caraterización de catalizadores utilizados en la Fase I

#### 4.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Para entender la naturaleza del cobre y el níquel formados después de la reducción, se realizaron pruebas de XRD en los catalizadores reducidos. En los difractogramas mostrados en la Fig.4.11, la baja cristalinidad de los catalizadores se observa por la presencia de picos amplios y poco definidos, lo cual es normal en catalizadores soportados sobre alúminas, ya que, éstas tienden a ser bastante amorfas. Ratnawulan *et al.* (2017a) afirman que el  $Al_2O_3$  tiene estructuras reticulares complejas y variables basadas en los fuertes enlaces Al-O y la secuencia espacial atómica. Cuando se precipitan por debajo de  $400^\circ C$ , las películas de  $Al_2O_3$  forman una estructura amorfa. Wang *et al.* (2016) explican que el  $Al_2O_3$  amorfo tiene una amplia aplicación en catálisis debido a su estabilidad química, térmica y mecánica, además, de que es un importante material mesoporoso, que se ha estudiado intensamente en lo que respecta a las aplicaciones técnicas como catalizadores y soportes de catalizadores, por lo que, esta estructura del soporte obtenida es bastante conveniente para este estudio.

Los picos que aparecen a  $2\theta = 19,6^\circ, 39,7^\circ, 46,1^\circ$  y  $66,5^\circ$  en todos los patrones de difracción (Fig.4.11) se atribuyeron a la estructura de soporte de  $Al_2O_3$  (JCPDS 82-1468). Chen *et al.* (2001) atribuyen los picos de  $43,3^\circ$  y  $62,8^\circ$  a la estructura cristalina del NiO-CuO. Además, para los catalizadores que contienen níquel se observaron algunas formaciones de estructuras similares a la espínela ( $NiAl_2O_4$ ) con picos característicos en posiciones angulares a  $37,0^\circ, 45,5^\circ, 60,5^\circ$ . La literatura suele indicar de la existencia de cuatro especies diferentes de óxidos de níquel: la primera es reducible en el intervalo de temperaturas de  $250^\circ C$  a  $350^\circ C$  y aparece en forma de cristalitos segregados que presentan una interacción muy débil con el soporte; una segunda especie, reducible en el intervalo de  $350^\circ C$  a  $500^\circ C$ , consiste en NiO en estrecho contacto con el soporte; la reducida en el intervalo de  $500^\circ C$  a  $750^\circ C$  consiste en fases de aluminato de níquel no estequiométrico ( $NiO-Al_2O_3$ ) y la reducida por encima de  $750^\circ C$  tiene la estructura de aluminato de níquel estequiométrico ( $NiAl_2O_4$ )



**Figura 4.11.** Análisis XRD de los catalizadores reducidos en la fase 1

Es importante mencionar que en cuanto a la estructura de espínela  $NiAl_2O_4$ , Kwon *et al.* (2021) afirman que se produce por la interacción entre el NiO y el soporte  $Al_2O_3$  y es más probable de que se forme, cuando los catalizadores contienen una concentración relativamente alta de NiO, ya que, parte del NiO se transfiere a la estructura de espínela al interactuar con el  $Al_2O_3$ . Zhou *et al.* (2015) indican que se cree que la espínela  $NiAl_2O_4$  no puede reducirse fácilmente a una especie  $Ni^0$  y, por lo tanto, su formación debería disminuir la cantidad de Ni activo. Sin embargo, Yu *et al.* (2019) explican que, para los catalizadores de alúmina a base de níquel, la estructura de espínela mejora la interacción entre el metal activo y el soporte, lo que favorece la propiedad de resistencia a la sinterización del catalizador. Además, según Sahli *et al.* (2006) se ha demostrado que la adición de  $NiAl_2O_4$  a

los cristalitas de níquel es crucial para la alta estabilidad de los catalizadores de Ni/ $Al_2O_3$ . El Ni soportado en otros soportes como compuestos de espinela presenta una alta actividad y una mejor estabilidad que el Ni depositado sobre  $Al_2O_3$ . Además estas estructuras son más resistentes a la desactivación por coque, ya que, permiten limitar la formación de carbono.

Las especies de Ni (JCPDS 04-0850) se encuentran en  $2\theta = 44,5^\circ$ ,  $51,8^\circ$  y los picos a  $43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  y  $74,1^\circ$  se asignan al Cu metálico (JCPDS 04-0836). Ratnawulan *et al.* (2017a) indican que cuando la temperatura de calcinación es superior a  $300^\circ C$ , aparecen los picos de las fases tenorita (CuO) y cuprita ( $Cu_2O$ ), asignándose la última a la posición  $36,6^\circ$  en el patrón correspondiente al catalizador de cobre, ya que, los catalizadores se calcinaron a  $500^\circ C$ . La fase tenorita no se evidenció en este caso. En el catalizador dopado únicamente con metal cobre, se encontraron fases esperables, como el cobre metálico, la cuprita y  $CuAl_2O_4$ .

Según Hu *et al.* (2016), se descubrió que la formación de  $CuAl_2O_4$  se producía cuando el hidróxido de aluminio amorfo, la  $\alpha$ -alúmina o la  $\gamma$ -alúmina interactuaban con el CuO. Sin embargo, solo es termodinámicamente estable a una temperatura superior a  $600^\circ C$ .

Se puede destacar que para el catalizador Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:8 se presenta el óxido de aluminio-níquel, pero no el de aluminio-cobre. Al parecer, durante el proceso de calcinación, no se dio la reacción de formación del aluminato de cobre, quedó el cobre superficial como óxido y se redujo con el hidrógeno.

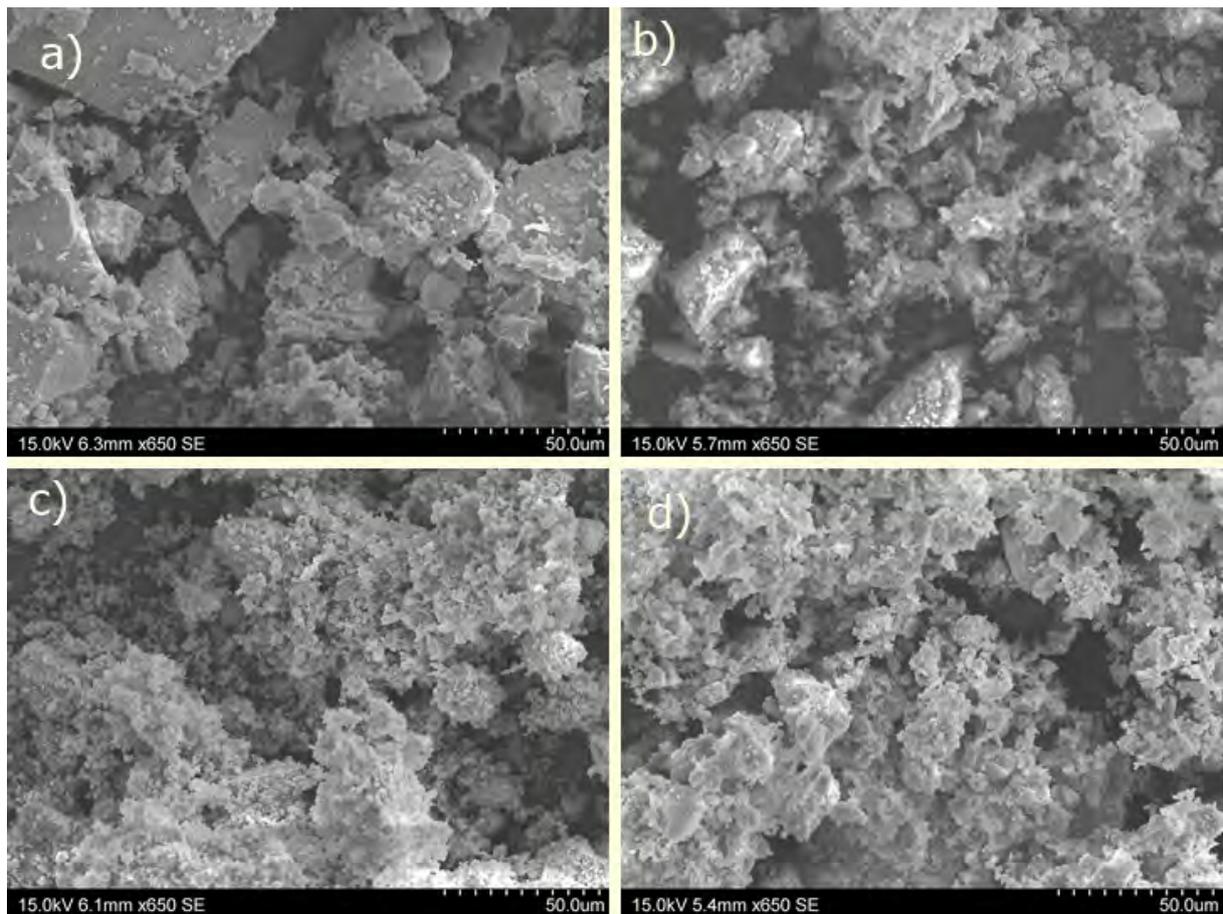
Adicionalmente, según Thyssen *et al.* (2015), la adición de cobre a un catalizador que contiene Ni conduce a la formación de especies estequiométricas de Ni y Cu como el  $NiAl_2O_4$  y  $CuAl_2O_4$ , estas especies interactúan fuertemente con el soporte, lo que beneficia al proceso catalítico, por las propiedades que se han mencionado que los metales sobre la alúmina aportan al catalizador, lo que podría contribuir a la alta actividad de los catalizadores en este caso.

#### 4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se efectuó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) como parte de la caracterización de los catalizadores utilizados en la fase 1 previamente reducidos.

La microscopía electrónica de barrido permitió realizar un análisis topográfico a las superficies de los catalizadores.

Las imágenes SEM que se presentan en la Figura 4.12 muestran que los soportes están formados a partir de aglomerados mesoporosos de partículas, indicando que los soportes son amorfos. En general, la morfología de los catalizadores es irregular y el tamaño de partícula no es uniforme.



**Figura 4.12.** Micrografías del catalizador a 650 aumentos de a)  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  b)  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  1:7 c)  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  1:8 d)  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  1:9.

En cuanto al catalizador monometálico de cobre, en la Figura 4.12 a) se puede observar lo que podría ser el depósito de metal (partículas más blancas o brillantes) sobre el soporte. En el caso de los catalizadores bimetálicos que contienen níquel y cobre, se puede observar en las Fig. 4.12 b), c) y d) que a pesar de la morfología poco definida, se encuentran espacios más luminosos o más blancos que el resto de las partículas, evidenciando el depósito de los metales en el soporte.

Debido a que existe una fuerte dependencia entre la emisión de electrones retrodifundidos y el número atómico, se pueden detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada, ya que, las zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y por lo tanto, van a aparecer más brillantes en la imagen (Ipohorski y Bozzano, 2013). Por lo tanto, en las zonas o puntos que reflejan un mayor brillo de las muestras analizadas, es donde se va a ubicar el metal debido a que posee el mayor número atómico con respecto a los otros átomos que conforman al soporte.

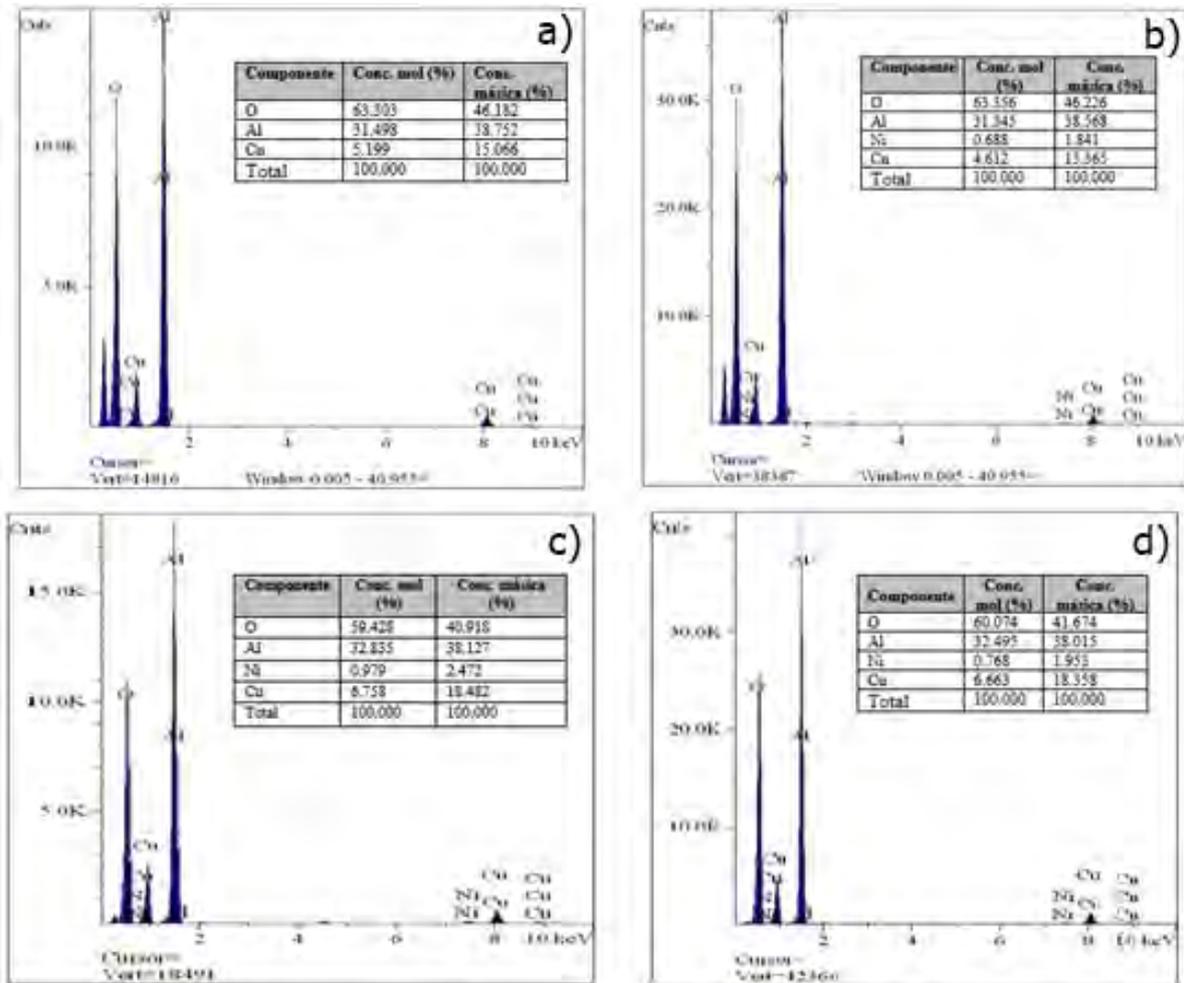
### 4.3.3. Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX)

Por medio de la técnica de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDX) se obtuvieron los espectros que se observa en la Figura 4.13, donde mediante los respectivos picos se identifican los diferentes elementos de la muestra como oxígeno, aluminio, cobre y níquel. Además, mediante esta técnica se determinó la composición de la muestra de catalizador  $Cu/Al_2O_3$  que se indica en el cuadro de la Fig.4.13 a). El porcentaje de cobre en la muestra es de 15,00 % lo que difiere del porcentaje teórico de 10 %, sin embargo, la desviación del valor teórico o planteado no es muy significativa. Este error pudo ocasionarse principalmente por error del experimentador al preparar el catalizador y verter más contenido de cobre en el beaker donde sucede la precipitación por un mal pesaje en la balanza del precursor de cobre. Los porcentajes de composición se midieron en ciertas zonas específicas de la muestra (ver Figura 8.1 en Anexos), que son únicamente representativas de la totalidad del catalizador. Además, de que esta es una técnica superficial y consiste en una aproximación.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos, los espectros de la Figura 4.13 muestran los diferentes elementos identificados en la muestra que son oxígeno, aluminio, cobre y níquel. Para el caso del catalizador  $Ni-Cu/Al_2O_3$  1:7, la composición de metal (níquel + cobre) es un porcentaje de 15,206 % (Fig. 4.13 b) que difiere del porcentaje teórico de 10 %, lo más probable es que las causas se deben a las anteriormente mencionadas. Por otro lado, la proporción de metales  $Ni/Cu = 1/7 = 0,14$  sí cumplió lo esperado, obteniendo experimentalmente  $Ni/Cu = 1,841/13,365 = 0,14$ .

Para los catalizadores bimetálicos de proporción 1:8 y 1:9, las composiciones

elementales están alineadas con lo esperado teóricamente. Las zonas de muestreo de los catalizadores se encuentra en anexos en las Figuras 8.4 y 8.3.



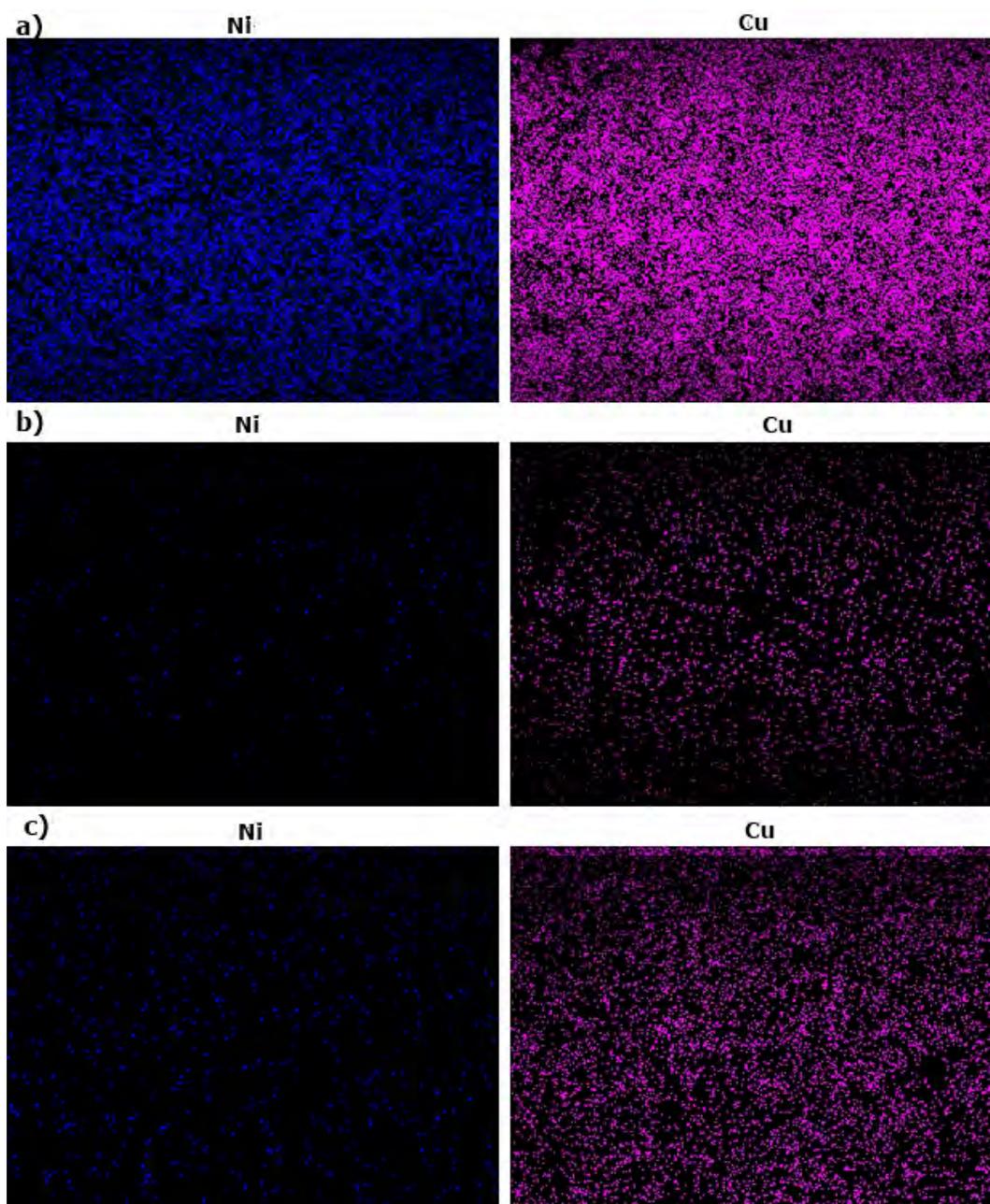
**Figura 4.13.** Espectro por dispersión de energías de rayos X de los catalizadores a)  $Cu/Al_2O_3$  b)  $Ni-Cu/Al_2O_3$  1:7 c)  $Ni-Cu/Al_2O_3$  1:8 d)  $Ni-Cu/Al_2O_3$  1:9.

#### 4.3.4. Mapeo

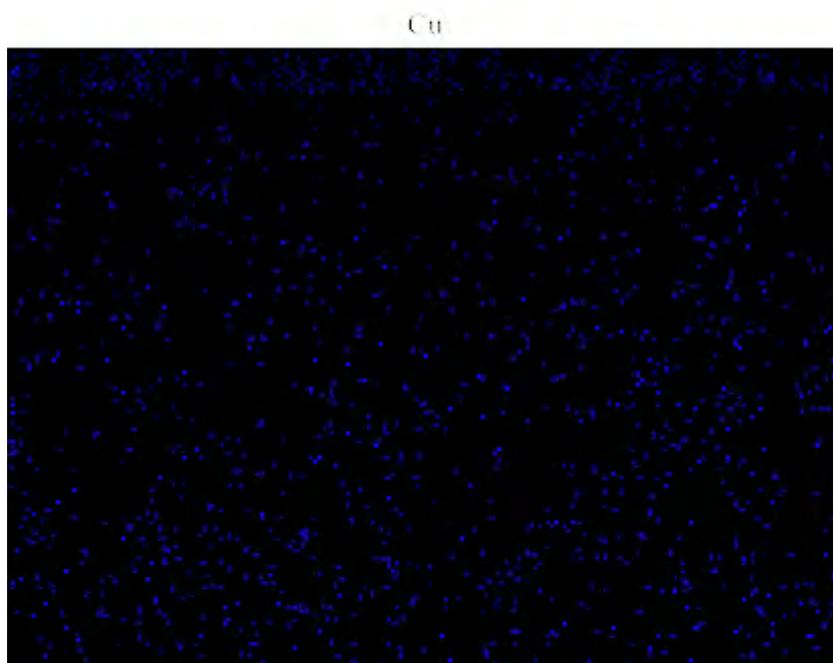
Se llevó a cabo un mapeo para investigar los componentes elementales y el patrón de distribución de Cu y Ni en la superficie de alúmina. Para los catalizadores bimetalicos, en la Fig. 4.14 se observa como tanto el Cu y el Ni se encuentran dispersos en el catalizador, sin embargo, particularmente para el catalizador Ni:Cu 1:7, el Cu y Ni se encontraron ampliamente en la superficie de la alúmina y su patrón de distribución fue bastante uniforme(4.14 a).

Por otro lado, si bajo el mapeo se compara el comportamiento del metal Cu en el catalizador monometálico de Cu ( $Cu/Al_2O_3$ ) contra el mencionado en el párrafo anterior Ni:Cu 1:7, al observar las imágenes de la Figura 4.14 (d) y Figura 4.15 para hacer la comparación, se aprecia que el Cu se encuentra depositado más densamente y mejor disperso en la superficie de alúmina en el catalizador bimetalico. Es importante mencionar que para estudiar mejor la dispersión del metal en el soporte es importante aplicar otras técnicas tal como la quimisorción.

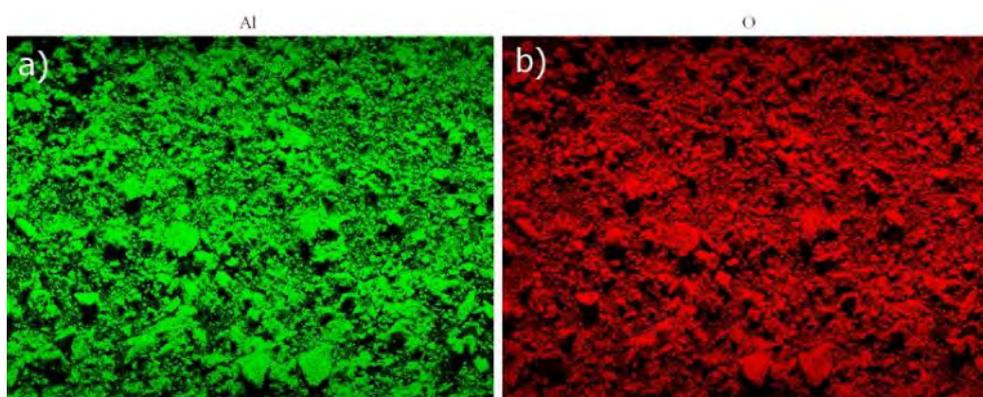
Además, en la Figura 4.16 se muestran las imágenes de mapeo para los elementos oxígeno y aluminio en el catalizador Ni:Cu 1:7. El O y Al se detectaron de manera ubicua (Fig.4.16 (a) y Fig.4.16 (b)) porque la alúmina es óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). Para los otros catalizadores también se obtuvieron pero no se muestran en este documento.



**Figura 4.14.** EDX mapping del catalizador a) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:7 b) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:8 c) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:9.



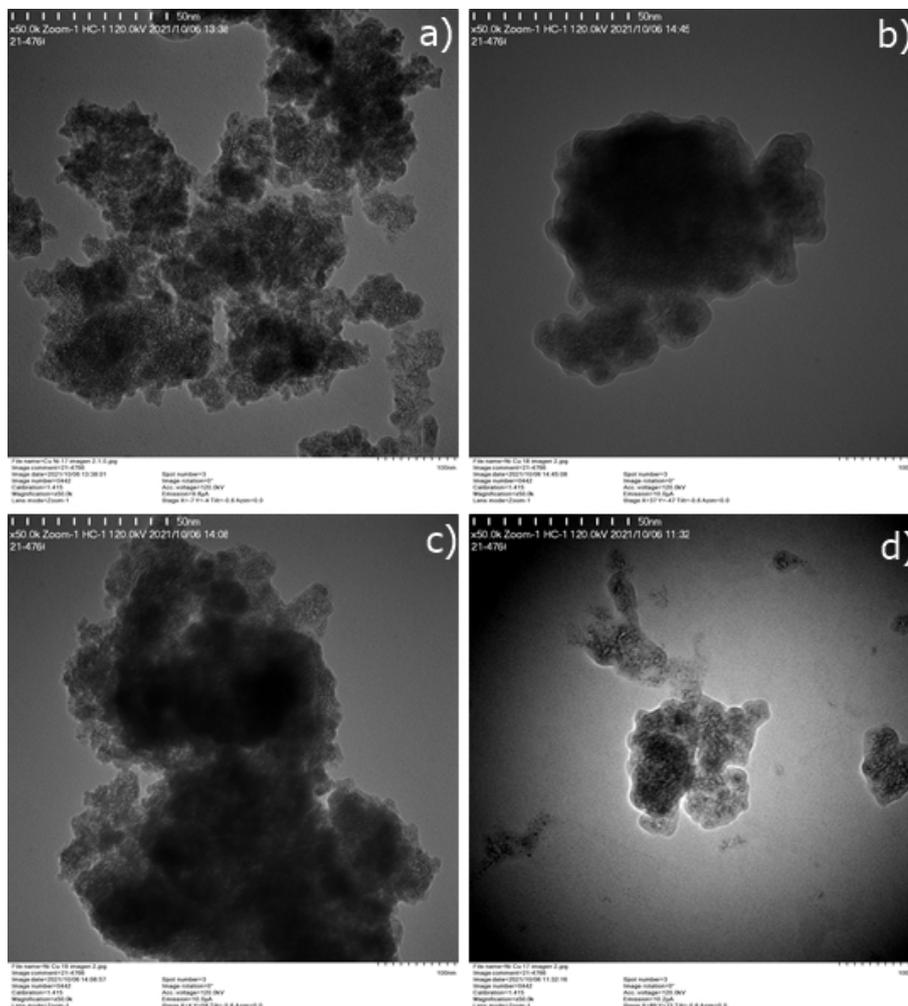
**Figura 4.15.** EDX mapping de Cu para el catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 4.16.** EDX mapping del catalizador Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:7 para las especies a) Al b) O.

#### 4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los cuatro catalizadores usados en la fase 1 previamente reducidos se analizaron por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), obteniendo las imágenes que se encuentran en la Figura 4.17. A partir de la Fig 4.17 (a)-(c) se pueden observar partículas de Cu y Ni distribuidas en la matriz  $Al_2O_3$  que corresponde a los catalizadores bimetalicos, y para la Fig 4.17(d) las partículas de Cu depositadas en la matriz soportada. Sin embargo, la matriz se nota oscura, con poco contraste y no se pudo medir el tamaño de las partículas, esto puede deberse a la capacidad del microscopio usado y/o a la naturaleza de los catalizadores como tal.

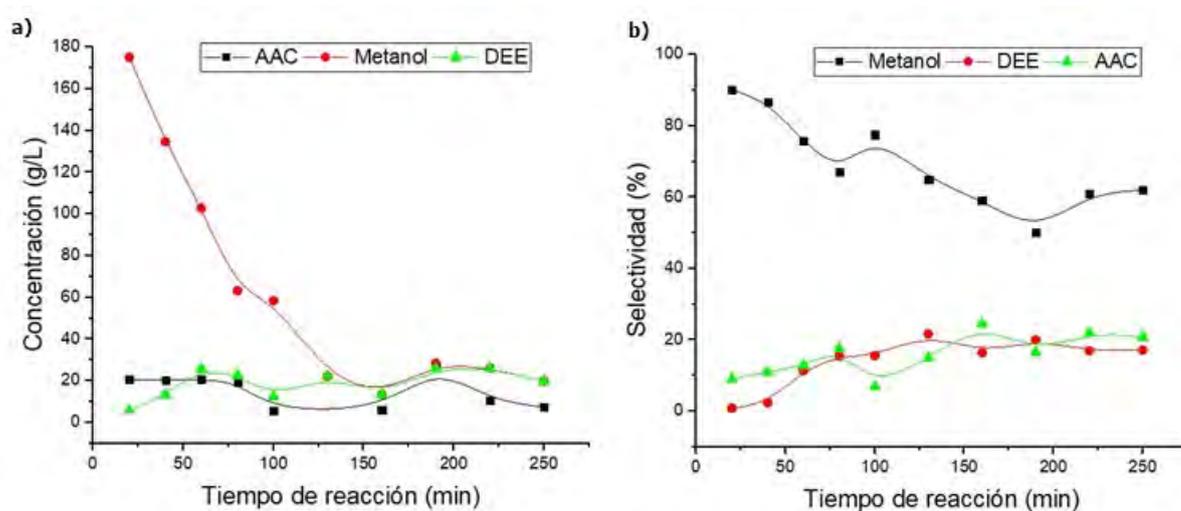


**Figura 4.17.** Imágenes TEM de los catalizadores a) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:7 b) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:8 c) Ni-Cu/ $Al_2O_3$  1:9 d) Cu/ $Al_2O_3$

Con lo explicado anteriormente en esta primer fase, se escogió el catalizador que

haya presentado los mejores resultados, para esto se analizaron los resultados de las figuras 4.4 y 4.5, con lo que se decide elegir al catalizador de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para realizar la segunda fase del proyecto pues presentó la masa de etileno producida más alta, por otro lado, se explicó que el cobre posee más afinidad por el rompimiento de enlaces C-O, además el cobre posee precios accesibles. Complementario a lo anterior, los resultados del análisis Factorial ANOVA, lo posicionaron entre las dos mejores opciones.

Los subproductos líquidos obtenidos en la reacción de deshidratación de etanol a etileno utilizando el catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son el ácido acético (AAC), metanol y dietiléter (DEE). En la Figura 4.18 se muestra el comportamiento de la concentración y la selectividad a estos subproductos líquidos. Este comportamiento muestra que el subproducto líquido que se ve mayormente favorecido es el metanol, sin embargo, según (Morschbacker, 2009) los 3 subproductos han sido identificados en diferentes estudios de dicha reacción que se forman por reacciones secundarias menores, o se obtienen a partir de contaminantes del etanol.



**Figura 4.18.** Concentración de los subproductos líquidos a) y selectividad a los subproductos líquidos b).

#### 4.4. Segunda fase: Análisis del efecto de la temperatura de reducción y flujo de gas con el catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para esta segunda fase, se estudió el efecto que tiene variar la temperatura de reducción y el flujo de nitrógeno en la reacción de deshidratación de etanol para producir etileno. La temperatura de reacción, flujo de etanol y tiempo de reacción se mantienen iguales que la fase 1. Para dicho estudio se realizaron 4 corridas de reacción con repetición y a partir de ello se obtuvieron datos de concentración de etileno y selectividad hacia el etileno que se encuentran graficados en las Figuras 4.19 y 4.20.

En la Fig 4.19 se puede observar que el comportamiento de la concentración de etileno tiende a ser relativamente creciente conforme aumenta el tiempo de reacción durante las 5 horas. Se observa que el catalizador con las condiciones de temperatura de reducción  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y flujo de  $\text{N}_2$  de  $35\text{ mL}/\text{min}$  es el que presenta un intervalo de crecimiento mayor con respecto a la concentración de etileno, siendo el valor de concentración de etileno más alto alcanzado de aproximadamente  $0,20\text{ g/L}$ . Sin embargo, en términos generales la tendencia relativamente creciente de los datos para las diferentes corridas aparenta ser muy similar.

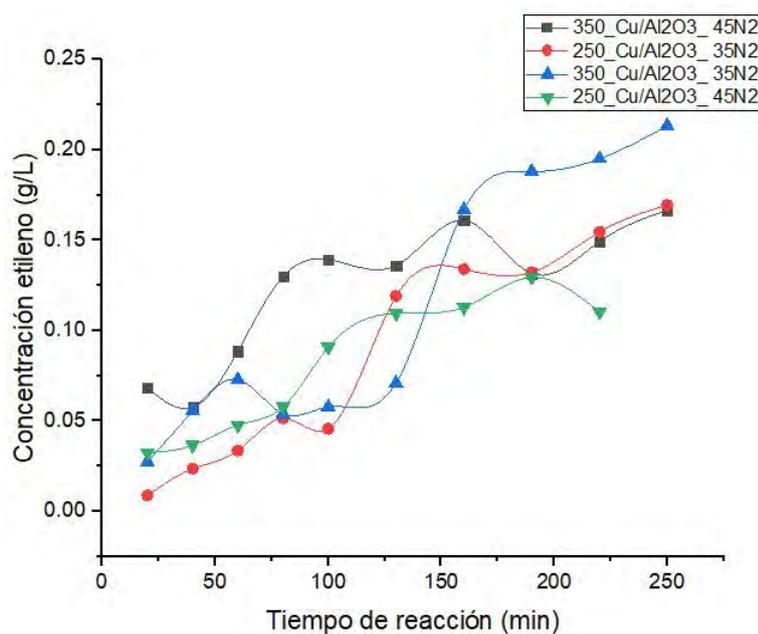
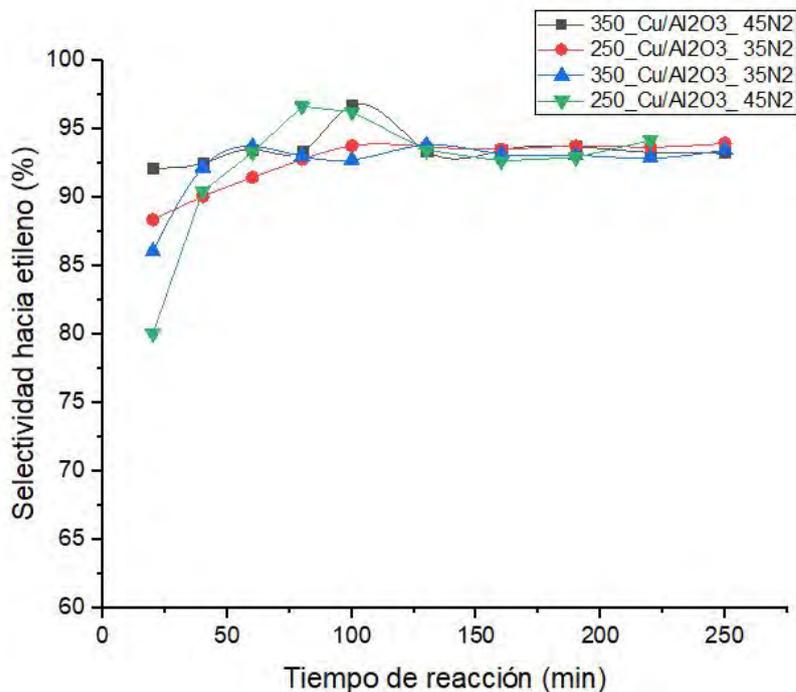


Figura 4.19. Concentración de etileno contra el tiempo de reacción en la fase 2.



**Figura 4.20.** Selectividad hacia etileno contra el tiempo de reacción en la fase 2

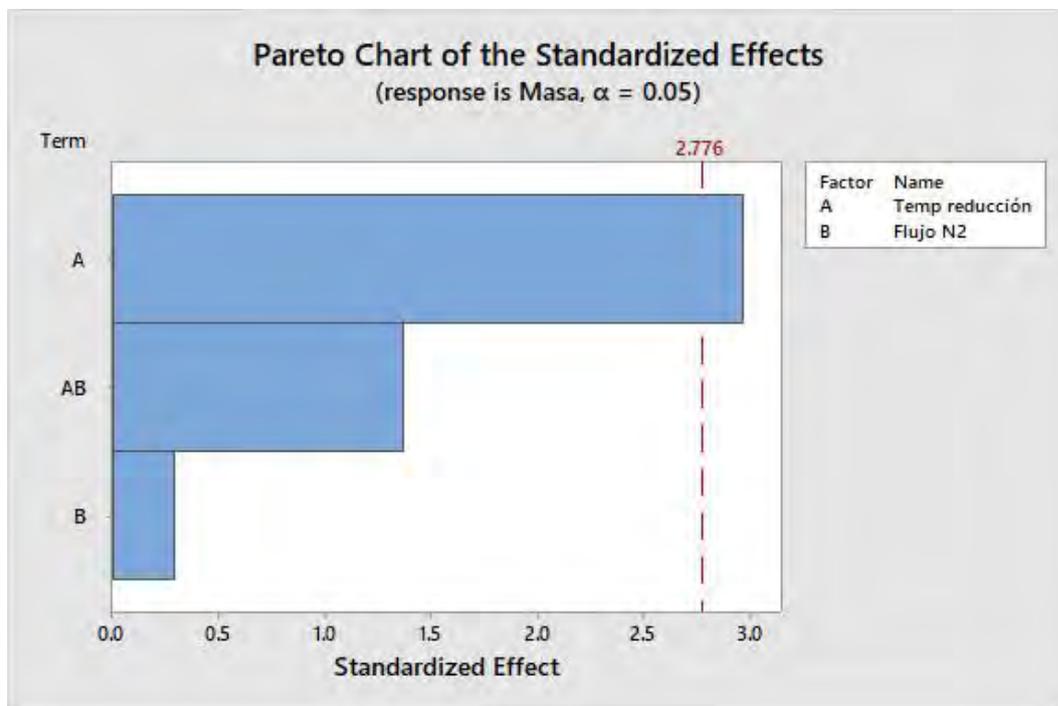
En relación a la selectividad hacia el etileno, en la Figura 4.20 se observa que para las diferentes corridas, los datos de selectividad hacia el etileno son altos ubicándose entre 80 %-95 %, como ya se ha mencionado anteriormente, la temperatura de reacción de trabajo se encuentra en el rango de temperatura que según diferentes estudios indican que favorece la reacción de deshidratación de etanol a etileno. Por otro lado en la primera mitad de la reacción se observa una leve inestabilidad de los datos, esto se pudo deber a ciertos imprevistos que se presentaron al momento del experimento respecto al funcionamiento de la bomba que inyectaba etanol al sistema debido a que se atascaba.

Se utilizó un factorial  $2^2$ , para estudiar el efecto de los factores (temperatura de reducción y flujo de gas de arrastre) sobre la cantidad de masa total producida de etileno y la selectividad hacia el etileno durante las 5 horas de reacción, cuyos datos obtenidos se muestran en el Cuadro 4.9.

**Cuadro 4.9.** Datos de selectividad promedio y masa promedio en la fase 2.

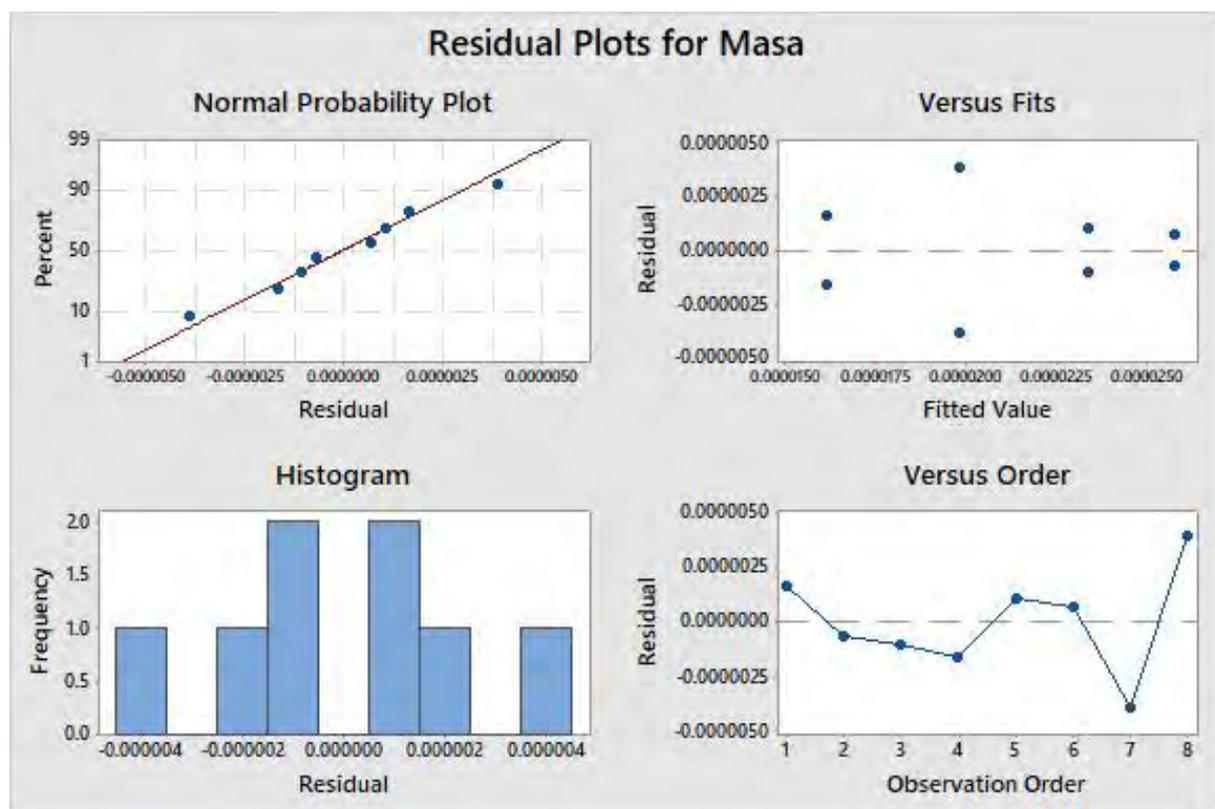
Temperatura de reducción (°C)	Flujo de N2 (ml/min)	Selectividad promedio (%)	Masa promedio (g)
350	45	91,49	2,508E-05
350	45	93,50	2,647E-05
350	35	92,94	2,232E-05
350	35	92,69	2,446E-05
250	45	92,66	1,781E-05
250	45	93,31	1,448E-05
250	35	93,31	1,448E-05
250	35	90,48	1,590E-05

En el diagrama de Pareto en la Fig. 4.21, se puede apreciar que el efecto A: temperatura de reducción es el único que sobrepasa el valor crítico, siendo así el único efecto estadísticamente significativo en el nivel de significancia de 0,05, por lo que, hay una influencia del factor (temperatura de reducción) sobre la masa de etileno producida. Por otro lado, no hay evidencia estadística suficiente para afirmar que el flujo de gas de arrastre o la interacción de ambas variables tengan un efecto significativo sobre la variable de respuesta

**Figura 4.21.** Diagrama de pareto para la variable respuesta masa de etileno

Los datos ingresados al análisis factorial fueron sometidos a la verificación de los

supuestos del modelo estadístico, mediante los gráficos de la Figura 4.22. El primer supuesto es el de normalidad, el cual se muestra en el gráfico de la esquina superior izquierda, el cual se cumple, debido a que los residuos están distribuidos normalmente, representados como una línea recta. El segundo supuesto es el de varianza constante, el cual se encuentra en la esquina superior derecha y se puede observar que también se cumple porque los residuos están distribuidos aleatoriamente alrededor del cero sin un patrón y, por lo tanto, tienen una varianza constante. El tercer supuesto es el de independencia y se muestra en la esquina inferior derecha, no presentan tendencias ni patrones cuando se muestran en orden cronológico, por lo que, los residuos son independientes y el histograma debido a su forma de campana de Gauss indica que los datos son normales.



**Figura 4.22.** Supuestos de modelo para la variable respuesta masa de etileno

Por otro lado, al aplicarle el mismo análisis para la variable respuesta selectividad promedio hacia etileno, se puede concluir con un 95% de confianza que no hay evidencia estadística suficiente para afirmar que la temperatura de reducción, el flujo

de gas de arrastre o su interacción tengan un efecto significativo sobre la variable de respuesta. La explicación y evidencia de análisis estadístico se encuentra en el Anexo F.

Los datos mostrados en las Figuras 4.19 y 4.20, complementado con los resultados arrojados por Minitab en el análisis factorial indican que el efecto de variar el flujo del gas de arrastre no es significativo sobre la masa de etileno producida, por tanto, el flujo de nitrógeno sea bajo o alto no afecta la concentración o la selectividad hacia el etileno, por lo que se recomienda utilizar el valor nivel bajo estudiado para de esta forma ahorrar su consumo. Lo anterior se puede deber a que el gas utilizado es un gas inerte, y su efecto no es más que arrastrar el reactivo a través del sistema, siendo el valor del flujo no relevante en términos de la actividad de la reacción. Adicionalmente, el flujo de nitrógeno es uno de los factores que permite controlar el tiempo de residencia del reactivo en el reactor; Tsao y Zasloff (2010) indican que para la reacción de deshidratación de etanol a etileno, el tiempo de residencia es, en general, de al menos 1 segundo y que podrían emplearse tiempos de residencia más largos que los requeridos para lograr la conversión deseada; sin embargo, no suele obtenerse ningún resultado beneficioso, lo que, también podría explicar que no haya ningún efecto al variar el flujo en los valores de 35 ml/min y 45 ml/min.

El propósito de estudiar la temperatura de reducción fue determinar si esta variable tenía un efecto sobre la masa de etileno producida y la selectividad hacia el etileno, y cual valor permitía obtener los mejores resultados en las condiciones establecidas. Esto dado que al variar la temperatura de reducción pueden variar las especies de óxidos y metales presentes en cada catalizador. Mariño *et al.* (2003) afirman que la especie de CuO altamente disperso se reduce aproximadamente a 200 °C, y el CuO (aglomerado) a una temperatura de reducción cercana a 280 °C. Por tanto, se pretendía conocer si la reducción de una u otra especie de CuO beneficia a la reacción.

Como se mencionó anteriormente, se puede afirmar que la variable temperatura de reducción tiene un efecto significativo sobre la masa de etileno producido (Figura 4.21), no así para la selectividad. Adicionalmente, al observar el gráfico de la Fig.4.19, los catalizadores reducidos a 350 °C presentan valores máximos de concen-

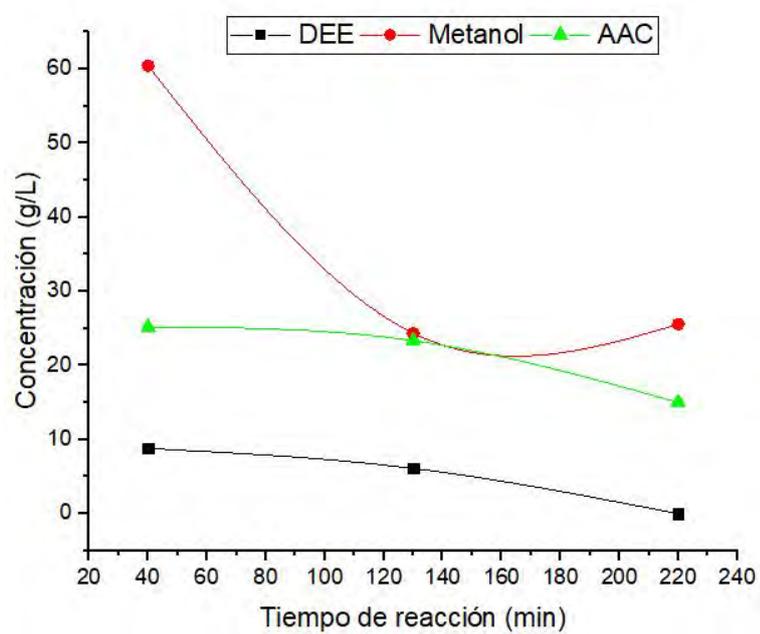
tración de etileno entre 0,15 g/L-0,20 g/L, siendo así este valor de temperatura de reducción el que brindó mejores resultados para el desempeño de la reacción mientras que los valores máximos obtenidos con la temperatura de reducción a 250 °C fueron menores en el ámbito de 0,10 g/L-0,15 g/L. Estos resultados concuerdan con los reportados por Zhang *et al.* (2017), quienes encontraron que, para los catalizadores CuNiAl, la reducción de cobre es completa a 300 °C, permitiendo obtener a partir de esta temperatura cobre metálico siendo éste una fase activa. Lo anterior se puede comprobar por medio de la caracterización por la técnica XRD que muestra si efectivamente se llevó a cabo la reducción por la presencia de las especies de Cu metálico.

Además, al analizar los resultados de la fase 1 (Fig.4.4) y los de la fase 2 (Fig.4.19) para el catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa como los valores alcanzados de concentración de etileno producido son casi los mismos, alrededor de 0,15-0,20 g/L, por lo que, según los resultados de estudio, se puede recomendar una temperatura de reducción de 350 °C, lo que, conlleva menos consumo de energía y por ende, menor costo.

Tanto el set de datos de concentración de etileno contra el tiempo de la fase 1 para el catalizador de cobre a un temperatura de reducción a 450 °C (Fig. 4.4) como los cuatro sets de datos (Fig. 4.19) muestran una tendencia relativamente creciente, sin embargo, para la corrida 350\_Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_45N<sub>2</sub>, aproximadamente a los 160 min presenta una caída en cuanto a la concentración de etileno, para posteriormente volver a un comportamiento creciente, esto posiblemente sucedió debido a un mal funcionamiento de la bomba de inyección del etanol, que en ocasiones se quedaba atascada, de manera que, al disminuir el flujo de etanol, causó esa disminución en el etileno producido.

En cuanto a los subproductos líquidos, se cuantificaron las muestras líquidas en 3 tiempos de la reacción utilizando el catalizador de cobre reducido a 350 °C, y se identificó metanol, dietil eter y ácido acético, de igual manera que en la fase 1. En la Fig. 4.23 se observa el comportamiento de la concentración de estos subproductos en la cual se aprecia que la mayor diferencia en cuanto a los resultados de la fase 1 consiste en que la concentración de metanol se sitúa en un rango mucho menor para el catalizador reducido a 350 °C en comparación con el catalizador reducido a 450°C

(fase 1).



**Figura 4.23.** Concentración de subproductos líquidos usando el catalizador  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$  reducido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

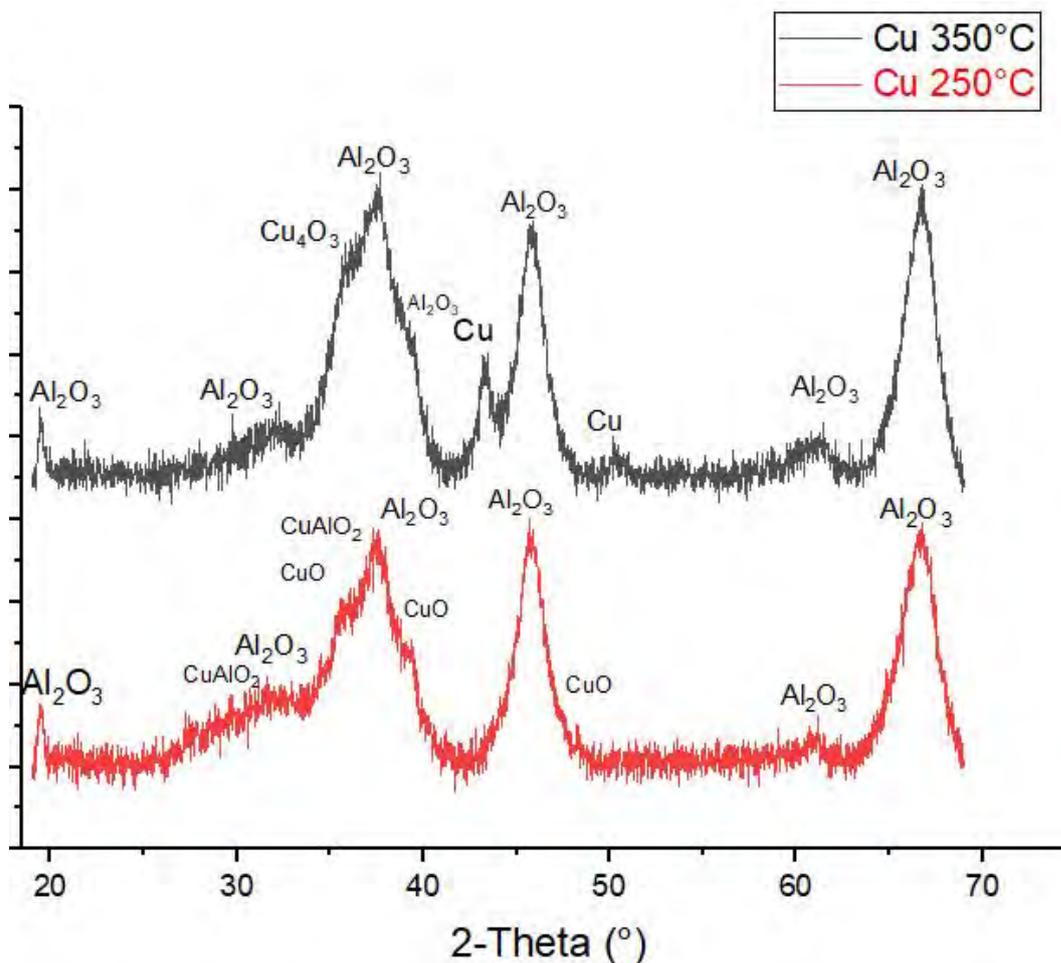
## 4.5. Caracterización de los catalizadores de la fase II

Se realizó la caracterización de los catalizadores monometálicos de Cu reducidos a 250 °C y 350 °C, por medio de la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas de ambos catalizadores se encuentran en la Fig.4.24.

En el caso del catalizador reducido a 250 °C, se da la presencia del compuesto Tenorita (CuO) representados en los picos  $2\theta=35^\circ, 39^\circ$  y  $49^\circ$ , que se correlaciona con el número de patrón de referencia (JCPDS n° 00-045-0937). Ratnawulan *et al.* (2017b) afirman que el compuesto de tenorita (CuO) se obtiene cuando el cobre es reducido a una temperatura entre 145 °C y 400 °C, justificando así su aparición en el catalizador estudiado.

Por otro lado, para el catalizador reducido a 350 °C, se detectó la presencia de paramelaconita ( $Cu_4O_3$ ) a  $2\theta= 36^\circ$  y  $58^\circ$ . La presencia de esta fase se debe a que como afirman Murali y Aryasomayajula (2018), es bien sabido que el cobre reacciona fácilmente con el oxígeno para formar tres fases diferentes de óxidos: (1) CuO (tenorita); (2)  $Cu_2O$  (cuprita); y (3)  $Cu_4O_3$  (paramelaconita). El  $Cu_4O_3$  es estable hasta llegar aproximadamente a una temperatura de 250 °C como mínimo y usualmente a partir de los 450 °C se transforman en la fase  $Cu_2O$  (Ratnawulan *et al.*, 2017b).

Es importante notar que el Cu metálico solo está presente en el catalizador reducido a 350 °C representado en los picos a  $2\theta=43^\circ, 51^\circ$  en el difractograma de la Fig 4.24, lo que indica que para el catalizador reducido a 250 °C, al parecer no se llegó a la temperatura mínima para ello, pues no se encontró la presencia de cobre metálico, evidenciado así lo reportado por Zhang *et al.* (2017), quienes encontraron que, para los catalizadores CuNiAl, la reducción de cobre es completa a 300°C, siendo el cobre metálico una fase activa, lo que podría explicar el mejor desempeño en la fase 2 de la reacción en términos de concentración de etileno a una temperatura de reducción de 350 °C.



**Figura 4.24.** Análisis XRD de los catalizadores reducidos en la fase 2

Los difractogramas de ambos catalizadores presentan los picos que aparecen a  $2\theta = 38^\circ$ ,  $46^\circ$  y  $66,5^\circ$  los cuales se atribuyeron a la estructura de soporte de  $Al_2O_3$  (JCPDS 82-1468), como se mencionó previamente, estos picos son amplios y no muy definidos debido a que las alúminas tienden a ser bastante amorfas como soporte de catalizador.

Tanto la fase de cobre metálico como las fases de óxido de cobre fueron activas en la obtención de etileno. Ro *et al.* (2016) afirma que a menudo, se encuentra una fase de cobre con la copresencia de múltiples estados de oxidación ( $Cu^+$  y  $Cu^0$ ) después de un tratamiento de reducción. El estado de oxidación del cobre y sus implicaciones catalíticas no son de fácil comprensión, y suele ser objeto de grandes debates. De hecho, algunos autores ((Ro *et al.*, 2016), (Natesakhawat *et al.*, 2012)) indican que se cree que el Cu metálico es una fase activa porque se descubrió que la actividad es

proporcional al área superficial del Cu. Sin embargo, otros investigadores no pudieron establecer una relación lineal actividad-área superficial de Cu y sugirieron que una sinergia entre el cobre y los componentes de óxido en los catalizadores también influía en la actividad. Se cree que tanto las especies  $Cu^+$  como  $Cu^0$  contribuyen a la actividad de los catalizadores.

Además, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) del catalizador  $Cu/Al_2O_3$ , como se muestra en la Fig. 4.25, se utiliza para estudiar el efecto de la temperatura en la pérdida de peso de los catalizadores preparados dentro de un rango de temperatura de 100 °C a 1000 °C. El resultado del TGA muestra que la pérdida de peso total de la muestra es de aproximadamente 16 % para la descomposición completa del nitrato metálico en Cu metálico.

El rango de 100 °C a 350 °C aproximadamente es donde se da la gran pérdida de masa y luego tiende a estabilizarse alrededor de 85 % de masa. Finalmente, a partir de los 350 °C sigue disminuyendo pero muy levemente el porcentaje de masa hasta parecer mostrar una tendencia estable en el último rango de temperatura hasta llegar a los 1000 °C. Se podría concluir que a partir de aproximadamente 350°C se da la descomposición final de los nitratos metálicos en los respectivos óxidos metálicos y Cu metálico, ya que, como indican Awad *et al.* (2018), en general la descomposición térmica de los nitratos metálicos se produce en algunas etapas distintas. Estas etapas comprenden separación del agua, etapas de descomposición parcial y descomposición final de los nitratos metálicos en los respectivos óxidos metálicos y metales. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, según diferentes estudios la reducción de cobre es completa aproximadamente a 300 °C, estando este valor alineado con lo mostrado en el análisis de TGA.

Adicionalmente, entre las temperaturas de (350-450) °C el porcentaje de masa se ubica entre 86 %-87 %, por lo que no existe mayor diferencia en ese rango, éste análisis en cierta parte justifica lo discutido anteriormente respecto a que al menos para los valores de 350 °C y 450 °C no hay mayor diferencia sobre la cantidad de etileno producido en la reacción.

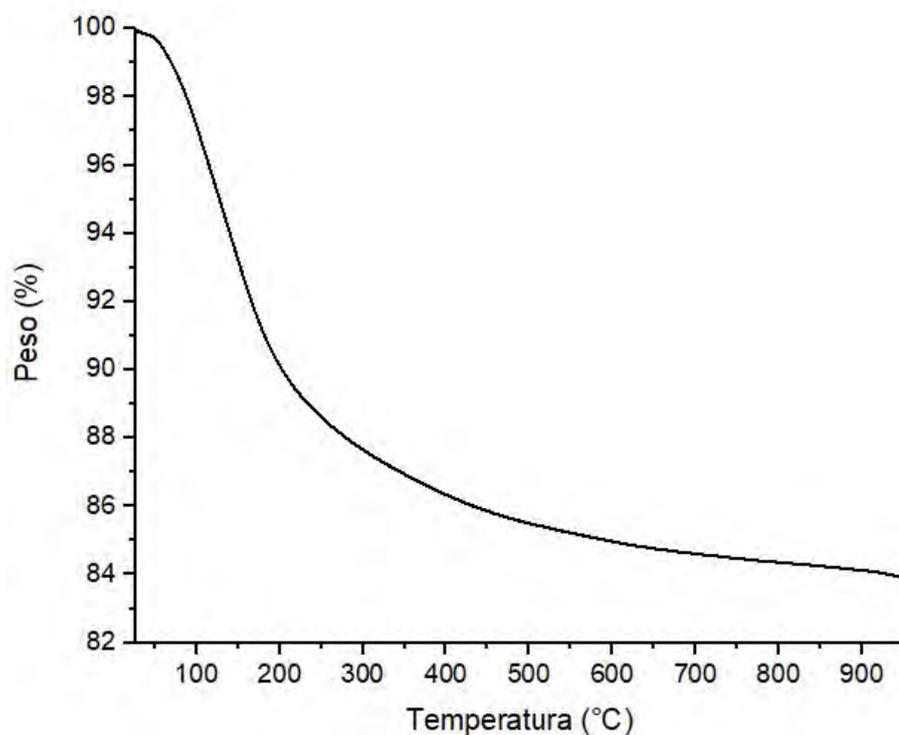


Figura 4.25. Análisis TGA del catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.6. Desactivación del catalizador

Se estudió la desactivación del catalizador monometálico de cobre con las mismas condiciones estudiadas en la fase 1 (temperatura de reacción =450 °C y temperatura de reducción =450 °C), para ello se realizó una corrida de reacción durante 6 horas con el objetivo de muestrear los productos y obtener data para entender el comportamiento de la actividad del catalizador. Se procedió a determinar una expresión de desactivación para el catalizador en estudio mediante los datos de concentración del reactivo (etanol) obtenidos a lo largo de la reacción.

El reactor utilizado se considera de tipo lecho empacado y la reacción de deshidratación de etanol a etileno de primer orden según la literatura, así lo afirma Tu *et al.* (1994). Además, cuando las concentraciones de reactivos y productos en la fase gaseosa cambian muy lentamente con el tiempo, las formas de pseudoestado estacionario de los balances moleculares se pueden utilizar. Por tanto, Con base en lo anterior, el balance de mol combinado y la ley de velocidad es la siguiente:

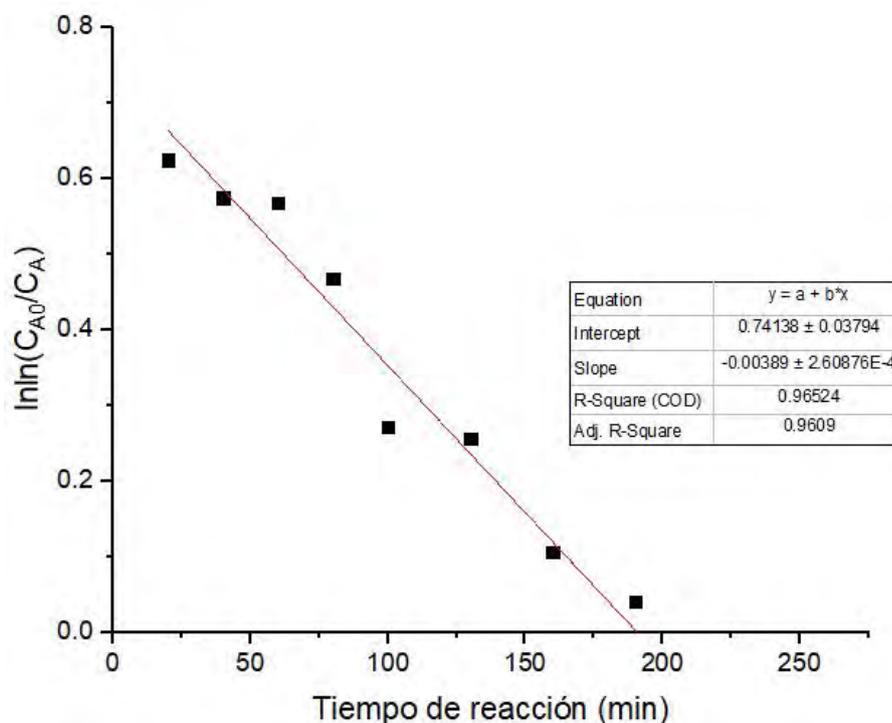
$$v_0 \frac{dC_A}{dW} = ka(t)C_A \quad (4.1)$$

Resolviendo para  $a(t)$  para el caso de actividad uniforme en todo el reactor se obtiene:

$$\frac{v_0}{Wk} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = a(t) \quad (4.2)$$

En este siguiente paso se asumió que corresponde a una desactivación de primer orden  $a = e^{-k_d t}$ , por lo que se iguala a esta expresión y se aplica logaritmo a ambos lados:

$$-k_d t = \ln \frac{v_0}{Wk} + \ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (4.3)$$



**Figura 4.26.** Gráfico de  $\ln \ln(C_{A0}/C_A)$  contra el tiempo de reacción.

Con los datos de concentración y tiempo obtenidos en la corrida de reacción que

se encuentran en el Cuadro 4.10 se graficó  $\ln(C_{A0}/C_A)$  contra el tiempo, siendo  $C_A$  la concentración del reactivo. Para el cálculo lo que usa es  $C_{A0}/C_A$ , esa proporción es igual para ambas fases (líquida o gaseosa) y por lo tanto se calculó a partir de las concentraciones de la fase líquida.

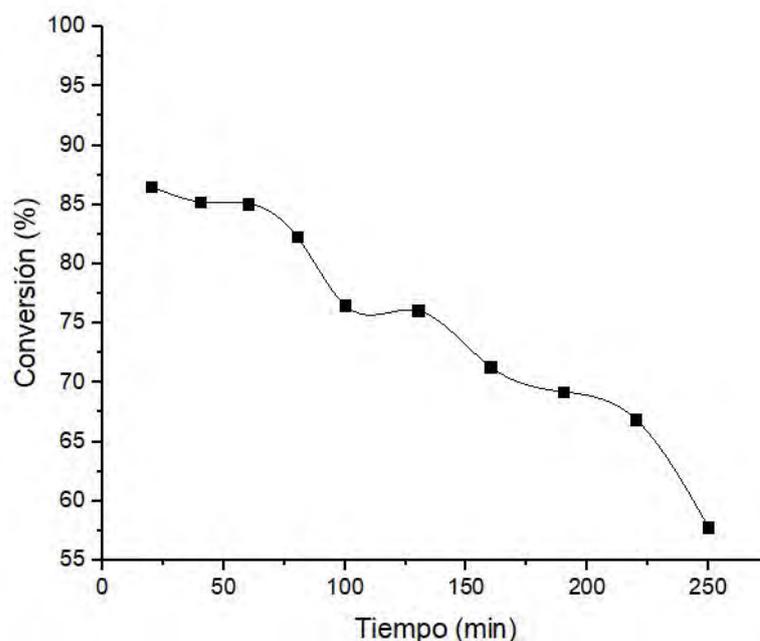
Los datos de concentración-tiempo efectivamente se ajustaron a la ley de desactivación de primer orden, como se muestra en el gráfico de la Fig. 4.26, por tanto, la suposición fue correcta y se obtuvo la expresión de la velocidad de desactivación del catalizador en estudio, siendo  $-k_d$  la pendiente de la recta y  $\ln(\frac{v_0}{Wk})$  el intercepto:

$$a = e^{-0,0039t} \quad (4.4)$$

**Cuadro 4.10.** Datos obtenidos en la reacción para la corrida de desactivación usando el catalizador monometálico de cobre a 450 °C

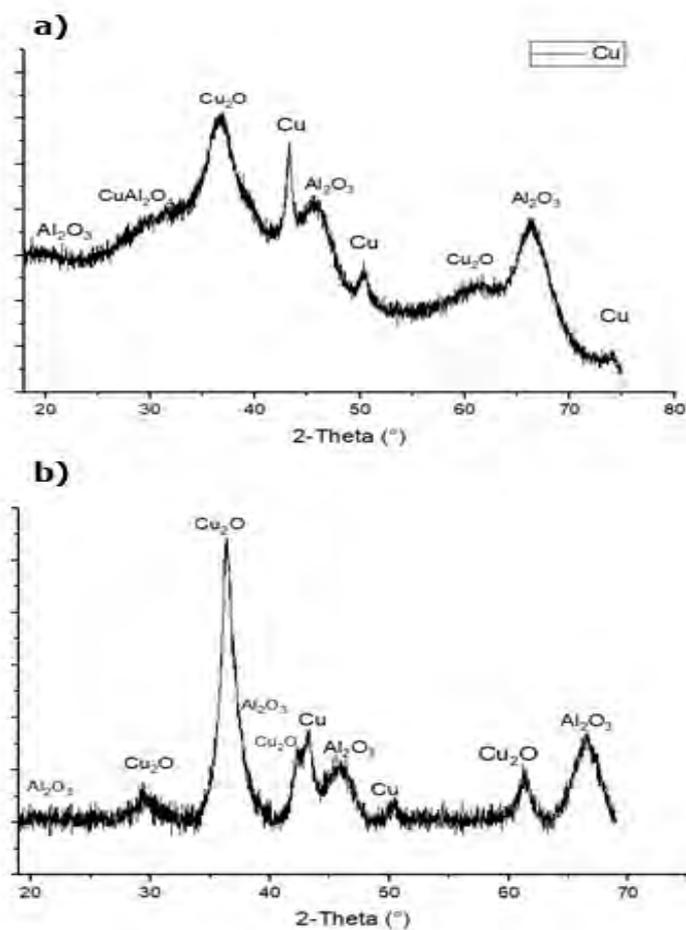
Tiempo de reacción (min)	Conversión( %)	Concentración etanol (g/L)
20	86,53	102,05
40	85,25	111,77
60	85,07	113,09
80	82,33	133,85
100	76,51	177,97
130	76,06	181,36
160	71,32	217,30
190	69,21	233,24
220	66,88	250,91
250	57,80	319,75

En cuanto a la conversión de etanol, comportamiento que se puede observar en la Figura 4.27, los datos tienden a decrecer conforme transcurre el tiempo, esto se puede otorgar a la pérdida de actividad del catalizador. Sin embargo, los valores de conversión son altos (ver Cuadro 4.10) estando estos entre 57,80 % y 86,53 %.



**Figura 4.27.** Conversión del catalizador monometálico de cobre con condiciones de la fase 1 utilizado en el estudio de desactivación.

Se caracterizó por medio de difracción de rayos X (XRD) el catalizador después de ser usado en esta corrida de reacción, el difractograma correspondiente se observa en la Fig.4.28 b). Si se compara este difractograma del catalizador “usado” con el del catalizador reducido “fresco” monometálico de cobre de la Fig.4.28 a) se puede apreciar que para el catalizador “usado” se presentan picos de Cu menos intensos representado así una posible disminución de las partículas de cobre. Además, en el catalizador usado se evidencian pico de Cuprita más intensos. Por tanto, se puede atribuir la sinterización térmica de los cristalitas de Cu como posible causa de la desactivación del catalizador, concordando así con Kurr *et al.* (2008) que indica que los catalizadores de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sufren una desactivación térmica por sinterización a temperaturas superiores a 300 °C.



**Figura 4.28.** Difractograma del catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) fresco b) usado

Como afirman Etim *et al.* (2020), una de las principales causas de la desactivación de los catalizadores es la sinterización. La sinterización de las partículas de los materiales catalíticos da lugar a una disminución de la actividad del catalizador. Las partículas del catalizador se sinterizan en las primeras etapas por un mecanismo de coalescencia, que implica la migración y coalescencia de las partículas. De igual manera, indica que la desactivación inicial y rápida se debe a la pérdida de superficie cuando algunos de los cristalitas de Cu finamente dispersos se aglomeran. Otra vía es la causada por la cobertura de la superficie del catalizador con algunos productos de reacción e intermediarios como especies carbonatadas.

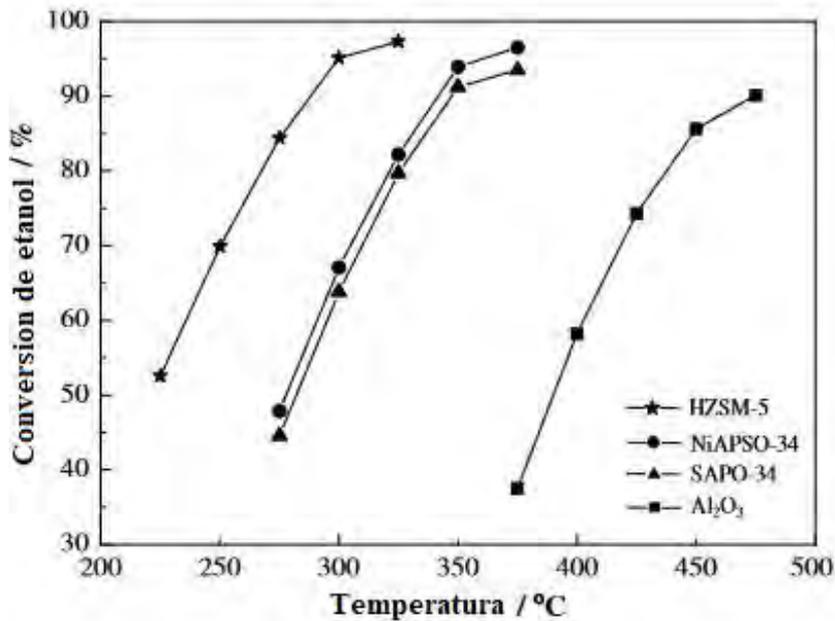
Es importante mencionar, como afirma Kurr *et al.* (2008) que la estabilidad térmica de los catalizadores basados en cobre depende en gran medida tanto de

los procedimientos de preparación utilizados como de la composición química. Por tanto, la preparación del catalizador es un punto crucial, ya que la degradación térmica puede limitarse en catalizadores bien formulados y preparados en condiciones optimizadas.

Para confirmar las razones de desactivación del catalizador se podrían aplicar algunas otras técnicas de caracterización. Larsson (2007) confirma que para investigar el efecto de los contaminantes en los sitios activos del catalizador se puede emplear la quimisorción de moléculas de gas en la superficie del catalizador. También, puede emplearse la técnica BET, lo que, implica que la superficie de una muestra de catalizador (volumen de poros y distribuciones de tamaño de poros) puede evaluarse mediante la adsorción de gas en la superficie del catalizador en condiciones de presión controlada. Por otro lado, Larsson (2007) indica que se puede utilizar el SEM para investigar la morfología de la deposición de partículas y el SEM-EDS para evaluar las concentraciones de alguna sustancia depositada que penetra en la matriz del catalizador. El método es muy útil para obtener un perfil de distribución de un elemento a través de una muestra de catalizador, por ejemplo, la penetración de un contaminante en un pellet de catalizador o a través de una pared de catalizador.

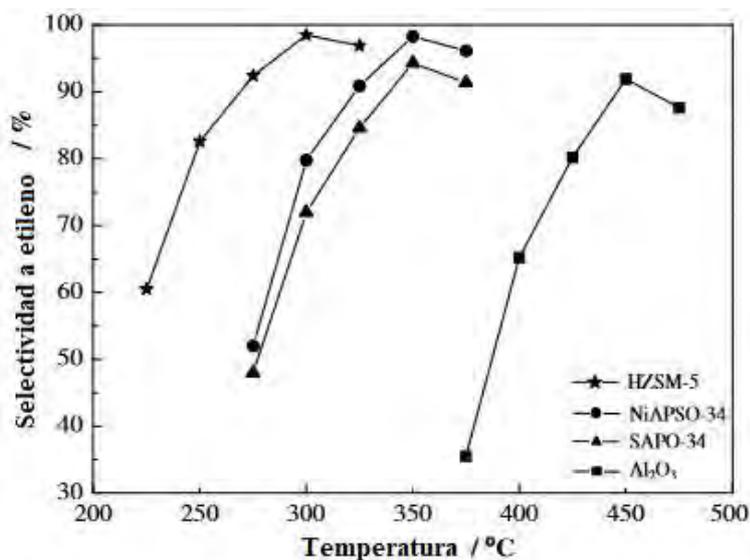
En cuanto a otros catalizadores reportados en la literatura, en un estudio para cuatro catalizadores en la reacción de deshidratación de etanol a etileno realizado por (Zhang *et al.*, 2009), se obtuvo los resultados de conversión de etanol y selectividad para un tiempo de reacción total de 100 h en las Figuras 4.29 y 4.30.

Como se aprecia en las Fig.4.29, la conversión de etanol para los cuatro catalizadores a sus diferentes temperaturas de reacción se sitúa en el rango de 40 %-98 % versus el catalizador  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$  estudiado en el presente trabajo que presentó la conversión de etanol entre 57 % y 86 %.



**Figura 4.29.** Conversión de etanol para diferentes catalizadores Zhang *et al.* (2009)

En el caso de la selectividad hacia el etileno, para el catalizador HZSM-5 obtuvo entre 60 % y 99 %, los catalizadores SAPO-34, y NiAPSO-3 en un rango de 50 %-95 % y para la  $Al_2O_3$  35 %-95 % versus los catalizadores de Cu-Ni soportado en alúmina estudiados en el presente trabajo con los que se obtuvo una selectividad hacia el etileno alrededor de 90 %.



**Figura 4.30.** Selectividad a etileno para diferentes catalizadores Zhang *et al.* (2009)

Caber resaltar que según (Fan *et al.*, 2012), la principal desventaja del HZSM-5 es su acidez, que reduce su estabilidad y su resistencia a la coquización. Por otro lado, según varias investigaciones por (Chen *et al.*, 2010), (Wu *et al.*, 2016) y (Zhang *et al.*, 2009) los catalizadores SAPO no son suficientemente competitivos.

# CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## Conclusiones

- Se concluye que el efecto de la proporción de metal en el catalizador sí es estadísticamente significativo sobre la masa de etileno producida. Además, el catalizador monometálico de Cobre (Cu) y el catalizador bimetálico Ni:Cu 1:7 son la mejores opciones, y no existe evidencia estadística de que sus medias poblacionales son significativamente diferentes.
- No se pudo determinar cuál proporción de metal en el catalizador es mejor opción que otra en cuanto a maximizar la selectividad, debido a que, según el ANOVA, para la variable respuesta selectividad, no hay suficiente evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula de que todas las medias son iguales.
- El catalizador monometálico de cobre presentó un mejor desempeño en la reacción, obteniendo valores de concentración de etileno más altos, alrededor de 0,18 g/L , a lo largo de todo el tiempo de reacción, considerandolo así como el mejor catalizador.
- La selectividad hacia el etileno se comporta de manera estable y constante en el tiempo en un valor alrededor del 90 % para todos los catalizadores.
- Mediante la técnica de caracterización SEM, se determinó que los soportes son amorfos y se evidenció la presencia de depósitos de metales en los catalizadores.
- Mediante el mapeo EDX, se identificó que el Cu se encuentra depositado más densamente y mejor disperso en la superficie de alúmina para catalizador bimetálico NiCu 1:7 en comparación con el Cu/ $Al_2O_3$ , lo que aparentemente contribuyó en el buen desempeño de este catalizador bimetálico.
- Se evidenció por medio de la técnica de caracterización XRD, la composición de  $\gamma-Al_2O_3$ , óxidos de cobre y níquel, y cobre y níquel elementales en

los catalizadores estudiados. Además, se evidenció la baja cristalinidad de los catalizadores por la presencia de picos amplios y poco definidos.

- Se obtuvo que la temperatura de reducción del catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es un efecto estadísticamente significativo sobre la masa de etileno producida según análisis factorial 2<sup>2</sup>. Siendo la temperatura de reducción de 350 °C fue con la que se obtuvo mejores resultados para el desempeño de la reacción presentando valores máximos de concentración de etileno entre 0,15-0,20 g/L. Por tanto, recomienda utilizar para el catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  una temperatura de reducción de 350 °C, al ser utilizado en la reacción de deshidratación de etanol a etileno .
- El flujo de gas de arrastre no es un efecto estadísticamente significativo, de manera que, se recomienda utilizar el menor flujo de 35 mL/min en la reacción de deshidratación de etanol a etileno
- Mediante la caracterización XRD, se evidenció que el Cu metálico solo está presente en el catalizador reducido a 350 °C y por tanto, para el catalizador reducido a 250 °C, no se llegó a la temperatura mínima para ello.
- Para el catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la descomposición final de los nitratos metálicos en los respectivos óxidos metálicos y Cu metálico se da a partir de la temperatura aproximada de 350°C según el análisis de TGA, entendiendo que la reducción completa se da a esa temperatura.
- Se determinó que la desactivación es de primer orden para el catalizador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que se atribuye principalmente la sinterización térmica de los cristalitas de Cu como una posible causa de la desactivación del catalizador según la técnica XRD.

### **Recomendaciones**

- Se recomienda colocar la bomba de inyección por encima del nivel del reactor, esto para que la gravedad ayude a introducir el líquido al sistema de reacción.

- Para estudiar la desactivación del catalizador, se recomienda realizar una corrida de reacción de al menos 12 horas, para obtener un comportamiento de la actividad del catalizador más representativo.
- Se recomienda realizar pruebas de caracterización a los catalizadores antes de la reducción, después de la reducción, después de la reacción y al soporte, esto para entender el comportamiento y los cambios que pueden estar sucediendo en cada etapa.
- Utilizar las tuberías del sistema de reacción de un material transparente, para entender que está sucediendo en el sistema con el flujo del reactivo y el flujo de gas de arrastre, ya que, en ocasiones estos pueden competir a la entrada del reactor afectando el rendimiento de la reacción.

# NOMENCLATURA

## Griegas

$\rho$  Densidad g/L

## Mayúsculas

$C$  Concentración g/L

$MM$  Masa molar g/mol

$R$  Constante universal de los gases ideales  $\frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}$

$S$  Selectividad adimensional

$V$  Volumen L

## Minúsculas

$m$  Masa g

$n$  Moles de una sustancia mol

$P$  Presión atm

$V$  Temperatura K

## Subíndices

$Cu$  Sustancia cobre

$g$  gas

$j$  disolución

$l$  Líquida

$Ni$  Soporte

$Ni$  Sustancia níquel

## BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, L. y Bello-Pérez, L. (2018). Materias primas usadas para la producción de etanol de cuatro generaciones: retos y oportunidades. *Agrociencia*, 52:967–990.
- Arshad, M. y Frankenberger, W. (2002). *Ethylene in Agriculture: Synthetic and Natural Sources and Applications*.
- Awad, A., Masiran, N., Salam, M., Vo, D.-V., y Abdullah, B. (2018). Non-oxidative decomposition of methane/methanol mixture over mesoporous Ni-Cu/ $Al_2O_3$  Co-doped catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44:5–10.
- Barboza, A. (2014). Estudio de prefactibilidad del proyecto de mezclas de gasolinas con etanol a nivel nacional. *Recope Dirección de Planificación – Departamento de Formulación de Proyectos*.
- Barnes, R. y Yang, S. (2013). *Ethylene*. McGraw-Hill Professional.
- Barron, A. R. (2015). *Physical methods in chemistry and nano science*. Rice University.
- Bonnin, R., Canalias, F., Poblador, S., Tomás, F., Presa, B., y Martínez, R. (2017). Desarrollo de procedimientos de medida basados en la cromatografía líquida de alta resolución. *Revista del Laboratorio Clínico*, 11:5–9.
- Calvo, F. (2007). Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz. *Universidad de Sevilla*.
- Ceciliano, C. (2018). Evaluación preliminar del desempeño de un catalizador de níquel-cobre para la conversión de bio-etanol a etileno. *Universidad de Costa Rica*.
- Cheekatamarla, P. K. y Finnerty, C. (2006). Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 160(1):490–499.

- Chen, J., Li, Y., Ma, Y., Qin, Y., y Chang, L. (2001). Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions. *Carbon*, 39:1467–1475.
- Chen, y., wu, Y., Tao, L., Dai, B., Yang, M.-D., Chen, Z., y Zhu, X. (2010). Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified sapo catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry - J IND ENG CHEM*, 16:717–722.
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (sem). *ELEMENTOS*, 3.
- Deraz, N. (2018). The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2(1):19–21.
- Etim, U., Song, Y., y Zhong, Z. (2020). Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol, and the use of methanol as a renewable energy storage media. *Frontiers in Earth Science*, 8:2–20.
- Fan, D., Dai, D.-J., y Wu, H.-S. (2012). Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6:101–115.
- FinancialTimes (2022). Ethanol front month futures. *Financial Times*, 1(10).
- Fogler, H. y Aguilar, M. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Educación.
- Garrido, A. (2014). Las emisiones de  $CO_2$  en el sector del refino. *ingenieriaquimica.net Portal de ingeniería*.
- Guillén-Girón, T. y León-Salazar, J. L. (2016). Characterization of defects and nanostructural alterations in the nimonic 80a superalloy by using transmission electron microscopy. *Revista Tecnología en Marcha*, 29(1):51–61.
- Gutierrez, M. y Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín Intexter Del Instituto de Investigacion Textil y de Cooperacion Industrial*, 1(122):35–41.

- Hu, W., Donat, F., Scott, S., y Dennis, J. (2016). The interaction between CuO and  $Al_2O_3$  and the reactivity of copper aluminates below 1000 °C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. *RSC Adv.*, 6:2–5.
- Hutchings, G. (1996). Catalysis: A golden future. *Gold Bulletin*, 29:123–130.
- Hutchings, G. y Védrine, J. (2004). *Heterogeneous Catalyst Preparation*, volumen 75. Springer Series in Chemical Physics.
- ICIS (2010). Ethylene uses and market data. *Independent Commodity Intelligence Services*.
- Ipohorski, M. y Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3):3–14.
- Jong, K. (2009). *Synthesis of Solid Catalysts*. WILEY-VCH.
- Kohli, R. (2019). Chapter 2 - applications of strippable coatings for removal of surface contaminants. En Kohli, R. y Mittal, K., editores, *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, pp. 49 – 96.
- Kovarik, L., Bowden, M., y Szanyi, J. (2020). High temperature transition aluminas in  $\alpha-Al_2O_3/\theta-Al_2O_3$  stability range: Review. *Journal of Catalysis*, 393:4–25.
- Krumpelt, M., Krause, T., Carter, J., Kopasz, J., y Ahmed, S. (2002). Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. *Catalysis Today*, 77:3–16.
- Kurr, P., Kasatkin, I., Girgsdies, F., Trunschke, A., Schlögl, R., y Ressler, T. (2008). Microstructural characterization of Cu/ZnO/ $Al_2O_3$  catalysts for the synthesis and steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN*, 348:153–164.
- Kwak, J., Mei, D., Peden, C., Rousseau, R., y Szanyi, J. (2011). (100) facets of  $Al_2O_3$ : The active surfaces for alcohol dehydration reactions. *Catalysis Letters - CATALYSIS LETT*, 141:649–655.

- Kwon, B., Park, N.-K., Kang, M., Kang, D., Seo, M. W., Lee, D., Jeon, S., y Ryu, H.-J. (2021). CO<sub>2</sub> hydrogenation activity of Ni-Mg-Alumina catalysts: Reaction behavior on NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38:1188–1196.
- Ladommatos, N., Abdelhalim, S., y Zhao, H. (2000). The effects of exhaust gas recirculation on diesel combustion and emissions. *International Journal of Engine Research - INT J ENGINE RES*, 1:107–126.
- Larsson, A. (2007). Study of catalyst deactivation in three different industrial processes. *Växjö University Press*, 106(1).
- Lee, J., Szanyi, J., y Kwak, J. (2017). Ethanol dehydration on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Effects of partial pressure and temperature. *Molecular Catalysis*, 434:39–48.
- Li, Y., Fu, Q., y Flytzani-stephanopoulos, M. (2000). Low-temperature water-gas shift reaction over cu- and ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27:179–191.
- Mariño, F., Baronetti, G., Jobbagy, M., y Laborde, M. (2003). Cu-Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN*, 238:41–54.
- Mohsenzadeh, A., Zamani, A., y Taherzadeh, M. (2017). Bioethylene production from ethanol: A review and techno-economical evaluation. *ChemBioEng Reviews*, 4:1–5.
- Moon, D. y Morris, J. (2019). The hidden costs of a plastic planet. 1(1):17–26.
- Morschbacker, A. (2009). Bio-ethanol based ethylene. *Journal of Macromolecular Science®*, Part C: Polymer Reviews:79–84.
- Murali, D. y Aryasomayajula, S. (2018). Thermal conversion of Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> into cuo and Cu<sub>2</sub>O and the electrical properties of magnetron sputtered Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Applied Catalysis A: General*, 124(3):7.

- Natesakhawat, S., Lekse, J., Baltrus, J., Ohodnicki, P., Howard, B., Deng, X., y Matranga, C. (2012). Active sites and structure–activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 2:1667–1676.
- Osman, A., Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Halawy, S., Mohamed, M., y Abdelkader, A. (2012). Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127:307–315.
- Picado, T. (2019). Evaluación de la actividad de catalizadores bi-funcionales de níquel y cobre, preparados mediante el método de coprecipitación, en la producción de etileno a partir de etanol. *Universidad de Costa Rica*.
- Puxley, D., Kitchener, I., Komodromos, c., y Parkings, N. (1983). *Preparation of Catalysts III*. elsevier.
- Ratnawulan, R., Fauzi, A., y AE, S. (2017a). Effect of calcination temperature on phase transformation and crystallite size of copper oxide (CuO) powders. *AIP Conference Proceedings*, 1868:6–9.
- Ratnawulan, R., Fauzi, A., y AE, S. (2017b). Effect of calcination temperature on phase transformation and crystallite size of copper oxide (CuO) powders. *AIP Conference Proceedings*, 1868:6–9.
- Ravi, R., Vinu, R., y Gummadi, S. (2017). *Gas–Solid Reactions and Reactors*, volumen 3A. Coulson and Richardson’s Chemical Engineering:.
- Ro, I., Liu, Y., Ball, M., Jackson, D., Chada, J., Sener, C., Kuech, T., Madon, R., Huber, G., y Dumesic, J. (2016). The role of the Cu-ZrO<sub>2</sub> interfacial sites for ethanol conversion to ethyl acetate and methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, 6(10):2–33.
- Romajaro, F. (2006). Etileno. *Academia de Ciencias de la Región de Murcia*, 1:1.
- Rossetti, I., Compagnoni, M., Finocchio, E., Ramis, G., Di Michele, A., Millot, Y., y Dzwigaj, S. (2017). Ethylene production via catalytic dehydration of diluted

- bioethanol: A step towards an integrated biorefinery. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210:4–10.
- Sahli, N., Petit, C., Roger, A., Kiennemann, A., Libs, S., y Bettahar, M. (2006). Ni catalysts from  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel for  $\text{CO}_2$  reforming of methane. *Catalysis Today*, pp. 187–193.
- Scodelaro, F. (2017). Perspectivas del etileno en américa latina - informe especial. *Ingeniería Química.org*, 1:2–5.
- Seemala, B., Cai, C., Kumar, R., Wyman, C., y Christopher, P. (2017). Effects of cu-ni bimetallic catalyst composition and support on activity, selectivity, and stability for furfural conversion to 2-methylfuran. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 6:3–8.
- Seshan, K. y Schepis, D. (2018). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- Souza, G., Balzaretto, N., Marcilio, N., y Perez-Lopez, O. (2012). Decomposition of ethanol over ni-al catalysts: Effect of copper addition. *Procedia Engineering*, 42:335–345.
- Suib, S. (2013). *Chapter 7 - Blending of Non-Petroleum Compounds with Current Hydrocarbon Feeds to Use in the Thermo-Catalytic Steam-Cracking Process for the Selective Production of Light Olefins*. Elsevier.
- Takahara, I., Saito, M., Inaba, M., y Murata, K. (2005). Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts.
- Thyssen, V., Maia, T., y Assaf, E. (2015). Cu and Ni catalysts supported on  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  assessed in glycerol steam reforming reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(1):4–10.
- Trueba, M. y Trasatti, S. (2005).  $\gamma - \text{alumina}$  as a support for catalysts : A review of fundamental aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 : 3393 – –3403.

- Tsao, U. y Zasloff, H. (2010). Production of ethylene from ethanol. US Patent 4, 134, 926.
- Tu, Y.-J., Li, C., y Chen, Y.-W. (1994). Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(2):141–147.
- Tuan, L. A., Nguyen, L., e Ishihara, K. (2016). Low-temperature catalytic performance of Ni-Cu/ $Al_2O_3$  catalysts for gasoline reforming to produce hydrogen applied in spark ignition engines. *Catalysts*, 6:45.
- Twigg, M. (1989). *Catalyst Handbook*.
- Vizcaíno, A., Carrero, A., y Calles, J. (2007). Hydrogen production by ethanol steam reforming over cu-ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1450–1461.
- Wang, X., Pan, X., Lin, R., Kou, S., Zou, W., y Ma, J.-X. (2010). Steam reforming of dimethyl ether over Cu–Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  bi-functional catalyst prepared by deposition–precipitation method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9):4060–4068.
- Wang, Z., Wu, W., Bian, X., y Yongfu, W. (2016). Synthesis and characterization of amorphous  $Al_2O_3$  and  $\gamma$ - $Al_2O_3$  by spray pyrolysis. *Green Processing and Synthesis*, 5:10–15.
- Whittle, D., Mirzaei, A., Hargreaves, J., Joyner, R., Kiely, C., Taylor, S., y Hutchings, G. (2002). Co-precipitated copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: Effect of precipitate ageing on catalyst activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5915–5920.
- Wilczewski, W. (2021). U.s. ethane production to grow, along with expanding domestic consumption and exports. *U.S. Energy Information Administration*.
- Wu, L., Shi, X., y Cui, Q. (2016). Effects of the sapo-11 synthetic process on dehydration of ethanol to ethylene. *ront. Chem. Sci. Eng*, 5(1):60–66.

- Xu, W., Li, S., Whitely, N., y Pan, W.-P. (2005). Fundamentals of tga and sdt. *Universidad de da Coruña*.
- Yao, Y., Graziano, D., Riddle, M., Cresko, J., y Masanet, E. (2015). Prospective energy analysis of emerging technology options for the u.s. ethylene industry. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 55:3–6.
- Yu, L., Song, M., Williams, P., y Wei, Y. (2019). Alumina-supported spinel  $al_2o_4$  as a catalyst for re-forming pyrolysis gas.
- Zaki, T. (2005). Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of colloid and interface science*, 284:606–13.
- Zhang, D., Wang, R., y Yang, X.-X. (2008). Effect of p content on the catalytic performance of p-modified hzsm-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene. *Catalysis Letters*, 124:384–391.
- Zhang, M. y Yingzhe, Y. (2013). Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X., y Zhang, F. (2009). Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1):210–215.
- Zhang, Z., Zhou, F., Chen, K., Fu, J., Xiuyang, L., y Ouyang, P. (2017). Catalytic in situ hydrogenation of fatty acids into fatty alcohols over Cu-based catalysts with methanol in hydrothermal media. *Energy Fuels*, 31:12624–12632.
- Zhou, L., Li, L., Wei, N., Li, J., Takanabe, K., y Basset, J. (2015). Effect of  $Al_2O_4$  formation on Ni/ $Al_2O_3$  stability during dry reforming of methane. *ChemCatChem*, 7(16):2508–2516.

## CAPÍTULO 7. APÉNDICES

### A. DATOS EXPERIMENTALES

**Cuadro A.1.** Datos para curva de calibración de etileno.

$\%v/v C_2H_4$	Área 1	Área 2	Área 3	Área promedio
10	1795153.4	1698909.4	1984179	1747031.4
20	3273828.1	3690429.5	4102023.6	3482128.8
30	4684883.5	5977834.6	6012383.8	5995109.2
50	7792427.5	9599972.9	9842599.3	9721286.1
70	13780127.1	15234229.2		13780127.1
80	18157014.1	16521897.2		16521897.2
90	18807729.9	18852803.2		18830266.55

**Cuadro A.2.** Datos para curva de calibración de etano.

$\%v/v C_2H_6$	Área 1	Área 2	Área 3	Área promedio
1.25	30620.1	28318.1		29469.1
2.5	57355.9	54032.2		55694.05
3.75	79020.7	72638.6		75829.65
5	96601.2	82061.8	84821.8	83441.8
6.25	107783	112283.1		110033.05
7.5	137115.4	139611.1		138363.25

**Cuadro A.3.** Datos para curva de calibración de metano.

$\%v/v CH_3$	Área 1	Área 2	Área 3	Área promedio
0.50	34736.4	50504.9	44185.2	47345.05
1.50	80210	90548.5	88325.5	89437
2.50	121087	128784.6	-	124935.8
5	221904.3	243044	-	232474.15
7.50	342920.5	354817.6	-	348869.05
10	495613.4	478003.2	-	486808.3

**Cuadro A.4.** Datos de áreas para curva de calibración de etanol.

Concentración v/v (%)	Área etanol
10	3463799,95
19,18	36393710,6
30	71510017,88
50	119183363,1
70	157616844,2
90	249680933,4

**Cuadro A.5.** Datos de áreas para curva de calibración de metanol.

Concentración v/v (%)	Área metanol
2	2585927,8
10	13401486
20	28438949,6
30	40872507,1
50	71791110,7

**Cuadro A.6.** Datos de áreas para curva de calibración de dietiléter.

Concentración v/v (%)	Área dietiléter
1	984121,2
10	10187204,1
30	58048052,3
50	100666683,9
70	139111438,3

**Cuadro A.7.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano
1	20	-	1086237.5	8836.7
2	40	-	1471326.6	13487.5
3	60	-	1897799.3	18219.8
4	80	-	2124622.8	19401.9
5	100	-	2660641.5	24723.7
6	130	-	2630245.6	24706.1
7	160	-	2876257	26238.3
8	190	-	1879931	19805.5
9	220	-	2026543	20963.3
10	250	-	2063891.8	16271.4

**Cuadro A.8.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano
1	20	1988.1	1175428.4	15362.4
2	40	1953.9	1280652.4	11433
3	60	no hay	1074014.4	8508.5
4	80	no hay	1182265.3	10934.3
5	100	no hay	1055383.8	9126.8
6	130	no hay	938393.6	9443.8
7	160	no hay	1109071.9	10419.6
8	190	no hay	1264129.3	11633.3
9	220	no hay	1306137.6	11262.7

**Cuadro A.9.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador mono-metálico de Cu a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano
1	60	2900	2196016.2	17303.3
2	80	1496.7	2321653.7	16051.9
3	100	no hay	2668661.8	21992.5
4	130	no hay	2682785.2	21924
5	160	no hay	2846631.2	23287.7
6	190	no hay	2720342.1	20997.3
7	220	no hay	2596348.7	18967
8	250	no hay	2857658.2	22051.9

**Cuadro A.10.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano
1	20	no hay	1369445.6	12651.8
2	40	952.7	1837683.9	20480.5
3	60	660.4	2666250.7	23919.2
4	80	653.6	2935570.9	23017.6
5	100	665.1	3164532.3	25845
6	130	593.7	3366664.6	34935.4
7	160	883.8	3801115.7	31521
8	190	no hay	3681234	33161.5
9	220	545.9	3375853	29267.6
10	250	532.3	3532385.1	32538.5

**Cuadro A.11.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano	Área de pico a los 17 min
1	20	9526.2	84161.4	no hay	-
2	40	4215.7	249203	2376.3	-
3	60	3960.1	398872.9	3998.9	33420.7
4	80	2170	555434.6	5203.4	25244.7
5	100	2133.4	929317.6	7212.4	21652
6	130	2061.9	1147382.6	8734.4	18035.5
7	160	2436.2	1380485.4	9229.7	18592.5
8	190	1596.2	1670603.1	15351.1	17072.9
9	220	1653.8	1437152	12953.6	11090.6
10	250	1207.6	1634402.9	10720.3	10514.6

**Cuadro A.12.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano	Área de pico a los 17 min
1	20	28499.7	63921.7	0	88270.9
2	40	5051	268221	2076978.9	64303.7
3	60	0	860261	6284.6	24579.4
4	100	0	802372.3	7963.4	0
5	130	0	449466.7	10601.4	0
6	160	0	903801	6838.5	0
7	190		1169078.3	7140.7	0
8	220	0	1067193.5	6341.2	0
9	250	0	1023132.7	5898.5	0

**Cuadro A.13.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano	Área de pico a los 17 min
1	20	39551.1	57455.6	0	68173
2	40	18926.2	69692.2	0	74105.1
3	60	9479.2	86526.1	0	69377.1
4	80	4990.4	103468.7	0	62964.3
5	100	4328.4	140798.6	0	60130.2
6	130	3350.2	224987.6	0	58177.8
7	160	1885.1	254448.2	0	37128.9
8	190	1928.9	460479.4	3295	54010
9	220	1682.1	473663.6	3604.1	33642.6

**Cuadro A.14.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Área metano	Área etileno	Área etano	Área de pico a los 17 min
1	20	7368,4	152021.7	0	34405,1
2	40	2038,4	394892.5	0	26834,6
3	60	2248	527110.2	0	23666,5
4	80	0	628960.4	0	27050,2
5	100	0	872614.8	5727.7	24361
6	130	2004,7	879707,8	8472,2	31121,7
7	160	0	881500,9	6087,3	17315,1
8	190	0	547443,1	4012,1	21665,7
9	220	0	578947,3	4269,1	18858,2
10	250	1681,4	1114176,6	7685,9	23966,9

**Cuadro A.15.** Datos de tiempo de reacción y áreas de etanol, metanol y DEE en los cromatogramas obtenidos en la corrida 3  
(Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Temperatura de reducción=350 °C, Flujo N<sub>2</sub>=35)

Tiempo rxn (min)	Área etanol	Área DEE	Área metanol
40	66551800,1	2451350,4	10809001,3
130	141833422,4	1702201,9	4357838,2
220	116286596,6	-	4572145,5

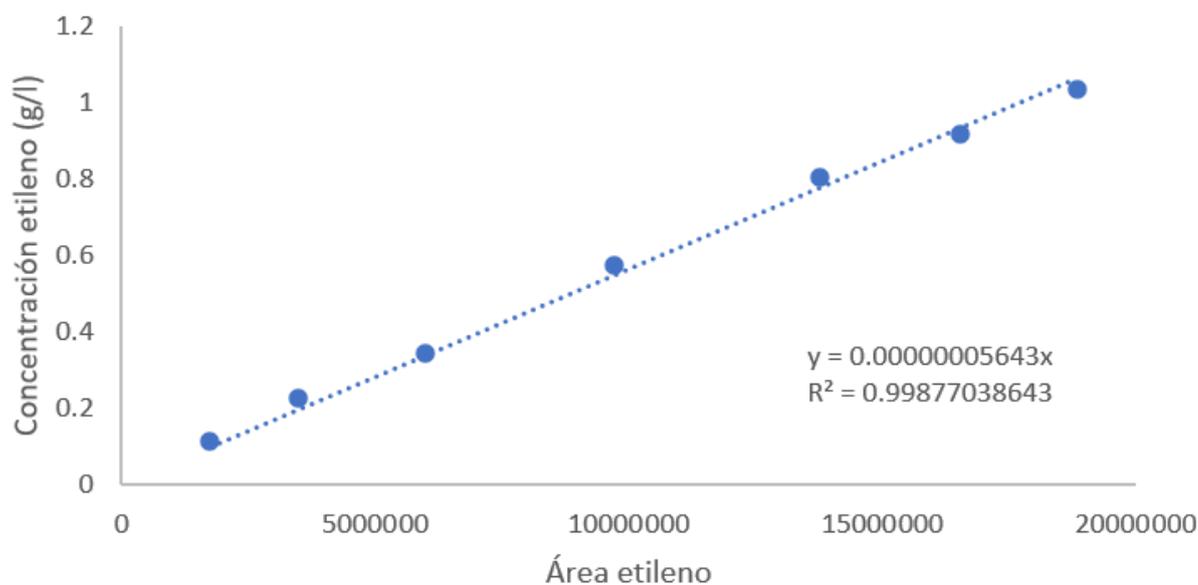
**Cuadro A.16.** Datos de tiempo de reacción y áreas de etanol, metanol y DEE en los cromatogramas obtenidos en la corrida de desactivación  
(Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Temperatura de reducción=450 °C, Flujo N<sub>2</sub>=55 de la fase 1.

Tiempo rxn (min)	Área etanol	Área DEE	Área metanol
20	82504577,9	29205414	964701,5
40	66095319,5	22442992	2211650,0
60	87938120,9	17143201,9	9304839,3
80	75240159,3	10538276,5	8777014,4
100	103145363,9	9741067,2	7067025,1
130	9192068,3	3713721,9	3713721,9
160	36055121,8	2231206,4	2231206,4
190	167177445,1	11396772,9	27182182,8
220	69410036	4341949,3	4341949,3
250	58379948,5	3310988	3310988,0

## B. RESULTADOS INTERMEDIOS

**Cuadro B.1.** Datos obtenidos para curva de calibración de etileno.

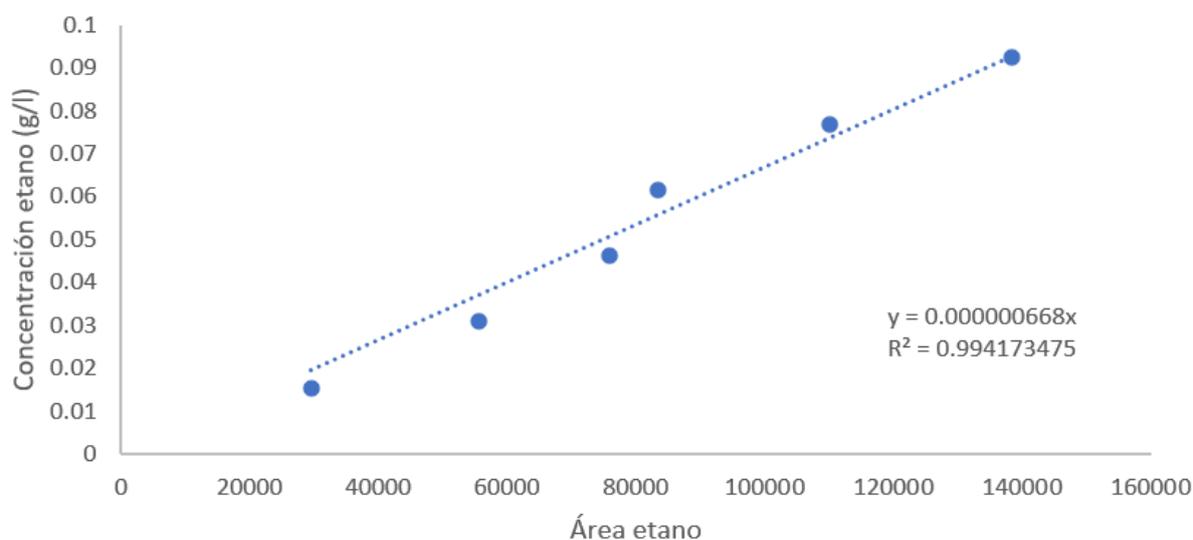
Concentración v/v (%)	Moles de etileno (mol)	Moles de C (mol)	Masa de etileno (g)	Concentración de etileno (g/l)
10	8.18E-07	1.64E-06	2.29E-05	0,115
20	1.64E-06	3.27E-06	4.59E-05	0,230
30	2.46E-06	4.91E-06	6.88738E-05	0,344
50	4.09E-06	8.18E-06	0.000115	0,574
70	5.73E-06	1.15E-05	0.000161	0,804
80	6.55E-06	1.31E-05	0.000184	0,918
90	7.37E-06	1.47E-05	0.000207	1,033



**Figura 7.1.** Curva de calibración del etileno

**Cuadro B.2.** Datos obtenidos para curva de calibración de etano.

Concentración v/v (%)	Moles de etano (mol)	Moles de C (mol)	Masa de etano (g)	Concentración de etano (g/l)
1,25	1,02E-07	2,05E-07	3,08E-06	0,0154
2,5	2,05E-07	4,09E-07	6,15E-06	0,0308
3,75	3,07E-07	6,14E-07	9,23E-06	0,0461
5	4,09E-07	8,18E-07	1,23E-05	0,0615
6,25	5,12E-07	1,02E-06	1,54E-05	0,0769
7,5	6,14E-07	1,23E-06	1,85E-05	0,0923



**Figura 7.2.** Curva de calibración del etano

**Cuadro B.3.** Datos obtenidos para la curva de calibración de metano.

Concentración v/v (%)	Moles de metano (mol)	Moles de C (mol)	Masa de metano (g)	Concentración de metano (g/l)
0,5	4,09E-08	4,09E-08	6,56E-07	0,0033
1,5	1,23E-07	1,23E-07	1,97E-06	0,0098
2,5	2,05E-07	2,05E-07	3,28E-06	0,0164
5	4,09E-07	4,09E-07	6,56E-06	0,0328
7,5	6,14E-07	6,14E-07	9,85E-06	0,0492
10	8,18E-07	8,18E-07	1,31E-05	0,0656

**Cuadro B.4.** Datos obtenidos para la curva de calibración de etanol

Concentración v/v (%)	Moles etanol (mol)	Moles carbono (mol)	Masa de etanol (g)	Concentración etanol (g/l)
10	1,71E-06	3,42E-06	0,0000789	78,9
19,18	3,28E-06	6,5758E-06	0,00015133	151,33
30	5,13E-06	1,02E-05	0,0002367	236,7
50	8,56E-06	1,71E-05	0,0003945	394,5
70	1,19E-05	2,39E-05	0,0005523	552,3
90	1,54E-05	3,08E-05	0,0007101	710,1

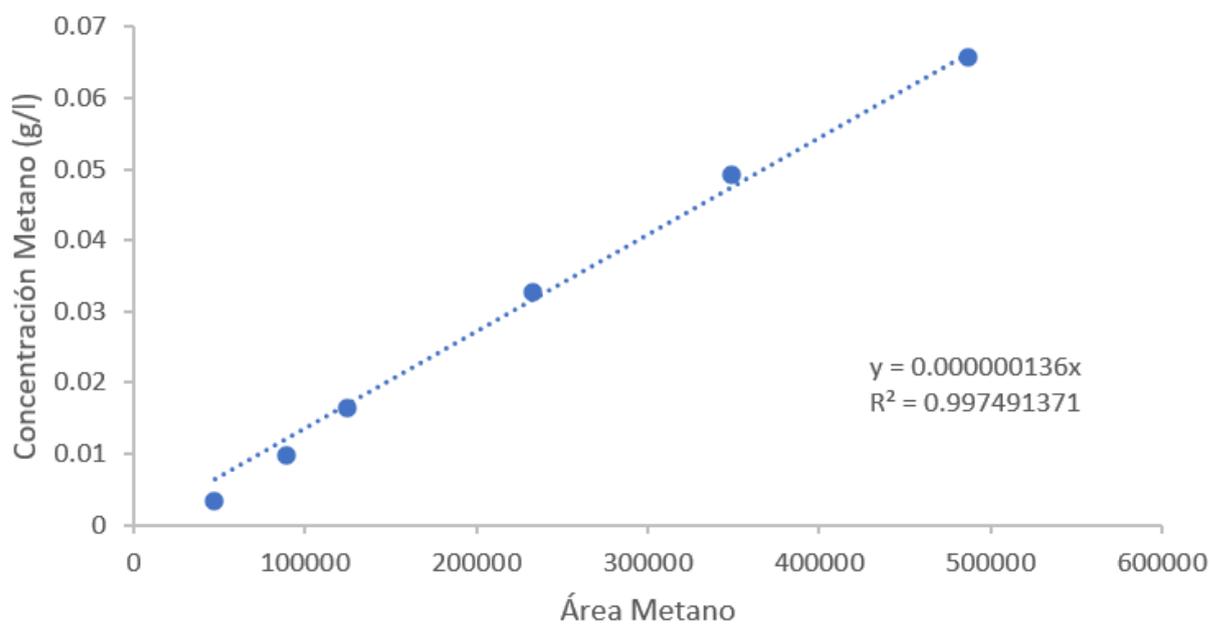


Figura 7.3. Curva de calibración del metano

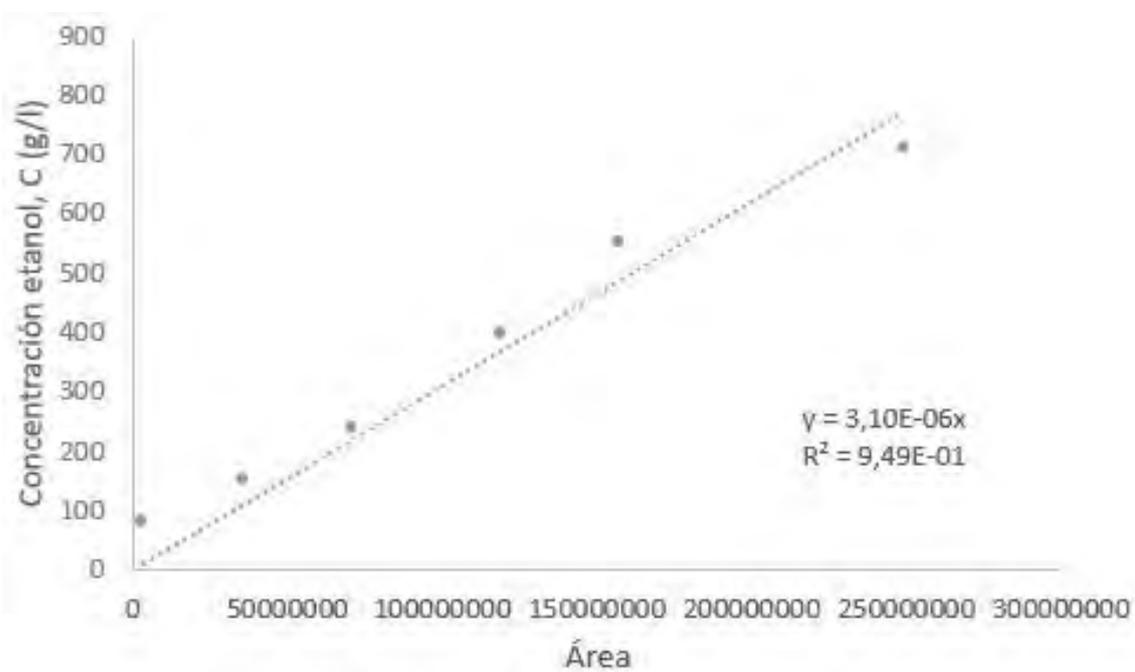
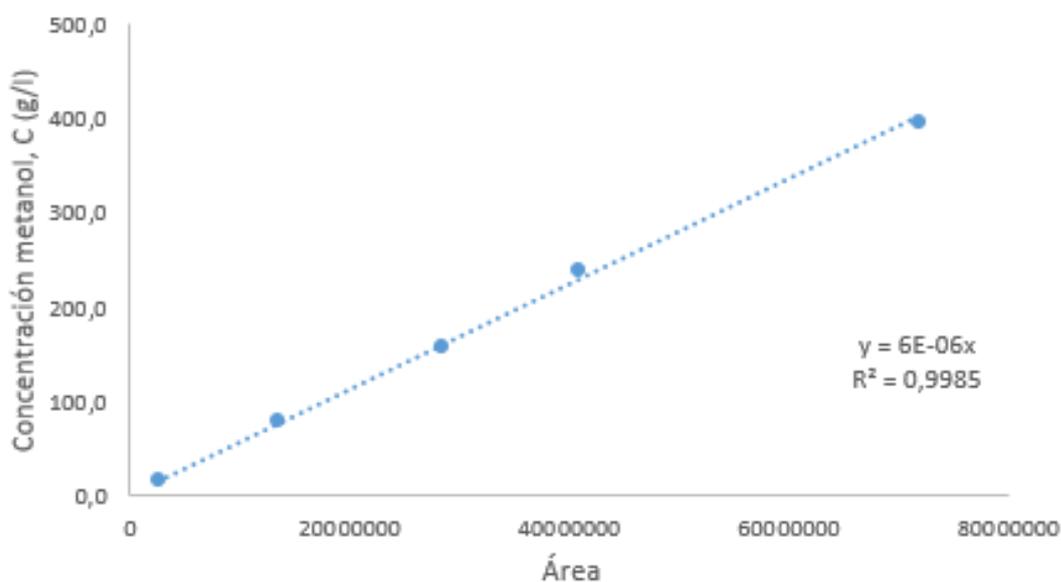


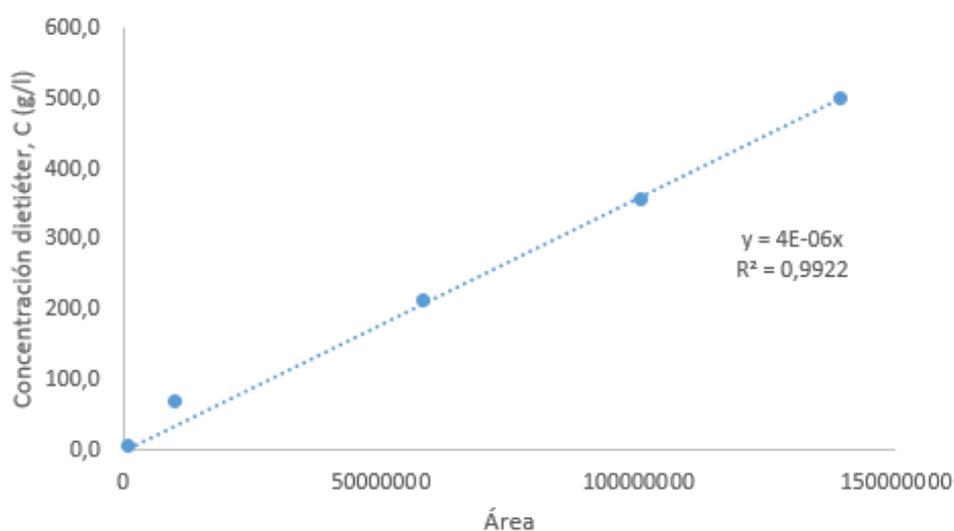
Figura 7.4. Curva de calibración del etanol.

**Cuadro B.5.** Datos obtenidos para la curva de calibración de metanol

Concentración v/v (%)	Moles etanol (mol)	Moles carbono (mol)	Masa de etanol (g)	Concentración etanol (g/l)
2	4,94E-07	2,47E-07	0,00001584	15,84
10	2,47E-06	1,24E-06	0,0000792	79,2
20	4,94E-06	2,47E-06	0,0001584	158,4
30	7,42E-06	3,71E-06	0,0002376	237,6
50	1,24E-05	6,19E-06	0,000396	396

**Figura 7.5.** Curva de calibración de metanol.**Cuadro B.6.** Datos obtenidos para la curva de calibración de dietiléter

Concentración v/v (%)	Moles DEE (mol)	Moles de C (mol)	Masa DEE (g)	Concentración DEE (g/l)
1	9,62E-08	3,85E-07	0,00000713	7,13
10	9,62E-07	3,85E-06	0,0000713	71,3
30	2,89E-06	1,15E-05	0,000213	213,9
50	4,81E-06	1,92E-05	0,000356	356,5
70	6,73E-06	2,69E-05	0,000499	499,1



**Figura 7.6.** Curva de calibración de DEE.

**Cuadro B.7.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0613	0,0059	0
2	40	0,083	0,00901	0
3	60	0,0961	0,01217	0
4	80	0,0979	0,01296	0
5	100	0,1121	0,01652	0
6	130	0,1034	0,0165	0,000443
7	160	0,1123	0,01753	0,000248
8	190	0,0911	0,01323	0
9	220	0,1013	0,014	0,000401
10	250	0,1165	0,01087	0

**Cuadro B.8.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	20	4,37E-07	3,92E-08	0	0,918
2	40	5,92E-07	5,99E-08	0	0,908
3	60	7,64E-07	8,09E-08	0	0,904
4	80	8,55E-07	8,61E-08	0	0,908
5	100	1,07E-06	1,10E-07	0	0,907
6	130	1,06E-06	1,10E-07	5,55E-09	0,902
7	160	1,16E-06	1,17E-07	3,11E-09	0,906
8	190	7,56E-07	8,79E-08	0	0,896
9	220	8,15E-07	9,31E-08	5,02E-09	0,893
10	250	8,30E-07	7,23E-08	0	0,92

**Cuadro B.9.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0663	1,03E-02	0,0002704
2	40	0,0723	7,64E-03	0,0002657
3	60	0,0806	5,68E-03	0
4	80	0,101	7,30E-03	0
5	100	0,0996	6,10E-03	0
6	130	0,098	6,31E-03	0
7	160	0,1218	6,96E-03	0
8	190	0,0773	7,77E-03	0
9	220	0,0957	7,52E-03	0

**Cuadro B.10.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:7 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	20	4,73E-07	6,82E-08	3,38E-09	0,87
2	40	5,15E-07	5,08E-08	3,32E-09	0,91
3	60	4,32E-07	3,78E-08	0	0,92
4	80	4,76E-07	4,86E-08	0	0,91
5	100	4,25E-07	4,05E-08	0	0,91
6	130	3,78E-07	4,19E-08	0	0,90
7	160	4,46E-07	4,63E-08	0	0,91
8	190	5,09E-07	5,17E-08	0	0,91
9	220	5,25E-07	5,00E-08	0	0,91

**Cuadro B.11.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	-	-	-
2	40	-	-	-
3	60	0.12792	1.16E+01	0
4	80	0.14101	1.07E+01	0
5	100	0.16059	1.47E+01	0
6	130	0.16539	1.47E+01	0
7	160	0.18064	1.56E+01	0
8	190	0.18351	1.40E+01	0
9	220	0.17651	1.27E+01	0
10	250	0.17826	1.47E+01	0

**Cuadro B.12.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	60	8,84E-07	7,68E-08	4,93E-09	0,92
2	80	9,34E-07	7,13E-08	2,55E-09	0,93
3	100	1,074E-06	9,765E-08	0	0,92
4	130	1,079E-06	9,734E-08	0	0,92
5	160	1,145E-06	1,034E-07	0	0,92
6	190	1,094E-06	9,323E-08	0	0,92
7	220	1,045E-06	8,421E-08	0	0,93
8	250	1,150E-06	9,791E-08	0	0,92

**Cuadro B.13.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0773	0,00845	0
2	40	0,1037	0,01368	0,00012957
3	60	0,1405	0,01598	0,00008981
4	80	0,1557	0,01538	0,00008889
5	100	0,1686	0,01726	0,00009045
6	130	0,176	0,02334	0,00008074
7	160	0,1945	0,02106	0,00012020
8	190	0,1801	0,02215	0
9	220	0,1605	0,01955	0,00007424
10	250	0,1833	0,02174	0,00007239

**Cuadro B.14.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador monometálico de Cu a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	20	5,509E-07	5,617E-08	0	0,907
2	40	7,393E-07	9,093E-08	1,621E-09	0,889
3	60	1,073E-06	1,062E-07	1,123E-09	0,909
4	80	1,181E-06	1,022E-07	1,112E-09	0,920
5	100	1,273E-06	1,148E-07	1,131E-09	0,917
6	130	1,354E-06	1,551E-07	1,010E-09	0,897
7	160	1,529E-06	1,400E-07	1,503E-09	0,915
8	190	1,481E-06	1,472E-07	0	0,910
9	220	1,358E-06	1,299E-07	9,29E-10	0,912
10	250	1,421E-06	1,445E-07	9,05E-10	0,907

**Cuadro B.15.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,00475	0,000000	0,001296
2	40	0,01406	0,001587	0,000573
3	60	0,03251	0,002671	0,000539
4	80	0,03134	0,003476	0,000295
5	100	0,05244	0,004818	0,000290
6	130	0,05175	0,005835	0,000280
7	160	0,0679	0,006165	0,000331
8	190	0,08527	0,010255	0,000217
9	220	0,0731	0,008653	0,000225
10	250	0,08223	0,007161	0,000164

**Cuadro B.16.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	20	3,385E-08	0	1,620E-08	0,676
2	40	1,002E-07	1,055E-08	7,171E-09	0,850
3	60	1,604E-07	1,776E-08	6,736E-09	0,868
4	80	2,234E-07	2,310E-08	3,691E-09	0,893
5	100	3,738E-07	3,202E-08	3,629E-09	0,913
6	130	4,615E-07	3,878E-08	3,507E-09	0,916
7	160	5,553E-07	4,098E-08	4,144E-09	0,925
8	190	6,720E-07	6,816E-08	2,715E-09	0,905
9	220	5,781E-07	5,751E-08	2,813E-09	0,906
10	250	6,575E-07	4,760E-08	2,054E-09	0,930

**Cuadro B.17.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0.00361	0	0,003875
2	40	0.01514	13,874	0,0006869
3	60	0.03854	0,004198	0
4	100	0.04528	0,005319	0
5	130	0.04036	0,007081	0
6	160	0.061	0,004568	0
7	190	0.07697	0,004769	0
8	220	0.06822	0,004235	0
9	250	0.06774	0,003940	0

**Cuadro B.18.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:9 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno
1	20	2,571E-08	0	4,847E-08	34,66
2	40	1,079E-07	9,221E-06	8,591E-09	1,15
3	60	3,460E-07	2,790E-08	0	92,53
4	100	3,227E-07	3,535E-08	0	90,12
5	130	1,808E-07	4,707E-08	0	79,34
6	160	3,635E-07	3,036E-08	0	92,29
7	190	4,703E-07	3,170E-08	0	93,68
8	220	4,293E-07	2,815E-08	0	93,84
9	250	4,116E-07	2,618E-08	0	94,01

**Cuadro B.19.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,00324	0	0,005378
2	40	0,01249	0	0,002573
3	60	0,01488	0	0,001289
4	80	0,01784	0	0,0006786
5	100	0,02595	0	0,0005886
6	130	0,03277	0	0,0004556
7	160	0,03436	0	0,0002563
8	190	0,02598	0,002201	0,0002623
9	220	0,02673	0,002407	0,0002287

**Cuadro B.20.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 1.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	2,311E-08	0	6,728E-08	25,57
2	40	2,804E-08	0	3,219E-08	46,55
3	60	3,481E-08	0	1,612E-08	68,343
4	80	4,163E-08	0	8,489E-09	83,061
5	100	5,664E-08	0	7,363E-09	88,49
6	130	9,051E-08	0	5,699E-09	94,077
7	160	1,024E-07	0	3,207E-09	96,96
8	190	1,853E-07	1,463E-08	3,281E-09	91,18
9	220	1,906E-07	1,600E-08	2,861E-09	90,99

**Cuadro B.21.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,00858	0	0,0010021
2	40	0,01378	0	0,0002772
3	60	0,01974	0	0,0003057
4	80	0,02349	0	0,0000000
5	100	0,03124	3.83E+03	0
6	130	0,02964	5.66E+03	0,0002726
7	160	0,02974	4.07E+03	0
8	190	0,03089	2,68	0
9	220	0,03267	2.85E+03	0
10	250	0,06287	0,005134	0,0002287

**Cuadro B.22.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 1 con el catalizador 1:8 a 450 °C para la corrida 2.

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	6,116E-08	0	0	82,99
2	40	1,589E-07	0	0	97,86
3	60	2,121E-07	0	0	98,23
4	80	2,530E-07	0	0	100
5	100	3,511E-07	0	0	93,25
6	130	3,539E-07	0	0	89,61
7	160	3,546E-07	0	0	92,92
8	190	2,202E-07	0	0	92,52
9	220	2,329E-07	0	0	92,47
10	250	4,482E-07	3,413E-08	2,860E-09	92,38

**Cuadro B.23.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 1 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,103	0,0101	0
2	40	0,130	0,00925	0
3	60	0,0960	0,006105	0
4	80	0,0680	0,00429	0
5	100	0,170	0,0127	0
6	130	0,136	0,00978	0
7	160	0,161	0,0112	0
8	190	0,0747	0,00476	0
9	220	0,151	0,0108	0
10	250	0,136	0,00991	0

**Cuadro B.24.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 1 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	7,33E-07	6,73E-08	1,14E-06	37,68
2	40	9,25E-07	6,15E-08	0	93,77
3	60	6,84E-07	4,06E-08	0	94,40
4	80	4,85E-07	2,86E-08	0	94,44
5	100	1,21E-06	8,43E-08	0	93,49
6	130	9,67E-07	6,50E-08	0	93,70
7	160	1,14E-06	7,48E-08	0	93,87
8	190	5,33E-07	3,16E-08	0	94,39
9	220	1,08E-06	7,16E-08	0	93,76
10	250	9,67E-07	6,59E-08	0	93,62

**Cuadro B.25.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 6 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0339	0,0031	0
2	40	0,1626	0,0167	0
3	60	0,1827	0,0150	0,000258
4	80	0,0469	0,0042	0
5	100	0,0075	0	0
6	130	0,1017	0,0081	0
7	160	0,1993	0,0155	0,000284
8	190	0,1885	0,0145	0,000273
9	220	0,1475	0,0119	0,000183
10	250	0,1975	0,0153	0,000255

**Cuadro B.26.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 6 a temperatura de reducción 350 °C y flujo de Nitrógeno 45 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	2,42E-07	2,05E-08	0	92,16
2	40	1,16E-06	1,11E-07	0	91,28
3	60	1,30E-06	9,97E-08	3,22E-09	92,67
4	80	3,35E-07	2,78E-08	0	92,33
5	100	5,37E-08	0	0	100,00
6	130	7,25E-07	5,35E-08	0	93,12
7	160	1,42E-06	1,03E-07	3,56E-09	93,04
8	190	1,34E-06	9,65E-08	3,41E-09	93,08
9	220	1,05E-06	7,88E-08	2,29E-09	92,84
10	250	1,41E-06	1,02E-07	3,19E-09	93,06

**Cuadro B.27.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 2 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0112	0	0
2	40	0,0308	0	2,80E-04
3	60	0,0489	0,00210	1,69E-04
4	80	0,0801	0,00427	0
5	100	0,0495	0,00233	1,89E-04
6	130	0,1499	0,00981	0
7	160	0,1776	0,01129	7,88E-05
8	190	0,1660	0,01007	0
9	220	0,1797	0,01119	0
10	250	0,1712	0,00988	0

**Cuadro B.28.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 2 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	8,01E-08	0	0	100
2	40	2,20E-07	0	3,5027E-09	98,43
3	60	3,49E-07	1,39E-08	2,12E-09	95,60
4	80	5,71E-07	2,83E-08	0	95,27
5	100	3,53E-07	1,54E-08	2,37E-09	95,19
6	130	1,07E-06	6,51E-08	0	94,253
7	160	1,27E-06	7,51E-08	9,85E-10	94,33
8	190	1,18E-06	6,69E-08	0	94,65
9	220	1,28E-06	7,43E-08	0	94,51
10	250	1,22E-06	6,56E-08	0	94,90

**Cuadro B.29.** Datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 7 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentración etileno (g/L)	Concentración etano (g/L)	Concentración metano (g/L)
1	20	0,0064	0,00189	9,80E-05
2	40	0,0164	0,00352	2,19E-04
3	60	0,0183	0,00246	2,07E-04
4	80	0,0227	0,00243	9,63E-05
5	100	0,0418	0,00349	1,14E-04
6	130	0,0882	0,00648	2,23E-04
7	160	0,1341	0,01097	1,55E-04
8	190	0,0985	0,00784	1,28E-04
9	220	0,1296	0,01036	1,53E-04
10	250	0,1677	0,01317	1,54E-04

**Cuadro B.30.** Continuación datos obtenidos en la reacción de la fase 2 para la corrida 7 a temperatura de reducción 250 °C y flujo de Nitrógeno 35 mL/min

Muestra	Tiempo de reacción (min)	Moles etileno	Moles etano	Moles metano	Selectividad etileno(%)
1	20	4,55E-08	1,25559E-08	1,23E-09	76,76
2	40	1,17E-07	2,34099E-08	2,74E-09	81,72
3	60	1,31E-07	1,63183E-08	2,58E-09	87,35
4	80	1,62E-07	1,61558E-08	1,20E-09	90,31
5	100	2,98E-07	2,31946E-08	1,42E-09	92,37
6	130	6,29E-07	4,31026E-08	2,78E-09	93,20
7	160	9,56E-07	7,29248E-08	1,94E-09	92,74
8	190	7,02E-07	5,21305E-08	1,60E-09	92,89
9	220	9,24E-07	6,8891E-08	1,91E-09	92,88
10	250	1,20E-06	8,75404E-08	1,93E-09	93,04

**Cuadro B.31.** Datos de concentración de etanol, metanol y DEE obtenidos para la corrida 3 (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Temperatura de reducción=350 °C, Flujo N<sub>2</sub>=35

Tiempo rxn (min)	Concentración etanol (g/l)	Concentración DEE (g/l)	Concentración metanol (g/l)	Concentración AAC (g/l)
40	206,31	8,80	60,42	25,17
130	439,68	6,11	24,36	23,35
220	360,49	-	25,56	15,00

**Cuadro B.32.** Datos obtenidos de los productos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la condiciones de la fase 1.

Tiempo de reacción (min)	Moles etanol (mol)	Moles metanol (mol)	Moles DEE (mol)	Concentración etanol (g/l)	Conversión etanol, x (%)
20	2,21E-06	5,11E-06	4,68E-08	102,05	86,53
40	2,42E-06	3,93E-06	1,07E-07	111,77	85,25
60	2,45E-06	3,00E-06	4,51E-07	113,09	85,07
80	2,90E-06	1,84E-06	4,26E-07	133,85	82,33
100	3,86E-06	1,70E-06	3,43E-07	177,97	76,51
130	3,93E-06	6,50E-07	1,80E-07	181,36	76,06
160	4,71E-06	3,90E-07	1,08E-07	217,30	71,32
190	5,06E-06	1,99E-06	1,32E-06	233,24	69,21
220	5,44E-06	7,60E-07	2,11E-07	250,91	66,88
250	6,93E-06	5,79E-07	1,61E-07	319,75	57,80

**Cuadro B.33.** Concentración de los subproductos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador CuAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la condiciones de la fase 1.

Tiempo rxn (min)	Concentración AAC (g/l)	Concentración Metanol (g/l)	Concentración DEE (g/l)
20	20,81	175,23	5,79
40	20,14	134,66	13,27
60	20,59	102,86	55,83
80	19,47	63,23	52,66
100	5,64	58,45	42,40
130	0,00	22,28	22,28
160	6,00	13,39	13,39
190	26,95	68,38	163,09
220	10,73	26,05	26,05
250	7,41	19,87	19,87

**Cuadro B.34.** Selectividad de los subproductos líquidos en la reacción de desactivación para el catalizador  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$  con la condiciones de la fase 1.

Tiempo rxn (min)	Selectividad Metanol (%)	Selectividad DEE (%)	Selectividad AAC (%)
20	90,11	0,82	9,06
40	86,65	2,37	10,98
60	75,76	11,40	12,84
80	67,01	15,47	17,52
100	77,48	15,58	6,94
130	0,00	21,70	0,00
160	59,16	16,40	24,45
190	50,20	33,18	16,61
220	61,07	16,92	22,01
250	61,97	17,17	20,86

**Cuadro B.35.** Datos de selectividad promedio y masa promedio por método de trapecio para el ANOVA de la fase 1.

Catalizador	Corrida	Selectividad promedio (%)	Masa promedio (g)
17	1	90,42	2,463E-05
17	2	90,63	1,28E-05
Cu	1	92,035	2,99E-05
Cu	2	90,85	3,54E-05
19	1	90,12	1,19E-05
19	2	76,81	8,16E-06
18	1	92,06	2,52E-06
18	2	93,68	7,74E-06

**Cuadro B.36.** Datos de selectividad promedio y masa promedio por método de trapecio en la fase 2.

Temperatura de reducción (°C)	Flujo de N2 (ml/min)	Selectividad promedio (%)	Masa promedio (g)
350	45	91,49	2,508E-05
350	45	93,50	2,647E-05
350	35	92,94	2,232E-05
350	35	92,69	2,446E-05
250	45	92,66	1,781E-05
250	45	93,31	1,448E-05
250	35	93,31	1,448E-05
250	35	90,48	1,590E-05

## C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculos para obtener el porcentaje de rendimiento de la reacción al preparar el catalizador metálico soportado en gamma-alúmina:

Partiendo de 10 g de nitrato de aluminio nona-hidratado al 98 %:

$$10gAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O * 0,98 = 9,8gAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \quad (7.1)$$

$$9,8gAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O * \frac{1mol}{374,996g} = 0,026molAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \quad (7.2)$$

$$0,026molAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O * \frac{1molAl(NO_3)_3}{1molAl(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 0,026molAl(NO_3)_3 \quad (7.3)$$

Luego,

$$0,026molAl(NO_3)_3 * \frac{1molAl_2O_3}{1molAl(NO_3)_3} = 0,026molAl_2O_3 \quad (7.4)$$

$$KmolAl(NO_3)_3 * \frac{1molAl_2O_3}{1molAl(NO_3)_3} = HmolAl_2O_3 \quad (7.5)$$

$$0,026molAl_2O_3 * \frac{102,962gAl_2O_3}{1molAl_2O_3} = 2,68gAl_2O_3 \quad (7.6)$$

Picado (2019) indica en su investigación que experimentalmente se obtiene 2 gramos de  $Al_2O_3$  , por lo que, el rendimiento de la reacción es:

$$Rendimiento = \frac{2}{2,68} * 100 = 75 \% \quad (7.7)$$

### C.2. Cálculo de la masa utilizada de níquel y cobre en la impregnación del soporte:

Ya que se pretende utilizar una composición de 10% de metal , para la proporción Ni:Cu de 1:8, se realizan los siguientes cálculos:

$$m_{Cu} = \frac{8 * m_{Ni}}{1} \quad (7.8)$$

Por tanto,

$$10 = \frac{m_{Ni} + m_{Cu}}{m_{Ni} + m_{Cu} + m_s} * 100 \quad (7.9)$$

Sustituyendo la masa de Cu en términos de la masa de Ni,

$$10 = \frac{m_{Ni} + \frac{8 * m_{Ni}}{1}}{(m_{Ni} + \frac{8 * m_{Ni}}{1} + m_s)} \quad (7.10)$$

Se utiliza 2 g de soporte, que es la cantidad que se espera obtener según el rendimiento de la reacción, y se sustituye en la ecuación anterior y se despeja la masa de Ni, obteniendo:

$$m_{Ni} = 0,025gNi \quad (7.11)$$

Y con la proporción 1:8 , se obtiene la masa de cobre

$$m_{Cu} = 0,198gCu \quad (7.12)$$

Luego, para obtener la masa del precursor se utiliza la relación molar entre el precursor y el metal y según la pureza de cada uno

$$\frac{0,025gNi * \frac{1mol}{58,6934g} Ni * \frac{1mol(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)}{1molNi} * \frac{290,795g}{1mol} (Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)}{0,97} \quad (7.13)$$

$$m_{(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = 0,1277g \quad (7.14)$$

De la misma forma, se obtiene la masa del precursor del cobre,

$$\frac{0,198gCu * \frac{1mol}{63,5460g} Cu * \frac{1mol(Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O)}{1molCu} * \frac{290,795g}{1mol} (Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O)}{0,98} \quad (7.15)$$

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O} = 0,7321g \quad (7.16)$$

Los porcentajes máxicos de níquel y cobre se calcula de la siguiente manera,

$$\%m/mNi = \frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_{Cu} + m_S} * 100 \quad (7.17)$$

$$\%m/mCu = \frac{m_{Cu}}{m_{Ni} + m_{Cu} + m_S} * 100$$

(7.18)

### C.3. Cálculo de selectividad en la reacción

Para calcular la selectividad hacia el etileno es necesario obtener los moles totales de productos obtenidos en la reacción y la cantidad de moles de etileno producido:

$$S_{etileno} = \frac{n_{etilenoproducido}}{n_{totalesproducidos}}$$

(7.19)

De manera que, tomando los datos del Cuadro B.8, fila 6, columnas 3, 4 y 5:

$$S_{etileno} = \frac{1,06x10^{-6}}{1,06x10^{-6} + 1,10x10^{-7} + 5,55x10^{-9}} = 0,902$$

(7.20)

Dato que se encuentra tabulado en el Cuadro B.8, fila 6, columna 6.

**C.4. Cálculo del porcentaje de conversión obtenido en la reacción del catalizador de cobre a 450°C, con una corriente de entrada de 100 % de etanol como reactivo**

$$X = 1 - \left( \frac{n_{reactivoSalida}}{n_{reactivoEntrada}} \right) \quad (7.21)$$

Tomando los datos de Cuadro B.32 , fila 2, columna 2:

$$X = 1 - \left( \frac{2,21 \times 10^{-6}}{1,64 \times 10^{-5}} \right) = 86,53 \quad (7.22)$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro B.32, fila 2, columna 6.

### C.5. Cálculo para obtener la masa y concentración de etileno

La concentración de etileno se puede obtener a partir de una concentración volumétrica. Para gas ideal se utiliza la siguiente ecuación:

$$n_g = \frac{PV * \%v/v}{RT * 100} \quad (7.23)$$

$$C_g = \frac{n_g * MM}{V} \quad (7.24)$$

Utilizando T= 298K, P= 1 atm y R= 0,082  $\frac{L*atm}{K*mol}$ , V= 200 ul y los datos del Cuadro B.1, fila 2, columna 1:

$$n_g = \frac{1 * 200 * 10^{-6} * 10}{0,082 * 298 * 100} = 8,18 \times 10^{-7} mol \quad (7.25)$$

Se obtiene la masa de etileno:

$$M_g = 8,18 \times 10^{-7} * 28,05 = 2,29 \times 10^{-5} g \quad (7.26)$$

Y posteriormente se divide entre el volumen para obtener la concentración:

$$C_g = \frac{2,29 \times 10^{-5}}{0,0002} = 0,115 g/L \quad (7.27)$$

Resultados que se encuentran tabulados en el Cuadro B.1, fila 2, columnas 2 y 5.

Y para la masa de etileno, se multiplica la concentración por el volumen de 0,0002L:

### C.6. Cálculo para la concentración molar de líquidos

Para obtener la concentración molar de líquidos a partir de una concentración volumétrica se utiliza la siguiente expresión:

$$n = \frac{V_j * \%v/v * \rho}{MM * 100} \quad (7.28)$$

$$C_l = \frac{n * MM}{V_j} \quad (7.29)$$

$$n_{carbono} = n * carbonos \quad (7.30)$$

Tomando los datos del Cuadro B.4 , fila 2, columnas 1,2,3 y 4:

$$n = \frac{0,000001 * 10 * 789}{46,07 * 100} = 1,71 \times 10^{-6} mol \quad (7.31)$$

$$C_l = \frac{1,71 \times 10^{-6} * 46,07}{0,000001} = 78,9 \text{ g/l} \quad (7.32)$$

$$n_{\text{carbono}} = 1,71 \times 10^{-6} * 2 = 3,42 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad (7.33)$$

Resultados que se encuentran tabulados en el Cuadro B.4 , fila 2, columna 3 y 5

### C.7. Cálculo para la selectividad promedio y masa promedio por el método de trapecio

Para obtener la selectividad promedio por medio del método de trapecio se utiliza la siguiente expresión: :

$$S_n = (t_{n+1} - t_n) * \frac{S_n + S_{n+1}}{2} \quad (7.34)$$

$$S_{\text{promedio}} = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n}{t_{\text{final}} - t_1} \quad (7.35)$$

Para el catalizador 1:7 utilizando los datos del Cuadro B.10, filas 2 y 6, se obtiene :

$$S_{\text{promedio}} = 90,63 \% \quad (7.36)$$

Para obtener la masa promedio por medio del método de trapecio se utiliza la siguiente expresión:

$$M_n = (t_{n+1} - t_n) * \frac{M_n + M_{n+1}}{2} \quad (7.37)$$

$$M_{\text{promedio}} = \frac{M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_n}{t_{\text{final}} - t_1} \quad (7.38)$$

Para el catalizador 1:7 utilizando los datos del Cuadro B.9, filas 2 y 3, se obtiene  
:

$$M_{promedio} = 1,28E - 05g \quad (7.39)$$

## D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Preparación de catalizador bifuncional por coprecipitación

1. Pesar en balanza analítica 10 g de hidróxido de sodio y 10 g de nitrato de Aluminio (esto para obtener 2 g de gamma alúmina) y disolver cada sustancia en 100 mL de agua destilada utilizando balones aforados.
2. Colocar en su respectiva bureta cada disolución preparada en el paso anterior
3. Pesar la cantidad de los precursores de metales (nitrato de cobre y nitrato de níquel) según la proporción deseada y el porcentaje de metal que se quiere alcanzar que corresponde al 10 %m/m.
4. Disolver los precursores en 100 mL de agua en un beaker con una pastilla de agitación, para luego colocar el beaker con la disolución sobre una plantilla de agitación. Ajustar el nivel de agitación según sea el adecuado con el fin de homogenizar la disolución constantemente.
5. Colocar las dos buretas en un soporte, de manera que, ambas disoluciones goteen dentro el beaker que contiene la disolución de los precursores de metal
6. Colocar un pH metro dentro del beaker en contacto con la disolución.
7. Abrir las buretas, procurando un goteo controlado en ambas, ya que, se debe mantener un pH 10 en todo momento, hasta que se agote la disolución de nitrato de alúmina.
8. Dejar reposar la disolución en el beaker por al menos una hora.
9. Filtrar al vacío la disolución, realizando lavados con agua estilada sobre el papeles filtro, hasta obtener un pH de 7
10. Colocar los papel filtro con el precipitado en vidrios reloj y secar en el horno durante 12 horas a 120 °C.
11. Transferir el sólido seco obtenido del papel filtro a una capsula de cerámica e introducir en la mufla para calcinar a 500 °C durante 4 horas.

12. Reducir el sólido obtenido en el horno dentro del reactor de cuarzo antes de ser utilizado en la reacción.

### **Reacción de deshidratación de etanol para producir etileno**

13. Ensamblar el sistema de reacción que consiste en horno, reactor de cuarzo, condensador, tanque de nitrógeno, regulador de flujo, embudo para recolección de muestras líquidas, bulbo para recolección de muestras gaseosas y bomba para suministrar el etanol al reactor de cuarzo.
14. Colocar el catalizar dentro del reactor de cuarzo y cerrar el horno.
15. Colocar la jeringa con etanol en la bomba.
16. Abrir la válvula del tanque de nitrógeno y regular el flujo de as deseado.
17. Comprobar que no existan fugas de gas en el sistema de reacción.
18. Ajustar el tiempo, la temperatura y rampa de temperatura deseada del horno y esperar que llegue a la temperatura programada.
19. Encender la bomba y ajustar el flujo de etanol deseado.
20. Recolectar las muestras gaseosas y líquidas durante toda la reacción en intervalos de tiempo definidos.
21. Seguidamente de la recolección de la muestra gaseosa, introducirla la muestra en el cromatógrafo de gases para ser analizada.
22. Recolectar las muestras líquidas en viales y almacenarlas hasta su posterior análisis.

### **Recolección y análisis de productos gaseosos**

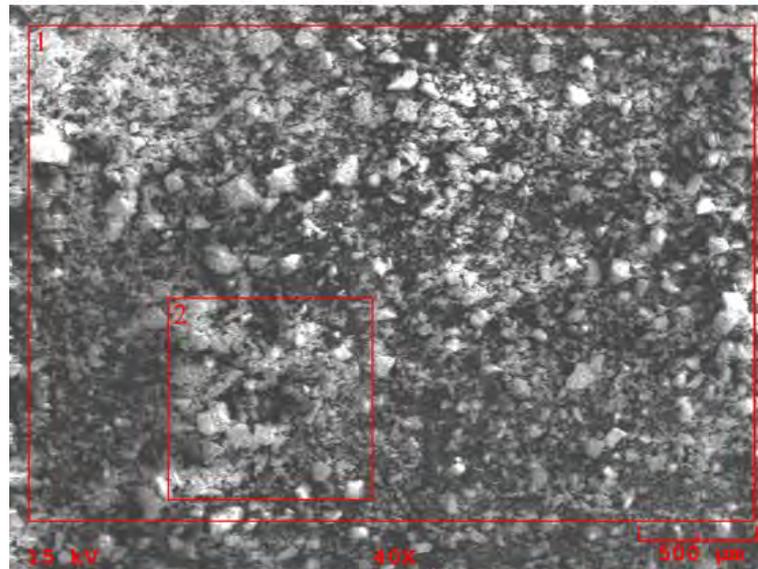
23. Preparar el sistema del cromatógrafo de gases.
24. Abrir las válvulas de los tanques de aire, nitrógeno e hidrogeno
25. Encender la computadora que se encuentra conectada al cromatógrafo de gases.

26. Encender el cromatógrafo de gases.
  27. Ingresar al Software GC Solution en la computadora, cargar el archivo de método que contiene las condiciones y parámetros previamente definidos ("open", "method file") y luego poner en marcha el sistema al clicar "SystemOn"
  28. Esperar que el horno llegue a la temperatura programada.
  29. Dar click en "Sample login", colocar en el nombre de la corrida "lineabase", y clicar "Start".
  30. Esperar que el sistema termine la corrida y construya la línea base.
  31. Extraer la muestra gaseosa del bulbo del sistema de reacción mediante una jeringa para gases.
  32. En el software clicar "Sample login", colocar el nombre deseado para la corrida, cargar el archivo que contiene la línea base en el espacio indicado y dar clic en "Start".
  33. Inyectar la muestra gaseosa en el cromatógrafo de gases y presionar el botón "Start" en el cromatografo de gases.
  34. Al terminar la corrida, el software genera el cromatograma. Luego, delimitar las áreas de los picos de las sustancias para que el programa indique las áreas.
  35. Realizar los cálculos de las concentraciones utilizando las áreas de los picos mostrados en el cromatograma para cada producto.
- Recolección y análisis de productos líquidos**
36. Extraer 1 ul de la muestra líquida almacenada en vial por medio de una jeringa
  37. Preparar el sistema del cromatógrafo de gases.
  38. Abrir las válvulas de los tanques de aire, helio e hidrogeno
  39. Seguir los pasos del 26 al 32

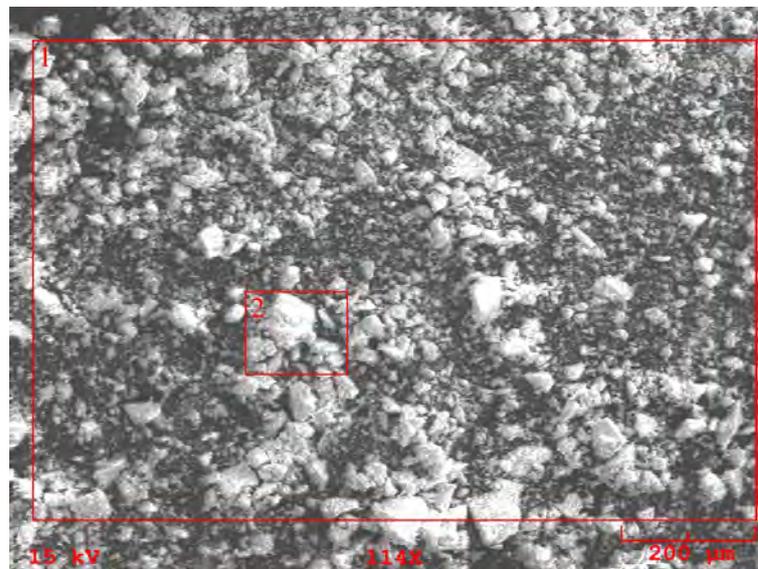
40. Inyectar la muestra líquida en el cromatógrafo de gases y presionar el botón "*Start*" en el cromatografo de gases.
41. Al terminar la corrida, el software genera el cromatograma. Luego, integrar las áreas de los picos de las sustancias por medio de la opción "*manualpeakintegration*" y así el programa indica el valor de las áreas.

## CAPÍTULO 8. ANEXOS

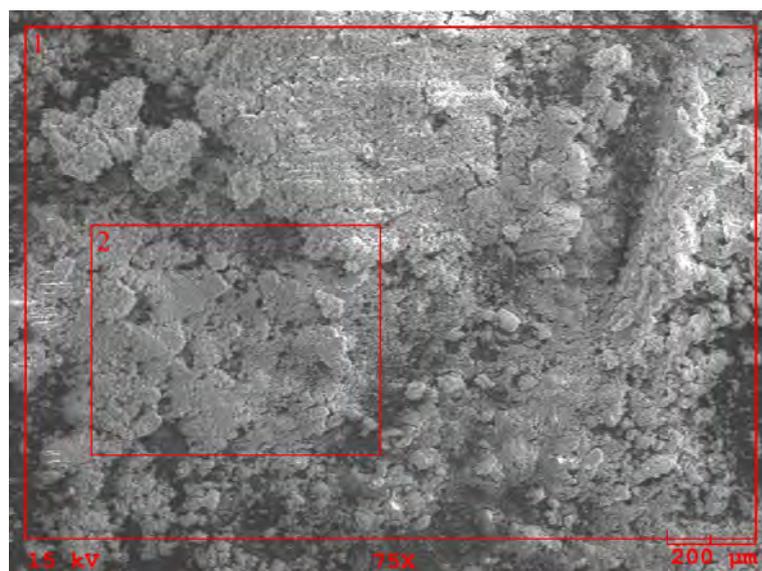
### A. Análisis mediante la técnica EDX



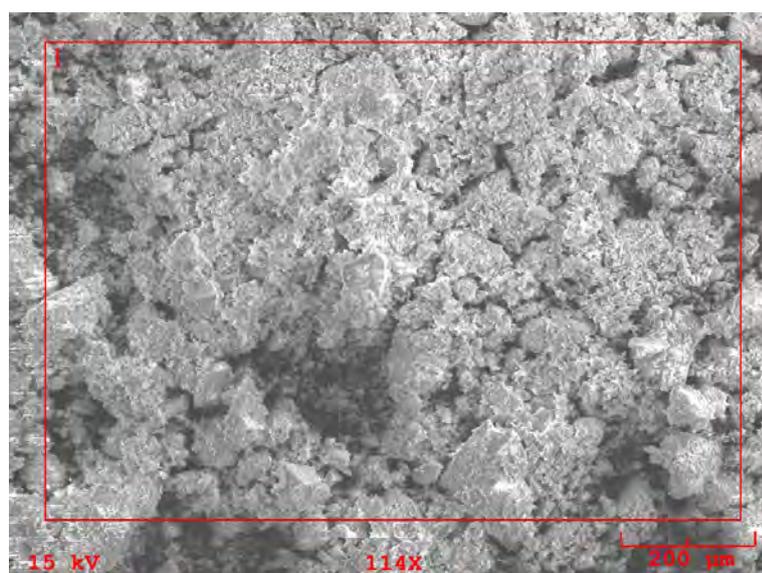
**Figura 8.1.** Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador  $Cu/Al_2O_3$  para la técnica EDX.



**Figura 8.2.** Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador  $Ni - Cu/Al_2O_3$  1:7 para la técnica EDX.



**Figura 8.3.** Primera y segunda zona de análisis de la muestra de catalizador  $Ni - Cu/Al_2O_3$  1:8 para la técnica EDX.



**Figura 8.4.** Zona de análisis de la muestra de catalizador  $Ni - Cu/Al_2O_3$  1:9 para la técnica EDX.

## B. Cromatograma de patrones

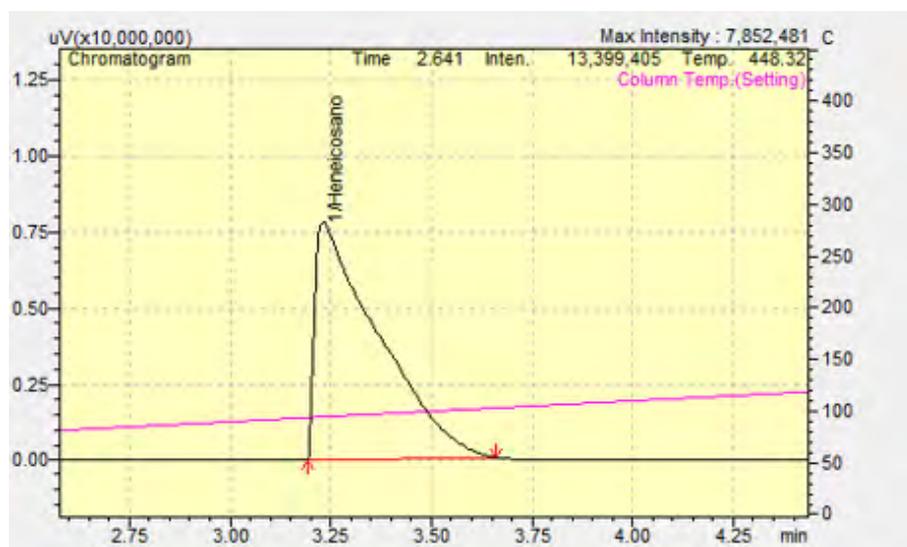


Figura 8.5. Cromatograma generado en el GC del metanol patrón (pico a los 3,23 min).

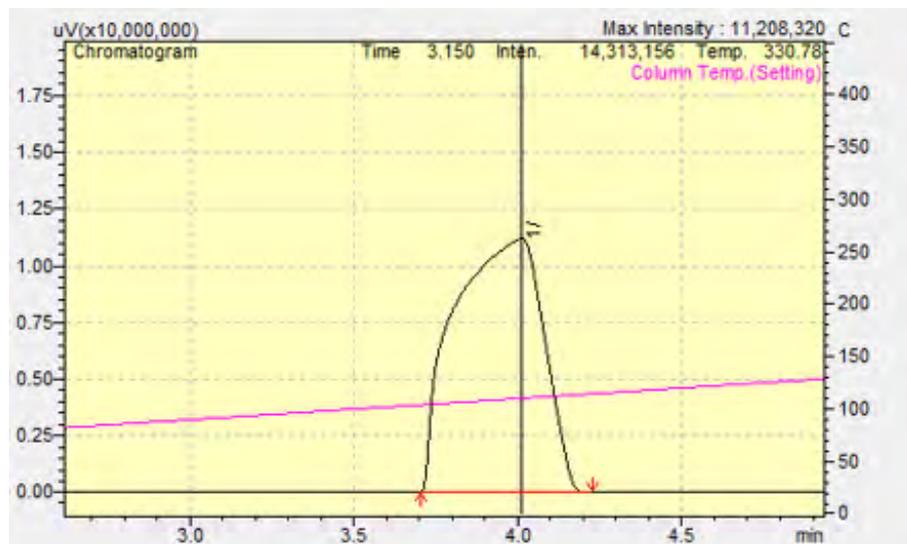


Figura 8.6. Cromatograma generado en el GC del etanol patrón (pico a los 4,01 min).

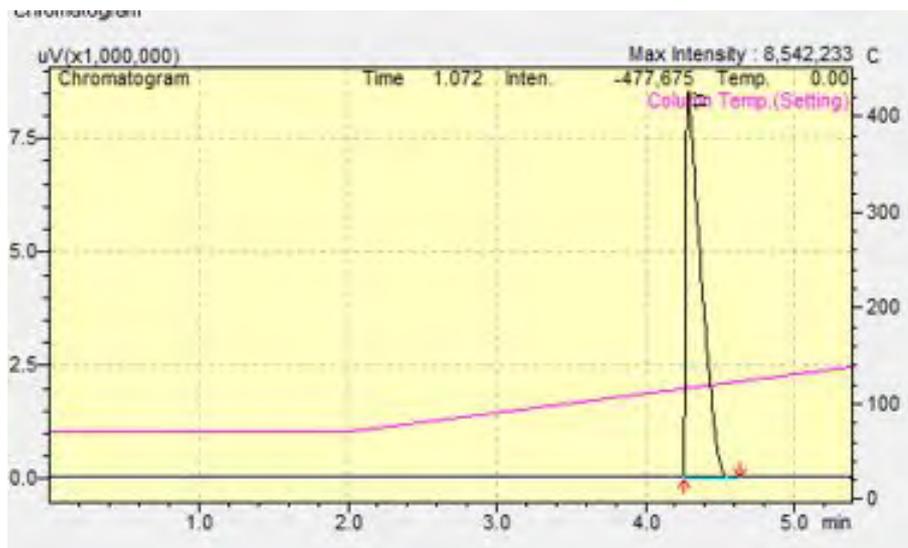


Figura 8.7. Cromatograma generado en el GC del dietiléter patrón (pico a los 4,3 min).

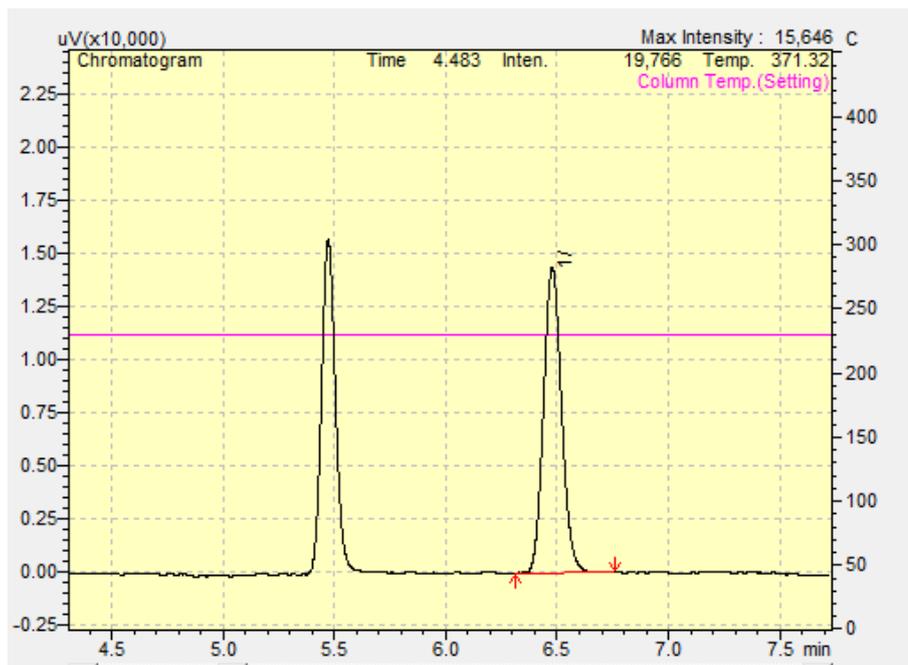


Figura 8.8. Cromatograma generado en el GC de una mezcla que contiene etano patrón (pico a los 6,5 min).

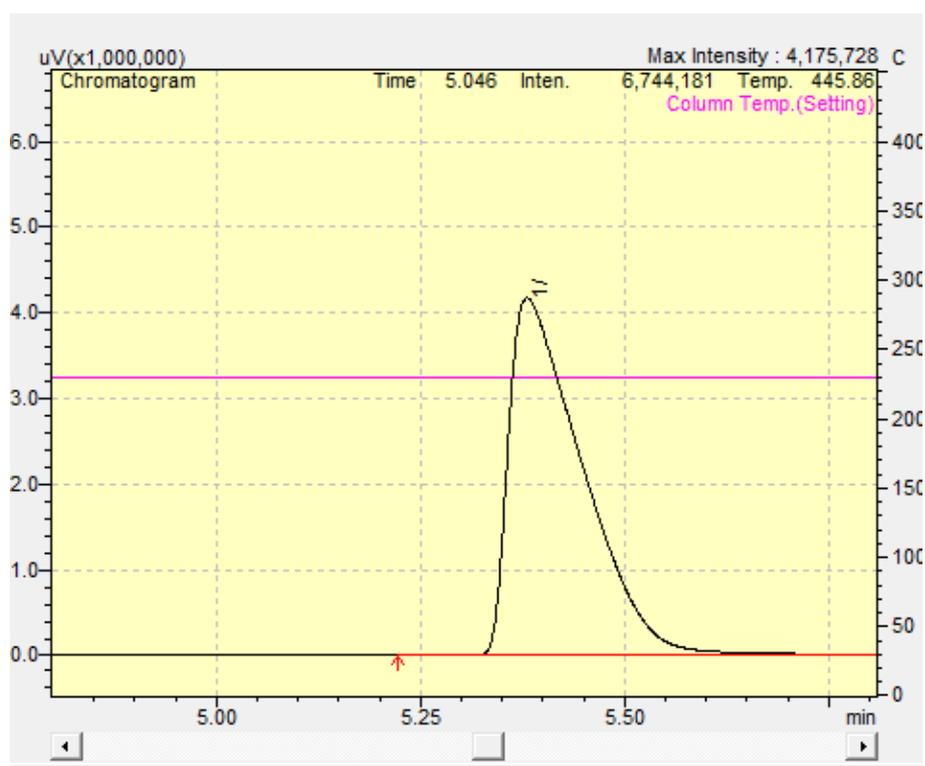


Figura 8.9. Cromatograma generado en el GC de etileno patron (pico a los 5,33 min).

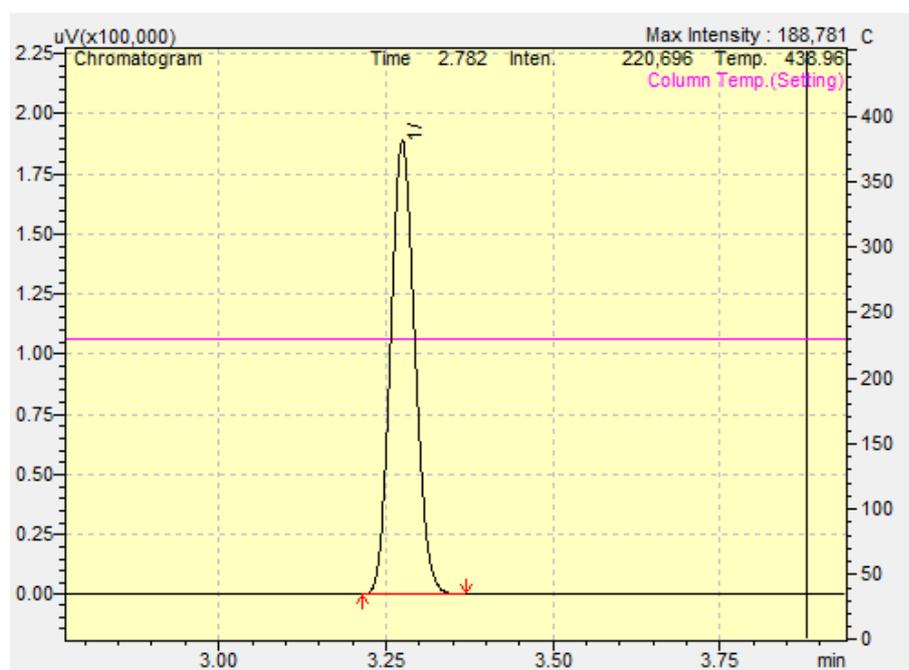
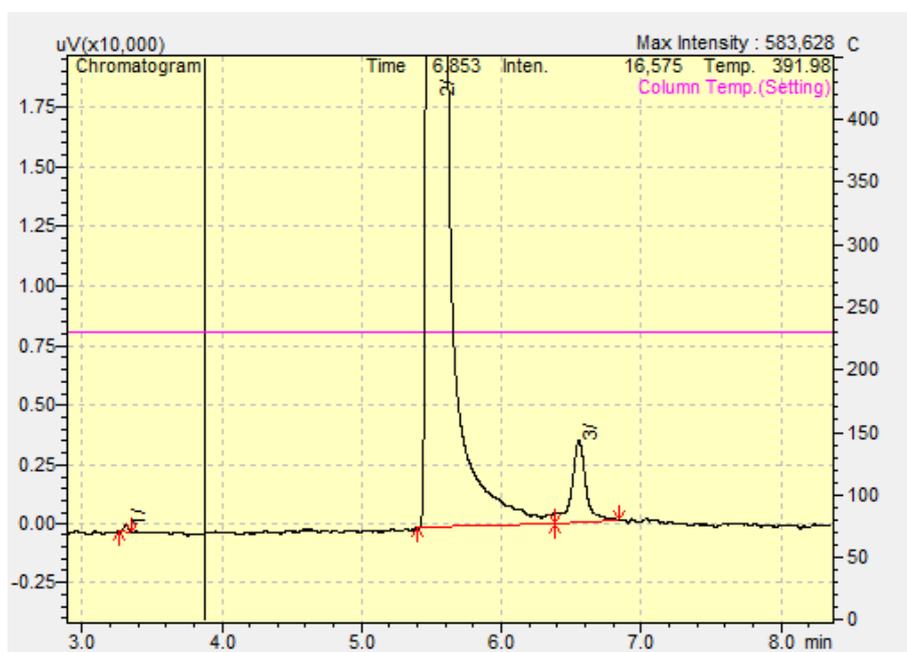


Figura 8.10. Cromatograma generado en el GC de metano patron (pico a los 3,25 min).

### C. Cromatograma de muestra

En la corriente de productos gaseosos se detectaron 3 sustancias: etileno, etano y metano que se muestran en el cromatograma de la Figura 8.11. El pico que se muestra con el tiempo de retención a 3.3 min corresponde a metano, el etileno aparece alrededor de 5.4 min a y el etano a 6.5 min. Lo anterior se pudo determinar gracias a los patrones de sus respectivas sustancias, cuyos cronogramas se encuentran en el Anexo B.



**Figura 8.11.** Cromatograma de la muestra gaseosa a los 60 min de reacción utilizando catalizador monometálico de Cu.

## D. Prueba Fisher

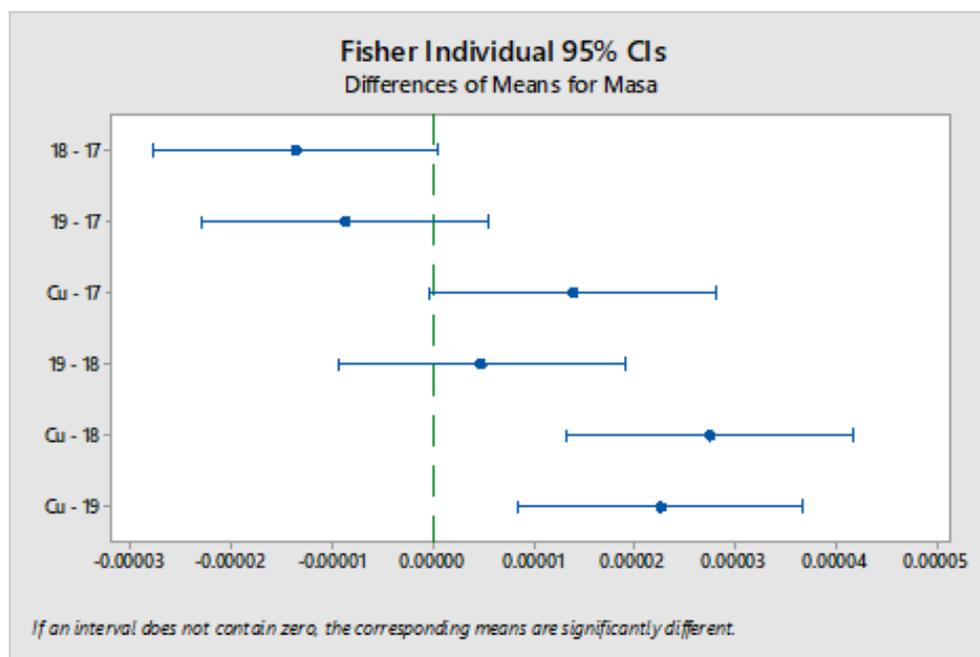


Figura 8.12. Gráfico de Fisher de la variable respuesta masa de etileno

## E. Análisis ANOVA Fase I: Selectividad hacia etileno

En cuanto al análisis de ANOVA teniendo como variable respuesta la selectividad hacia el etileno, al observar el gráfico de caja de la Figura 8.13, es difícil determinar cual opción de catalizador es aparentemente la mejor, ya que, las medias de cada tratamiento se encuentran en una posición similar unas de otras. Luego, si se analiza el gráfico de intervalos de confianza (8.14), hay un traslape de los 4 intervalos, lo que es evidencia de que las medias poblacionales de los tratamientos (catalizadores) son estadísticamente iguales.

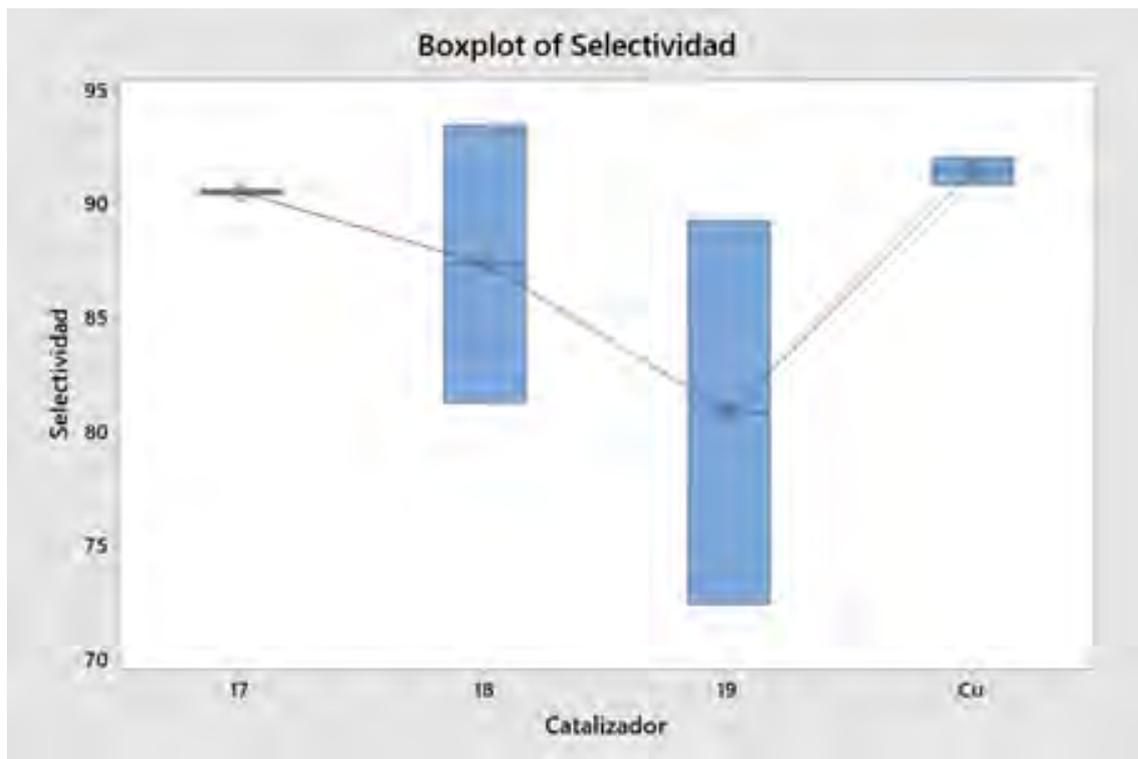


Figura 8.13. Gráfico de caja para la variable respuesta selectividad

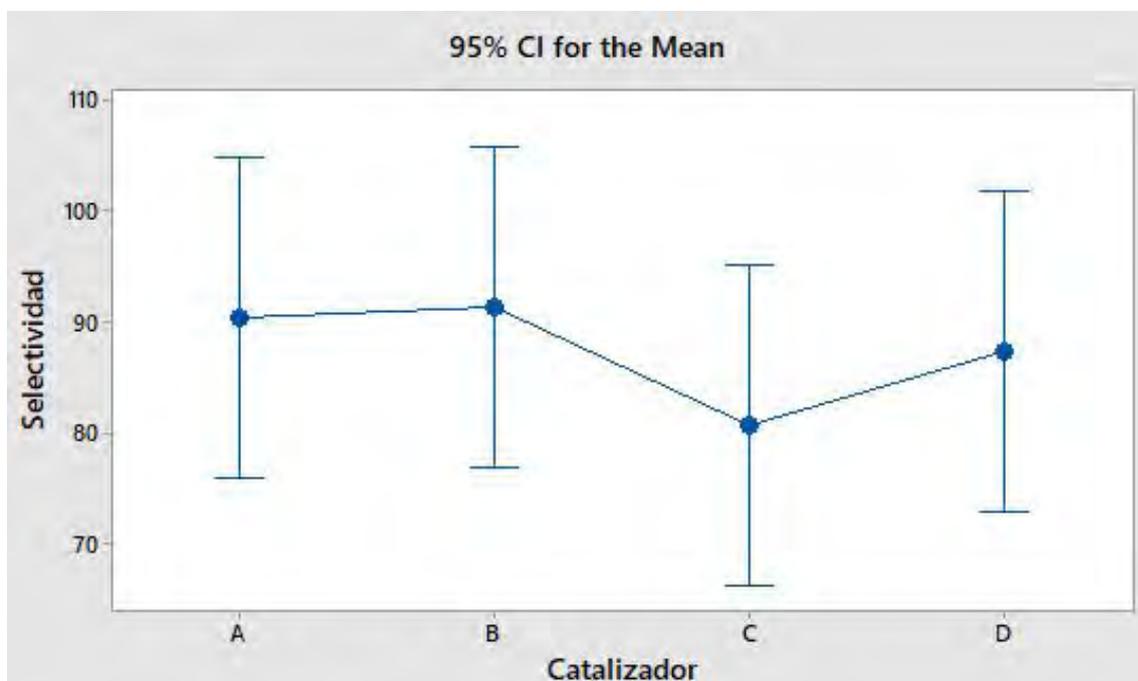


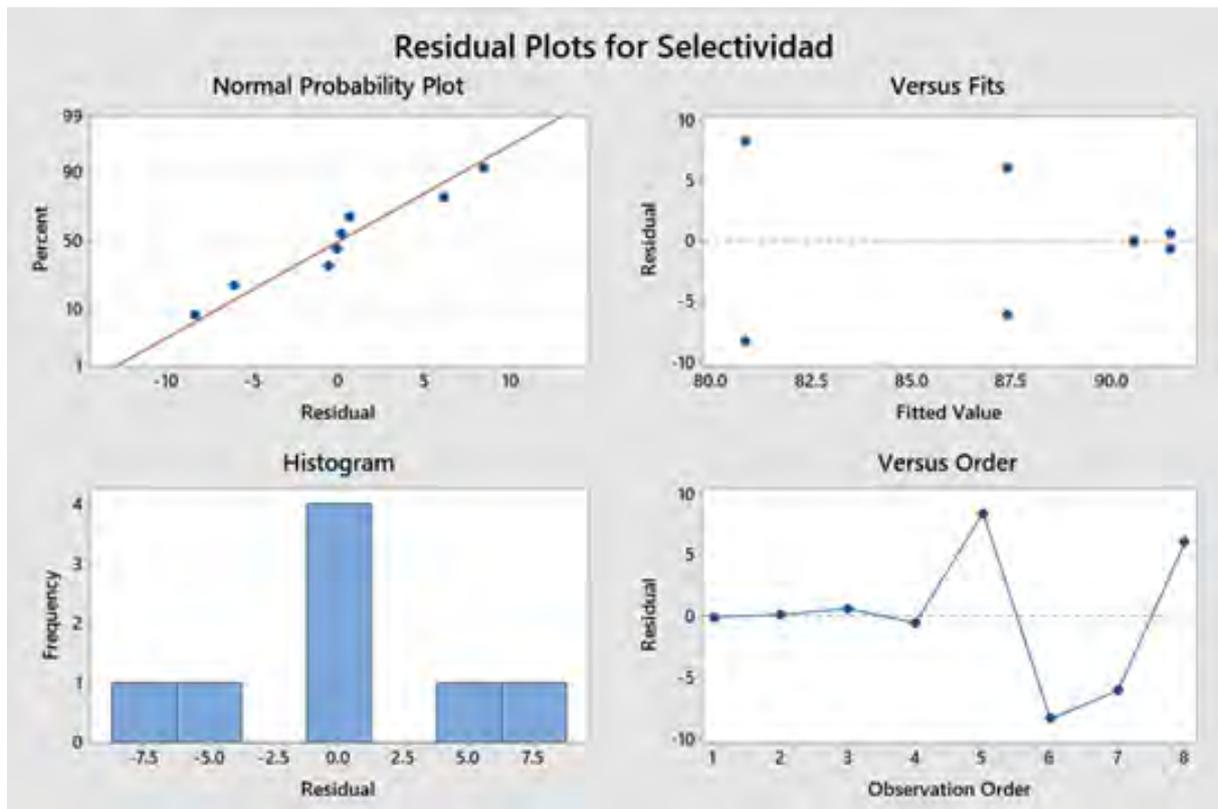
Figura 8.14. Gráfico de intervalos de confianza

Los datos que genera el software Minitab (ver Cuadro E.37) al realizar el análisis de varianza, indica que el valor p es de 0,534, siendo este mayor al nivel de significancia de 0,05. Este resultado implica que no hay suficiente evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula de que todas las medias son iguales. Por tanto, no se puede determinar que un catalizador es mejor opción que otro en cuanto a maximizar la selectividad.

**Cuadro E.37.** Análisis de varianza de la variable respuesta masa de etileno

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Catalizador	3	138,1	46,04	0,85	0,534
Error	4	216,1	54,02		
Total	7	354,2			

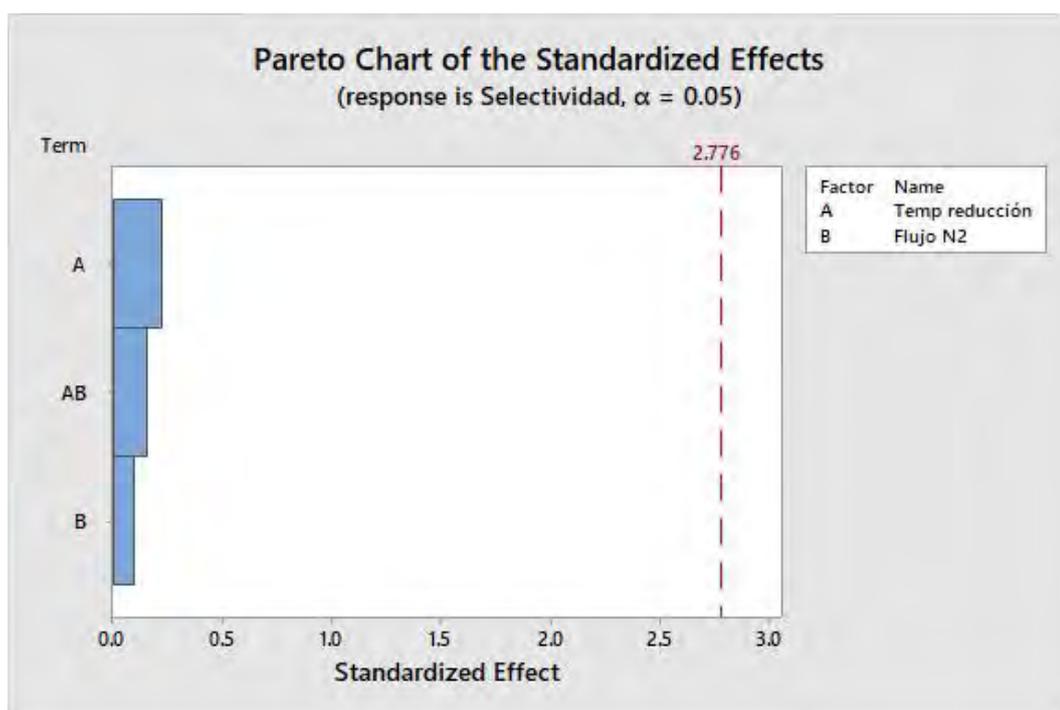
Se realizó la verificación de supuestos de modelo, los cuales fueron generados por Minitab, obteniendo como resultado que todos los supuestos se cumplieran por lo explicado en el análisis anterior, y las gráficas se pueden observar en la Figura 8.15.



**Figura 8.15.** Supuestos de modelo para la variable respuesta Selectividad

## F. Análisis factorial 2<sup>2</sup> Fase II: Selectividad hacia etileno

Para el análisis del factorial 2<sup>2</sup> para la selectividad promedio hacia el etileno, al observar el diagrama de Pareto (Fig. 8.16) se puede concluir con un 95% de confianza que no hay evidencia estadística suficiente para afirmar que la temperatura, el flujo de gas de arrastre o su interacción tengan un efecto significativo sobre la variable de respuesta.



**Figura 8.16.** Diagrama de pareto para la variable respuesta selectividad hacia etileno

Por otra parte, los datos ingresados al análisis factorial fueron sometidos a la verificación de los supuestos del modelo estadístico, mediante los gráficos de las Figura 8.17. El primer supuesto es el de normalidad, el cual se muestra en gráfico de la esquina superior izquierda, el cual se cumple, debido a que los residuos están distribuidos normalmente, representados como una línea recta. El segundo supuesto es el de varianza constante, el cual se encuentra en la esquina superior derecha y se puede observar que también se cumple porque los residuos están distribuidos aleatoriamente alrededor del cero sin un patrón y, por lo tanto, tienen una varianza constante. El tercer supuesto es el de independencia y se muestra en la esquina inferior derecha, no presentan tendencias ni patrones cuando se muestran en orden cronológico, por lo que, los residuos son independientes.

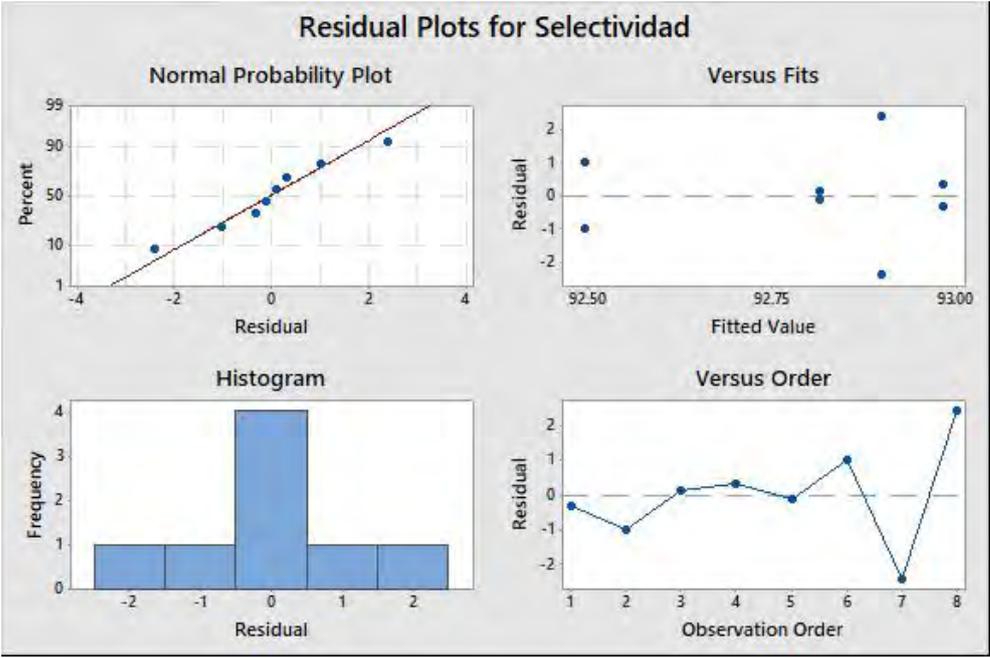


Figura 8.17. Supuestos de modelo para la variable respuesta selectividad hacia etileno