

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DEL DESEMPEÑO DE UN CATALIZADOR DE NÍQUEL-
COBRE PARA LA CONVERSIÓN DE BIO-ETANOL A 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

CHRIS CECILIANO ALVARADO

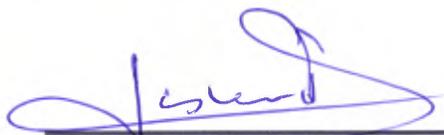
CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA
2018

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

Sustentante:

Chris Ceciliano Alvarado

Aprobado por:



Dr. Ing. Esteban Durán Herrera
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del Tribunal



Dr. Ing. Bárbara Cristina Miranda Morales
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Director del proyecto



Dr. Natalia Hernández Montero
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Lector del proyecto



Dr. Leslie Pineda Cedeño
Profesor
Escuela de Química

Lector del proyecto



Ing. Jorge Benavides Hernández
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Miembro invitado

DEDICATORIA

A todos los profesionales que contribuyeron al desarrollo del proyecto.

Al comité asesor, Bárbara Miranda, Natalia Hernández y Leslie Pineda por su apoyo durante todo el proceso.

A mi familia por su apoyo y motivación para alcanzar mis metas durante mis años de estudio.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Bárbara Miranda por depositar su confianza en mí para el desarrollo del proyecto y su apoyo constante durante todo el proceso.

A la profesora Natalia Hernández y a la estudiante Dianella Garro por brindarme la ayuda y capacitación necesaria en el área de cromatografía.

Al profesor Leslie Pineda por su guía en el análisis de rayos X y por su apoyo en la búsqueda de recursos. Al profesor Erick Castellón, por su colaboración en la realización de la prueba de fisisorción de nitrógeno.

Al equipo técnico del laboratorio Emilio García y Olman Aguilar, y al estudiante Jeyson Hodgson por su ayuda constante en el laboratorio.

Al profesor Esteban Richmond por sus recomendaciones y ayuda en el ensamblaje de la fuente de poder para el medidor de flujo.

Al profesor Esteban Durán por el apoyo al proyecto.

RESUMEN

En la investigación presente se evaluó un catalizador bi-funcional de níquel-cobre en la conversión de bio-etanol a etileno. El catalizador consistió en alúmina impregnada con níquel y cobre (10 % de metal total).

Para esto se sintetizó alúmina a partir de una precipitación entre nitrato de aluminio e hidróxido de sodio, con un rendimiento entre el 50 % y 70 %. La calcinación fue llevada a cabo a 500 °C por 4 horas. La impregnación de los metales se llevó a cabo por el método incipiente. En la caracterización de los materiales se obtuvo un área superficial de 190 m²/g para el soporte de alúmina, 129 m²/g para el catalizador con la proporción Ni:Cu 1:8 y 155.9072 m²/g para el catalizador con la proporción Ni:Cu 1:2. Las partículas de los catalizadores contaban con un tamaño entre los 212 µm y 300 µm, con morfología irregular y superficies muy porosas.

Se realizaron varias pruebas previas para evaluar el funcionamiento mecánico del sistema, a través de las cuales se definió un flujo del gas de arrastre de 55 ml/min, un flujo de la bomba de 0.1 ml/min y la masa de catalizador de 0.15 g, y se trabajó en un rango de temperaturas entre los 300 °C y 450 °C y concentraciones de etanol entre el 20 % y 100 %.

Con la técnica de cromatografía de gases utilizando la columna Carboxen-1010 PLOT (Porous Layer Open Tubular) (30 m x 0.53 mm ID) se identificó claramente el etileno con un tiempo de retención de 6 minutos. De igual forma, bajo la técnica de cromatografía de gases utilizando la columna SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm df) se logró identificar el acetaldehído a 2.3 minutos y el ácido acético a 7.3 minutos, sin embargo, no fue posible la adecuada separación de los analitos éter etílico y etanol. A raíz de esto se desarrolló un método de deconvolución para estos picos traslapados, bajo el modelo de gaussiano, obteniendo un R-cuadrado mayor a 0.9.

A 400 °C utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, la reacción se vio favorecida hacia la formación del etileno con el tiempo, y no hacia la formación de acetaldehído y ácido acético. Tanto el catalizador Ni:Cu 1:8 y Ni:Cu 1:2 permitieron la formación de etileno.

Diferentes factores de diseño y el desgaste del equipo de reacción, fueron las principales causas de la no reproducibilidad del método en el sistema de reacción.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|----|
| DEDICATORIA | 4 |
| AGRADECIMIENTOS | 7 |
| RESUMEN | 9 |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN | 21 |
| 1.1. Introducción General | 21 |
| 1.2. Justificación..... | 22 |
| CAPÍTULO 2- SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y COBRE POR MEDIO DE IMPREGNACIÓN HÚMEDA | 23 |
| 2.1 Catalizadores..... | 23 |
| 2.2 Alúmina (Al ₂ O ₃) | 24 |
| 2.2.1 Propiedades catalíticas de la alúmina en la deshidratación de alcoholes | 24 |
| 2.2.2 Preparación convencional de la γ -Alúmina..... | 24 |
| 2.3 Sistema Bimetálico Níquel-Cobre | 26 |
| 2.4 Preparación de catalizadores por medio de impregnación húmeda..... | 27 |
| 2.5 Desactivación del catalizador..... | 28 |
| CAPÍTULO 3 - MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES..... | 29 |
| 3.1 Fisorción | 29 |
| 3.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX) | 31 |
| 3.3 ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente)..... | 32 |
| 3.4 Difracción de rayos X (XRD)..... | 32 |
| CAPÍTULO 4 - BIOETANOL | 35 |
| 4.1 Aspectos Generales..... | 35 |
| 4.2 Usos del Bioetanol | 35 |
| 4.3 Producción de Bioetanol en Costa Rica | 36 |
| CAPÍTULO 5- ETILENO | 37 |
| 5.1 Usos del Etileno..... | 37 |
| 5.2 Producción de etileno por métodos convencionales..... | 37 |
| 5.3 Producción de etileno a partir de Bioetanol..... | 39 |
| 5.3.1 Reacción de deshidratación de etanol..... | 39 |
| 5.4 Comparación entre los precios de producción de etileno por métodos convencionales y por deshidratación de etanol..... | 43 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 6 - TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN | 49 |
| 6.1 Cromatografía..... | 49 |
| 6.1.1 Cromatografía de gases..... | 49 |
| CAPÍTULO 7 - METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 51 |
| 7.1 Materiales..... | 51 |
| 7.2 Experimental..... | 52 |
| 7.2.1 Síntesis del soporte de Gamma-Alúmina | 52 |
| 7.2.2 Caracterización del soporte de Alúmina | 54 |
| 7.2.3 Co-impregnación del soporte de γ -Alúmina con níquel y cobre | 56 |
| 7.2.4 Tamizado del catalizador | 57 |
| 7.2.5 Reducción del catalizador..... | 57 |
| 7.2.6 Método y curvas de calibración para el análisis de los productos gaseosos mediante cromatografía de gases. | 58 |
| 7.2.7 Método y curvas de calibración para el análisis del producto líquido mediante cromatografía de gases | 59 |
| 7.2.8 Método para la cuantificación de un cromatograma que presente picos traslapados. | 60 |
| 7.2.9 Evaluación del catalizador de alúmina impregnado con Níquel y Cobre en la reacción de deshidratación del etanol..... | 61 |
| 7.2.10 Caracterización del catalizador de níquel y cobre..... | 63 |
| CAPÍTULO 8 - ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 67 |
| 8.1 Preparación y caracterización del soporte Alúmina..... | 67 |
| 8.2 Preparación y caracterización del catalizar de níquel y cobre. | 71 |
| 8.3 Método de análisis por GC de los productos gaseosos de la reacción..... | 75 |
| 8.4 Método de análisis por GC de los productos líquidos de la reacción..... | 77 |
| 8.5 Conversión de etileno a partir de etanol mediante la deshidratación catalítica de etanol sobre catalizadores de níquel y cobre..... | 79 |
| 8.6 Análisis del funcionamiento del sistema de reacción | 91 |
| CAPITULO 9 - Tratamiento aplicado a un cromatograma con picos traslapados para su cuantificación por medio de la deconvolución de datos utilizando el software OriginLab..... | 95 |
| CAPÍTULO 10 - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 101 |
| 10.1 Conclusiones..... | 101 |
| 10.2 Recomendaciones | 102 |
| BIBLIOGRAFÍA | 105 |
| NOMENCLATURA..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| APÉNDICE A - DATOS EXPERIMENTALES | 113 |
| APÉNDICE B - RESULTADOS INTERMEDIOS..... | 129 |
| APÉNDICE C - MUESTRA DE CÁLCULO..... | 149 |
| C.1 Cálculo del rendimiento de la reacción de formación del óxido de aluminio | 149 |
| C.2 Cálculo de la masa a utilizar de los precursores de Níquel y Cobre para la impregnación del soporte..... | 149 |
| C.3 Cálculo del volumen de agua para disolver las disoluciones que contienen el precursor para impregnar el soporte. | 151 |
| C.4 Cálculo para determinar el área superficial por el método BET..... | 152 |
| C.5 Cálculos para determinar la concentración molar de etileno a partir de una concentración volumétrica | 155 |
| C.6 Cálculos para determinar la concentración molar de líquidos a partir de una concentración volumétrica | 155 |
| APÉNDICE D - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 157 |
| Anexo 1 | 163 |
| Anexo 2 | 165 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. 1 Balanza comercial del sector del plástico, según valor (Millones de USD\$) (Cámara de Comercio Exterior , 2015) | 22 |
| Figura 2. 1 Ciclo de Born-Haber del Óxido de Aluminio (McFarland & Henry, 2015)..... | 26 |
| Figura 3. 1 Diagrama del principio de funcionamiento del equipo de la técnica XRD (Grebenkemper, 2017)..... | 34 |
| Figura 5. 1 Mecanismo de reacción de la deshidratación de etanol (Fan, Dai, & Wu, 2012). | 39 |
| Figura 6. 1 Cromatógrafo de gases (Kenkel, 2002). | 50 |
| Figura 7. 1 A) Precipitación, B) Material filtrado y lavado..... | 53 |
| Figura 7. 2 A) Material después del proceso de secado, B) Material calcinado. | 53 |
| Figura 7. 3 Diagrama del equipo de fisisorción de Nitrógeno. | 56 |
| Figura 7. 4 A) Aplicación de la disolución de los metales al soporte, B) Soporte impregnado. | 56 |
| Figura 7. 5 Tableta, quebrado y tamizado del catalizador..... | 57 |
| Figura 7. 6 Bulbo para muestras gaseosas..... | 58 |
| Figura 7. 7 Inyección de la muestra de etileno al vial de 5 mL y liberación de presión del vial. | 59 |
| Figura 7. 8 Diagrama de equipo experimental. | 62 |
| Figura 7. 9 Montaje de las muestras y metalizador con cátodo de oro. | 64 |
| Figura 7. 10 Cámara de la muestra. | 65 |
| Figura 7. 11 Microscopio electrónico de barrido acoplado a espectrometría de difracción de rayos..... | 65 |
| Figura 8. 1 Difractograma para las muestras $Al_2O_3_{T_{cal}500}$ y $Al_2O_3_{T_{cal}826}$ | 68 |
| Figura 8. 2 Isotherma BET para las muestras $Al_2O_3_{T_{cal}826_{M1}}$, $Al_2O_3_{T_{cal}500_{M1}}$, $Al_2O_3_{T_{cal}500_{M2}}$ | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 8. 3 Isotermas BET para las muestras Ni:Cu_1:8 _{M1} , Ni:Cu_1:2 _{M1} y Al ₂ O ₃ _Tcal500 _{M2} | 72 |
| Figura 8. 4 Análisis SEM para las muestras A) Ni:Cu_1:8 _{M1} B) Ni:Cu_1:2 _{M1} a 6mmx50 y 6mmx100..... | 73 |
| Figura 8.5 Análisis SEM para las muestras A) Ni:Cu_1:8 _{M1} B) Ni:Cu_1:2 _{M1} a 6mmx150 y 6mmx400..... | 74 |
| Figura 8.6 Tiempo de retención para la muestra patrón de etileno, determinado por duplicado..... | 75 |
| Figura 8. 7 Mezcla patrón (5 % de metano, 30 % monóxido de carbono, 15 % dióxido de carbono, 25 % hidrógeno y 25 % nitrógeno), por duplicado..... | 76 |
| Figura 8. 8 Tiempos de retención detectados para las muestras patrón de acetaldehído (2.3745 mins), éter etílico (2.6449 mins), etanol (2.828mins) y ácido acético (7.106 mins).78 | |
| Figura 8. 9 Mezcla 50/50 éter etílico-etanol A) Método 1 B) Método 2 C) Método 3 | 79 |
| Figura 8. 10 Cromatogramas de los productos detectados para las reacciones A) C1_300_1:8_20 B) C1_350_1:8_20 y C) C1_400_1:8_20, en los tiempos de 15 minutos (negro), 3.5 horas (azul) y 5 horas(rosado). | 82 |
| Figura 8. 11 Cromatogramas traslapados de las reacciones C1_300_1:8_20 (rosada), C1_350_1:8_20 (azul) y C1_300_1:8_20 (negra) a las 5 horas de reacción..... | 83 |
| Figura 8. 12 Concentraciones de etileno obtenidas a en las corridas C1_300_1:8_20, C1_350_1:8_20 y C1_400_1:8_20..... | 83 |
| Figura 8. 13 Concentración de etileno obtenidas en las corridas C1_400_1:8_20, C2_400_1:8_20, C3_400_1:8_20, C4_400_1:8_20 y C5._400_1:8_20 | 84 |
| Figura 8. 14 Cromatograma de la muestra líquida para la reacción C3_400_1:8_20 al tiempo de 5 horas..... | 85 |
| Figura 8. 15 Concentración de acetaldehído a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5..... | 86 |
| Figura 8. 16 Concentración de éter etílico a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5..... | 87 |

| | |
|--|----|
| Figura 8. 17 Concentración de ácido acético a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5 | 87 |
| Figura 8.18 Concentración de etileno con el tiempo para C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100, C1_450_1:2_20 y C1_400_1:8_20. | 89 |
| Figura 8. 19 Cromatogramas para las muestras líquidas después de 2 horas de reacción para las corridas C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100 y C1_450_1:2_20..... | 90 |
| Figura 8. 20 Deterioro del A) serpentín de cobre y el B) reactor de acero inoxidable con el tiempo al ser expuesto al calor. | 91 |
| Figura 8. 21 Catalizador recuperado después de la reacción. | 92 |
| Figura 8. 22 A) Malla nueva B) Malla después de reacción | 93 |
| Figura 8. 23 Manguera utilizada para la alimentación del etanol al serpentín empleado para su evaporación. | 93 |
| Figura 9. 1 Funciones A) Gauss B) Gaussiana C) Lorenziana (OriginLab Corpotarion, 2018) | 96 |
| Figura 9. 2 Primera Iteración para el ajuste en la muestra A..... | 98 |
| Figura 9. 3 Segunda iteración para el ajuste de la muestra A..... | 98 |

INDICE DE CUADROS

| | |
|--|----|
| Cuadro 2. 1 Área superficial de la alúmina a diferentes temperaturas de calcinación. | 25 |
| Cuadro 5. 1 Catalizadores estudiados en la conversión de etanol a etileno. | 41 |
| Cuadro 5. 2 Compañías petroquímicas líderes en el mercado (Fan, Dai, & Wu, 2012). | 45 |
| Cuadro 5. 3 Estimación de costos de producción de etanol en Centro América (Horta, 2006). | 46 |
| Cuadro 5. 4 Estimación de costos de producción de etanol a nivel mundial (Chaves, 2006). | 47 |
| Cuadro 7. 1 Reactivos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto | 51 |
| Cuadro 7. 2 Equipos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto. | 52 |
| Cuadro 8. 1 Rendimientos de la reacción obtenidos en la preparación del soporte de alúmina | 67 |
| Cuadro 8. 2 Porcentajes de masa perdidos en la desgasificación de las muestras realizada para la prueba de determinación de área superficial. | 69 |
| Cuadro 8. 3 Datos de área superficial para las muestras $Al_2O_3_{T_{cal}826M1}$, $Al_2O_3_{T_{cal}500M2}$, $Al_2O_3_{T_{cal}826M1}$ | 70 |
| Cuadro 8. 4 Datos de área superficial para las muestras $Al_2O_3_{T_{cal}500M2}$, $Ni:Cu_{1:8M1}$ y $Ni:Cu_{1:2M1}$ | 71 |
| Cuadro 8. 5 Métodos para el análisis de los productos líquidos por cromatografía de gases. | 78 |
| Cuadro 8. 6 Variables de la reacción y sus nivele. | 80 |
| Cuadro 9. 1 Resumen de los resultados obtenidos en el ajuste con la función gaussiana a los cromatogramas de las muestras A y B. | 99 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción General

Hoy en día la producción de plásticos a partir de materias primas renovables ha tomado gran importancia. El uso de residuos de biomasa a base de carbono en la producción de plásticos podría responder a la creciente demanda de plásticos en el futuro (Soares , 2015).

Antes de la primera guerra mundial, la deshidratación de etanol era usada en Alemania para producir etileno, que luego era hidrogenado a etano para su uso como refrigerante, también se utilizaba para el desarrollo de polímeros. En la década de los 50's el proceso de pirólisis de hidrocarburos que utilizaba fracciones de petróleo y gas natural como alimentación, emergió como el método dominante para la producción de etileno a gran escala, ya que ofrecía etileno a muy bajo costo de producción. Con la crisis internacional del petróleo en 1973, los precios de los productos químicos incrementaron rápidamente, por lo que en ese momento la búsqueda de fuentes alternativas, especialmente el uso de biomasa para la producción de los químicos fue de gran importancia, con el objetivo de disminuir la dependencia del uso de petróleo. Pero en los años 90, la pirólisis de hidrocarburos para la producción de etileno volvió a tomar fuerza (Maia, 2015).

En los últimos años, el interés por el uso del etanol para producir etileno por parte de las industrias del plástico ha incrementado considerablemente, debido a las ventajas que este proceso presenta sobre los métodos convencionales. El craqueo térmico de hidrocarburos, genera gran cantidad de gases contaminantes y trabaja a temperaturas muy altas, obteniendo bajos porcentajes de rendimiento de etileno. La deshidratación catalítica de etanol es un proceso independiente de materias primas derivadas del petróleo, librándose así de las constantes fluctuaciones en el precio y disponibilidad del petróleo (Medeiros, 2010).

Actualmente en países como Brasil y Estados Unidos, ya se encuentran en funcionamiento plantas productoras de etileno a partir de etanol, de gran capacidad (200,000 toneladas/año) (Fan, Dai, & Wu, 2012) y en menor capacidad en países como la India (Chen, Li, Jiao, & Yu, 2007).

1.2. Justificación

Costa Rica se ha propuesto ser Carbono Neutral para el año 2021, esto ha llevado a la población a tomar mayor conciencia sobre las acciones y las consecuencias sobre el medio ambiente. La industria es uno de los sectores que mayor contaminación genera, esto ha incrementado el interés en buscar nuevas vías para desarrollar los productos que hoy se obtienen a partir de materias primas contaminantes, como lo es el petróleo, y a través de métodos que arrojan millones de toneladas de gases de efecto invernadero. La industria del plástico crece cada vez más a nivel mundial, y Costa Rica no es la excepción, el etileno y sus derivados son la materia prima principal de este sector. Se estima que la demanda mundial de etileno es de 140 millones de toneladas por año con un crecimiento de un 3,4 % por año (Technip, 2015).

En nuestro país la balanza comercial del sector plástico tiene un saldo negativo, debido a que el país no cuenta con fuentes de estas materias primas por lo que se ve obligado a importarlas desde distintos países, principalmente de Estados Unidos, China y México (Cámara de Comercio Exterior , 2015). Entre los principales productos que fueron importados en Costa Rica para el 2012, los polímeros de etileno se encuentran en el segundo lugar (16 %) (Cabrera, 2013).



Figura 1. 1 Balanza comercial del sector del plástico, según valor (Millones de USD\$) (Cámara de Comercio Exterior , 2015)

Este proyecto se centra en la producción de etileno a partir de una materia prima amigable con el ambiente, como lo es la biomasa. En específico, el proyecto se basará en la obtención de etileno a partir de la deshidratación catalítica de bioetanol. Para ello se busca desarrollar nuevos catalizadores capaces de proporcionar altos rendimientos de etileno empleando bajas temperaturas de reacción. Costa Rica no está libre de las fluctuaciones del petróleo, por lo que incursionar en este proyecto traería beneficios económicos, sociales y ambientales al país

CAPÍTULO 2- SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y COBRE POR MEDIO DE IMPREGNACIÓN HÚMEDA

2.1 Catalizadores

Los catalizadores tienen como función principal aumentar la velocidad de una reacción, promoviendo una ruta molecular con una barrera energética menor, afectando tanto el rendimiento como la selectividad de la reacción, durante este proceso el catalizador no experimenta ningún cambio químico permanente dentro del proceso y no afecta el equilibrio termodinámico de la reacción (Fogler, 2008).

Los *catalizadores soportados* consisten en cristales de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros de un soporte. Los metales utilizados para dispersión generalmente son de transición, mientras que el carbón activado y óxidos orgánicos tales como la alúmina y sílica, son comúnmente usados como soportes catalítico (Súarez, 2002). Se considera que los materiales porosos que tienen un valor de área superficial superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ tienen una gran área superficial y son considerados como materiales potenciales para el uso como soporte de catalizadores (Bawa , Ahmed , & Okonkwo , 2016). Se ha establecido que los catalizadores *bi-funcionales* son eficientes para conversiones bio-renovables, y estos catalizadores generalmente cuentan con una **fase metálica** hidrogenante como Pt, Pd, Ru, Cu, Ni, etc, así como una **fase ácida** deshidratante como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 , etc, (Bejile, 2015). El efecto de los dos grupos funcionales optimiza la reacción y mejora la selectividad hacia el producto deseado (Alemán, 2005). Los *catalizadores ácidos* pueden actuar como un ácido Bronsted o un ácido de Lewis. El mecanismo de la catálisis ácida de Bronsted se basa en la donación y aceptación de protones H^+ . La deshidratación catalizada por un ácido de Bronsted implica la protonación de un alcohol que da como resultado la eliminación de una molécula de agua. El mecanismo en la catálisis ácida de Lewis consiste en la donación y la aceptación de un par de electrones. La deshidratación catalizada por ácido de Lewis ocurre sobre un catalizador heterogéneo y se cree que el grupo hidroxilo del alcohol interactúa con los iones metálicos en la superficie del catalizador, lo que resulta en una deshidratación (Bejile, 2015)

2.2 Alúmina (Al₂O₃)

El uso de la alúmina como soporte se debe a su resistencia mecánica y su fuerte interacción con metales y óxidos metálicos, además que permite una alta dispersión de estos compuestos. La alúmina presenta mayormente propiedades de superficie ácidas, pero sí se presentan sitios básicos. La alúmina existe en varias fases cristalinas, las más comunes son la α -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃, la formación de éstas va a depender de los precursores utilizados para su síntesis y la temperatura de calcinación a la que fue sometida. Generalmente la fase alfa se forma a temperaturas de calcinación superiores a los 1470 K, por debajo de esta temperatura se obtiene la fase gamma y otras.

La fase alfa presenta la forma cristalina más estable, pero menor área superficial, mientras que la gamma y otras fases son importantes en las catálisis debido a su gran área superficial (Hattori & Ono, Solid Acid Catalysis from Fundamentals to Applications, 2015).

2.2.1 Propiedades catalíticas de la alúmina en la deshidratación de alcoholes

La alúmina presenta una fuerte afinidad hacia el agua, por lo que es muy usada en las reacciones de deshidratación, principalmente de alcoholes para la formación de alquenos y éteres. La formación de alquenos es favorecida a altas temperaturas, mientras que los éteres se favorecen a bajas temperaturas; la estructura del alcohol también afecta la selectividad, a medida que este aumenta su tamaño o ramificaciones la formación del éter se reduce.

La deshidratación intramolecular de los alcoholes por medio de la alúmina se da a través del mecanismo E2, en donde la eliminación del grupo OH y el β -H se da sin la formación de intermediarios iónicos (Hattori & Ono, Solid Acid Catalysis from Fundamentals to Applications, 2015).

2.2.2 Preparación convencional de la γ -Alúmina

La fase γ -Alúmina se prepara principalmente a partir de la descomposición térmica del mineral bohemita, el método básico por el cual se obtiene la bohemita es una precipitación entre una solución acuosa que contenga el precursor, por ejemplo, el Nitrato de Aluminio, y una solución básica, el precipitado es filtrado y lavado para eliminar los iones de hidróxido. Posteriormente el material se seca a temperaturas entre los 110 °C y 150 °C por 12 o 24 horas, para finalmente ser calcinada. La temperatura de calcinación de la bohemita define la fase de alúmina que se formará, para la fase gamma se estima una temperaturas entre los 450 °C – 600 °C (Maciver, Tobin, & Barth, 1963).

Se sabe que la alúmina sufre transformaciones de fase al incrementar la temperatura de calcinación, y que el diámetro de poro podría incrementar con altas temperaturas de calcinación, mientras que el volumen por poro y el área superficial deberían disminuir hasta que la estructura del poro colapse (Da, Barbosa, Schwaab, Calsavara, & Fernandes, 2013). En el Cuadro 2.1 se reportan las temperaturas de calcinación y el área superficial obtenida para muestras de Alúmina preparadas por el método convencional.

Cuadro 2. 1 Área superficial de la alúmina a diferentes temperaturas de calcinación.

| Fase | Temperatura de Calcinación (°C) | Área superficial (m²/g) | Referencia |
|--|--|---|--|
| γ -Al ₂ O ₃ | 550 | 80 | (Paglia, et al., 2004) |
| γ -Al ₂ O ₃ | 400 | 301.1 | (Da, Barbosa, Schwaab, Calsavara, & Fernandes, 2013) |
| γ -Al ₂ O ₃ | 450 - 500 | 220 | (Patnaik, Satapahty, & Pradhan, 1995) |
| γ -Al ₂ O ₃ | 550 | 190 | (Parida, Padhan, Das, & Sahu, 2009) |
| γ -Al ₂ O ₃ | 500 | 204 | (Maciver, Tobin, & Barth, 1963) |

En la Figura 2.1 se muestra el ciclo de Born-Haber para el Óxido de Aluminio y las energías necesarias para llevar a cabo cada etapa, la reacción de formación del Óxido de Aluminio es una reacción exotérmica con una entalpía de formación de -1,675.7 KJ/mol y una energía reticular de -1,5178.9 KJ/mol (McFarland & Henry, 2015).

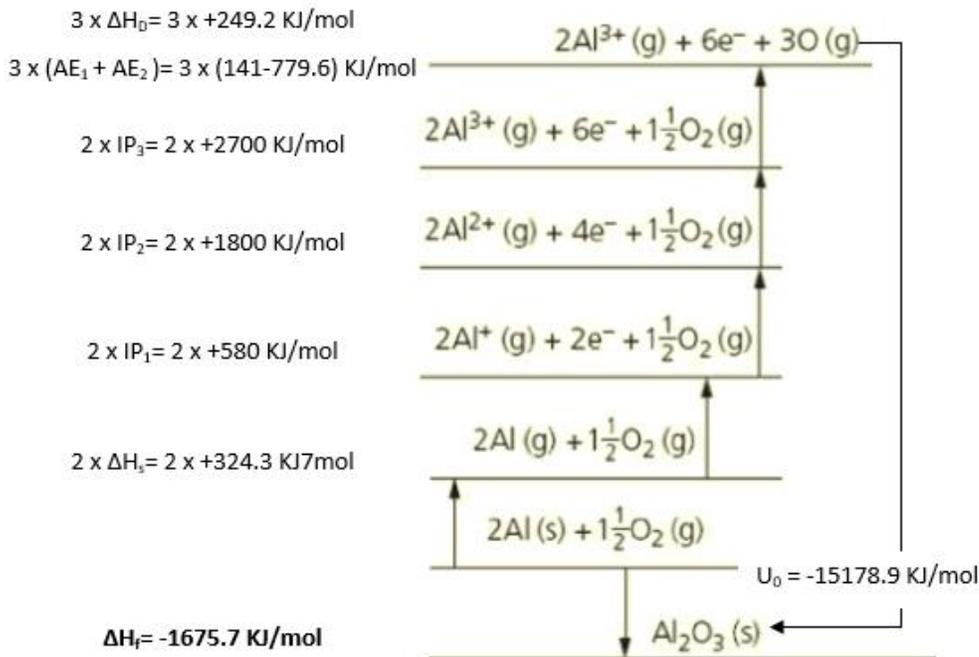


Figura 2. 1 Ciclo de Born-Haber del Óxido de Aluminio (McFarland & Henry, 2015).

2.3 Sistema Bimetálico Níquel-Cobre

Los sistemas bimetalicos son utilizados por su gran potencial para alterar la selectividad en una reacción química; la actividad de un metal como catalizador en diferentes tipos de reacciones se puede ver notoriamente alterada por la adición de un segundo metal (Sinfelt J. H., 1985).

Los catalizadores bimetalicos se han reportado como eficientes para varias reacciones de mejora biorenovables. Sin embargo, los mecanismos de reacción y los sitios activos del catalizador aún no están bien establecidos o no están ampliamente documentados en la literatura (Bejile, 2015).

La unión de un metal del Grupo VIII con un metal del Grupo IB es un sistema bimetalico de interés en catálisis, como níquel (Ni) y cobre (Cu). El efecto del cobre en la actividad catalítica del níquel es fuertemente dependiente de la naturaleza de la reacción (Miranda B. C., 2014). En algunos estudios realizados sobre la deshidrogenación de compuestos orgánicos como el ciclohexano, el efecto catalítico del níquel es levemente afectado por la adición de cobre. Pequeñas adiciones de cobre

aumentan la actividad de deshidrogenación del ciclohexano, pero ésta disminuye cuando las cantidades de cobre llegan a ser del 80 % (Sinfelt J. H., 1985).

Los catalizadores de cobre tienen gran aplicación en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de compuestos oxigenados, sin romper los enlaces C-C. Contrario a lo que sucede con otros metales, como el níquel, donde los enlaces C-C se hidrogenizan más fácilmente. Por lo tanto, los catalizadores a base de cobre se usan para la síntesis y descomposición de alcoholes, así como para la hidrogenación de compuestos carbonílicos o carboxílicos (Busca, 2014).

2.4 Preparación de catalizadores por medio de impregnación húmeda

El método de impregnación es el más común y simple para obtener precursores de catalizadores soportados. El método consiste en poner el soporte en contacto con la solución que contiene el precursor. Se le llama impregnación húmeda cuando se utiliza un exceso de la solución; cuando la cantidad de la solución no excede el volumen de poro del catalizador se llama impregnación húmeda incipiente (Busca, 2014).

Durante el proceso de impregnación, el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión. Cuando se utilizan varios compuestos en la solución impregnante, el método se conoce como co-impregnación o impregnación simultánea (Súarez, 2002).

Después de la impregnación del precursor, el catalizador pasa a una etapa de secado y una etapa de activación por calcinación, reducción u otro tratamiento.

El secado de catalizadores impregnados, usualmente se realiza a temperaturas entre 50 °C y 200 °C, durante este periodo la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión, y hace que el soluto se redistribuya por desorción y re-adsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura.

En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte en su forma activa, normalmente por calcinación a temperaturas por encima de los 200 °C. En algunos casos se requiere también de una reducción para la activación del catalizador, esta se lleva a cabo en una atmósfera reductora, usando por ejemplo, Hidrógeno (Súarez, 2002).

2.5 Desactivación del catalizador

La disminución de la actividad catalítica de un catalizador se puede dar por diferentes fenómenos como: el envejecimiento, el cual puede ser un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal; el envenenamiento, que consiste en la formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo; la contaminación o coquificación, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre toda la superficie (Fogler, 2008).

Por ejemplo, Miranda et al. (2017) investigaron las fuentes de desactivación de un catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃ empleado en una reacción de conversión de glicerol en fase gas. Encontraron que el catalizador se desactivó por la deposición de carbón tanto sobre el soporte como sobre los sitios metálicos activos, además de la oxidación del níquel metálico por la presencia de agua, y la formación de Ni₃C, estas últimas formas del níquel son menos activas que el níquel metálico.

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los métodos de caracterización buscan conocer cualitativamente y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador, tanto a nivel interno como en la superficie, y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo, una reacción química.

La caracterización de un catalizador proporciona información tal como composición química y estructura (interna y superficial), textura y propiedades mecánicas, las cuales ayudan a explicar la actividad y selectividad catalítica de un material (Curia , 2010).

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies, a continuación, se presenta una breve descripción de las técnicas más comunes.

3.1 Fisisorción

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante (Curia , 2010).

La textura porosa de un material está definida por el área superficial específica (superficie expuesta por unidad de masa del sólido), el volumen específico de poro (volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido) y el radio de poro (radio de la sección transversal de cada poro o cavidad) (Cano, 2011).

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (Curia , 2010).

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo – dipolo. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión

del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Étas isotermas informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Curia , 2010).

La teoría BET considera que no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial), que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y que las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción (Curia , 2010). Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET (Ecuación (1) (Fagerlund, 1973).

$$n_{ads} = \frac{n_m \times C \times \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \left(1 + (C-1) \times \frac{P}{P_0}\right)} \quad (1)$$

La cual se puede expresar en su forma lineal como; (Fagerlund, 1973):

$$\frac{P}{(P_0 - P) \times n_{ads}} = \frac{1}{n_m \times C} + \frac{C-1}{n_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Donde,

n_{ads} = moles de gas adsorbido en condiciones estándar (760 mmHg y 273.15 K) (mol),

P = presión parcial del adsorbato (mmHg)

P_0 = presión de saturación del N_2 a 77 K (mmHg)

n_m = moles de gas requerido para formar una monocapa (mol)

C = constante relacionada con la energía de adsorción, expresa la vida útil relativa de las moléculas en estado condensado en la primera capa y en la segunda o más capas.

Una vez conocido los moles de gas adsorbido en la monocapa (n_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la Ecuación (3) (Fagerlund, 1973).

$$S = \frac{n_m AN}{M} \quad (3)$$

Donde,

A= número de Avogadro, (6.022×10^{23} átomos/mol),

M= volumen molar del gas (L)

N= área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida, (0,162 nm²)

3.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos, proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 Å a 50 Å) (Curia, 2010).

El principio de funcionamiento se basa en el empleo de una fuente de emisión de electrones o cátodo. El haz de electrones generado se acelera a través de un potencial de hasta 30 Kv entre el cátodo y el ánodo. Simultáneamente, una grilla o cilindro de Wehnelt polarizado negativamente respecto al cátodo, obliga al haz a converger en una sección eficaz mínima de aproximadamente 10-5 µm de diámetro.

Las lentes condensadoras (que determinan la corriente del haz que incide sobre la muestra) y las finales o lentes objetivo (que determinan el tamaño final del haz) demagnifican esta sección eficaz para obtener una sonda final de electrones cuyo diámetro puede variarse entre 10 nm y 500 nm.

El detector de los electrones secundarios que salen de la muestra más ampliamente utilizado en microscopía electrónica de barrido es el centellador-fotomultiplicador. El componente principal de este detector es un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. A través de una guía de luz, estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador produciendo una cascada de electrones en el mismo. Estos electrones producirán luego una señal eléctrica en el sistema de video que posibilitará la formación de la imagen.

Los sistemas EDX son accesorios para instrumentos de Microscopía Electrónica (Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)) donde la capacidad de imágenes del microscopio identifica el espécimen de interés. El Análisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX), es una técnica de rayos X que se usa para identificar la composición elemental de los materiales. (Bertolini, 2013).

3.3 ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente)

ICP-MS es una técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/L – mg/L). Además de poder llevar a cabo la determinación de los elementos en un análisis multielemental que provee la composición de la muestra analizada puede además llevar a cabo la cuantificación de la composición isotópica y estudios de la estabilidad de isótopos traza. La muestra se calienta en torno a los 10000 °C, transformándola a un estado de plasma, los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. (BERTOLINI, 2013).

3.4 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica básica que se utiliza para identificar fases en una muestra sólida, la cinética de transformaciones y para estimar el tamaño de pequeños cristales. Se fundamenta en la dispersión de los rayos X producida por la distribución ordenada de los átomos en la red cristalina (Bertolini, 2013).

En la difracción de rayos X en polvo, el patrón de difracción es obtenido principalmente del material en polvo más que del cristal individual, lo que da una representación general de la totalidad de la muestra. En base a que cada patrón de difracción es único, los componentes se pueden identificar usando una base de datos de patrones de difracción. La pureza de la muestra también puede ser determinada así como la composición de alguna impureza presente (Grebenkemper, 2017).

El tamaño de partícula se puede determinar a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 4), la cual relaciona el tamaño de partícula con el ancho del pico (Grebenkemper, 2017).

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \times \cos\theta} \quad (4)$$

Donde,

t = tamaño de partícula

λ = longitud de onda del rayo x

BM = ancho del pico observado

BS= ancho del pico del cristal estándar

Θ = ángulo de difracción

Los rayos X son parcialmente dispersados por átomos cuando chocan con la superficie del cristal, la parte de los rayos que no fueron dispersados pasan a la siguiente capa de átomos del material, donde de nuevo una parte de ellos son dispersados y otra pasa a la siguiente capa causando un patrón de difracción general (Greibenkemper, 2017).

Si un haz difractado por dos capas diferentes está en fase, ocurre una interferencia constructiva y el patrón de difracción presenta un pico. La interferencia constructiva se define por la ley de Bragg (Greibenkemper, 2017).

La ecuación (5) conocida como Ley de Bragg relaciona el espacio interplanar (d) en un cristal con la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes (depende del tubo catódico que se utilice), donde n es el orden de la reflexión. La relación anterior indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente (θ), conducirá a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada (Busca, 2014).

$$n\lambda=2d \text{ sen}\theta \quad (5)$$

Donde,

n = orden de la reflexión

λ = longitud de onda de los rayos X

d = espacio interplanar del cristal

θ = ángulo incidente

El instrumento comúnmente utilizado en esta técnica consta esencialmente de tres partes: una fuente de haz de rayos X, una base donde la muestra es colocada y gira con una velocidad del orden de medio grado por minuto y un detector conectado a un sistema de registro de señal que gira con una velocidad angular del orden del doble a la de la muestra (Busca, 2014).

Los rayos X se centran en la muestra en algún ángulo θ , mientras que el detector opuesto a la fuente lee la intensidad de la radiografía que recibe a 2θ lejos de la trayectoria de la fuente. El ángulo de incidencia es aumentado con el tiempo mientras que el ángulo del detector permanece siempre 2θ por encima de la trayectoria de la fuente, como se muestra en la Figura 3. 1 (Greibenkemper, 2017).

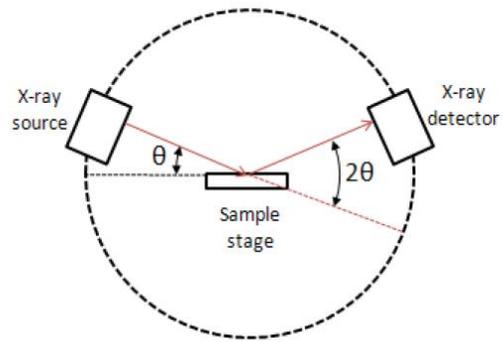


Figura 3. 1 Diagrama del principio de funcionamiento del equipo de la técnica XRD (Grebenkemper, 2017).

Los haces de salida se recogen sobre una pantalla situada a una distancia prácticamente infinita en comparación con sus longitudes de onda. En la práctica, la detección de picos de difracción revela la presencia de estructuras, mientras que su ausencia se debe a la falta de orden significativo (Bertolini, 2013).

CAPÍTULO 4 - BIOETANOL

4.1 Aspectos Generales

El bioetanol es un biocombustible de origen vegetal que se produce a partir de la fermentación alcohólica de materia orgánica rica en azúcar, así como de la transformación en azúcar del almidón presente en los cereales. En todos los casos se parte de almidón o celulosa. Una vez hidrolizados para obtener glucosa, ésta se somete a fermentación de donde se obtiene el etanol (Gracia, 2009).

El bioetanol producido a partir de fuentes que también son destinadas a la alimentación como productos ricos en sacarosa (caña de azúcar, melaza y sorgo dulce) y las fuentes ricas en almidón como cereales (maíz, trigo, cebada) y tubérculos (yuca, batata, papa) se le llama *bioetanol de primera generación*.

El bioetanol también se puede producir mediante la hidrólisis de los materiales ricos en celulosa como la madera, paja y raíces, a este se le llama *bioetanol de segunda generación*. Usando estas fuentes, la producción de etanol es más sostenible, abundante y barata, además no compete directamente con las cosechas alimenticias (Guerrero, Marrero, Martínez, & Puch, 2010).

4.2 Usos del Bioetanol

El bioetanol se usa en mezclas con la gasolina en concentraciones del 5 % o el 10 %, en estos casos los motores actuales no requieren modificaciones. Otra alternativa para el uso del bioetanol como combustible, es transformarlo para su utilización como aditivo para oxigenar la gasolina y ajustar el octanaje, lo cual ayuda a producir una combustión mejorada y más limpia. El etanol posee un alto octanaje y una mayor solubilidad en gasolina que el metanol. En los últimos años el etil-tertbutil éter (ETBE); se está imponiendo sobre los otros aditivos por ser sus emisiones de hidrocarburos menos tóxicas. En España todo el etanol dedicado a la automoción es convertido a ETBE (Gracia, 2009).

También se ha estudiado el uso del etanol como materia prima para la síntesis de otros compuestos como Hidrógeno, Etileno, Butadieno y Acetaldehído. Además el etanol es utilizado en celdas, para mejorar el rendimiento de éstas con el aumento de la temperatura (Baeyens, Kang, & Appels, 2014).

4.3 Producción de Bioetanol en Costa Rica

En Costa Rica la melaza es la materia prima más utilizada para la producción de alcohol etílico, los dos tipos de alcohol que se producen son, alcohol potable REN, que sirve como materia prima para la fabricación de licores, éste es vendido a FANAL y a países europeos; y el alcohol etílico anhidro, que se utiliza como combustible mezclado con la gasolina y es exportado al mercado europeo. Según datos de LAICA aproximadamente un 30 % de la miel de purga producida en Costa Rica es dedicada a alimentación animal directa o agregada a los concentrados alimenticios. Un 12 % se destila a producir alcohol potable REN, y el resto es destinado a la producción de alcohol anhidro o bioetanol (García, 2013).

En Costa Rica existen dos unidades productoras de bioetanol equipadas con los respectivos módulos requeridos a lo largo del proceso productivo (destilerías y deshidratadoras). Estas unidades pertenecen a la agroindustria del azúcar y se encuentran ubicadas en los ingenios CATSA y Taboga, en Guanacaste.

CATSA cuenta con una capacidad de producción de etanol de 290 000 l/día, mientras que la capacidad de Taboga es de 240 000 l/día; dando como resultado una producción total de 530 000 l/día (García, 2013).

CAPÍTULO 5- ETILENO

El etileno es un gas incoloro e inflamable, es el compuesto orgánico más simple de la familia de alquenos de fórmula C_2H_4 . Además es el petroquímico más producido en todo el mundo, debido a que es la materia prima clave para la producción de muchos químicos y de productos terminados como: plásticos, resinas, fibras, anticongelantes y disolventes (Intratec Solutions, 2016). La producción industrial mundial de etileno es de más de 150 millones de toneladas anuales, supera a la de cualquier otro compuesto orgánico (Panorama Químico, 2017).

5.1 Usos del Etileno

El principal derivado del etileno es el polietileno en distintos grados, concentra el 60% de la demanda del etileno. El polietileno es la resina plástica más utilizada a nivel mundial para empaquetado, principalmente bolsas plásticas, films, recipientes y botellas.

Alrededor del 15% del consumo global de etileno se usa en la producción de óxido de etileno, el cual se emplea para elaborar sustancias tales como el etilenglicol, etoxilatos, etanolaminas, éteres de glicol, y polietilenglicol.

Un 10% de la producción global de etileno se destina a la fabricación de cloruros de etileno. Sus principales usos son en la fabricación de policloruro de vinilo (PVC, por sus siglas en inglés) y como solvente. En algunos casos también se usa como aditivo para combustibles.

Alrededor del 6% de la producción mundial de etileno se destina al estireno, el cual es la materia prima para la producción de poliestireno (PS, por sus siglas en inglés), poliestireno expandido (EPS), caucho sintético (goma de estireno-butadieno, o SBR por sus siglas en inglés) y acrilonitrilos de estireno (Panorama Químico, 2017).

5.2 Producción de etileno por métodos convencionales

El etileno se produce industrialmente mediante el proceso de craqueo térmico de hidrocarburos, este proceso se lleva a cabo en plantas denominadas crackers. Los crackers son esencialmente hornos donde se le suministra energía a la materia prima para producir el craqueo o quiebre de las

moléculas. El craqueo es seguido de trenes de separación donde se recupera el etano no craqueado y las fracciones superiores (propano, propileno, y otros líquidos) (Panorama Químico, 2017).

Este proceso consume mucha energía debido a que se trata de una reacción endotérmica que opera a niveles muy altos de temperatura, superiores a los 1123 K. Además, en estas condiciones el rendimiento del proceso es de sólo el 55% (Matachowski, Zimowska, Mucha, & Machej, 2012).

Las materias primas típicas del proceso industrial son, o bien líquidos del gas natural (principalmente, etano y propano), o bien naftas o gasolinas ligeras de refinería.

La dualidad de materias primas ha llevado a posiciones competitivas muy variables. Los crackers de etano están atados al precio y disponibilidad de gas natural, mientras que los crackers de nafta están atados al precio del petróleo.

El transporte del etano a larga distancia tiene un costo elevado, con lo cual los crackers que lo utilizan como materia prima suelen ubicarse cerca de regiones productoras de gas natural. Por el contrario, las naftas de refinería son más simples de transportar (al ser líquidas en condiciones de temperatura y presión ambiente), por lo que los crackers a partir de naftas tienen mayor flexibilidad en su ubicación (Panorama Químico, 2017).

Por otro lado para producir etileno a partir de etano, se necesitan menores cantidades de materia prima que cuando se produce a partir de nafta, ya que para producir 1 tonelada de etileno, se necesita 3.3 toneladas de nafta mientras que de etano se necesitarían 1.2 toneladas (Nexant, 2014).

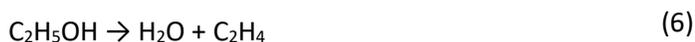
En Europa y Asia el etileno se obtiene por el proceso de craqueo de nafta, mientras que en Estados Unidos y América Latina el proceso principal es el craqueo de etano y propano (Martin, ICIS, 2014). El costo de producción de etileno en Europa y Asia a partir de nafta, es 2.5 veces mayor al costo de producción de etileno en Estados Unidos a partir de etano, por lo que se considera que los crackers de nafta están en desventaja con los crackers de etano en este aspecto, además que el costo capital de construir un cracker de etano es menos de la mitad del costo capital de construcción de un cracker de nafta (Nexant, 2014).

5.3 Producción de etileno a partir de Bioetanol

El proceso de deshidratación de etanol para producir etileno se lleva a cabo mediante catálisis heterogénea, en donde el fluido de trabajo se encuentra generalmente en estado gaseoso y el catalizador a utilizar en estado sólido. Por lo general se llevan a cabo en reactores tubulares de lecho fijo, a presión atmosférica y a temperaturas mayores a los 120 °C. El etanol líquido se vaporiza y se mezcla con una corriente de nitrógeno seco como gas de arrastre para ser alimentado al reactor. Los productos son monitoreados continuamente mediante cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida (HPLC) (Kagyrmanova, 2011).

5.3.1 Reacción de deshidratación de etanol

La ecuación 6 muestra la reacción de deshidratación de etanol, esta reacción es de orden cero y endotérmica, debido a esto la temperatura de reacción óptima es bastante alta, variando de 180 °C a 500 °C (Fan, Dai, & Wu, 2012), con un calor de reacción estándar de aproximadamente 932.726 kJ/kg. La reacción no se da a temperatura y presión estándar (298 K y 1 atm), además su equilibrio favorece la formación de etileno (Cameron, Le, Levine, & Nagulapalli, 2012).



En la deshidratación catalítica de etanol para formar etileno, un catalizador ácido protona primero el grupo hidroxilo, que sale como una molécula de agua. La base conjugada del catalizador desprotona entonces el grupo metilo, y el hidrocarburo se reorganiza en etileno. Este mecanismo se presenta en la Figura 5.1 (Fan, Dai, & Wu, 2012).

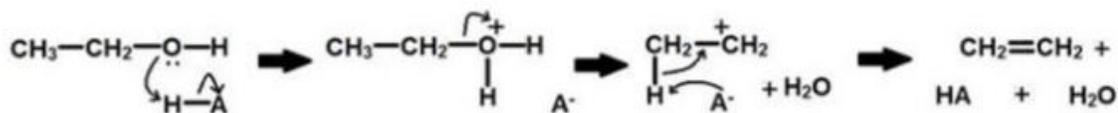


Figura 5. 1 Mecanismo de reacción de la deshidratación de etanol (Fan, Dai, & Wu, 2012).

Dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden dar una serie de reacciones secundarias generando subproductos como hidrógeno o dietil éter (ecuaciones 7 y 8) (Cameron, Le, Levine, & Nagulapalli, 2012). Los catalizadores de naturaleza ácida son selectivos hacia los productos de

deshidratación, es decir, el etileno y el dietil éter; mientras que los de naturaleza básica tienden a ser selectivos hacia la deshidrogenación formando acetaldehído. Para los ácidos a baja temperatura se suele favorecer la formación de dietil éter, en tanto que a temperaturas altas se produce el etileno como producto principal (Agudelo & Montes, 2005).



Desde 1998 la publicación de artículos y patentes sobre la producción de etileno a partir de la deshidratación de etanol ha incrementado con los años, mejorando las técnicas y catalizadores utilizados (Fan, Dai, & Wu, 2012). En el Cuadro 5.1 se muestran algunos ejemplos de catalizadores estudiados en la conversión de etanol a etileno, la temperatura de trabajo y los resultados obtenidos (conversión y selectividad de etileno), que utilizan principalmente alúmina, níquel y cobre, ya que es el sistema de interés para el presente trabajo.

Cuadro 5. 1 Catalizadores estudiados en la conversión de etanol a etileno.

| Catalizador | Temperatura, T (°C) | Concentración de etanol, (%) | Conversión, X (%) | Selectividad | |
|--|------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| | | | | Etileno, S_E (%) | Referencia |
| Cu-HZSM-5 | 280 | 96 | 60 | 95 | (Agudelo & Montes, 2005) |
| HZSM-5 | 280 | 96 | 38 | 90 | |
| SAPO-34 | 350 - 375 | 100 | 93 | 93 | (Zhang, Wang, Yang, & Zh, 2008) |
| NiAPSO-34 | 350 - 375 | 100 | 95 | 99 | |
| Al ₂ O ₃ | 450 - 475 | 100 | 90 | 90 | |
| CaO- Ni/Al ₂ O ₃ | 450 | 100 | - | 87.89 | (Masirana, Salama, & Abdullaha, 2016) |
| DM/Cu | 350 | 10 | 100 | 92.4 | (Arenamnarta & Trakarnprukb, 2016) |
| DM/Ni | 350 | 10 | 100 | 35.4 | |
| Al ₂ O ₃ | 350 | 10 | 100 | 73.4 | |
| g DM/Zn- Ag | 350 | 10 | 100 | 98 | |
| DM/Zn-Ag + Al ₂ O ₃ | 350 | 10 | 100 | 90.8 | |
| TiO ₂ /g- Al ₂ O ₃ | 460 | 12 | 99.96 | 99.4 | (Chen, Li, Jiao, & Yu, 2007) |
| g-Al ₂ O ₃ | 420 | 20 | 100 | 99 | (Feng, Hu, Yan, Yan, & Rood, 2016) |

La deshidratación catalítica de etanol parece tener un futuro prometedor para la industria del plástico. Por lo que con los años el método se ha ido perfeccionando y la cantidad de estudios sobre esta reacción han aumentado considerablemente, buscando nuevos y mejores catalizadores, simplificando los sistemas de separación y reduciendo costos (Fan, Dai, & Wu, 2012).

Algunas compañías como Chematur, British Petroleum (BP) y Axens han desarrollado procesos comerciales para la producción de etileno a partir de etanol.

El proceso desarrollado por BP publicado en el 2013, es llamado Hummingbird. La reacción se lleva a cabo en fase vapor y utiliza catalizadores heteropoliácidos, trabajando a temperaturas entre 160 °C y 270 °C, con presiones desde 1 bar hasta 45 bares. En su proceso de separación utiliza unidades de deshidratación y purificación. El proceso cuenta con recirculación de etanol que no reaccionó (Jernberg, Norregard, Olofsson, Persson, & Thulin, Ethanol Dehydration to Green Ethylene, 2015).

Hummingbird presenta importantes ventajas sobre otras tecnologías, como lo es el uso de un catalizador ultra selectivo con porcentajes de hasta 99% de conversión global en etileno de grado polimérico, su proceso de separación y purificación es simple, además presenta un 5 % menos en gastos operacionales y 25 % menos en gastos de capital comparado con las tecnologías de primera generación. Hummingbird produce etileno principalmente a partir de etanol obtenido de la caña de azúcar, generando 3,65 kg de dióxido de carbono menos por kilogramo de bioetileno producido, comparado con el método convencional de craqueo térmico (BP international, 2014).

Atol es el proceso creado por Axens en el 2011, con capacidades de producción desde 50 000 toneladas hasta 400000 toneladas de etileno por año. Atol utiliza dos reactores de lecho fijo adiabáticos que trabajan a temperaturas desde los 400 °C hasta los 500 °C. Dentro de las ventajas de este proceso se encuentra el uso de un catalizador (ATO 201) con alta actividad y selectividad de etileno, que además responde a variaciones en la calidad de la materia prima, sistema de separación simple y reduce en gran medida los costos operativos (Axens , 2014).

Por otro lado, Chematur con una producción desde 5 000 toneladas a 200000 toneladas por año, utiliza cuatro reactores tubulares adiabáticos y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$ (Syndol) como catalizador, el cual presenta alta selectividad hacia el etileno y hasta porcentajes de conversión del 99%, además presenta una vida útil de hasta dos años sin necesidad de ser regenerado. Para su proceso de purificación utiliza principalmente una columna de enfriamiento rápido, una columna de lavado cáustica, secadores, una columna de etileno y un separador (Jernberg, Norregard, Olofsson, Persson, & Thulin, Ethanol Dehydration to Green Ethylene, 2015).

Otras tecnologías se han basado no solo en buscar un catalizador con alta selectividad y conversión de etileno, sino también buscan disminuir los costos de materia prima y aumentar la disponibilidad de ésta. Algenol ha propuesto la producción de etanol por fermentación con algas, en donde el

etanol puede ser removido sin eliminar el alga, debido a que las algas crecen continuamente. Investigaciones realizadas por Algenol, demuestran que por medio de la fermentación con algas se puede producir 600 galones de etanol por acre por año, mientras que utilizando maíz como materia prima se producen 400 galones de etanol por acre por año.

Para conectar este proceso con la producción de etileno a partir de la deshidratación de etanol, con el objetivo principal de disminuir costos, se recomienda el uso de un catalizador con una alta selectividad y una vida útil extensa, para así evitar costos que impliquen la regeneración de este, como por ejemplo el SynDol y el nano HZSM-5. Sin embargo un problema que presenta este método, es la cantidad de etanol que se necesita para poder competir con la capacidad de producción de etileno de las industrias petroquímicas, si el etanol se produce a partir de maíz o azúcar la industria se podría ver en competencia con el sector alimenticio, y si se produce por la fermentación de algas la cantidad de área destinada para las granjas sería bastante extensa, por lo que se propone utilizar una mezcla de etanol, producido por fermentación con algas y por alguna otra biomasa (Fan, Dai, & Wu, 2012).

Además de los procesos industriales descritos anteriormente, que utilizan las más recientes tecnologías para la optimización del proceso, existen estudios a nivel de laboratorio que principalmente se basan en aumentar eficiencia del catalizador. Por ejemplo, el uso de reactores con microcanales en este tipo de reacciones tiene ventajas sobre otros reactores como la disminución del tamaño físico, aumento del área superficial por volumen, excelente capacidad de transferencia de masa y calor, procesos más seguros, altos rendimientos y facilidad para escalar (Chen, Li, Jiao, & Yu, 2007).

Además la modificación de catalizadores comunes, como la alúmina tratada con glucosa para aumenta su área superficial por volumen (Feng, Hu, Yan, Yan, & Rood, 2016), HZSM 5 en nano escala y el desarrollo de catalizadores heteropoliácidos (Jernberg, Norregard, Olofsson, Persson, & Thulin, Ethanol Dehydration to Green Ethylene, 2015) son algunos avances que han mejorado considerablemente los porcentajes de selectividad y conversión de etileno a partir de etanol.

5.4 Comparación entre los precios de producción de etileno por métodos convencionales y por deshidratación de etanol

La deshidratación catalítica de etanol acuoso procedente de la transformación fermentativa de biomasa a partir de recursos naturales renovables, permite obtener etileno de manera amigable

con el ambiente. Sin embargo, este método aún no es económicamente competitivo contra el craqueo térmico. Los costos de producción van a depender principalmente de los costos y disponibilidad de materia prima, costos de operación, energía, transporte, entre otros. Muchos estudios se basan en la investigación de nuevos catalizadores que incrementen el rendimiento de producción de etileno utilizando bajas temperaturas, con el fin de hacer la reacción aplicable a nivel industrial siendo eficiente en cuanto a costos (Fan, Dai, & Wu, 2012).

Para finales del 2014, la combinación de altos precios de petróleo y amplia disponibilidad de gas natural y condensados, incrementó la brecha entre el margen del etileno a partir de etano (cuyo precio está atado al precio del gas) versus el etileno a partir de nafta de refinería (cuyo precio está atado al precio del petróleo). La disponibilidad de materias primas y márgenes crecientes impulsaron a las grandes compañías químicas integradas a ejecutar planes de inversión y expansión ambiciosos en el negocio del etileno.

Esta ronda de inversión se materializó en la “primera ola” de nuevos crackers, que incluye 6 crackers en construcción en Estados Unidos y el complejo Etileno XXI en México. La “segunda ola” de nuevos crackers del continente Americano incluye 8 crackers adicionales anunciados en Estados Unidos, el nuevo cracker de Dow en Argentina, y las expansiones y reconversiones de plantas existentes, entre ellas las de los crackers de Braskem en Brasil (Sodelaro, 2017).

En el Cuadro 5.2 se listan las compañías petroquímicas líderes en el mercado de producción de etileno, el capital de origen y la capacidad de producción anual.

Cuadro 5. 2 Compañías petroquímicas líderes en el mercado (Fan, Dai, & Wu, 2012).

| Compañía | Origen del capital | Capacidad anual de etileno (Ton/año) |
|------------------------------------|---------------------------|---|
| Plantas de craqueo térmico | | |
| Formosa Petrochemical Corp | Mailiao, Taiwan | 2,935,000 |
| Nova Chemicals Corp | Joffre, Alberta, Canada | 2,811,792 |
| Arabian Petrochemical Comp | Jubail, Saudi Arabia | 2,250,000 |
| Exxon Mobil Corp | Baytown, TX, USA | 2,197,000 |
| Chevron Phillips Chemical | Sweeny, TX, USA | 1,865,000 |
| Dow Chemical Company | Terneuzen, Netherlands | 1,800,000 |
| Ineos olefins and Polymers | Chocolate Bayou, TX, USA | 1,752,000 |
| Equistar Chemicals LP | Channelview, TX USA | 1,750,000 |
| Yanbu Petrochemical Comp | Yanbu, Saudi Arabia | 1,705,000 |
| Equate Petrochemical Comp | Shuaiba, Kuwait | 1,650,000 |
| Plantas de etanol a etileno | | |
| Braskem | Triunfo, Brasil | 200,000 |
| Dow Chemical Company | Santa Victoria, Brasil | 190,000 |
| Solvay Indupa | Santo Adre, Brasil | 60,000 |

Según un estudio realizado por ICIS (Independent Chemical Information Service) en el 2012, El Medio Oriente es el sector que produce etileno a un menor costo a partir de etano, con un valor de 0.23 \$/libra de etileno. Estados Unidos, también produce etileno a partir de etano, con un precio de producción de 0.3 \$/libra de etileno. Mientras que Asia y Europa son los que presentan valores mayores de costos de producción de etileno a partir de nafta, 0.8 \$/libra de etileno en China y 0.9 \$/libra de etileno en el Oeste de Europa. El valor de producción de etileno en Asia y Europa es 3 veces mayor al precio de producción de Estados Unidos y 10 veces mayor al del Medio Oriente (Martin, ICIS, 2014). Por otro lado, International Renewable Energy Agency (IRENA), reporta que el costo de producción de etileno es de 2000 \$/ton utilizando como materia prima maíz en Estados Unidos, y 1200 \$/ton utilizando caña de azúcar, que es lo que utiliza Braskem en Brasil, mientras

que la producción de etileno por vía petroquímica cuesta de 600 \$/ton a 1300 \$/ton (Fan, Dai, & Wu, 2012).

Para una planta productora de etileno a partir de etanol, se estima que para una producción de 102,000 toneladas de etileno anual, con una pureza del 99.9%, un rendimiento de etileno de 96.8%, tiene un costo de inversión de 28 millones de dólares y un costo total de producción 1136 \$/toneladas de etileno, en base a un precio del etanol de 537 \$/ton, siendo el costo de la materia prima el factor que afecta en mayor grado el costo de producción (Jernberg, Norregard, Olofsson, Persson, & Thulin, Ethanol Dehydration to Green Ethylene, 2015).

En cuanto al costo de producción de la materia prima, a nivel centroamericano Costa Rica presenta una ventaja competitiva, ya que en un estudio realizado por el consultor Luiz Augusto Horta Nogueira, como parte del Proyecto “Utilización del bioetanol para apoyar el desarrollo sustentable de América Central” de la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), se indica una estimación de los costos de producción de etanol para diferentes países centroamericanos a partir de la caña de azúcar, asumiendo como costos para la materia prima los precios para productores de caña informados en los países y una producción de etanol directo de jugo de caña, cuando la materia prima es totalmente destinada a producción de biocombustible, con productividad de 75 litros de etanol por tonelada de caña. En el Cuadro 5.3 se puede ver que Costa Rica ocupa el tercer puesto con un menor costo de producción, en primer lugar, se ubica Nicaragua.

Cuadro 5. 3 Estimación de costos de producción de etanol en Centro América (Horta, 2006).

| País | Precio de la caña al productor (US \$/tonelada) | Costo de la materia prima en el etanol (US \$/litro) | Costo total del etanol (US \$/litro) considerando que la materia prima corresponde a | |
|-------------|---|--|--|----------------|
| | | | 40 % del costo | 50 % del costo |
| Costa Rica | 17,00 | 0,231 | 0,577 | 0,462 |
| El Salvador | 18,64 | 0,248 | 0,620 | 0,496 |
| Guatemala | 18,50 | 0,246 | 0,615 | 0,492 |
| Honduras | 17,73 | 0,236 | 0,590 | 0,472 |
| Nicaragua | 13,00 | 0,173 | 0,436 | 0,346 |
| Panamá | 16,25 | 0,216 | 0,540 | 0,432 |

Sin embargo, en comparación con otros países a nivel mundial, Costa Rica presenta el costo de producción de etanol más alto, como se puede ver en el Cuadro 5.4.

Cuadro 5. 4 Estimación de costos de producción de etanol a nivel mundial (Chaves, 2006).

| País | Costo total del etanol (US \$/litro) |
|-------------|---|
| Australia | 0,145 |
| Tailandia | 0,152 |
| México | 0,185 |
| Brasil | 0,190 - 0,222 |
| EUA | 0,231 - 0,286 |
| India | 0,261 |
| Colombia | 0,240 - 0,300 |
| Francia | 0,386 |

CAPÍTULO 6 - TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN

6.1 Cromatografía

La cromatografía es una técnica analítica utilizada para la separación de los componentes de una mezcla basada en los diferentes grados en los que interactúan con un material. La mezcla a separar se introduce usualmente en la fase móvil, la cual atraviesa la fase estacionaria, ya sea por gravedad o alguna otra fuerza. Los componentes de la mezcla son atraídos y retardados por la fase estacionaria en grados variables, y como resultado, se mueven junto con la fase móvil a velocidades distintas, separándose. La fase móvil puede ser un gas o un líquido, mientras que la fase estacionaria puede ser tanto líquida como sólida (Kenkel, 2002).

Existe toda una gama de técnicas cromatográficas como, la cromatografía de gases (GC), la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), la cromatografía de intercambio iónico (IEC), la cromatografía de capa fina (TLC) y la cromatografía por exclusión de tamaños o permeación de gel (SEC, GPC). Cada tipo de técnica cromatográfica tiene su propia área de aplicación basada en el tipo de muestra, los analitos a separar, la tecnología de columna utilizada para separar los analitos y el tipo de sistema de detección (Carlin & Dean, 2013).

6.1.1 Cromatografía de gases

En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido (GLC) o un sólido (GSC). El gas de la fase móvil, comúnmente llamado gas de arrastre es típicamente Hélio o Nitrógeno purificado. La muestra o patrón se inyecta en el gas portador, atraviesa la columna que contiene la fase estacionaria, donde tiene lugar la separación y a la salida de la columna se detectan electrónicamente los componentes de mezcla separados, apareciendo picos en el cromatograma, según sea la naturaleza del componente, en la Figura 6. 1 se muestra el diagrama de un cromatógrafo de gases (Kenkel, 2002).

La velocidad con que cada analito atraviesa la fase estacionaria, depende de su presión de vapor y de las interacciones entre la molécula y la película química. Cada molécula se caracteriza por un tiempo de retención, que corresponde al tiempo transcurrido entre la inyección del analito y su llegada al detector (Bouchonnet, 2013).

En la cromatografía de gases, las sustancias con altas presiones de vapor estarán fuertemente influenciadas por la fase móvil gaseosa y emergerán de la columna rápidamente (tiempo de retención corto) si su solubilidad en la fase estacionaria es baja. Si sus presiones de vapor son altas, pero su solubilidad en la fase estacionaria también es alta, entonces emergerán más lentamente (tiempo de retención intermedio). Si su presión de vapor es baja, pero tienen una alta solubilidad en la fase estacionaria, el tiempo requerido para la emergencia de la columna será largo (tiempo de retención largo). Los compuestos que tienen un bajo peso molecular y son no polares tienen una alta presión de vapor. Los compuestos que tienen un alto peso molecular y son polares tienen una baja presión de vapor (Kenkel, 2002).

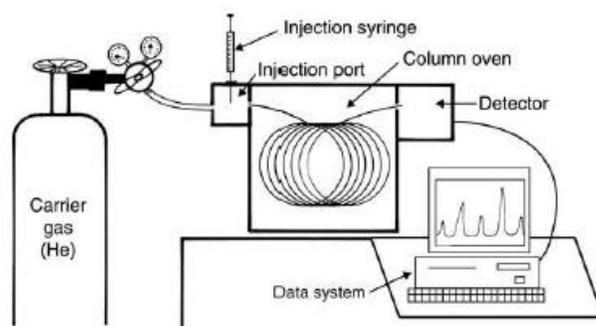


Figura 6. 1 Cromatógrafo de gases (Kenkel, 2002).

Los detectores en cromatografía de gases están diseñados para generar una señal electrónica cuando un gas distinto del gas portador eluye de la columna. Los detectores no solo varían en diseño, sino que también varían en su capacidad para medir concentraciones pequeñas y en selectividad. La selectividad se refiere al tipo de compuesto para el cual se puede generar una señal. El detector de ionización de llama (FID), por ejemplo, puede medir concentraciones muy pequeñas pero no detecta todo, es decir, es selectivo solo para cierta clase de compuestos. El detector de conductividad térmica (TCD), por otro lado, detecta prácticamente todo, es decir, es un detector "universal", pero no detecta concentraciones muy pequeñas.

El FID detecta solo sustancias orgánicas que se queman y se fragmentan en una llama de hidrógeno. Estos hechos impiden su uso para sustancias inorgánicas que no se queman, como agua, dióxido de carbono, entre otras (Kenkel, 2002)

CAPÍTULO 7 - METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo principal de este trabajo es evaluar un catalizador bi-funcional de níquel-cobre en la conversión de bio-etanol a etileno. La reacción se llevará a cabo a nivel de laboratorio en un reactor tubular de lecho fijo.

7.1 Materiales

Los equipos y reactivos que se utilizaron durante la etapa experimental del proyecto, se detallan a continuación.

Cuadro 7. 1 Reactivos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto

| Reactivo | Formula | MM | Densidad (g/mL) | Fabricante | Grado | Pureza | Toxicidad |
|---------------------|----------------------------|-------|-----------------|---------------|------------------|---------|--|
| Nitrato de Aluminio | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 375.1 | | Sigma-Aldrich | Reactivo ACS | 98 % | Corrosivo |
| Hidróxido de Sodio | NaOH | 40 | 2.13 | LAB-QUIMAR | Reactivo ACS | 97 % | Corrosivo |
| Nitrato de Cobre | $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ | 232.6 | | Fermont | Reactivo ACS | 99 % | Nocivo, carburante |
| Nitrato de Níquel | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 290.8 | 2.05 | Sigma-Aldrich | Reactivo ACS | 97 % | Corrosivo, toxico carburante, nocivo, daño al medio ambiente |
| Etanol | C_2H_5OH | 46.0 | 0.789 | LAB-QUIMAR | Reactivo anhidro | 99.99 % | Inflamable, tóxico |
| Acetaldehído | C_2H_4O | 44.0 | 0.785 | Sigma-Aldrich | Reactivo ACS | 99 % | Inflamable, tóxico, irritable |
| Éter Etílico | $(C_2H_5)_2O$ | 74.1 | 0.71 | Merk | Reactivo ACS | 98 % | Tóxico, inflamable |
| Etileno | C_2H_4 | 28.0 | 0.001178 | Trigas | Industrial | 99.6 % | Inflamable, tóxico |
| Metano | CH_4 | 16.0 | 0.000656 | Trigas | Estandar | 5 % | Inflamable, tóxico |
| Nitrógeno | N | 14.0 | 0.0012506 | Praxair | UAP | 99.9 % | - |
| Hidrógeno | H_2 | 2.0 | 0.0000899 | Trigas | UAP | 5 % | Inflamable |

Cuadro 7. 2 Equipos utilizados en el desarrollo experimental del proyecto.

| Equipo | Fabricante | Modelo | Placa UCR |
|--|--------------------|----------------------------------|-----------|
| Balanza analítica | Ballar | PGW 153e | 349356 |
| pH metro | OAKTON | RS232 | 341655 |
| Plantilla con agitación magnética | COLE PARMER | 4803 | 70160 |
| Estufa | Blue M | 543H | 120757 |
| Mufla | JELRUS Temp Master | - | 77540 |
| Prensa | Caver Laboratory | C | 55668 |
| Tamices | COLE PARMER | 3" SS malla 50 3" SS malla 70 | - |
| Reactor tubular de lecho fijo | - | - | - |
| Horno | Carbolite | VST 1200 | 387592 |
| Cromatógrafo de gases | Shimadzu | GC-2014 | 292733 |
| Microondas | CEM | MARS-6 | 367515 |
| Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP.Ms) | Agilent | 7500 cx | 301168 |
| Rayos X | Bruker | D8 Advance Serie II | 282348 |
| Microscopio electrónico de Barrido | HITACHI | S-3700N | 332831 |
| Cañón EDX | IXRF SYSTEMS | X-Beam slice | 383360 |
| Detector EDX | IXRF SYSTEMS | 550i | 332835 |

7.2 Experimental

A continuación, se da una descripción general de cada parte experimental realizada, los procedimientos detallados de cada parte se encuentran en el apéndice D.

7.2.1 Síntesis del soporte de Gamma-Alúmina

El soporte de Alúmina se preparó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, a partir de una precipitación entre una disolución de Nitrato de Aluminio (0.53 M) y otra de Hidróxido de Sodio (4.85 M). Las disoluciones se colocaron en buretas separadas, y se vertieron gota a gota en un beaker con 100 mL de agua destilada con agitación constante se vertieron hasta que la disolución del precursor se acabara, durante este proceso se controló un pH de 10. El precipitado se filtró al vacío y se lavó hasta pH neutro para eliminar los iones de hidróxido, la neutralidad del

agua de lavado se comprobó con papel tornasol para base. En la Figura 7.1 se muestran los procesos de precipitación y filtración.

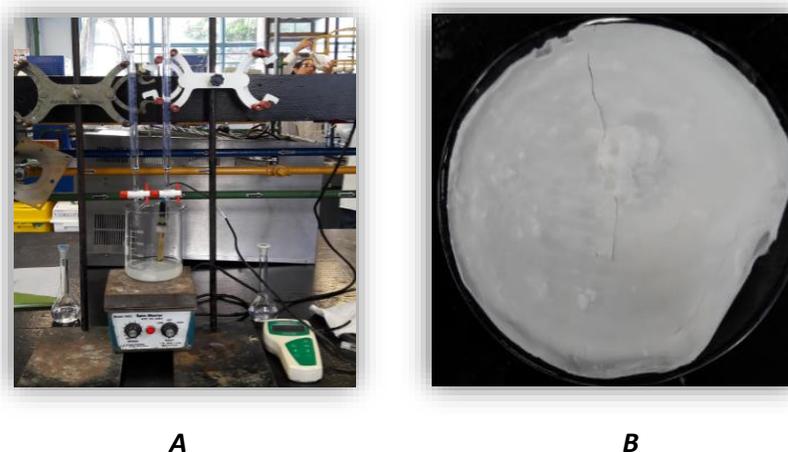


Figura 7. 1 A) Precipitación, **B)** Material filtrado y lavado.

Posteriormente el precipitado fue secado en una estufa a 100 °C por 12 horas, para luego ser calcinado a 500 °C por 4 horas (ver Figura 7.2). Las condiciones anteriores se establecieron a partir de la investigación realizada previamente, con el fin de obtener específicamente la fase gamma (Sección 2.2). Además, se preparó una muestra que fue calcinada a 800 °C, para evaluar el efecto que tiene a temperatura de calcinación en las propiedades del material.



Figura 7. 2 A) Material después del proceso de secado, **B)** Material calcinado.

7.2.2 Caracterización del soporte de Alúmina

El soporte de Alúmina se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos X para determinar su composición y comprobar la formación de la fase gamma. Además, el área superficial del material, se determinó mediante fisorción de Nitrógeno con el método de la isoterma BET.

- **XRD**

El análisis de rayos X, se llevó a cabo en la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica y fue realizado por los técnicos a cargo.

El análisis fue llevado a cabo bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Temperatura: 19 °C
- ✓ Medición de: 10° a 77,850°
- ✓ Detector: LINXEYE SuperSpeed
- ✓ Paso de medición: 0,050°
- ✓ Ánodo (y fuente de rayos-X): Cobre
- ✓ Tiempo por paso: 14,4 s
- ✓ Longitud de onda empleada: 0,1541 nm

- **Fisorción de Nitrógeno**

La fisorción de Nitrógeno, se llevó a cabo en el laboratorio de fisicoquímica de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, en colaboración con el Dr. Erick Castellón.

Primero la muestra debe desgasificarse a una temperatura de 120 °C (para el caso de la Alúmina) y aplicar vacío máximo (-660 mm Hg) por aproximadamente 3 horas, esto para eliminar todo lo que esté adsorbido en la superficie del material. Se comprueba que la muestra está desgasificada por completo si al cerrar el vacío, válvula 4 (ver Figura 7. 3), ésta mantiene su presión constante por al menos 2 minutos (manómetro “a”, -660 mm Hg). La muestra debe ser pesada antes y después de la desgasificación.

Una vez desgasificada la muestra, se realizan inyecciones de helio para determinar el volumen vacío en “a”, éstas se llevan a cabo a temperaturas por debajo de los 0 °C utilizando nitrógeno líquido para enfriar el tubo de la muestra. Antes de sumergir el tubo de muestra en el nitrógeno líquido, se coloca una capucha al tubo de muestra, la capucha adsorberá el nitrógeno líquido manteniendo esta área siempre fría, esto para asegurar que en caso de que el nivel del nitrógeno líquido baje, la muestra se mantenga siempre fría. Las inyecciones de He se deben hacer de una diferencia de

presiones de 100 mmHg, es decir, se llena el volumen "b" (válvula 1) con He a una presión mayor de 100 mmHg (manómetro "b") y luego se hace la inyección a la muestra (válvula 2) hasta que la presión en el manómetro "b" disminuya 100 mmHg. Se deben hacer de 5 a 10 inyecciones.

El volumen "b" es conocido, por lo que con la ecuación de gas ideal y las diferencias de presiones antes y después de cada inyección, se puede determinar los moles que pasan del volumen "b" al volumen "a" y así calcular el volumen "a".

Una vez determinado el volumen "a", se lleva la muestra de nuevo al vacío, y se empiezan las inyecciones de Nitrógeno. En este caso las inyecciones se realizan de la misma manera que se realizan las de He, pero con diferencias de presión de 50 mmHg. Se deben hacer inyecciones de nitrógeno hasta que la presión en "a" llegue por lo menos a una presión de -396 mmHg, debido a que el cálculo del área superficial se determina con los moles que se adsorben en los mesoporos del material, y esto corresponde a los moles que se adsorben entre las presiones de los -627 mmHg y -326 mm Hg (manómetro "a"). El área superficial del material se determina mediante el método de la isoterma BET.

Antes de iniciar las inyecciones de Nitrógeno se debe purgar el sistema para eliminar el Helio que quede atrapado en el volumen "a" y "b", esto aplicando vacío en la línea y haciendo lavados con Nitrógeno sin permitir que éste llegue a la muestra (manteniendo la válvula 3 cerrada).

Si se desconoce por completo el área superficial del material, se recomienda utilizar mínimo 1 g de muestra, esto para asegurar que en caso de que el material posea poca área superficial, se obtengan las inyecciones de nitrógeno suficientes para realizar la curva antes de que la presión en el manómetro "a" llegue a los -326 mm Hg.

Es importante asegurarse de que antes y después de colocar el tubo de la muestra en el dewar con nitrógeno líquido, el sistema debe estar al vacío máximo (-660 mmHg), para evitar que en caso de que haya gas en la línea éste se expanda o comprima por el cambio de temperatura y termine por provocar una ruptura en las líneas del sistema.

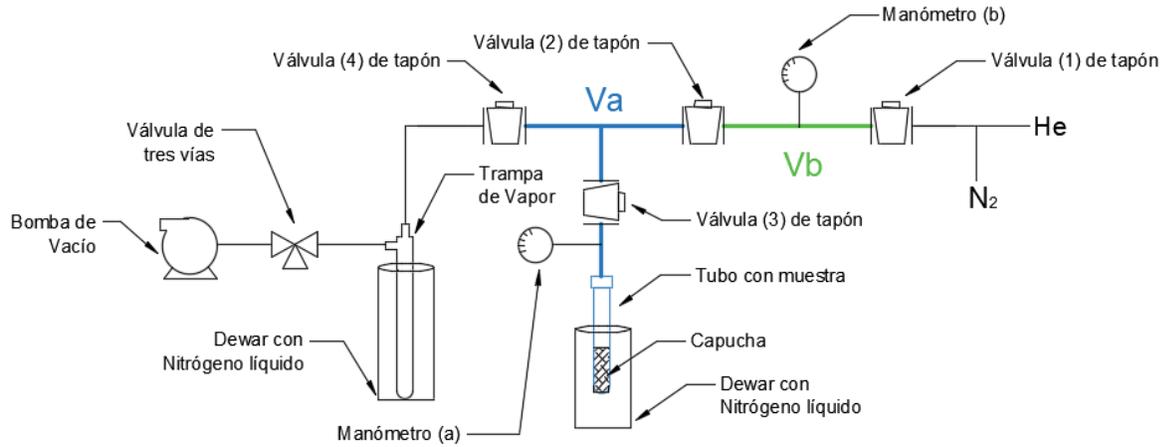


Figura 7. 3 Diagrama del equipo de fisiorción de Nitrógeno (Elaboración propia).

7.2.3 Co-impregnación del soporte de γ -Alúmina con níquel y cobre

El soporte de Alúmina se impregnó al 10 % de metal en diferentes proporciones de níquel y cobre (Ni:Cu 1:2, 1:8) mediante el método de co-impregnación incipiente. El nitrato de níquel y el nitrato de cobre se disolvieron con agua destilada, gota a gota, en un beaker, con el fin de utilizar la menor cantidad de líquido posible. Con un gotero se colocaron gotas de la disolución de metales sobre el soporte de alúmina y se mezcló con ayuda de un agitador de vidrio, esto se observa en la Figura 7.4. Se dejó secar por un rato, y luego se continuó con la impregnación, esto se repitió hasta haber impregnado todo el volumen de disolución. Luego el material fue secado por 24 horas a 120 °C.

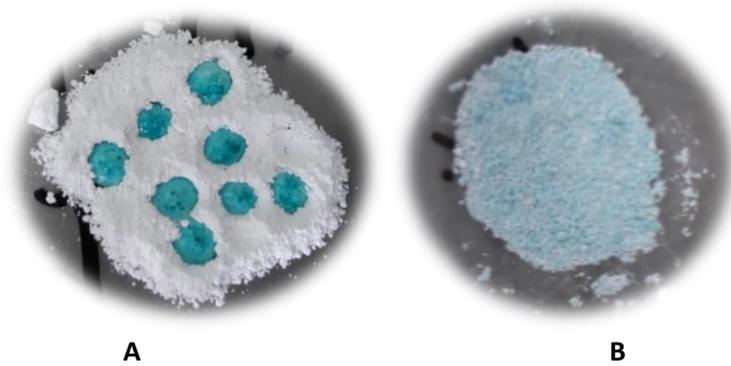


Figura 7. 4 A) Aplicación de la disolución de los metales al soporte, B) Soporte impregnado.

7.2.4 Tamizado del catalizador

Se tableteó el catalizador con una prensa hidráulica a una presión de 15,000 lbf, se quebró en un mortero y se hizo pasar por los tamices de malla 50 (300 μm) y de malla 70 (212 μm). Los fondos se volvieron a tabletear para ser quebrados y tamizados de nuevo y así sucesivamente hasta tener todo el material tamizado en el tamaño de partícula determinado. Este procedimiento se ilustra en la Figura 7.5.



Figura 7. 5 Tableta, quebrado y tamizado del catalizador.

7.2.5 Reducción del catalizador

La reducción de los catalizadores se realizó en el sistema de reacción, se colocó el catalizador dentro del reactor, y este se calentó hasta 450 °C con una rampa de 5 °C / min y se hizo pasar un flujo de 80 mL / min de la mezcla de 5 % H₂/Ar, por 4 horas. Las condiciones anteriores se establecieron a partir de la investigación realizada por la profesora Bárbara Miranda, Ph.D durante su doctorado, “Hydrogenolysis of glycerol over Ni-based catalysts”. La reducción de cada catalizador se realizó el día antes de cada reacción, una vez terminada la reducción el catalizador se dejaba dentro del reactor tapado y se dejaba enfriar a temperatura ambiente.

7.2.6 Método y curvas de calibración para el análisis de los productos gaseosos mediante cromatografía de gases.

El método para el análisis de los productos gaseosos se basó en las normas ASTM D6159-97 y D3612.

Condiciones:

- Columna: Carboxen-1010 PLOT (30 m x 0.53 mm ID)
- Temperatura del horno: 230 °C
- Temperatura de inyección: 105 °C
- Temperatura del detector: 230 °C
- Detector: FID
- Inyección: 100 µl
- Split ratio: 60
- Gas de arrastre: Helio

Primeramente, se procedió a determinar el tiempo de retención y a preparar la curva de calibración para el producto principal de interés, el etileno. Para ello se utilizó un bulbo de vidrio (mostrado en la Figura 7.6) para tomar la muestra de etileno del cilindro de gas, al bulbo se le hicieron tres lavados con etileno, después de los lavados se cerró la válvula de salida y se llenó el bulbo por 5 minutos.



Figura 7. 6 Bulbo para muestras gaseosas.

Con una jeringa acoplada a una válvula de 3 vías se tomó del bulbo una muestra de etileno de 10 mL, ésta se inyectó a un vial para gases de 5 mL (se debe inyectar una cantidad de muestra igual al doble de la capacidad del vial para asegurarse que éste quede completamente lleno), al cual se le eliminó previamente todo el aire contenido aplicándole vacío con ayuda de una bomba con una jeringa acoplada. Con una aguja sumergida en agua se pinchó el vial para liberar la presión de éste y llevarlo a presión atmosférica, tal como se observa en la Figura 7.7. Se prepararon dos viales de la misma forma.



Figura 7. 7 Inyección de la muestra de etileno al vial de 5 mL y liberación de presión del vial.

Con la jeringa para cromatografía de gases se tomó la muestra de etileno del vial y se inyectó en el cromatógrafo de gases, el cual ya estaba estabilizado bajo las condiciones descritas anteriormente. Esto se hizo por triplicado para cada vial con etileno, para determinar el tiempo de retención del etileno.

Una vez determinado el tiempo de retención del analito se procedió a realizar la curva de calibración, para esto se hicieron mezclas de etileno – aire en el vial de 5 mL, en diferentes proporciones de etileno (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) % v/v, luego estas mezclas fueron inyectadas al cromatógrafo y se integró el área de los picos obtenidos. Con la relación de gas ideal y la cantidad de carbonos del etileno se obtienen las curvas de calibración en términos de moles de compuesto y moles de carbono.

7.2.7 Método y curvas de calibración para el análisis del producto líquido mediante cromatografía de gases

El método para el análisis de los productos líquidos se basó en métodos encontrados en la literatura para compuestos volátiles orgánicos, se analizó etanol, acetaldehído, éter etílico y ácido acético. Las condiciones de análisis del método desarrollado son las siguientes:

Condiciones:

- Columna: SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m df)
- Temperatura del horno: 35 °C
- Temperatura de inyección: 180 °C
- Temperatura del detector: 200 °C
- Detector: FID
- Inyección: 1 μ l
- Split ratio: 20
- Gas de arrastre: Helio

Para las curvas de calibración se prepararon disoluciones en diferentes concentraciones de los analitos,

| Analito | Concentración v/v |
|-----------------|--------------------------|
| • Acetaldehído | 1 %, 2 %, 5 %, 10 % |
| • Éter Etílico | 2 %, 5 %, 7 %, 10 % |
| • Etanol | 0.1 %, 0.5 %, 2 %, 5 % |
| • Ácido Acético | 0.1 %, 0.5 %, 2 %, 5 % |

Cada concentración de cada analito se inyectó por duplicado y se obtuvo el promedio de las áreas y de los tiempos de retención. Con la densidad, masa molar y cantidad de carbonos de cada compuesto, se obtienen las curvas de calibración en términos de moles de compuesto y moles de carbono para cada analito.

7.2.8 Método para la cuantificación de un cromatograma que presente picos traslapados.

La deconvolución es un tratamiento que se aplica a los datos para la descomposición de picos que se superponen entre sí, permitiendo extraer información del pico oculto. OriginLab proporciona la herramienta *Multiple Peak Fit* para realizar este tipo de análisis.

Previo a cada corrida realizada el sistema de cromatografía de gases fue estabilizado y el background eliminado, por lo que todos los cromatogramas presentan una línea base constante, facilitando así el tratamiento de datos en la deconvolución.

El tipo de archivo que genera el software GC Solution (software del cromatografo de gases) con los datos de los cromatogramas obtenidos es **.GCD**. Este tipo de archivo no puede ser abierto en **OriginLab**, por lo que inicialmente se convirtieron estos archivos **.GDC** a **.XY** para poder ser trabajos en **OriginLab**, utilizando el software **OpenChrome** (software libre).

El tratamiento se le aplicó a dos cromatogramas, con el fin de ejemplificar los pasos a seguir para llevar a cabo dicho tratamiento. En el Anexo2 se encuentra paso a paso ilustrado como ejecutar la deconvolución de los datos con ayuda del software Origin lab.

7.2.9 Evaluación del catalizador de alúmina impregnado con Níquel y Cobre en la reacción de deshidratación del etanol

La reacción se llevó a cabo a nivel de laboratorio, en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a presión atmosférica, utilizando un horno tubular para el calentamiento. Para sostener el catalizador en el centro del reactor se utilizó una malla 200 de acero inoxidable. Se utilizó nitrógeno UAP al 99.9 %, como gas de arrastre con un flujo de 55 mL/min. Se colocó una termocupla dentro del reactor (muy cercana a la cama del catalizador) para así controlar la temperatura de reacción (300 °C a 450 °C). Se alimentó 0.1 mL/min de una disolución de etanol al 20 % al sistema por medio de una bomba de jeringa y se evaporó en un serpentín antes de ingresar en mezcla con el gas de arrastre al reactor, el diagrama del equipo experimental se muestra en la Figura 7.8. Los productos a la salida del reactor se hicieron pasar por un condensador, obteniendo una corriente de producto líquido y otra de producto gaseoso. Se utilizó un embudo para recolectar los productos líquidos, y un bulbo de vidrio para almacenar los productos gaseosos. Tanto los productos líquidos como los gaseosos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC).

El muestreo se realizó cada 20 minutos por 5 horas y media, a partir de que cayera la primera gota de líquido en el embudo, cada muestra líquida se hizo pasar por un filtro para cromatografía con poro de 0.45 µm, además se midió el volumen de cada muestra líquida. Se utilizó 1 µL de cada muestra para ser analizadas en el GC, cada análisis se realizó por duplicado.

Del bulbo de vidrio se tomó una muestra de gas de 10 mL con una jeringa, se pasó a un vial de 5 mL, se liberó la presión del vial y de éste se tomó una muestra de 100 µL con la jeringa de cromatografía de gases para ser analizado en el GC, cada análisis se hizo por duplicado.\

- **Variables experimentales**

Se establecieron como variables controlables fijas el flujo de la bomba y del gas de arrastre, el tiempo de reacción, el porcentaje de metal en el catalizador y la masa de catalizador a utilizar. Los valores de éstas se determinaron con respecto a la investigación bibliográfica realizada y a partir de algunas pruebas realizadas previamente.

La temperatura de reacción, la proporción másica Ni:Cu del catalizador y la concentración de la disolución de etanol se variaron en las diferentes corridas realizadas, los niveles de estas variables se establecieron a partir de la investigación bibliográfica hecha.

Se llevaron a cabo distintas corridas experimentales para probar si a partir de este catalizador se lograba obtener etileno a partir de etanol.

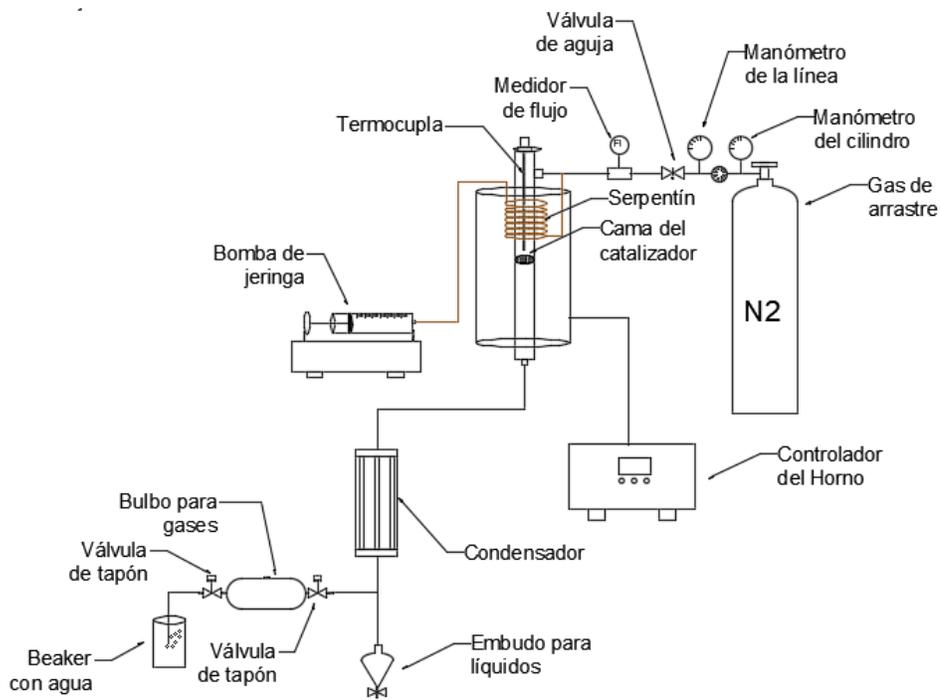


Figura 7. 8 Diagrama de equipo experimental.

7.2.10 Caracterización del catalizador de níquel y cobre

Al igual que al soporte de alúmina, a los catalizadores impregnados en diferentes proporciones de níquel y cobre, se les realizó las pruebas de XRD y área superficial, bajo las condiciones descritas anteriormente.

Además se realizó una prueba de ICP-MS al catalizador 1:8 Ni:Cu, para determinar si el contenido de metal impregnado a partir del método utilizado concordaba con la proporción deseada (10 %).

A ambos catalizadores se les realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología del material y un análisis de espectrometría de difracción de rayos X para determinar la composición elemental del material.

- **ICP-MS**

El análisis de ICP-MS fue realizado en el Laboratorio de Calidad de Aguas del Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA).

Previo al análisis, los metales fueron extraídos del material por medio de una digestión con ácido nítrico.

- **SEM-EDX**

Se hicieron 2 montajes de cada muestra sobre una placa (diámetro: 51 mm) utilizando cinta de carbón doble cara, un montaje por muestra fue cubierto con oro (1C y 2C) en un metalizador con un cátodo de oro, para darle conductividad y durabilidad a la muestra y así obtener mejores imágenes en el análisis de SEM, esto se ilustra en la Figura 7. 9 Montaje de las muestras y metalizador con cátodo de oro. Las muestras sin recubrir se utilizaron para el análisis de EDX.

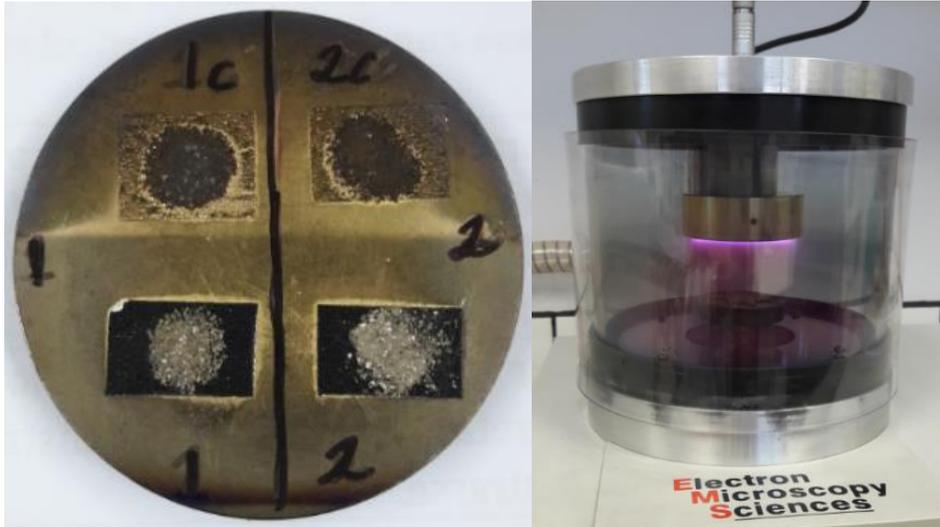


Figura 7. 9 Montaje de las muestras y metalizador con cátodo de oro.

La placa con el montaje de las muestras se colocó en la cámara de muestra (Figura 7. 10) del microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3700N. Se llevó la muestra a 60 Pascales y se estableció una altura de 6 mm para realizar el análisis. Se tomaron imágenes de ambas muestras en aumentos de 11, 50, 100, 150 y 4000, en el aumento de 100 se midió el tamaño de la partícula.



Figura 7. 10 Cámara de la muestra.

Luego se estableció una altura entre 10 mm y 12 mm para el análisis EDX y se trabajó en las muestras sin recubrimiento. En la Figura 7. 11 se muestra el equipo empleado.

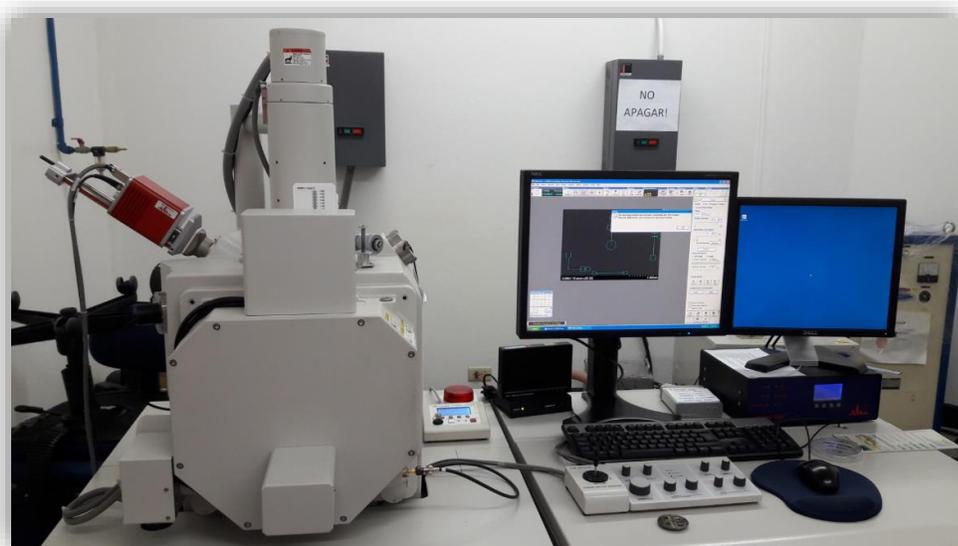


Figura 7. 11 Microscopio electrónico de barrido acoplado a espectrometría de difracción de rayos.

CAPÍTULO 8 - ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1 Preparación y caracterización del soporte Alúmina

Los rendimientos de la reacción para la obtención de la alúmina a partir de la precipitación entre nitrato de aluminio e hidróxido de sodio, se resumen en el Cuadro 8. 1 para las 3 muestras preparadas, donde se puede ver que los valores de rendimiento están entre un 48 % y un 74 %.

Cuadro 8. 1 Rendimientos de la reacción obtenidos en la preparación del soporte de alúmina

| Muestras | Masa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Masa teórica de Al_2O_3 (g) | Masa obtenida real de Al_2O_3 (g) | Rendimiento (%) |
|---|--|---|---|-----------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}500}(\text{M1})$ | 20 | 5.329 | 2.991 | 56 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}500}(\text{M2})$ | 120 | 31.975 | 23.836 | 74 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}826}(\text{M1})$ | 20 | 5.329 | 2.568 | 48 |

Los porcentajes tan bajos del rendimiento de esta reacción se deben a que la energía reticular del óxido de aluminio es de -1,5178.9 KJ/mol, según el ciclo termodinámico, que es la energía requerida para formar un mol del compuesto iónico de óxido de aluminio a partir de sus iones en estado gaseoso.

En la literatura se reportan diferentes métodos de preparación del óxido de aluminio y diferentes precursores para mejorar el rendimiento y características físicas del óxido de aluminio, sin embargo para el presente proyecto se buscaba un método sencillo y rápido, que permitiera obtener alúmina con un área superficial mayor a 100 m²/g, para ser considerado como un soporte potencial, además que las cantidades necesarias de catalizador para el presente proyecto son de aproximadamente 0.15 g, por lo que no se necesitaba producir cantidades grandes del mismo.

Las muestras de alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}500}\text{M1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}826}\text{M1}$ se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X en cristal y fisiorción de nitrógeno con el fin determinar su fase cristalina y el área superficial del material.

En la Figura 8. 1 se muestran los difractogramas para las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}500}\text{M1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}826}\text{M1}$, en donde se puede ver que para la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_T_{\text{cal}500}\text{M1}$ se identifican los picos correspondientes

a la fase γ - Al_2O_3 ($2\theta = 37.5^\circ, 45.7^\circ$ y 66.7°), mientras que para la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}826\text{M}1}$ se tiene una mezcla de fases, ya que se identifican picos correspondientes a la fase α - Al_2O_3 ($2\theta = 43.4^\circ, 57.5^\circ$ y 67.3°) y otros picos correspondientes al óxido de aluminio en otras fases.

Se observa que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500\text{M}1}$ presenta un difractograma con picos gruesos, mientras que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}826\text{M}1}$ presenta picos más finos, esto indica que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}826\text{M}1}$ es más cristalina que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500\text{M}1}$. Las fases más cristalinas como lo es la alfa, presentan menor área superficial pero son más selectivas en los productos de la reacción (Da, Barbosa, Schwaab, Calsavara, & Fernandes, 2013).

Para la presente investigación se buscaba obtener la fase gamma, debido a que se requiere un soporte con gran área superficial para posteriormente ser impregnado con metales.

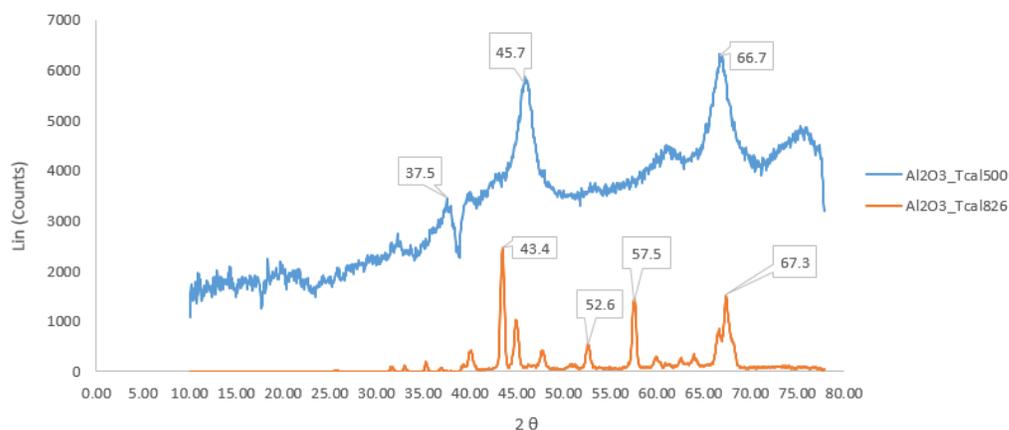


Figura 8. 1 Difractograma para las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}826}$.

Con la técnica de fisisorción de nitrógeno se determinó el área superficial de las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500\text{M}1}$, $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500\text{M}2}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}826\text{M}1}$ con base al método BET. Previo a la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas al vacío a una temperatura de 120°C .

Como inicialmente se desconocía por completo el área del material, para la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Tcal}500\text{M}1}$ se colocó 1.7902 g para realizar la prueba, la desgasificación tardó aproximadamente 5 horas obteniendo una masa del material desgasificado de 1.6374 g, dando como resultado una pérdida del 8.5 % de su masa inicial, a partir de este resultado ya se podía sospechar de que el material

poseía un área superficial bastante alta, ya que tenía adsorbido una cantidad significativa de agua en su superficie.

Para la repetición de esta muestra, es decir $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$ se decidió colocar una cantidad menor de muestra (0.5422 g) y además se dejó la noche anterior en una estufa a 120 °C para eliminar previamente el agua contenida en su superficie y facilitar la desgasificación. Después de la desgasificación de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$ se obtuvo una masa de 0.5027 g, dando como resultado una pérdida del 7.3 % de la masa inicial, muy similar a la pérdida en la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}1}$. La desgasificación de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$ tardó aproximadamente 2 horas, por lo que la disminución de masa y la eliminación previa de humedad en la muestra dieron resultados positivos en cuanto a la disminución del tiempo de desgasificación.

Para la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}826\text{M}1}$ se utilizó 1.2621 g para el análisis, la desgasificación tardó aproximadamente 3 horas, se obtuvo una masa del material desgasificado de 1.2343 g, perdiendo un 2.2 % de su masa inicial; un 6.3 % menos que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}1}$ y un 5.1 % menos que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$.

La mayor cantidad de humedad adsorbida en los poros de las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$, indica que poseen mayor área superficial que la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}826\text{M}1}$, lo cual concuerda con lo mencionado anteriormente, respecto a la forma de los picos en el difractograma de XRD. En el Cuadro 8. 2 se resume la información anterior:

Cuadro 8. 2 Porcentajes de masa perdidos en la desgasificación de las muestras realizada para la prueba de determinación de área superficial.

| Muestra | Masa inicial (g) | Masa desgasificada(g) | Porcentaje masa perdida (%) |
|---|------------------|-----------------------|-----------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}1}$ | 1.7902 | 1.6374 | 8.5 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$ | 0.5422 | 0.5027 | 7.3 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}826\text{M}1}$ | 1.2621 | 1.2343 | 2.2 |

En la Figura 8.2 se observa las isotermas BET obtenidas para cada muestra, a simple vista se puede ver la diferencia entre los moles de nitrógeno adsorbidos por las muestras calcinadas a 500 °C ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}500\text{M}2}$) y la muestra calcinada a 826 °C ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}_{\text{cal}826\text{M}1}$).

Para las 3 isotermas se identifica claramente el llamado **punto B** (verde), que sería el punto de inflexión de la curva, que indica el momento en que se completa la mono capa, típico comportamiento de materiales mesoporosos.

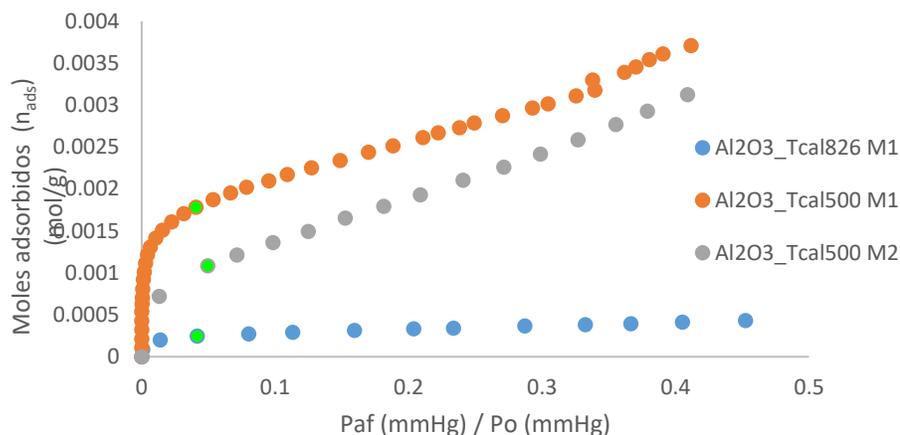


Figura 8. 2 Isoterma BET para las muestras Al₂O₃_Tcal826_{M1}, Al₂O₃_Tcal500_{M1}, Al₂O₃_Tcal500_{M2}.

Para las muestras Al₂O₃_Tcal500_{M1} y Al₂O₃_Tcal500_{M2} se obtuvieron valores de área superficial de 217 m²/g y 193 m²/g, respectivamente, los valores son cercanos, dando como resultado la comprobación de la reproducibilidad del método de preparación del soporte, además es importante mencionar que los valores de las áreas obtenidas son satisfactorios, ya que como se mencionaba al inicio, un material es considerado como un soporte potencial cuando presenta valores de área superficial mayores a los 100 m²/g. Mientras que para la muestra Al₂O₃_Tcal826_{M1} se obtuvo un valor de área de 25 m²/g, este valor tan bajo comparado con los valores obtenidos para las otras dos muestras, puede deberse a la alta temperatura de calcinación empleada (826 °C). En el Cuadro 8. 3 se resume la información anterior.

Cuadro 8. 3 Datos de área superficial para las muestras Al₂O₃_Tcal826_{M1}, Al₂O₃_Tcal500_{M2}, Al₂O₃_Tcal826_{M1}.

| | Muestras | | |
|--|--|--|--|
| | Al ₂ O ₃ _Tcal500 (M1) | Al ₂ O ₃ _Tcal500 (M2) | Al ₂ O ₃ _Tcal826 (M1) |
| Area superficial S bet (m²/g)= | 217.0288 | 193.3700 | 24.7267 |

8.2 Preparación y caracterización del catalizar de níquel y cobre.

La muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tcal500}_{\text{M2}}$ se co-impregnó en las proporciones 1:8 y 1:2 Ni:Cu, ambas con un 10 % de metal, estos catalizadores fueron caracterizados mediante ICP-Ms, SEM y EDX para determinar composición elemental y morfología.

Primeramente se realizó un análisis de ICP-Ms a la muestra Ni:Cu_1:8_{M1} para determinar si el procedimiento seguido para la co-impregnación permite obtener la proporción deseada de metal a partir de los cálculos teóricos. El análisis de ICP-Ms (Anexo1) dio como resultado para la muestra Ni:Cu_1:8_{M1} un porcentaje másico de 7.12 % de cobre y 0.913 % de níquel. Con esto se comprobó que el método de co-impregnación incipiente permitía obtener las proporciones de níquel y cobre deseadas, ya que teóricamente se esperaba un 9 % m/m para el cobre y un 1 % m/m para el níquel, por lo que las siguientes muestra se prepararon bajo este método.

Una vez reducidas las muestras Ni:Cu_1:8_{M1} y Ni:Cu_1:2_{M1} se les realizó la prueba de fisiorción de nitrógeno para determinar el efecto que tiene la impregnación de los metales en el área superficial del material.

Se obtuvo un valor de área superficial para la muestra Ni:Cu_1:8_{M1} de 129 m²/g y de 156 m²/g para la muestra Ni:Cu_1:2_{M1}. En ambos casos hay una disminución notoria del área con respecto al soporte (193 m²/g), por lo que la impregnación de metales conduce a un bloqueo en los poros del soporte por los cristales metálicos (Miranda, 2015). Sin embargo, ambas muestras impregnadas poseen áreas superficiales potenciales para ser utilizadas en catálisis. La información anterior se resume en el Cuadro 8. 4.

Cuadro 8. 4 Datos de área superficial para las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tcal500}_{\text{M2}}$, Ni:Cu_1:8_{M1} y Ni:Cu_1:2_{M1}

| | Muestras | | |
|--|--------------------|-----------|-----------|
| | Al2O3_Tcal500 (M2) | Ni:Cu_1:8 | Ni:Cu_1:2 |
| Área Superficial S bet (m ² /g)= | 193.3700 | 129.5365 | 155.9072 |

La muestra Ni:Cu_1:2_{M1} presenta ligeramente un valor mayor en área superficial que la muestra Ni:Cu_1:8_{M1}, esto se puede deber a que el radio atómico del cobre (1.28 Å) es mayor que el del níquel (1.24 Å) por lo que el cobre bloquea y ocupa mayor espacio en los poros del soporte.

En la Figura 8.3 se muestran las isothermas BET para las muestras Ni:Cu_1:8_{M1}, Ni:Cu_1:2_{M1} y Al₂O₃_Tcal500_{M2}, ninguna de las isothermas presenta un comportamiento anómalo, y se puede ver claramente la diferencia entre los moles adsorbidos por cada muestra durante el análisis.

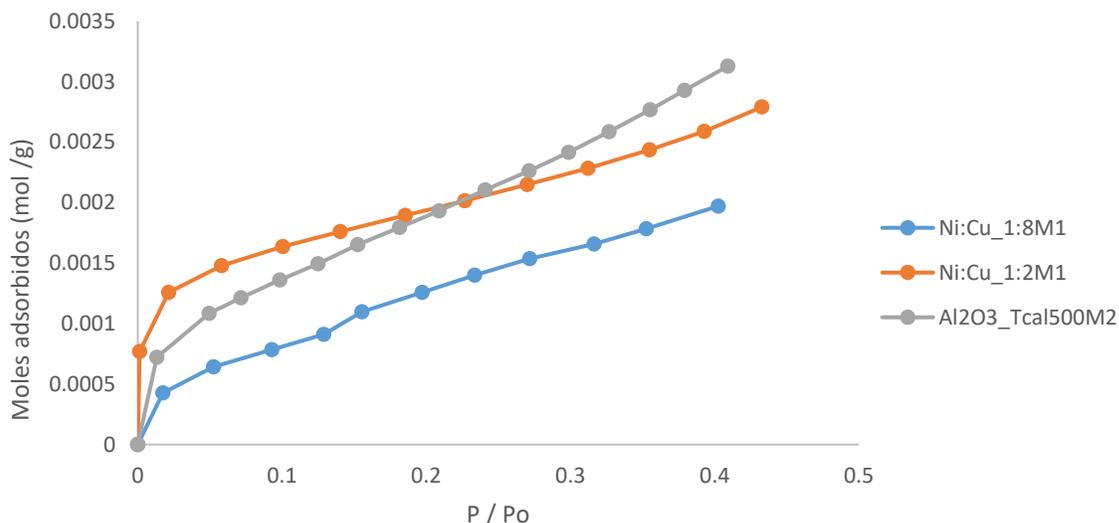


Figura 8. 3 Isothermas BET para las muestras Ni:Cu_1:8_{M1}, Ni:Cu_1:2_{M1} y Al₂O₃_Tcal500_{M2}

La morfología de las muestras Ni:Cu_1:8_{M1} y Ni:Cu_1:2_{M1} reducidas se determinó por medio del análisis SEM que a su vez estaba acoplado a un EDX el cual permitió un análisis de composición elemental de cada muestra.

En la Figura 8.4 se muestran las imágenes obtenidas en el análisis SEM para las muestras Ni:Cu_1:8_{M1} y Ni:Cu_1:2_{M1} con un aumento de 50 y de 100. Se puede ver que las muestras presentan una morfología irregular, ya que éstas no fueron moldeadas, pero sí tamizadas para que estuvieran en un rango entre 300 μm y 212 μm . Las mediciones de los diámetros de las partículas tomadas en el aumento de 100 concuerdan con el tamaño que se deseaba obtener a partir del proceso de tamizado, ya que se pueden observar partículas con diámetros de 212 μm , 225 μm , 321 μm , etc.

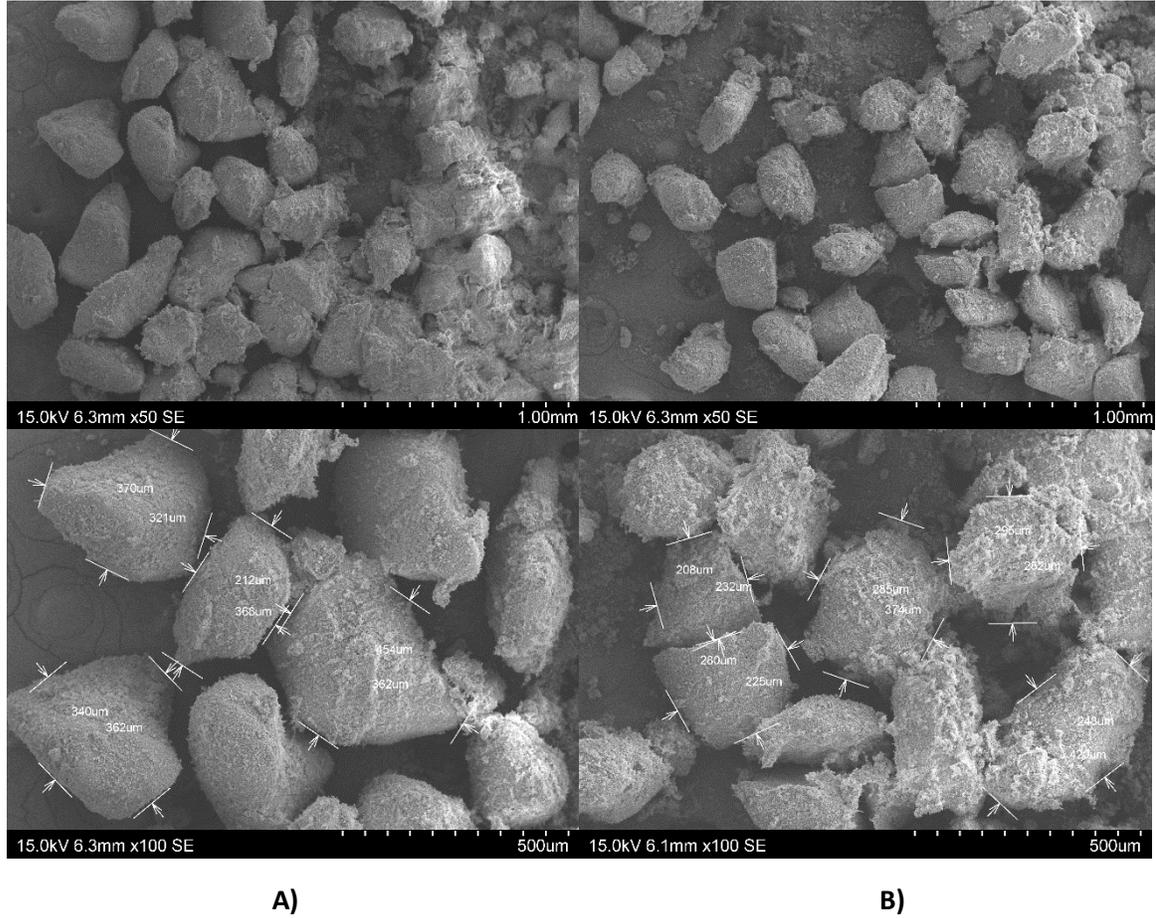


Figura 8. 4 Análisis SEM para las muestras **A)** Ni:Cu_1:8M1 **B)** Ni:Cu_1:2M1 a 6mmx50 y 6mmx100

En la Figura 8.5 se muestran las imágenes obtenidas en el análisis SEM para las muestras Ni:Cu_1:8M₁ y Ni:Cu_1:2M₁ con un aumento de 150 y de 4000. En un aumento de 150 se puede observar un carácter más heterogéneo, se podría decir que se puede ver acumulación de material sobre la superficie en la muestra Ni:Cu_1:2M₁, mientras que en la muestra Ni:Cu_1:8M₁ las partículas parecen ser más homogénea. Con un aumento de 4000 se puede ver que ambos materiales presentan alta porosidad, esto se relaciona con los valores altos de área superficial que presentan las muestras.

·
·

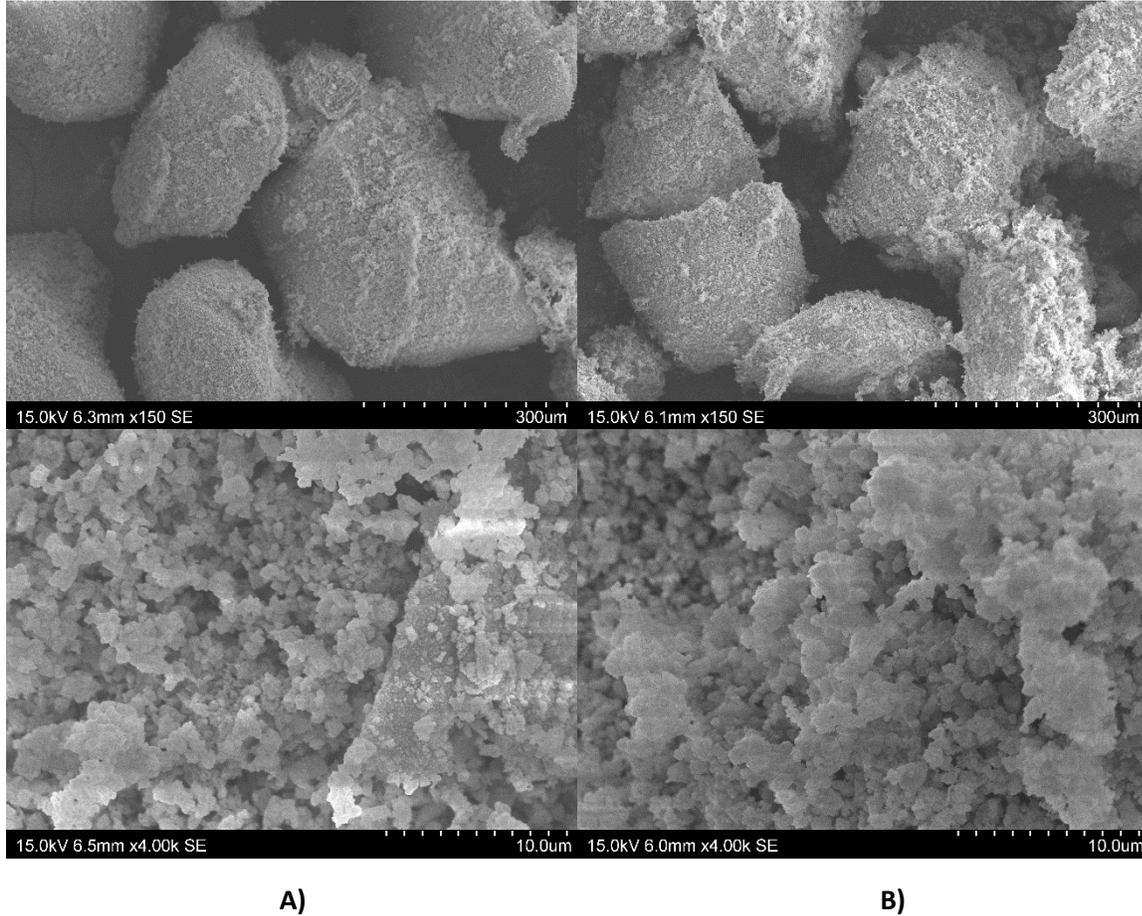


Figura 8.5 Análisis SEM para las muestras **A)** Ni:Cu_1:8M1 **B)** Ni:Cu_1:2M1 a 6mmx150 y 6mmx4000

Al realizar el análisis EDX a las muestras Ni:Cu_1:8_{M1} y Ni:Cu_1:2_{M1} se obtuvo la composición elemental de los metales en cada muestra. El resultado obtenido es muy cercano a lo que se esperaba obtener teóricamente, ya que para la muestra Ni:Cu_1:8_{M1} que consistía en un porcentaje másico teórico de 9 % cobre y 1 % níquel, se obtuvo 10.588 % cobre y 1.309 % níquel en el análisis EDX. Y para la muestra Ni:Cu_1:2_{M1} que teóricamente debería contener un porcentaje másico de 7 % cobre y 3 % níquel, en el análisis EDX se obtuvo 7.080 % de cobre y 3.527 % de níquel, por lo que se concluye que el método de co-impregnación incipiente permitió obtener las proporciones de metales deseadas en cada muestra.

8.3 Método de análisis por GC de los productos gaseosos de la reacción

El análisis de los productos gaseosos obtenidos se llevó a cabo por medio de cromatografía de gases. Además del producto principal, etileno, se esperaba obtener productos secundarios como metano y etano.

Se utilizó la columna Carboxen-1010 PLOT (Porous Layer Open Tubular) (30 m x 0.53 mm ID), se escogió esta columna que se encontraba disponible en el laboratorio de Ingeniería Química, ya que es ideal para la separación de gases permanentes (helio, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano) y de hidrocarburos ligeros (C2 - C3). El grupo activo de la matriz de la fase de la columna es un tamiz molecular de carbono.

Se trabajó a una temperatura del horno de 230 °C, 100 µl de inyección a 105 °C, con el detector FID a 230 °C, un split ratio de 60 y helio como gas de arrastre. Estas condiciones fueron establecidas bajo las normas ASTM D6159-97 y ASTM D3612-96, la cuales se basan en la determinación de etileno y sus impurezas.

Bajo estas condiciones se detectó el etileno en un tiempo de retención de 6.00 minutos, utilizando un patrón con una pureza del 99.5 %. El pico no presenta ninguna forma anómala y no se detectó presencia de impurezas, se inyectó la muestra pura por duplicado, como se muestra en la Figura 8.6



Figura 8.6 Tiempo de retención para la muestra patrón de etileno, determinado por duplicado.

Es importante mencionar que también se hicieron pruebas para la detección del etileno utilizando el detector TCD, sin embargo no se obtuvo resultado, por lo que se procedió a pasar el FID el cual es más sensible a pequeñas concentraciones.

Bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, se inyectó una mezcla patrón que contenía 5 % de metano, 30 % monóxido de carbono, 15 % dióxido de carbono, 25 % hidrógeno y 25 % nitrógeno, esto con el fin de poder identificar el metano, posible producto secundario de la reacción.

Para detectar el monóxido de carbono y dióxido de carbono utilizando el detector FID se debe insertar un reactor de metanización entre la columna y el detector con hidrógeno como gas de reducción, para convertir ambas especies en metano y que puedan ser detectadas por el FID (ASTM D2505 – 88), por lo que la detección de estos dos analitos en la inyección de la mezcla patrón fue descartada.

Durante pruebas previas, bajo el método establecido se inyectó en varias ocasiones aire, el cual está compuesto principalmente de nitrógeno, y no se detectó ninguna especie, por lo que tampoco se esperaba detectar el nitrógeno de la muestra patrón.

Al inyectar la muestra patrón, sólo se detectó un pico al tiempo de 3.5 minutos como se muestra en la Figura 8.7 La norma ASTM D6159-97 indica el uso del FID para el análisis de impurezas de hidrocarburos como el metano y se refiere a la norma ASTM D2504-88 para el análisis de gases no condensables permanentes como el hidrógeno, la cual indica que en este caso se utiliza el detector TCD.



Figura 8. 7 Mezcla patrón (5 % de metano, 30 % monóxido de carbono, 15 % dióxido de carbono, 25 % hidrógeno y 25 % nitrógeno), por duplicado.

Es posible que el pico detectado en la mezcla patrón sea metano, debido a que el FID detecta sólo sustancias orgánicas que se queman y se fragmentan en una llama de hidrógeno. Estos hechos impiden su uso para sustancias inorgánicas que no se queman. Sin embargo, para el presente trabajo, no se realizó una prueba que permitiera descartar la detección del hidrógeno bajo este método.

8.4 Método de análisis por GC de los productos líquidos de la reacción

Los productos obtenidos en la corriente líquida se analizaron por cromatografía de gases. Además del etanol (alimentación) se esperaba obtener productos como acetaldehído, éter etílico y ácido acético. Por lo que el método utilizado se basó en referencias bibliográficas y en condiciones recomendadas por proveedores para el análisis de productos orgánicos volátiles.

Se utilizó la columna SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m df), la cual contiene una fase de baja polaridad que consiste en 5 % difenil y 95 % de dimetilpolisiloxano. Se utilizó esta columna debido a que era la más adecuada que se encontraba disponible en el laboratorio de Ingeniería Química para analizar los analitos deseados, ya que tiene aplicaciones para el análisis de drogas, impurezas en solventes, pesticidas, hidrocarburos, aceites esenciales y semivolátiles.

Se trabajó a una temperatura de horno de 35 °C, con un volumen de inyección de 1 μ l a 180 °C, un split ratio de 20, detector FID a 200 °C y helio como gas de arrastre. Bajo estas condiciones se inyectó un patrón de cada analito por separado, y se obtuvo un tiempo de retención de 2.3745 minutos para el acetaldehído, 2.6449 minutos para el éter etílico, 2.828 para el etanol y 7.106 para el ácido acético, como se muestra en la Figura 8.8.

Los picos de etanol y ácido acético, que en este caso sería los componentes menos volátiles, presentan una forma poco común, mientras que los picos de acetaldehído y éter etílico, en este caso los componentes más volátiles, no presentan ningún comportamiento anómalo.

Es importante mencionar, que es posible que la forma del pico del etanol y del ácido acético afectara en los tiempos de retención de esto conforme su concentración varié, ya que este pico aumento su grosor conforme aumenta su concentración.

Además, es notorio el traslape que hay entre el etanol y el éter etílico, lo cual podría afectar en la separación de dichos analitos dependiendo de su concentración.

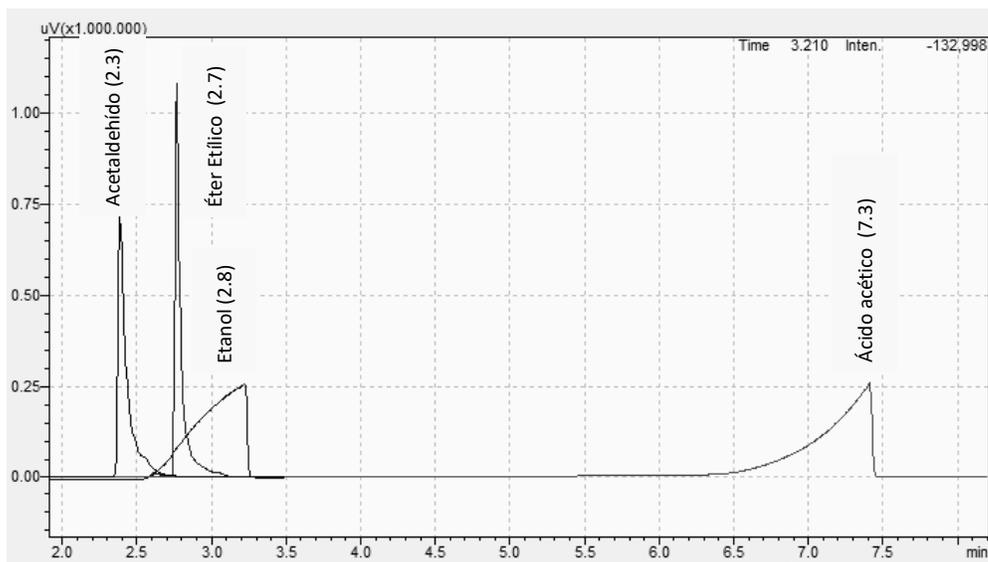


Figura 8. 8 Tiempos de retención detectados para las muestras patrón de acetaldehído (2.3745 mins), éter etílico (2.6449 mins), etanol (2.828mins) y ácido acético (7.106 mins).

Cabe destacar, que se intentaron otros métodos antes del descrito anteriormente (método 3) como se resume en el Cuadro 8. 5, sin embargo el método 3 fue el que dio mejores resultados en cuanto a la separación del éter etílico y el etanol, como se muestra en la Figura 8.9, en donde en A y B los picos correspondientes al etanol y éter etílico se ven totalmente traslapados, mientras que en C hay una ligera separación de estos, por lo que se decidió trabajar con el método 3, para el análisis de los productos de las reacciones.

Cuadro 8. 5 Métodos para el análisis de los productos líquidos por cromatografía de gases.

| Condiciones | Método 1 | Método 2 | Método 3 |
|-------------------------------|--|--|----------|
| Temperatura de columna (°C) | 400 | 35 °C (2 min), y 5 °C/min hasta 200 °C | 35 |
| Split ratio | 32.9 | 20 | 20 |
| Temperatura de inyección (°C) | 200 | 180 | 180 |
| Temperatura del detector FID | 210 | 200 | 200 |
| Volumen de inyección (µl) | 1 | 1 | 1 |
| Gas de arrastre | Helio | Helio | Helio |
| Columna | Columna: SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm df) | | |

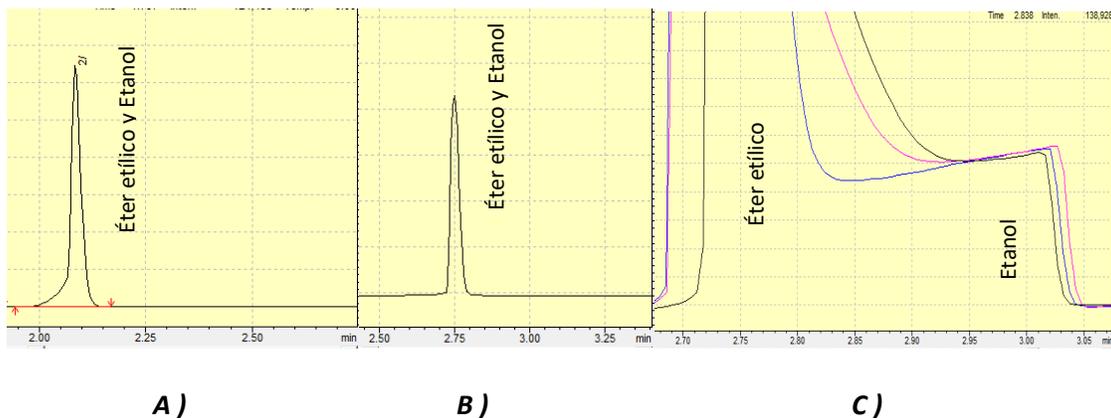


Figura 8. 9 Mezcla 50/50 éter etílico-etanol **A)** Método 1 **B)** Método 2 **C)** Método 3

Es importante mencionar que el análisis de los líquidos se decidió realizar por cromatografía de gases y no líquida, debido a que con ayuda de los técnicos, profesionales en el área y la investigación bibliográfica, se llegó a la conclusión que al ser compuestos tan volátiles no era recomendable utilizar cromatografía líquida, afectando de manera significativa el desarrollo del proyecto, ya que no fue posible analizar de manera simultánea las muestras líquidas y gaseosas, debido a que sólo se contaba con un equipo de cromatografía de gases, y al analizar los productos se debía estar cambiando de columna.

8.5 Conversión de etileno a partir de etanol mediante la deshidratación catalítica de etanol sobre catalizadores de níquel y cobre.

Para llevar a cabo la reacción, primero se estableció cuáles serían las variables fijas del sistema, y cuales las de estudio, basado en una investigación bibliográfica.

Se estableció un valor fijo para el flujo del gas de arrastre (55 ml/min), el flujo de la bomba (0.1 ml/min), masa de catalizador (0.15 g) y porcentaje de metal total en el catalizador (10 %). Estos valores se establecieron con respecto a la investigación bibliográfica realizada y con algunas corridas previas que se realizaron, en donde se analizó que el flujo de gas de arrastre no provocara un burbujeo violento a la salida y que no provocara que el sistema se presurizara mucho cuando la válvula de salida de la corriente gaseosa (válvula del bulbo) estuviera cerrada, además se analizó que el flujo del líquido dispensado por la bomba no provocara una caída en la temperatura interna del reactor, la cual era medida por una termocupla.

Mientras que para las demás variables se estableció más de un nivel de trabajo. La temperatura de reacción se manejó de 300 °C a 450 °C, se establecieron concentraciones de etanol de 20 % y 100 %, y proporciones másicas de níquel y cobre de 1:8 y 1:2, (Ni:Cu), esto con respecto a la investigación bibliográfica realizada previamente.

Las variables y los niveles en los que trabajara la reacción para la presente investigación se presentan en el Cuadro 8. 6.

Cuadro 8. 6 Variables de la reacción y sus niveles.

| Variable | Valor |
|--|-----------|
| Flujo del gas de arrastre (ml/min) | 55 |
| Flujo de la bomba (ml/min) | 0.1 |
| Masa de catalizador (g) | 0.15 |
| Cantidad de metal total en el catalizador (% m/m) | 10 |
| Tiempo de reacción (h) | 5 |
| Temperatura (°C) | 300-450 |
| Concentración de etanol en la entrada (% v/v) | 20 y 100 |
| Proporciones másicas de cada metal en el catalizador (Ni:Cu) | 1:8 y 1:2 |

Inicialmente se empezó a trabajar con la variable, que según la teoría, es la que más afecta el rendimiento y productos de la reacción, la temperatura, y se fijó la concentración de etanol en la entrada a un 20 % y una proporción Ni:Cu 1:8.

Cada corrida fue denominada con la siguiente nomenclatura: **C (número de corrida) _ Temperatura _ Proporción Ni:Cu _ Porcentaje de etanol en la alimentación**, es decir que la reacción llevada a cabo a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 con un 20 % de etanol en la alimentación se denominará: **C1_400_1:8_20**, y la réplica 2 de esta misma corrida será: **C2_400_1:8_20** y así sucesivamente con las demás replicas y corridas a otras condiciones.

Es importante indicar que en la sección 2.3, se mencionó que el cobre tiende a romper los enlaces C-O, favoreciendo la formación de etileno en este caso, mientras que el níquel tiene a romper los enlaces C-C, favoreciendo la formación de metano, es por esta razón que se trabajó con catalizadores que contienen mayor proporción de cobre, de igual forma es importante recordar que

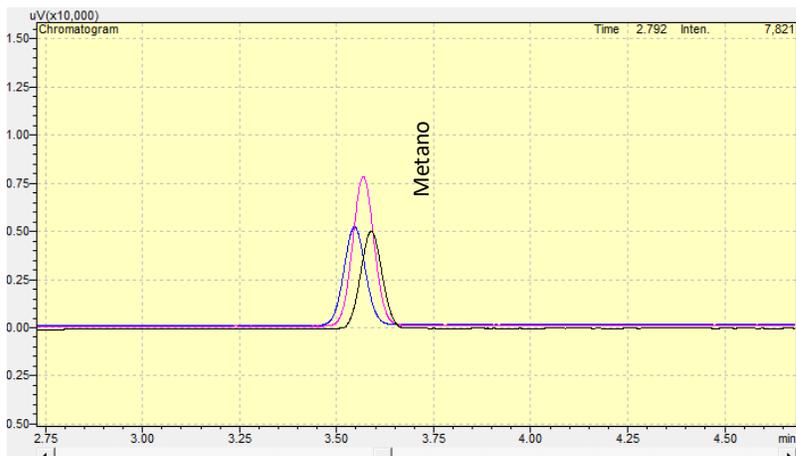
el metano no es el producto que compete en su mayoría con el etileno en esta reacción, sino el éter etílico como se mencionó en la sección 5.3, esto es según los resultados de otras investigaciones publicadas, sin embargo al final todo dependerá del tipo de reacción en estudio.

En la Figura 8.10 se muestran los cromatogramas de las reacciones a C1_300_1:8_20 (A), 350 °C C1_350_1:8_20 (B) y C1_400_1:8_20 (C), conforme avanzaba la reacción a 15 minutos, 3.5 horas y 5 horas.

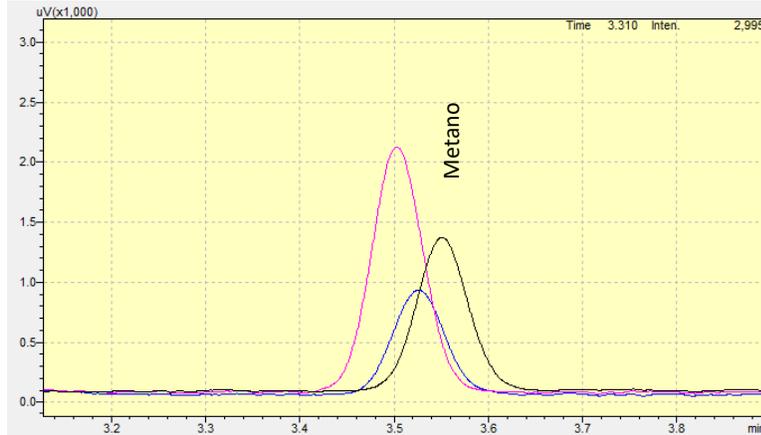
Para la reacción C1_300_1:8_20, sólo se detecta un producto a los 3.5 minutos, el cual se ubica en el mismo tiempo de retención en el cual se identificó el pico de la mezcla patrón, el cual se sospecha que puede ser hidrógeno o en su mayoría metano, en este caso le llamaremos **especie A**. A esta temperatura no se logró detectar etileno en los productos.

En la reacción C1_350_1:8_20 efectivamente se detecta tanto la especie A, y en mucha menor cantidad el etileno a los 6 minutos. Mientras que en la corrida C1_400_1:8_20, se logra ver un pico más intenso de etileno y un pico con mucha menor área de la especie A.

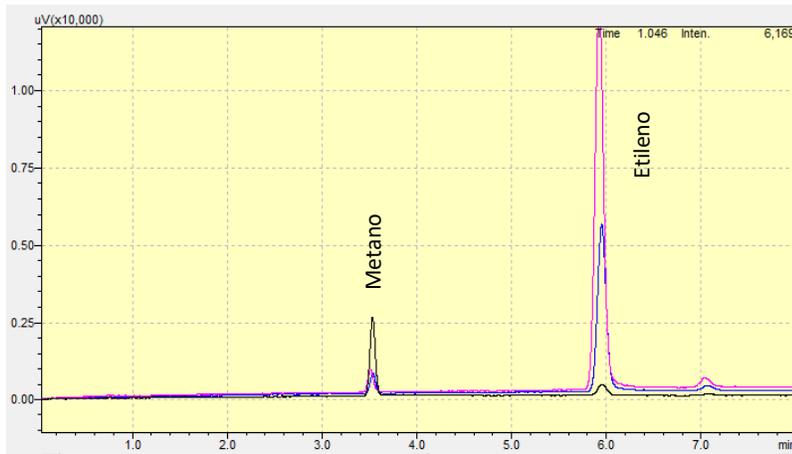
Para la corrida C1_400_1:8_20, se puede ver claramente como con el tiempo el etileno se veía favorecido mientras que la especie A disminuía.



A)



B)



C)

Figura 8. 10 Cromatogramas de los productos detectados para las reacciones **A)** C1_300_1:8_20 **B)** C1_350_1:8_20 y **C)** C1_400_1:8_20, en los tiempos de 15 minutos (negro), 3.5 horas (azul) y 5 horas (rosado).

En la Figura 8.11 se muestra el cromatograma traslapado de las reacciones C1_300_1:8_20 (rosada), C1_350_1:8_20 (azul) y C1_400_1:8_20 (negra) a las 5 horas de reacción, en donde se puede ver la diferencia en el área del pico del etileno con respecto a la temperatura, que como se mencionó anteriormente, se ve favorecido con el aumento de temperatura.

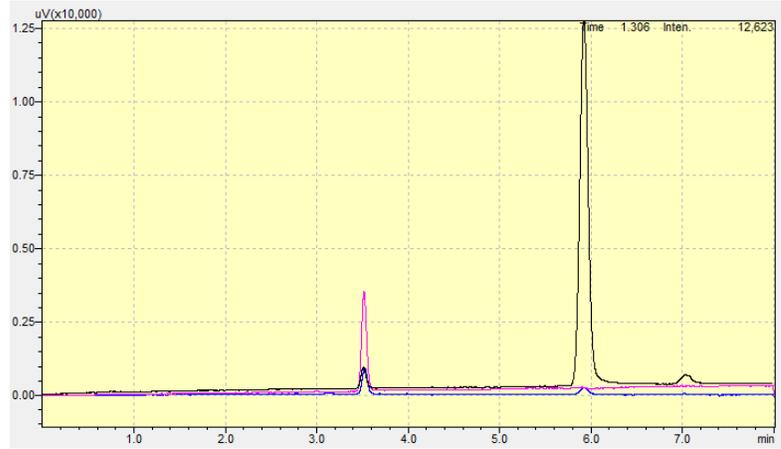


Figura 8. 11 Cromatogramas traslapados de las reacciones C1_300_1:8_20 (rosada), C1_350_1:8_20 (azul) y C1_300_1:8_20 (negra) a las 5 horas de reacción.

En la Figura 8.12 se muestran graficadas las concentraciones de etileno en función del tiempo de reacción, obtenidas para las corridas C1_300_1:8_20, C1_350_1:8_20 y C1_400_1:8_20, en donde se aprecia mejor las diferencia de la concentración de etileno con el tiempo entre las diferentes temperaturas, y se puede observar que después de las 4 horas parece que la reacción llega a un estado estable, en donde la concentración de etileno se mantiene constante con el tiempo.

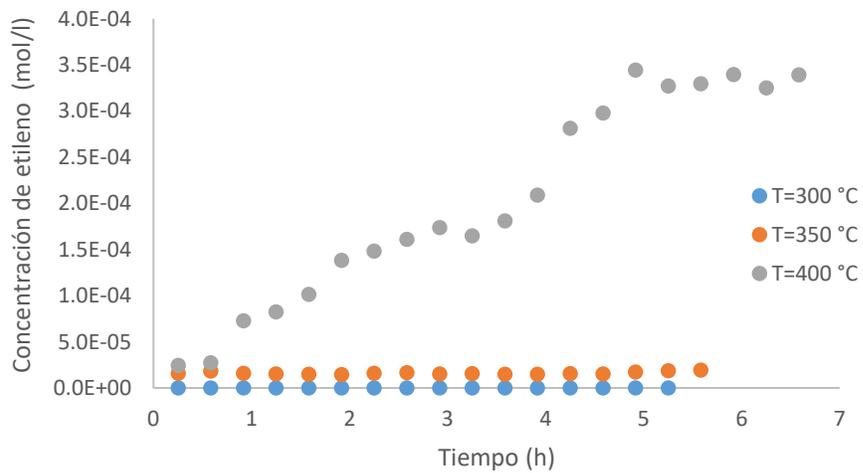


Figura 8. 12 Concentraciones de etileno obtenidas a en las corridas C1_300_1:8_20, C1_350_1:8_20 y C1_400_1:8_20.

Debido a que no se logró verificar la identidad de la especie A, no fue posible analizar simultáneamente el comportamiento del etileno y la especie A en la corriente gaseosa a partir de sus concentraciones, sin embargo observando los cromatogramas, en la reacción C1_400_1:8_20 es donde se obtiene el pico más intenso de etileno y el menos intenso de la especie A, por lo que a esta temperatura se ve favorecido el etileno.

A partir de lo anterior, se replicó la corrida C1_400_1:8_20 4 veces más, sin embargo no se obtuvo reproducibilidad en el método, como se observa en la Figura 8.13 las concentraciones de etileno varían significativamente entre una réplica y otra.

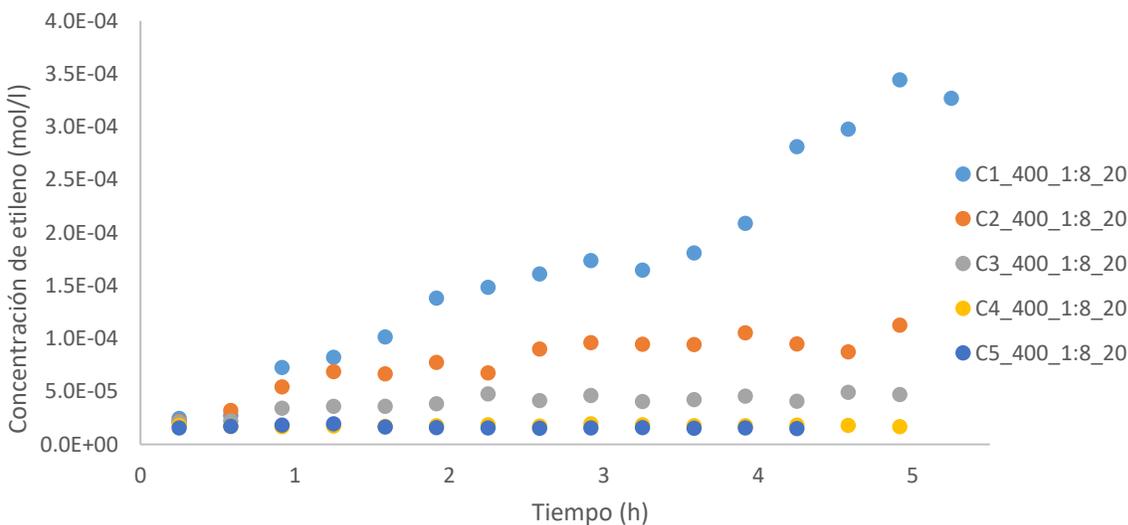


Figura 8. 13Concentración de etileno obtenidas en las corridas C1_400_1:8_20, C2_400_1:8_20, C3_400_1:8_20, C4_400_1:8_20 y C5_400_1:8_20

Para analizar más a fondo la diferencia entre los resultados de las réplicas, se llevó a cabo el análisis de los productos líquidos, sin embargo para la corrida C1_400_1:8_20 y C2_400_1:8_20 no fue posible, ya que al ser compuestos tan volátiles se presentó evaporación en la mayoría de las muestras, afectando así el contenido de cada muestra y por lo tanto la concentración de cada producto. La evaporación de las muestras se dio debido a que la refrigeradora donde estaban almacenadas no se encontraba en buenas condiciones, ya que constantemente presentaba fugas

de agua y no mantenía una temperatura constante, además algunas de las muestras se debieron almacenar por casi un mes antes de su análisis

Las muestras de las otras réplicas fueron congeladas, con el objetivo de conservar mejor la muestra y la concentración de cada analito.

Además, también se debe mencionar que con el método establecido para el análisis de lo líquidos por cromatografía de gases, no se logró la correcta separación del etanol y el éter etílico para las muestras, por lo que por este medio no se logró una correcta cuantificación de estos compuestos, en la Figura 8.14 se observa claramente el traslape entre en etanol (2.8 mins) y el éter etílico (2.7 mins).

Por otro lado, se logra identificar sin problema el acetaldehído y el ácido acético, y no se observa la presencia de alguna otra especie, se puede decir que la reacción se comporta de acuerdo a lo que la teoría indica, ya que se obtienen los productos típicos de la deshidratación de etanol.

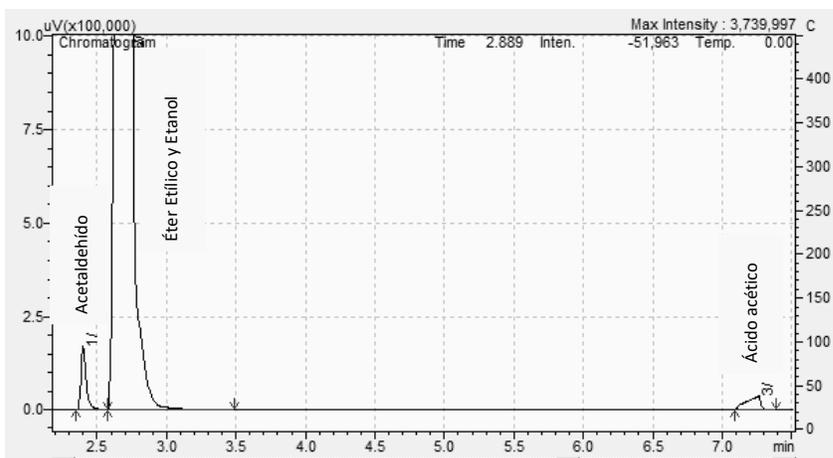


Figura 8. 14 Cromatograma de la muestra líquida para la reacción C3_400_1:8_20 al tiempo de 5 horas.

A continuación se presentan las concentraciones del acetaldehído (Figura 8.15), éter etílico (Figura 8.16) y ácido acético (Figura 8.17) respectivamente, para las corridas C3_400_1:8_20, C4_400_1:8_20, C5_400_1:8_20. Para los tres analitos se puede ver una ligera diferencia entre cada réplica. Las concentraciones de los analitos líquidos de las muestras C1_400_1:8_20 y

C2_400_1:8_20 no fueron graficada, debido a que como se mencionó anteriormente sufrieron evaporación.

Analizando el comportamiento de estos analitos para cada réplica, se puede ver que el acetaldehído y el ácido acético tienden a disminuir con el tiempo, es decir que bajo estas condiciones estos productos no son favorecidos, mientras que el éter etílico tiende a aumentar.

Este comportamiento para los 3 analitos se repite en las 3 réplicas graficadas. Lo anterior corresponde con la teoría, ya que en la deshidratación catalítica de etanol el éter etílico y el etileno son los productos que tienden a formarse en su mayoría.

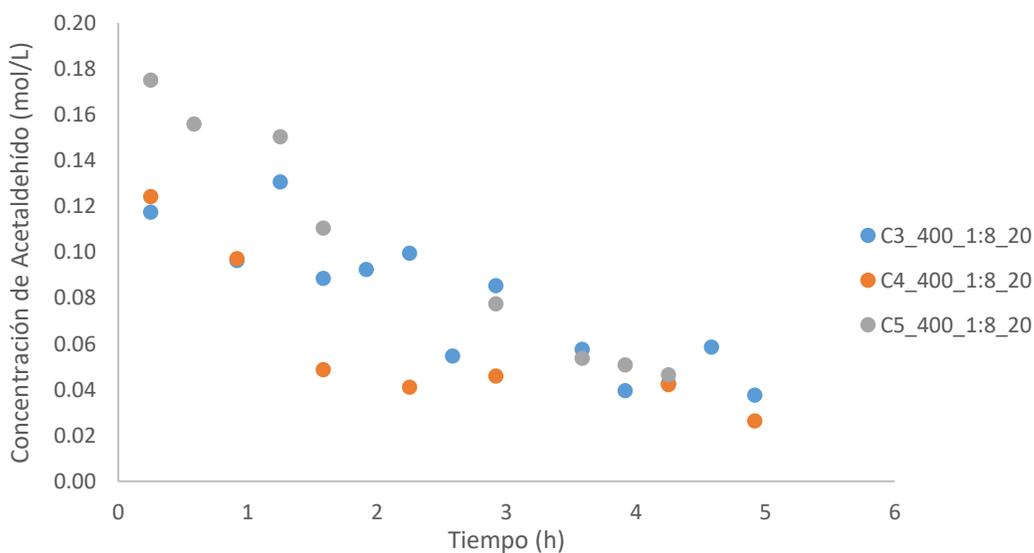


Figura 8. 15 Concentración de acetaldehído a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5

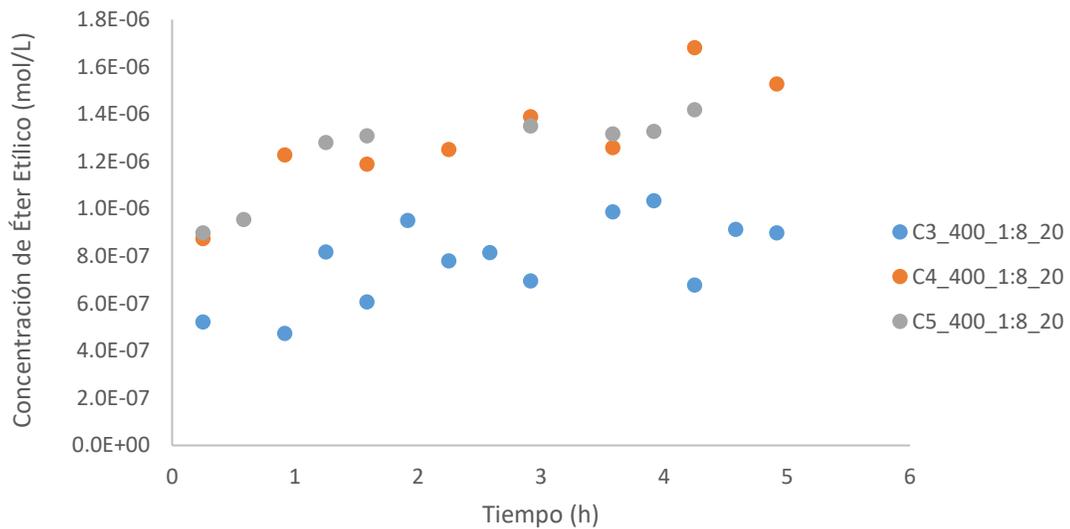


Figura 8. 16 Concentración de éter etílico a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5

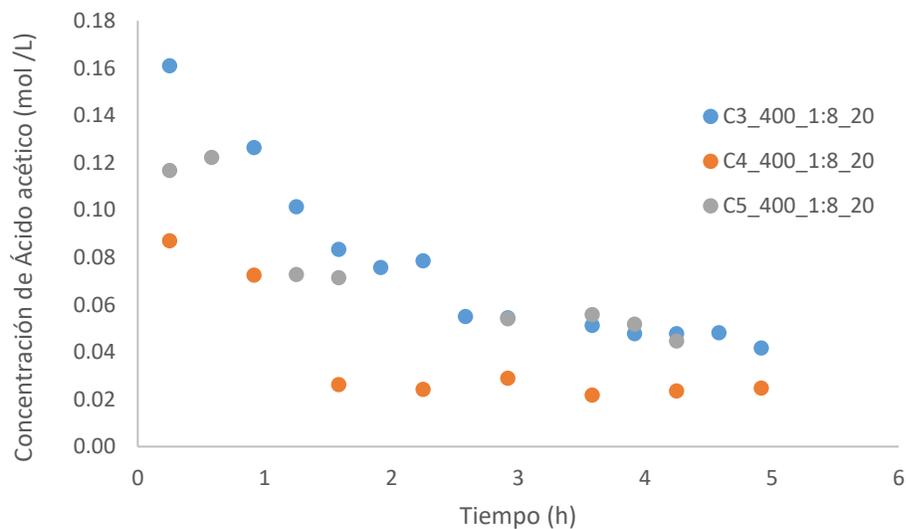


Figura 8. 17 Concentración de ácido acético a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, para la réplicas 3, 4 y 5

A pesar de que es claro que el sistema de reacción presenta problemas de reproducibilidad. Se realizaron otras corridas a diferentes condiciones de operación, con el fin de hacer una evaluación cualitativa del catalizador, lo que se buscaba era ver si a otras condiciones de trabajo siempre se podía detectar el etileno en los productos de la corriente gaseosa y su comportamiento. En el Cuadro 8.7 se resumen las condiciones a las que se trabajaron.

Cuadro 8. 7 Condiciones de las reacciones de las corridas C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100 y C1_450_1:2_20

| | C1_400_1:2_100 | C1_450_1:8_100 | C1_450_1:2_20 |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Temperatura (°C) | 400 | 450 | 450 |
| Catalizador (°C) | 1:2 Ni:Cu | 1:8 Ni:Cu | 1:2 Ni:Cu |
| Porcentaje de etanol en la alimentación (%) | 100 | 100 | 20 |

En la Figura 8.18, se grafica la concentración de etileno obtenida con el tiempo para las corridas C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100 , C1_450_1:2_20 y C1_400_1:8_20. En estas tres corridas a diferentes condiciones se logró identificar el etileno efectivamente, además se puede ver como con el tiempo el etileno tiende a incrementar en las 4 corridas. Por lo que bajo las condiciones trabajadas, se puede decir que la formación de etileno se ve favorecida, siendo el catalizador bi-metálico una buena opción para obtener etileno a partir de etanol. Además, en la Figura 8.17 se observa que el catalizador con mayor proporción de cobre (1:8) favorece una mayor formación de etileno con respecto al catalizador NiCu 1:2. Sin embargo, por el problema de reproducibilidad que presenta el sistema no se pueden asegurar las tendencias observadas ni obtener un resultado más a fondo que indique el efecto que tienen las variables en el sistema y cómo éstas afectan el rendimiento de la reacción hacia la formación de etileno.

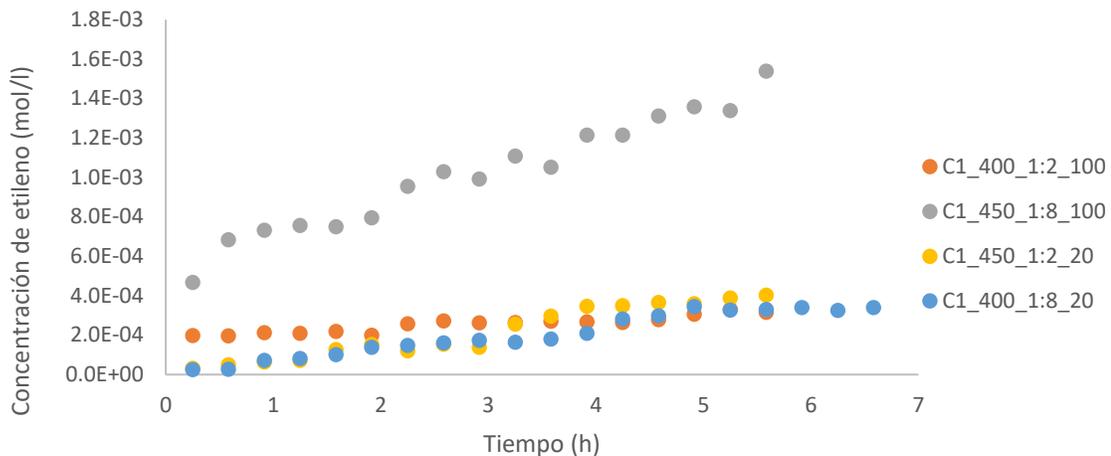
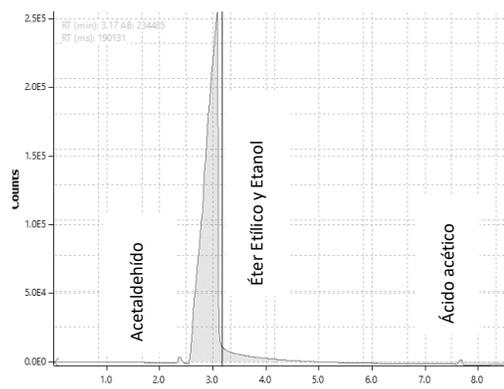
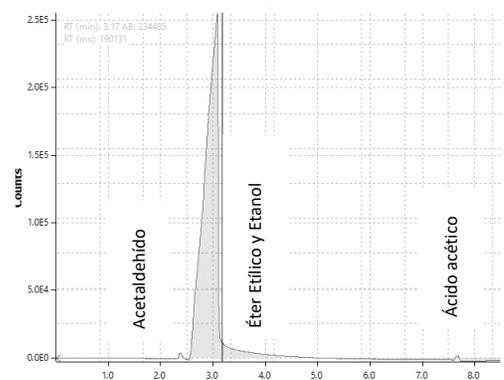


Figura 8.18 Concentración de etileno con el tiempo para C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100, C1_450_1:2_20 y C1_400_1:8_20.

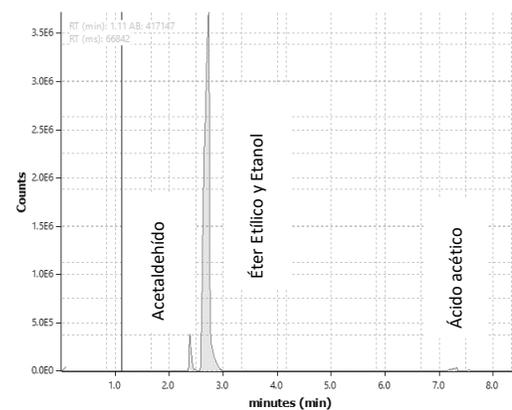
Las muestras líquidas de estas corridas también presentaron problemas de evaporación, y con más razón las que fueron realizadas con un porcentaje del 100 % de etanol en la alimentación. Por lo que no se logró cuantificar la concentración de las especies líquidas en estas corridas, pero se inyectaron algunas muestras que todavía presentaban un poco de líquido, para ver si se lograban identificar los productos típicos de la reacción de deshidratación de etanol. En la Figura 8.19 se pueden ver los cronogramas de una muestra por cada corrida (se trató que estas muestras fueran entre los tiempos de 2 horas a 5 horas, momento en el cual el sistema presentaba mayor estabilidad, a pesar de que el cromatograma no es tan claro como el de las muestras congeladas, ya que la intensidad de los picos se ve afectada por la evaporación y pérdida de los productos más volátiles, se logra identificar en las tres muestras los productos típicos de la reacción de deshidratación de etanol (acetaldehído, éter etílico, etanol y ácido acético), por lo que los resultados concuerdan con la teoría.



A)



B)



C)

Figura 8. 19 Cromatogramas para las muestras liquidas después de 2 horas de reacción para las corridas C1_400_1:2_100, C1_450_1:8_100 y C1_450_1:2_20

8.6 Análisis del funcionamiento del sistema de reacción

Analizando el sistema de reacción, se pueden notar una serie de factores que podrían estar afectando el proceso.

El serpentín y el reactor presentaban una clara fatiga conforme se exponían al calor, ambos cambiaron de color a un tono más oscuro y el serpentín por su parte presentó desprendimiento de material como se muestra en la Figura 8.20.

Debido a la configuración del sistema de reacción, al momento de la reducción del catalizador el serpentín es expuesto a altas temperaturas sin cumplir ninguna función, ya que éste se encuentra fijo en el sistema de reacción, provocando que su deterioro fuera mayor.

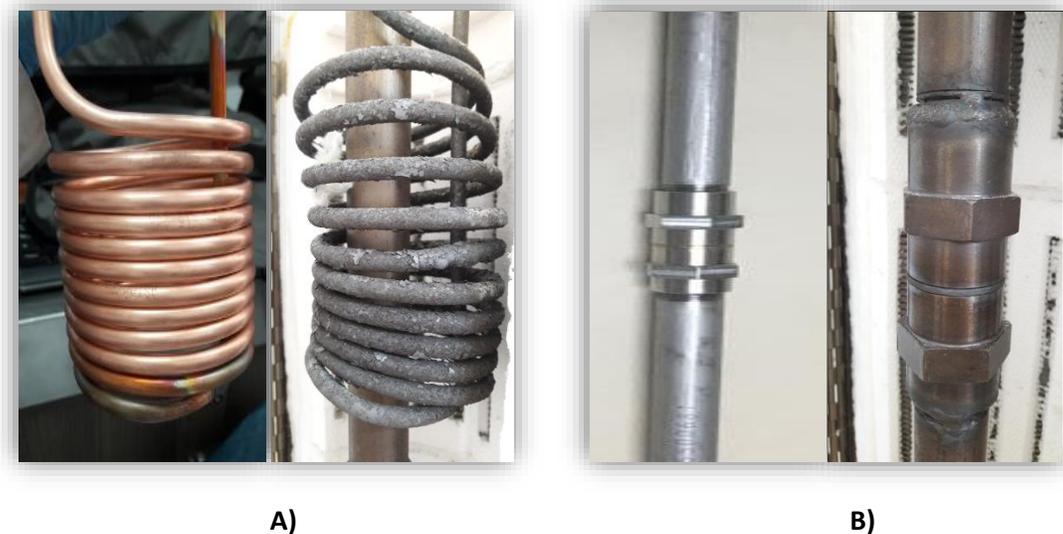


Figura 8. 20 Deterioro del A) serpentín de cobre y el B) reactor de acero inoxidable con el tiempo al ser expuesto al calor.

Además, es importante mencionar que el reactor tiene una división en el centro, la cual es unida por una rosca, esta división permite colocar la cama para el catalizador (malla) y el catalizador fresco de manera más sencilla al inicio de cada reacción, sin embargo al empezar a realizar las diferentes corridas experimentales fue notorio que la posibilidad de fuga en la rosca era sumamente alta, ya

que con el tiempo la rosca también presentó deterioro y en varias ocasiones se debió afinar para evitar el trasrocado. Al inicio de cada reacción se hacían pruebas de fugas a todo el sistema, sin embargo, una vez ubicado el reactor dentro del horno caliente, no se podía determinar si por expansión o contracción del metal del reactor se daba la presencia de fugas.

Al haber también desprendimiento del material de la parte interna del serpentín, una vez que se recuperaba el catalizador después de cada reacción, éste se encontraba contaminado, como se muestra en la Figura 8.21, lo cual puede haber afectado el contacto entre el catalizador y el etanol, y así el rendimiento de la reacción.



Figura 8. 21 Catalizador recuperado después de la reacción.

La malla de acero inoxidable que se utilizaba para sostener el catalizador en el centro del reactor, también presentaba oxidación después de cada reacción como se muestra en la Figura 8.22, lo cual podía provocar contaminación de los productos de la reacción, por lo que para disminuir este efecto, la malla se cambiaba por una nueva siempre al inicio de cada reacción y los productos líquidos de la reacción fueron filtrados antes de realizar su análisis, esto para proteger el equipo de cromatografía.

Se utilizó malla 200 para asegurarse que las partículas del catalizador que fueron tamizadas entre malla 50 y 80 no se pasaran, sin embargo durante las corridas siempre se notaban rastros de catalizador en la manguera de salida del reactor. Por aparte se hicieron pruebas con la malla y el catalizador, y éste no lograba atravesar la malla, por lo que se sospecha que el catalizador se estaba pasando por los extremos, ya que cuando se colocaba la malla en el reactor no se contaba con ningún sello que protegiera los bordes, además que la presencia de catalizador en la manguera de salida no era constante, en algunas corridas se notaba mayor o menor cantidad, incluso en algunas

ocasiones la presencia de material en la manguera sucedía al inicio y otras veces al final de la reacción, lo cual afecta considerablemente la velocidad espacial del gas por hora de la reacción y el rendimiento de la misma, parámetros de suma importancia en los procesos de catálisis.

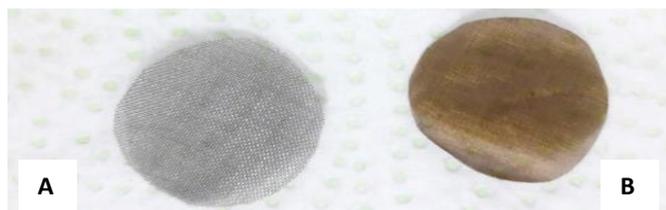


Figura 8. 22A) Malla nueva B) Malla después de reacción

La manguera utilizada para alimentar el etanol al reactor, también representaba una posible causa de error. Al estar conectada al serpentín se exponía a altas temperaturas por periodos muy largos de tiempo, provocando su deterioro, ya que el material de la manguera no soportaba más de 200 °C. El deterioro de la manguera por las altas temperaturas puede provocar contaminación por descomposición del material y también fugas. Además, el diámetro de la manguera era muy grande para los flujos que se manejaban, provocando la formación de un caño a la entrada del serpentín y por consecuencia un flujo no constante de alimentación.



Figura 8. 23 Manguera utilizada para la alimentación del etanol al serpentín empleado para su evaporación.

CAPITULO 9 -Tratamiento aplicado a un cromatograma con picos traslapados para su cuantificación por medio de la deconvolución de datos utilizando el software OriginLab.

Dado que durante el desarrollo de este proyecto se tuvo el problema de no lograr cuantificar de forma adecuada la concentración de los compuestos cuyos picos se traslapan en el cromatograma, se desarrolló una metodología para la deconvolucion de dichos datos utilizando el software OriginLab.

Para ejemplificar el método, se utilizó los cromatogramas de los productos líquidos de las muestras A y B, de la réplica 3 de la reacción que se llevó a cabo a 400 °C, utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación.

Los datos obtenidos por el GC Solution (software del cromatografo de gases) con extensión .GCD se convirtieron a .XY para poder ser trabajados en OriginLab, esto se hizo utilizando el software OpenChrom.

A pesar de que el etanol y el éter etílico son las especies que se traslapan en el cromatograma, el ajuste de la curva se debe aplicar a todo el cromatograma completo, es decir incluyendo todas las especies presentes ya que el análisis que desarrolla OriginLab se basa en el área total del cromatograma. En este caso cuenta con 4 especies: acetaldehído, éter etílico, etanol y ácido acético.

Es importante mencionar, que antes de realizar cada corrida en el cromatografo de gases, éste fue estabilizado y se fijó una línea base constante centrada en cero para todas las muestras, eliminando así el **“background”**, es decir, el ruido que se podría generar a partir del equipo, columna, etc. Por esta razón es que se logra observar una línea base estable en cada cromatograma.

El primer aspecto a tomar en cuenta para el ajuste de la curva, fue el **tipo de función** que se iba a utilizar. OriginLab cuenta con diferentes funciones para poder realizar ajustes, se debe utilizar la función que mejor se ajuste a la curva que se tiene.

Para el caso de cromatogramas, se suele usar funciones como la de gauss, la gaussiana o la Lorenziana por su forma de campana. La función de Gauss se diferencia de la gaussina por los parámetros que las definen. La función de gauss está definida en base al width (ancho), mientras

que la gaussiana se define con el parámetro FWHM (full width at half maximum). Mientras que la lorenziana presenta colas más anchas. Como se muestra en la Figura 9.1

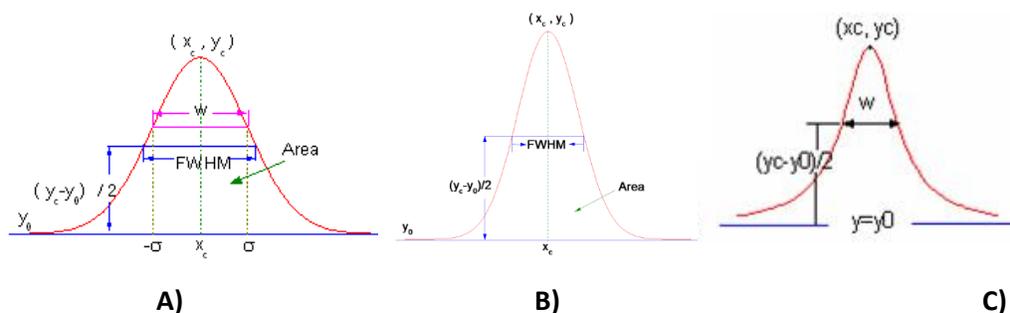


Figura 9. 1 Funciones A) Gauss B) Gaussiana C) Lorenziana (OriginLab Corpotarion, 2018)

Debido a que las condiciones del método con el que se llevó a cabo el análisis de líquidos en cromatografía no fueron las mejores, como se había discutido anteriormente, los picos de algunas de las especies de los cromatogramas a utilizar para el tratamiento de los datos, no presentan la forma común, por lo que a la hora de seleccionar una función, no se tenía mucho criterio de cual se podría ajustar mejor a los datos, sin embargo se utilizó la gaussiana (Ecuación 8.1), ya que es la comúnmente más utilizada en el análisis de cromatograma,

$$y = y_0 + \frac{A \times e^{\frac{-4 \ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}}} \quad (9.1)$$

Para poder realizar el ajuste de los datos, se debe conocer la **medida central de cada pico** en el cromatograma completo (x_c). Para este caso, previamente se había determinado el tiempo de retención de cada analito, realizando pruebas de inyección de cada compuesto puro, y a diferentes concentraciones para la curva de calibración.

Al realizar un ajuste de curva no lineal, se emplea un procedimiento iterativo que minimiza el valor de chi-cuadrado reducido para obtener los valores de parámetro óptimos. El chi-cuadrado reducido se obtiene dividiendo la suma residual de cuadrados (RSS) por los grados de libertad (DOF). Aunque esta es la cantidad que se reduce al mínimo en el proceso de iteración, generalmente no es una

buena medida para determinar la bondad del ajuste. Por ejemplo, si los datos se multiplican por un factor de escala, también se escalará el chi-cuadrado reducido.

Una mejor medida sería el valor r-cuadrado, cuanto más cerca esté el ajuste de los puntos de datos, más cercano será r-cuadrado al valor de 1. Además, el valor ajustado de r-cuadrado representa los grados de libertad y esta podría ser una mejor medida de la bondad de ajuste.

Origin informa los valores de r-cuadrado, r-cuadrado ajustados y de chi-cuadrado reducido para el ajuste. Por lo que para la prueba siguiente se usará de referencia principalmente el valor de r-cuadrado y r-cuadrado ajustado para determinar el buen ajuste del modelo.

Es importante mencionar que no se pueden comparar las áreas obtenidas a partir del ajuste hecho en OriginLab con las áreas integradas por el software GC Solution, ya que cada programa realiza un método de integración diferente. Por lo que para un tratamiento posterior como sería la cuantificación de concentraciones, moles, etc a partir de una curva de calibración realizada del analito, las áreas de cada punto de la curva de calibración deben ser calculadas bajo el mismo método que se obtuvieron las áreas del cromatograma.

Una vez seleccionada el tipo de función y seleccionados el valor medio de los picos de cada analito, el sistema procederá a realizar el ajuste, generando los valores de los parámetros que definen la función y los parámetros de bondad de ajuste. En la Figura 9.2, se puede ver en el área del gráfico el ajuste de la curva con respecto a cada pico, mientras que en el cuadro de los parámetros se ve como inicialmente lo primero que se hizo fue fijar el valor de las medias de cada pico, para posteriormente iterar el ajuste con estos valores fijos, hasta obtener el mejor ajuste posible. Fijando únicamente los valores de las medias, en una primera iteración se obtuvo un $R\text{-sqr} = 0.9053$, lo cual no está nada mal.

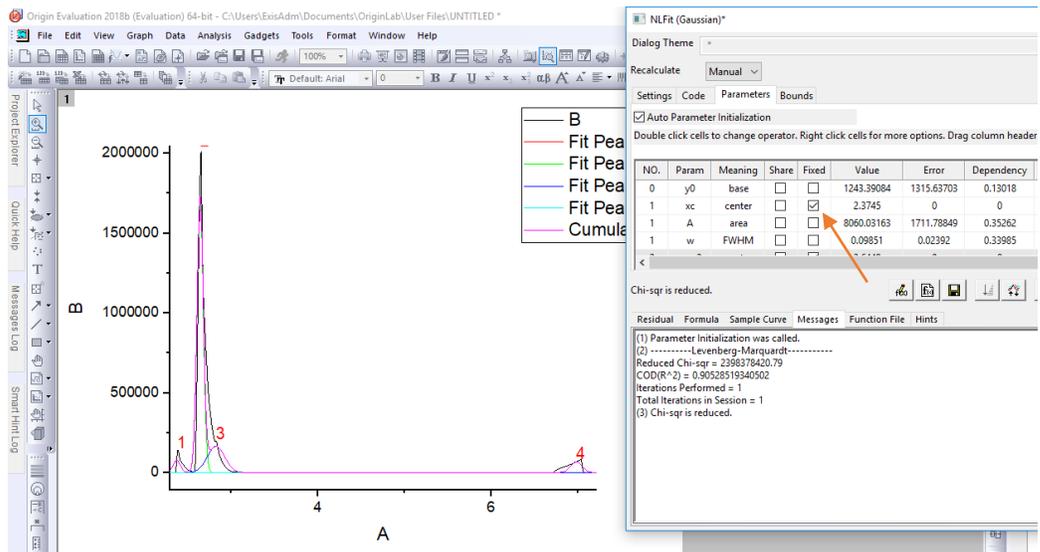


Figura 9. 2 Primera Iteración para el ajuste en la muestra A.

Luego de ajustar las medias, se trabajó con los otros parámetros, por ejemplo, visualmente parecía que el pico 4 ya tenía un buen ajuste, por lo que se fijó los parámetros que definen el pico 4, como se muestra en la Figura 9.3 y se realizó una segunda iteración, obteniendo en esta ocasión un $R\text{-sqr}=0.91277$.

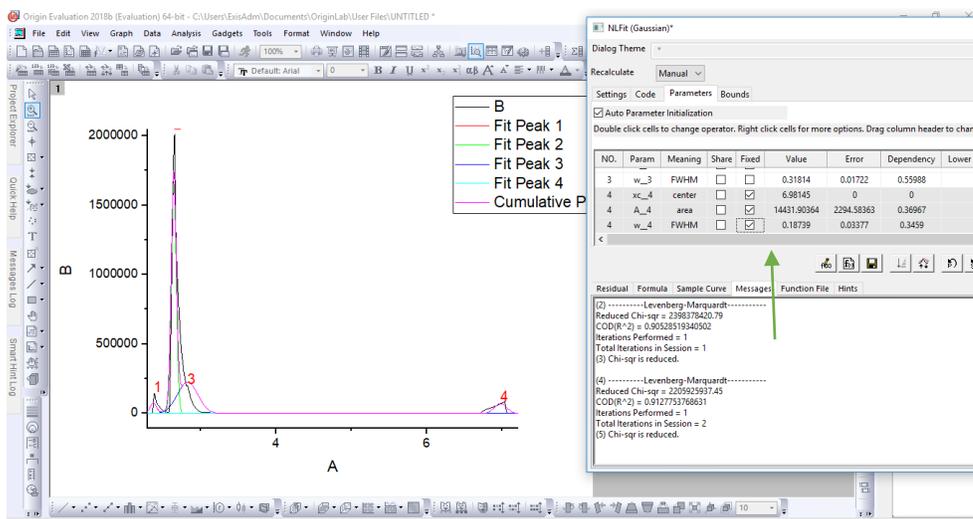


Figura 9. 3 Segunda iteración para el ajuste de la muestra A.

Luego se siguió trabajando con los otros parámetros básicamente se fijó el pico dos, y se siguió iterando los parámetros de los picos 1 y 3 que desde el inicio visualmente se podían ver un poco más desajustados con la curva, finalmente se obtuvo un R-sqr= 0.93743 y un R-sqr adj=0.9373, como se observa en la Figura 9.4.

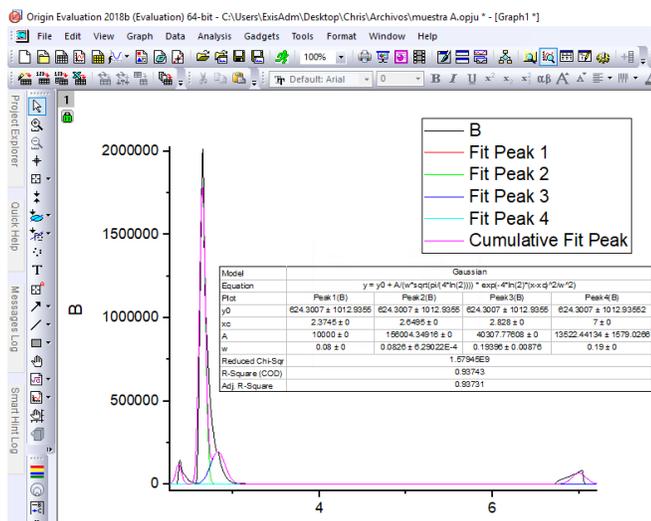


Figura 9. 4 Resumen del ajuste final para la muestra A.

En el Cuadro 9.1 se resume la información obtenida a partir del ajuste realizado a los cromatogramas de las muestra A y B de la réplica 3 de la reacción llevada a cabo a 400 °C, utilizando el catalizador 1:8 Ni:Cu, y 20 % de etanol en la alimentación. En ambas muestras se logró alcanzar unos valores de r-cuadrado y r-cuadrado ajustado mayores de 0.9, por lo que se puede decir que se logró un buen ajuste del modelo a los datos.

Cuadro 9. 1 Resumen de los resultados obtenidos en el ajuste con la función gaussiana a los cromatogramas de las muestras A y B.

| | Muestra A | | | Muestra B | | |
|-----------------------------|-----------|---------|--------------|-----------|---------|--------------|
| | Xc | W | Área | Xc | W | Área |
| Aetaldehído | 2.3745 | 0.0800 | 10000.73409 | 2.3745 | 0.12115 | 8884.41648 |
| Éter Etilico | 2.6495 | 0.0826 | 156004.34916 | 2.6495 | 0.07852 | 138621.05522 |
| Etanol | 2.828 | 0.19396 | 40307.77608 | 2.828 | 0.28457 | 62871.55108 |
| Ácido acético | 7.106 | 0.1900 | 13522.44134 | 7.106 | 0.18736 | 14431.90364 |
| Parámetros de ajuste | | | | | | |
| R-cuadrado | 0.93743 | | | 0.91301 | | |
| R-cuadrado ajustado | 0.93731 | | | 0.91279 | | |

CAPÍTULO 10 - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

10.1 Conclusiones

- Para el rendimiento de la reacción de precipitación entre nitrato de aluminio e hidróxido de sodio para la formación de óxido de aluminio bajo el método convencional, se alcanzaron valores entre el 50 % y 70 %.
- A una temperatura de calcinación de 500 °C del óxido de aluminio, el cromatograma de XRD indica la presencia de una fase amorfa, debido a los picos gruesos que se observan, además se identifica la formación de la fase gamma-alumina .
- La muestra de óxido de aluminio calcinada a 500 °C alcanzó valores de área superficial entre los 190 y 200 m²/g, considerándose como un soporte potencial.
- Por medio de los análisis por ICP y EDX se pudo comprobar que el método de co-impregnación incipiente permitió alcanzar valores de cantidad de metal muy cercanos a los teóricos a los que se deseaba impregnar el soporte.
- La incorporación de metales al soporte da como resultados la disminución del área superficial del material, 129.5365 m²/g para la proporción Ni:Cu 1:8 y 155.9072 m²/g para el Ni:Cu 1:2.
- Los análisis de SEM permitieron determinar el tamaño de las partículas de los catalizadores se encuentran entre los 212 µm y 300 µm, estas partículas presentan morfología irregular, con superficies muy porosas.
- Con la técnica de cromatografía de gases utilizando la columna Carboxen-1010 PLOT (Porous Layer Open Tubular) (30 m x 0.53 mm ID) a una temperatura del horno de 230 °C, 100 µl de inyección a 105 °C, con el detector FID a 230 °C, un split ratio de 60 y helio como gas de arrastre, se identifica claramente el etileno con un tiempo de retención de 6 minutos.
- Por medio de cromatografía de gases utilizando la columna SH-Rtx-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm df) no es posible la adecuada separación de los analitos éter etílico y etanol. Sin embargo se logra identificar el acetaldehído a 2.3 minutos y el ácido acético a 7.3 minutos.

- A 400 °C utilizando el catalizador Ni:Cu 1:8 y un 20 % de etanol en la alimentación, la reacción se ve favorecida hacia la formación del etileno con el tiempo, y no hacia la formación de acetaldehído y ácido acético.
- Tanto el catalizador Ni:Cu 1:8 y 1:2 permiten la formación de etileno en la deshidratación catalítica de etanol llevada entre los 400 °C y 450°C a concentraciones de etanol en la alimentación de 20 % y 100 %. Y en la corriente de producto líquido se identifican los productos típicos de la deshidratación catalítica de etanol: acetaldehído, éter etílico, etanol y ácido acético.
- Diferentes factores de diseño y el desgaste del equipo de reacción, explican la no reproducibilidad del mismo, por lo que no es posible estudiar el efecto de las variables en el rendimiento de la reacción hacia la formación de etileno.
- Se obtuvo un R-cuadrado de 0.93743 y de 0.91301 en el tratamiento de datos de deconvolución para la separación del pico de etileno y etanol, realizado en las muestras A y B de la corrida C3_400_1:8_20.

10.2 Recomendaciones

- Mejorar el rendimiento de la reacción de precipitación de nitrato de aluminio con hidróxido de sodio para la obtención de alúmina por medio de tratamientos térmicos, y agentes catalíticos.
- Previo a la prueba de área superficial, se recomienda dejar el día antes la muestra en una estufa a una temperatura cercana a los 100 °C para eliminar el agua contenida en los poros y así agilizar la etapa de desgasificación.
- Congelar cualquier muestra volátil justo después de su recolección, en un vial con teflón en la rosca y papel plástico. Realizar el análisis de estas lo más pronto posible.
- Utilizar un reactor de un material inerte que no se vea afectado por la corrosión y que soporte temperaturas hasta de 1000 °C, como el cuarzo.
- Utilizar un diseño de reactor que no presente divisiones, en otras palabras que sea una sola pieza, disminuyendo así el riesgo de fugas.
- Hacer pruebas de fugas en las conexiones del sistema previo a cada reacción.
- Implementar el sistema de pre evaporación separada del horno donde se encuentra el reactor, evitando evaporaciones a altas temperaturas y así la descomposición de material.

- Asegurarse de que todos los materiales que estén en contacto con el reactor o el sistema de evaporación aguanten temperaturas superiores a los 500 °C.
- Implementar un método de enfriamiento más controlado del catalizador después de la reducción de este, incorporando la inyección de algún gas inerte, como argón o helio, para la mejor conservación de este y evitar que entre aire al sistema provocando la oxidación del mismo.
- Para un mejor estudio de los catalizadores, se recomienda realizarle pruebas de caracterización a cada catalizador antes de la reducción, después de la reducción y después de su uso en la reacción, así como al soporte del mismo.
- Para un mejor estudio del efecto del catalizador se recomienda realizar corridas, sin el catalizador, con el soporte solamente y luego con el catalizador bi-metalico.
- Para un mejor estudio del efecto de las variables de estudio, se recomienda realizar cada corrida por duplicado mínimo y utilizar un diseño de experimentos que le permita analizar sus variables en la menor cantidad de corridas posibles, por ejemplo, taguchi.

BIBLIOGRAFÍA

- Cano, L. A. (2011). *Preparación y Caracterización de Catalizadores de Hierro Sobre Sólidos Mesoporosos Ordenados para ser Utilizados en la Obtención de Olefinas C5 y Superiores a partir de la Síntesis de Fischer-Tropsch*. La Plata: Universidad Nacional de La Plata.
- Curia , M. V. (2010). *Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V* . La Plata: Universidad Nacional de la Plata .
- Soares , J. G. (2015). *Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno*. Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro .
- Agudelo, J. L., & Montes, C. (2005). Deshidratación catalítica de etanol a etileno sobre HMOR y HZSM-5 modificada con hierro y cobre. *REVISTA INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, 22-26.
- Alemán, L. O. (2005). *Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo MoOxCy y Pt/WOx/ZrO2 y su Evaluación en la Isomerización de Alcanos de 7 y 8 Átomos de Carbono*. México: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo .
- Arenamnarta, S., & Trakarnprukb, W. (1 de Abril de 2016). Ethanol Conversion to Ethylene Using Metal-Mordenite Catalysts. *International Journal of Applied Science and Engineering*, págs. 21-32.
- Axens . (25 de Marzo de 2014). *Axens IFP Group Technologies*. Obtenido de Axens IFP Group Technologies: <http://www.axens.net/news-and-events/news/322/axens-total-and-ifpen-launch-atol%E2%84%A2-an-innovative-technology-for-bio-ethylene-production-through-dehydration-of-bio-ethanol.html#.WJz5WIHhAzx>
- Baeyens, J., Kang, Q., & Appels, L. (15 de Diciembre de 2014). Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *El Sevier*, págs. 67-68.
- Bawa , S. G., Ahmed , A. S., & Okonkwo , P. C. (Enero de 2016). The Study of Thermal Effect on the Surface Properties of Gamma Alumina Synthesied from Kankara Kaolin. *Nigerian Journal of Technology*, págs. 66 – 70 .

- Bejile, A. N. (2015). *Copper based catalysts in the selective dehydration of polyols*. Ames: Iowa State University .
- BERTOLINI , G. R. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nuevos Catalizadores Heterogéneos Basados en Heteropolimolidatos para la Hidrogenación Selectiva de Cinamaldehído*. La Plata: Universidad Nacional de La Plata.
- Bertolini, G. (2013). *Síntesis y Caracterización de Nuevos Catalizadores Heterogéneos Basados en Heteropolimolibdatos para la Hidrogenación Selectiva de Cinamaldehído*. La PLata: Universidad Nacional de La Plata.
- Bouchonnet, S. (2013). *Introduction to GC-MS Coupling*. Boca Ratón : CRC Press.
- BP international. (11 de Febrero de 2014). *Petrochem Conclave*. Obtenido de Petrochem Conclave: <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2014/Mr.PHill.pdf>
- Bruice, P. Y. (2008). *Química Orgánica*. México: Pearson Prentice hall.
- Busca, G. (2014). *Heterogeneous Catalytic Materials*. Amsterdam : El Sevier.
- Cámara de Comercio Exterior . (2015). *CRECEX*. Obtenido de CRECEX: <http://www.crecek.com/costaricaimporta/2015/capitulo-13-plastica.html>
- Cameron, G., Le, L., Levine, J., & Nagulapalli, N. (2012). *Process Design for the Production of Ethylene from Ethanol*. Pensilvania : University of Pennsylvania .
- Carlin, M. G., & Dean, J. R. (2013). *Forensic Applications of Gas Chromatography*. New York: CRC Press.
- Chaves, M. A. (2006). *Resumen y comentarios al documento: Estudio de la factibilidad económica y ambiental del uso del bioetanol como oxigenante en la gasolina de Costa Rica*. San José: Liga Agrícola Industrial .
- Chen, G., Li, S., Jiao, F., & Yu, Q. (21 de Marzo de 2007). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/g-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. *El Sevier* , págs. 111-119.

- Da, S., Barbosa, E., Schwaab, M., Calsavara, V., & Fernandes, N. (2013). Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts. *Materials Characterization*, 50-61.
- EU OPEC Energy Dialogue. (2014). *Petrochemical Outlook Challenges and Opportunities*. Nexan .
- Fagerlund, G. (Mayo de 1973). Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, págs. 239-245.
- Fan, D., Dai, D.-J., & Wu, H.-S. (28 de Diciembre de 2012). Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, págs. 101-115.
- Feng, R., Hu, X., Yan, X., Yan, Z., & Rood, M. J. (1 de Diciembre de 2016). A high surface area mesoporous g-Al₂O₃ with tailoring texture by glucose template for ethanol dehydration to ethylene. *El Sevier*, págs. 89-97.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Education.
- Galwey, A. K., & Craig, D. (2006). *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*. Taylor and Francis Group.
- García, A. (2013). *Estimación del potencial de producción de biocombustibles en Costa Rica a partir de cultivos energéticos, agroenergéticos y aceites usados, al 2021*. Cartago: Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- González, J. R., Laborde, M. A., González, J. A., Gutiérrez, M. A., & Gutiérrez, J. I. (1994). Transformación Catalítica del Gas Natural. VIII. Derivados del Etano, Propano y Butano. *Información Tecnológica*, 80-86.
- Gracia, C. A. (2009). *Biocombustibles: energía o alimento*. Barcelona: Universidad de Barcelona.
- Grebenkemper, J. (16 de Febrero de 2017). *Chemistry Libretexts*. Obtenido de Chemistry Libretexts: https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction
- Guerrero, R., Marrero, g., Martínez, J., & Puch, L. A. (2010). *Biocombustibles líquidos: Situación actual y oportunidades de futuro para España*. Madrid: Fundación IDEAS.

- Hattori, H. (2010). Solid Acid Catalysts: Roles in Chemical Industries and New Concepts. *Springer Science+Business Media*, 432–438.
- Hattori, H., & Ono, Y. (2015). *Solid Acid Catalysis from Fundamentals to Applications*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Horta, L. A. (2006). *Costos y precios para el etanol combustible*. CEPAL.
- Industrial Liaison Office. (11 de Abril de 2017). *Diamond*. Obtenido de Diamond: <http://www.diamond.ac.uk/industry/Industry-News/Latest-News/Synchrotron-Industry-News-eBIC.html>
- Intratec Solutions. (2016). *Ethylene Production via Ethanol Dehydration - Cost Analysis - Ethylene E81A*. United States: Intratec Solutions.
- Jernberg, J., Norregard, O., Olofsson, M., Persson, O., & Thulin, M. (2015). *Ethanol Dehydration to Green Ethylene*. COWI and Borealis.
- Jernberg, J., Norregard, O., Olofsson, M., Persson, O., & Thulin, M. (2015). *Ethanol Dehydration to Green Ethylene*. COWI and Borealis.
- Kagymanova, A. P. (11 de Junio de 2011). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process. *Chemical Engineering Journal*.
- Kenkel, J. (2002). *Analytical Chemistry for Technicians*. Florida: CRC Press.
- Maciver, D. S., Tobin, H. H., & Barth, R. T. (14 de Agosto de 1963). Catalytic Aluminas I. Surface Chemistry of Eta and Gamma Alumina. *Journal of Catalysis*, págs. 485-497.
- Maia, J. G. (2015). *Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do Etanol*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Martin, G. (Noviembre de 2014). *ICIS*. Obtenido de ICIS: <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/05/9075778/ethylene-production-and-manufacturing-process/>
- Martin, G. (2014). *Petrochemical prices: Headed up or down in 2015?* Noviembre : ICIS.

- Masirana, N., Salama, A., & Abdullaha, B. (2016). Improvement on Coke Formation of CaO-Ni/Al₂O₃ Catalysts in Ethylene Production via Dehydration of Ethanol. *El Sevier*, 1289-1294.
- Matachowski, L., Zimowska, M., Mucha, D., & Machej, T. (11 de Mayo de 2012). Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag₃PW₁₂O₄₀ salt in nitrogen and air atmospheres. *El Sevier*, págs. 448– 456.
- McFarland, A. G., & Henry, N. (2015). *AQA A Level Chemistry Student, Libro 2*. United Kingdom: Hachette.
- Medeiros, A. (2010). *Estudo Termodinâmico, cinético, e Optimização da Produção de Etileno a partir do Etanol em Alumina e Óxido Misto de Cério-Zircônio*. Uberlandia: Universidade Federal de Uberlandia.
- Miranda, B. C. (2014). *Hydrogenolysis of Glycerol over Ni-based Catalysts*. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.
- Miranda, B. C. (18 de Noviembre de 2015). Influence of copperonnickel-basedcatalysts intheconversion. *Applied Catalysis B: Enviromental*.
- Nexant. (Diciembre de 2014). *European Commission*. Obtenido de European Commission: <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/OPEC%20presentation.pdf>
- OriginLab Corpotarion. (28 de Julio de 2018). *OriginLab*. Obtenido de OriginLab: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Gaussian-Function-FitFunc>
- Paglia, G., Buckley, C. E., Udovic, T. J., Rohl, A. L., Jones, F., Maitland, C. F., & Connolly, J. (2004). Boehmite-Derived γ -Alumina System. 2. Consideration of Hydrogen and Surface Effects. *Chemistry of Materials*, 1914-1923.
- Panorama Químico. (Mayo de 2017). *Panorama Químico*. Obtenido de Panorama Químico: <http://www.panoramaquimico.com/perfiles/etileno>
- Parida, K. M., Padhan, A. C., Das, J., & Sahu, N. (9 de Julio de 2009). Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, págs. 244–248.

- Patnaik, S. C., Satapahty, B. K., & Pradhan, B. (Febrero de 1995). Effect of calcination parameters of alumina hydrate on the properties of alumina . *Indian journal of engineering and material sciences* , págs. 40-43.
- Rojas, K. A. (2006). *Estudio de catalizadores soportados de cobre para la producción de Hidrógeno a partir de etanol*. Santiago: Universidad de Chile.
- Signoretto , M., Menegazzo, F., Trevisan , V., & Pinna, F. (2015). *Gold Catalysis*. Stanford: Taylor and Francis Group.
- Sinfelt, J. (1973). Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. *Advances in Catalysis*, 91-119.
- Sinfelt, J. H. (1985). *Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts, and applications*. California: Wiley.
- Sodelaro, F. (4 de 19| de 2017). *Panorama Químico*. Obtenido de Panorama Químico: <http://www.panoramaquimico.com/articulos/perspectivas-etileno-america-latina>
- Súarez, L. C. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Univ. Nacional de Colombia.
- Technip. (Junio de 2015). *Technip*. Obtenido de Technip: http://www.technip.com/sites/default/files/technip/fields/publications/attachments/ethylene_june_2015_web_0.pdf
- Texido, J. (2013). *Industria Petroquímica Básica*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- University of York. (8 de Enero de 2017). *The essential chemical industry* . Obtenido de The essential chemical industry : <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ethene.html>
- Vicerich, M. A. (2014). *Preparación y Caracterización de Catalizadores para el Mejoramiento del Índice de Cetano de Combustible Diesel por Apertura Selectiva del Anillo Nafténico*. Litoral: Universidad Nacional de Litoral.
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X., & Zh, F. (6 de Abril de 2008). Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *El Sevier*, págs. 210-215.

NOMENCLATURA

| <i>Símbolo</i> | <i>Descripción</i> | <i>Unidad</i> |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| <i>P</i> | <i>Presión</i> | <i>mmHg</i> |
| <i>t</i> | <i>tiempo</i> | <i>mins</i> |
| <i>A</i> | <i>área</i> | |
| <i>V</i> | <i>volumen</i> | <i>mL</i> |
| <i>n</i> | <i>moles</i> | <i>mol</i> |
| <i>Sbet</i> | <i>área superficial</i> | <i>m²/g</i> |
| <i>m</i> | <i>masa</i> | <i>g</i> |
| <i>T</i> | <i>Temperatura</i> | <i>K</i> |
| <i>Sub-índices</i> | | |
| <i>a</i> | <i>sección A</i> | |
| <i>b</i> | <i>Sección B</i> | |
| <i>c</i> | <i>corrida</i> | |
| <i>i</i> | <i>inicial</i> | |
| <i>f</i> | <i>final</i> | |
| <i>r</i> | <i>replica</i> | |
| <i>ads</i> | <i>adsorbidos</i> | |
| <i>o</i> | <i>atmosférica</i> | |
| <i>Ni</i> | <i>Níquel</i> | |
| <i>Cu</i> | <i>Cobre</i> | |
| <i>dis</i> | <i>disolución</i> | |

APÉNDICE A - DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A. 1 Presiones manométricas tomadas en la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 1.6374 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -658.9 | -658.9 | 132.6 | 132.6 |
| 1 | -658.9 | -576.5 | 132.6 | 33.9 |
| 2 | -576.5 | -489.4 | 190.6 | 85.1 |
| 3 | -489.4 | -405.5 | 132.5 | 31.3 |
| 4 | -405.5 | -329.5 | 111 | 19.2 |
| 5 | -329.5 | -273.3 | 121.2 | 10.4 |

Cuadro A. 2 Presiones manométricas tomadas en la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.5027 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2) a una temperatura de 296.15 K

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -661.3 | -661.3 | 124.7 | 124.7 |
| 1 | -661.3 | -582.3 | 124.7 | 20.8 |
| 2 | -582.3 | -480.3 | 164.9 | 30.1 |
| 3 | -480.3 | -405.4 | 141.8 | 42.5 |
| 4 | -405.4 | -344.4 | 120.7 | 39.7 |
| 5 | -344.4 | -266.4 | 115.7 | 14.1 |

Cuadro A. 3 Presiones manométricas tomadas en la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 1.2343 g de la muestra Al₂O₃_Tcal826 a una temperatura de 295.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -661.3 | -661.3 | 144.4 | 144.4 |
| 1 | -661.3 | -628.7 | 144.4 | 104.9 |
| 2 | -628.7 | -587.2 | 104.9 | 53.2 |
| 3 | -587.2 | -556.4 | 53.2 | 14.2 |
| 4 | -556.4 | -521.3 | 159.5 | 114.8 |
| 5 | -521.3 | -485.4 | 114.8 | 69.6 |
| 6 | -485.4 | -451.5 | 69.6 | 27.2 |
| 7 | -451.5 | -425.5 | 141.9 | 109.3 |
| 8 | -425.5 | -393.9 | 109.3 | 69.8 |
| 9 | -393.9 | -359.6 | 69.8 | 27.2 |
| 10 | -359.6 | -338.2 | 141 | 114.1 |
| 11 | -338.2 | -299.6 | 114.1 | 66.2 |
| 12 | -299.6 | -264.4 | 66.2 | 23.2 |

Cuadro A. 4 Presiones manométricas tomadas en la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.2377 g de la muestra Ni:Cu_1:8 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|
| 0 | -656.4 | -656.4 | 123.7 |
| 1 | -656.4 | -586.8 | 123.7 |
| 2 | -586.8 | -503.2 | 139.8 |
| 3 | -503.2 | -443.1 | 119.1 |
| 4 | -443.1 | -353.7 | 108.7 |
| 5 | -353.7 | -295.8 | 104.7 |

Cuadro A. 5 Presiones manométricas tomadas en la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.2322 g de la muestra Ni:Cu_1:2 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -661.4 | -661.4 | 150.8 | 150.8 |
| 1 | -661.4 | -596.5 | 150.8 | 54.4 |
| 2 | -596.5 | -537.1 | 207.3 | 118.34 |
| 3 | -537.1 | -466.6 | 118.4 | 14.2 |
| 4 | -466.6 | -405.5 | 152.8 | 62.4 |
| 5 | -405.5 | -338.7 | 128.1 | 30.1 |

Cuadro A.6 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.6374 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -658.2 | -658.2 | 119.4 | 119.4 |
| 1 | -658.2 | -658.2 | 119.4 | 68.8 |
| 2 | -658.2 | -658.2 | 68.8 | 23.5 |
| 3 | -658.2 | -658.2 | 116 | 65.5 |
| 4 | -658.2 | -658.2 | 65.5 | 15.9 |
| 5 | -658.2 | -658.1 | 113 | 63.6 |
| 6 | -658.1 | -657.9 | 63.6 | 21.4 |
| 7 | -657.9 | -657.8 | 96.7 | 62.7 |
| 8 | -657.8 | -657.7 | 62.7 | 16 |
| 9 | -657.7 | -657.4 | 111.5 | 59.4 |
| 10 | -657.4 | -656.9 | 59.4 | 16.9 |
| 11 | -656.9 | -656.3 | 111.5 | 63.5 |
| 12 | -656.3 | -655.3 | 63.5 | 16.1 |
| 13 | -655.3 | -653.9 | 110.5 | 66.1 |
| 14 | -653.9 | -651.2 | 66.1 | 15.2 |

Cuadro A.6 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.6374 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 15 | -651.2 | -648 | 109.8 | 61.4 |
| 16 | -648 | -643.4 | 61.4 | 11.7 |
| 17 | -643.4 | -637.4 | 111.6 | 59.2 |
| 18 | -637.4 | -631.4 | 59.2 | 17 |
| 19 | -631.4 | -622.9 | 111.9 | 60.1 |
| 20 | -622.9 | -614.3 | 60.1 | 12.5 |
| 21 | -614.3 | -606.5 | 106.6 | 65.9 |
| 22 | -606.5 | -595.5 | 65.9 | 16.2 |
| 23 | -595.5 | -586.3 | 107 | 61.8 |
| 24 | -586.3 | -574.5 | 61.8 | 11.1 |
| 25 | -574.5 | -560.3 | 133.1 | 74.2 |
| 26 | -560.3 | -546.3 | 74.2 | 13 |
| 27 | -546.3 | -534.3 | 114.8 | 65.5 |
| 28 | -534.3 | -519.5 | 65.5 | 1 |
| 29 | -519.5 | -511.9 | 98.6 | 62.8 |
| 30 | -511.9 | -501.4 | 62.8 | 22.1 |
| 31 | -501.4 | -494.1 | 99.5 | 64 |
| 32 | -494.1 | -480.2 | 64 | 7.5 |
| 33 | -480.2 | -465.5 | 107.8 | 48.4 |
| 34 | -465.5 | -457.8 | 107.6 | 74.2 |
| 35 | -457.8 | -443.9 | 74.2 | 14.5 |
| 36 | -443.9 | -434.6 | 108.6 | 65.1 |
| 37 | -434.6 | -435.8 | 65.1 | 11.3 |
| 38 | -435.8 | -420.1 | 111 | 51 |
| 39 | -420.1 | -414.4 | 51 | 13.5 |
| 40 | -414.4 | -407.8 | 113 | 65 |
| 41 | -407.8 | -401.1 | 65 | 24.8 |
| 42 | -401.1 | -387.2 | 110.6 | 48.7 |

Cuadro A. 6 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.5027 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2) a una temperatura de 296.15 K

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -660.5 | -660.5 | 113.5 | 113.5 |
| 1 | -660.5 | -651.7 | 113.5 | 1.2 |
| 2 | -651.7 | -627.8 | 112.6 | 30.6 |
| 3 | -627.8 | -613.3 | 114.9 | 77.6 |
| 4 | -613.3 | -595.5 | 122.8 | 78.8 |
| 5 | -595.5 | -578 | 78.8 | 36.8 |
| 6 | -578 | -559.8 | 114.8 | 68.8 |
| 7 | -559.8 | -540.6 | 68.8 | 23.6 |
| 8 | -540.6 | -522.5 | 118.1 | 75.4 |
| 9 | -522.5 | -501.4 | 75.4 | 23.4 |
| 10 | -501.4 | -481.3 | 120.3 | 71.6 |
| 11 | -481.3 | -463.2 | 71.6 | 26.4 |
| 12 | -463.2 | -444.6 | 120.1 | 71.8 |
| 13 | -444.6 | -425.8 | 71.8 | 21.5 |
| 14 | -425.8 | -410.1 | 119.5 | 76.5 |
| 15 | -410.1 | -390.3 | 76.5 | 22.5 |

Cuadro A. 7 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.2343 g de la muestra Al₂O₃_Tcal826 a una temperatura de 295.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -662.5 | -662.5 | 145.6 | 145.6 |
| 1 | -662.5 | -662 | 145.6 | 116 |
| 2 | -662 | -653.3 | 116 | 65 |
| 3 | -653.3 | -634.8 | 65 | 27.4 |
| 4 | -634.8 | -609.3 | 139.9 | 98 |
| 5 | -609.3 | -587.5 | 98 | 65.4 |
| 6 | -587.5 | -556.8 | 65.4 | 19.2 |
| 7 | -556.8 | -527.4 | 134.8 | 90.9 |
| 8 | -527.4 | -507.6 | 90.9 | 63.7 |
| 9 | -507.6 | -472.3 | 63.7 | 11.1 |
| 10 | -472.3 | -442.3 | 135.5 | 91.7 |
| 11 | -442.3 | -419.7 | 91.7 | 60 |
| 12 | -419.7 | -394.1 | 60 | 22.1 |
| 13 | -394.1 | -362.7 | 125.2 | 79.5 |

Cuadro A. 8 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.2377 g de la muestra Ni:Cu_1:8 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -657 | -657 | 153.3 | 153.3 |
| 1 | -657 | -645.5 | 153.3 | 108.6 |
| 2 | -645.5 | -622.5 | 108.6 | 61.6 |
| 3 | -622.5 | -595.9 | 61.6 | 14.2 |
| 4 | -595.9 | -572.3 | 143.8 | 101.9 |
| 5 | -572.3 | -554.9 | 101.9 | 64.7 |
| 6 | -554.9 | -527.4 | 64.7 | 14.8 |
| 7 | -527.4 | -503.5 | 149.7 | 106.2 |
| 8 | -503.5 | -478.5 | 106.2 | 61.5 |
| 9 | -478.5 | -449.1 | 61.5 | 11.7 |
| 10 | -449.1 | -425.3 | 150.5 | 108.2 |
| 11 | -425.3 | -392.6 | 108.2 | 49.2 |

Cuadro A. 9 Presiones manométricas tomadas en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.2377 g de la muestra Ni:Cu_1:2 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | Pai (mmHg) | Paf (mmHg) | Pbi (mmHg) | Pbf (mmHg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| 0 | -661.3 | -661.3 | 125.9 | 125.9 |
| 1 | -661.3 | -660.4 | 125.9 | 74.7 |
| 2 | -660.4 | -647.1 | 74.7 | 23.3 |
| 3 | -647.1 | -622.9 | 119.9 | 69.8 |
| 4 | -622.9 | -594.8 | 69.8 | 17.8 |
| 5 | -594.8 | -568.5 | 123.5 | 76.5 |
| 6 | -568.5 | -538.6 | 76.5 | 23.4 |
| 7 | -538.6 | -511.4 | 123.6 | 75.5 |
| 8 | -511.4 | -482.8 | 75.5 | 24.4 |
| 9 | -482.8 | -454.8 | 124.5 | 74.3 |
| 10 | -454.8 | -426.6 | 74.3 | 22.6 |
| 11 | -426.6 | -401.6 | 123 | 76 |
| 12 | -401.6 | -375.1 | 76 | 23.6 |

Cuadro A. 10 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 300°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20%.

| Corrida | t _c (h) | Especia 1 | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 20427.8 | 20041.1 | 3.589 | 3.521 |
| B | 0.58 | 17272 | 16022.4 | 3.581 | 3.51 |
| C | 0.92 | 15305.3 | 16072.5 | 3.594 | 3.515 |
| D | 1.25 | 22239.8 | 21587.5 | 3.62 | 3.497 |
| E | 1.58 | 23205.7 | 22988.9 | 3.556 | 3.513 |
| F | 1.92 | 20926.1 | 19299.9 | 3.544 | 3.49 |
| G | 2.25 | 24130.8 | 24622.5 | 3.546 | 3.493 |
| H | 2.58 | 21644.5 | 19679.8 | 3.544 | 3.499 |
| I | 2.92 | 26598.2 | 27977.6 | 3.566 | 3.522 |
| J | 3.25 | 30118.3 | 25400.1 | 3.569 | 3.485 |
| K | 3.58 | 24302.2 | 29214.8 | 3.613 | 3.527 |
| L | 3.92 | 28466.6 | 23636.4 | 3.532 | 3.532 |
| M | 4.25 | 26985.8 | 23611.9 | 3.563 | 3.529 |
| N | 4.58 | 19736 | 19963.1 | 3.546 | 3.522 |
| P | 4.92 | 14272 | 12984.7 | 3.545 | 3.519 |
| Q | 5.25 | 15187.7 | 16180.2 | 3.714 | 3.482 |

Cuadro A. 11 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 350°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20%.

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 25298.6 | 24155.4 | 3.613 | 3.588 | 726.9 | 748.9 | 6.027 | 6.000 |
| B | 0.58 | 25133.5 | 27106.6 | 3.522 | 3.581 | 1231.1 | 1164.9 | 5.929 | 5.987 |
| C | 0.92 | 29797.1 | 22844.8 | 3.515 | 3.588 | 802.0 | 697.5 | 5.911 | 5.987 |
| D | 1.25 | 19981.0 | 16194.1 | 3.534 | 3.594 | 697.2 | 515.6 | 5.942 | 5.987 |
| E | 1.58 | 14386.1 | 11471.4 | 3.514 | 3.576 | 596.4 | 432.0 | 5.908 | 5.971 |
| F | 1.92 | 8955.5 | 9242.2 | 3.506 | 3.571 | 471.7 | 440.8 | 5.906 | 5.990 |
| G | 2.25 | 14020.1 | 15453.8 | 3.514 | 3.576 | 759.7 | 679.4 | 5.908 | 5.976 |
| H | 2.58 | 13187.8 | 12999.4 | 3.505 | 3.508 | 712.1 | 984.2 | 5.904 | 5.904 |
| I | 2.92 | 11963.6 | 12218.0 | 3.599 | 3.501 | 516.1 | 755.4 | 6.010 | 5.901 |
| J | 3.25 | 9181.6 | 9232.8 | 3.578 | 3.519 | 629.3 | 675.3 | 5.980 | 5.908 |
| K | 3.58 | 7365.8 | 7983.4 | 3.562 | 3.503 | 476.3 | 626.1 | 5.972 | 5.904 |

Cuadro A. 11 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 350°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20%.

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| L | 3.92 | 5009.0 | 4871.9 | 3.551 | 3.503 | 492.1 | 551.6 | 5.951 | 5.903 |
| M | 4.25 | 6685.9 | 7405.2 | 3.543 | 3.509 | 668.6 | 711.4 | 5.930 | 5.904 |
| N | 4.58 | 5666.1 | 5707.7 | 3.578 | 3.510 | 632.7 | 620.6 | 5.972 | 5.906 |
| O | 4.92 | 5055.5 | 5480.6 | 3.580 | 3.502 | 1051.2 | 1032 | 5.984 | 5.903 |
| P | 5.25 | 3976.3 | 3712.5 | 3.573 | 3.529 | 1287.4 | 1335.6 | 5.972 | 5.929 |
| Q | 5.58 | 3570.6 | 3329.1 | 3.569 | 3.526 | 1500.9 | 1295.4 | 5.972 | 5.925 |

Cuadro A. 12 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R1).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 9997.4 | 12477.2 | 3.533 | 3.609 | 2156.4 | 2809.6 | 5.953 | 6.032 |
| B | 0.58 | 8447.9 | 8395.5 | 3.528 | 3.586 | 3137.2 | 2940.7 | 5.95 | 6.006 |
| C | 0.92 | 5008 | 5868.5 | 3.55 | 3.608 | 11221.5 | 12947.2 | 5.969 | 6.027 |
| D | 1.25 | 5328 | 6086.3 | 3.524 | 3.594 | 13004.3 | 15075.2 | 5.943 | 6.012 |
| E | 1.58 | 5674.7 | 5727.9 | 3.554 | 3.581 | 17919.8 | 17801.4 | 5.971 | 5.997 |
| F | 1.92 | 7180.8 | 7925.2 | 3.552 | 3.574 | 23933.7 | 26491.9 | 5.968 | 5.989 |
| G | 2.25 | 6475 | 6261.1 | 3.563 | 3.595 | 26812.7 | 27673.6 | 5.978 | 6.009 |
| H | 2.58 | 5210.3 | 3805.6 | 3.554 | 3.582 | 34898.1 | 24624 | 5.969 | 5.996 |
| I | 2.92 | 3064.2 | 3134.5 | 3.526 | 3.608 | 32168.3 | 32458 | 5.941 | 6.022 |
| J | 3.25 | 3060.6 | 2841.3 | 3.518 | 3.582 | 31022.8 | 29996.3 | 5.931 | 5.995 |
| K | 3.58 | 2883.1 | 2678.4 | 3.536 | 3.558 | 35302.7 | 32184.6 | 5.951 | 5.971 |
| L | 3.92 | 2895.8 | 2775.3 | 3.519 | 3.605 | 39645.9 | 38990.6 | 5.932 | 6.018 |
| M | 4.25 | 3847.5 | 4040.6 | 3.515 | 3.561 | 52391.8 | 55219.5 | 5.928 | 5.975 |
| N | 4.58 | 2990.2 | 2896.3 | 3.548 | 3.542 | 62001.1 | 52273.2 | 5.961 | 5.955 |
| O | 4.92 | 2711.2 | 2930.3 | 3.516 | 3.571 | 64877.1 | 67992.2 | 5.927 | 5.983 |
| P | 5.25 | 2948.5 | 2660 | 3.514 | 3.578 | 63899.9 | 62036 | 5.926 | 5.991 |
| Q | 5.58 | 4022.8 | 4305.6 | 3.512 | 3.543 | 101971 | 105210.2 | 5.924 | 5.955 |
| R | 5.92 | 2572.4 | 3138.1 | 3.516 | 3.572 | 64877.9 | 79795.3 | 5.928 | 5.983 |
| S | 6.25 | 2192.9 | 1842.6 | 3.514 | 3.584 | 60652.2 | 46249.2 | 5.925 | 5.996 |
| T | 6.58 | 2879.5 | 2667.8 | 3.513 | 3.581 | 80323.1 | 73257.3 | 5.924 | 5.993 |

Cuadro A. 13 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R2).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 25220.8 | 27200.7 | 3.603 | 3.537 | 1907.6 | 2012.9 | 6.023 | 5.957 |
| B | 0.58 | 15578.9 | 15969.2 | 3.593 | 3.536 | 3912.8 | 4077.7 | 6.014 | 5.958 |
| C | 0.92 | 19400.9 | 18430.3 | 3.609 | 3.559 | 8532.7 | 8325 | 6.03 | 5.98 |
| D | 1.25 | 17578.7 | 17715.2 | 3.595 | 3.538 | 11136.7 | 11553.6 | 6.017 | 5.96 |
| E | 1.58 | 15127.3 | 13717.4 | 3.608 | 3.563 | 11241.3 | 10520.2 | 6.031 | 5.986 |
| F | 1.92 | 16542.3 | 15560.6 | 3.598 | 3.537 | 13411.3 | 12750.4 | 6.021 | 5.96 |
| G | 2.25 | 14127 | 12806.4 | 3.606 | 3.553 | 11495.4 | 10634 | 6.029 | 5.977 |
| H | 2.58 | 17667.7 | 17134.6 | 3.616 | 3.538 | 15587.1 | 15534.5 | 6.041 | 5.962 |
| I | 2.92 | 21139.4 | 21107.2 | 3.585 | 3.537 | 16683.1 | 16877.5 | 6.009 | 5.961 |
| J | 3.25 | 18889.4 | 20910.4 | 3.579 | 3.544 | 15706.4 | 17275.2 | 6.003 | 5.968 |
| K | 3.58 | 20976 | 17134.4 | 3.616 | 3.54 | 18229.5 | 14609.6 | 6.04 | 5.964 |
| L | 3.92 | 18454.1 | 21676.6 | 3.557 | 3.545 | 17030.3 | 20271.2 | 5.981 | 5.969 |
| M | 4.25 | 16838.1 | 17200.5 | 3.579 | 3.543 | 16370.5 | 16768.5 | 6.003 | 5.967 |
| N | 4.58 | 15097.8 | 13772 | 3.598 | 3.545 | 15046 | 13813.2 | 6.021 | 5.97 |
| O | 4.92 | 21413.8 | 21824.9 | 3.599 | 3.542 | 19808.4 | 20328.2 | 6.022 | 5.966 |
| P | 5.25 | 22035.1 | 22651.2 | 3.604 | 3.538 | 20852.1 | 22109.6 | 6.028 | 5.961 |

Cuadro A. 14 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R3).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 16493.3 | 15375.8 | 3.475 | 3.489 | 1831.1 | 1741.1 | 5.847 | 5.857 |
| B | 0.58 | 11919 | 12922 | 3.478 | 3.535 | 1880.8 | 2143.3 | 5.847 | 5.907 |
| C | 0.92 | 13181.6 | 13463 | 3.46 | 3.53 | 4324.3 | 4438 | 5.83 | 5.899 |
| D | 1.25 | 12777.2 | 12163.6 | 3.463 | 3.522 | 4839.7 | 4736.3 | 5.832 | 5.888 |
| E | 1.58 | 12584.1 | 12852.5 | 3.469 | 3.528 | 5019.6 | 4551.3 | 5.835 | 5.893 |
| F | 1.92 | 12462 | 12327.2 | 3.451 | 3.535 | 5388.3 | 5159.1 | 5.814 | 5.901 |
| G | 2.25 | 18663.1 | 18353.2 | 3.456 | 3.537 | 7327.2 | 6920.7 | 5.819 | 5.902 |
| H | 2.58 | 11275.4 | 11107.4 | 3.448 | 3.503 | 5935.5 | 5819 | 5.809 | 5.864 |
| I | 2.92 | 13007.4 | 12207.9 | 3.446 | 3.499 | 7177.7 | 6494 | 5.807 | 5.858 |
| J | 3.25 | 9753.7 | 10196.7 | 3.458 | 3.519 | 5582.7 | 5714.2 | 5.817 | 5.879 |
| K | 3.58 | 11218.2 | 9642.4 | 3.452 | 3.511 | 6422.3 | 5626.7 | 5.811 | 5.872 |
| L | 3.92 | 10875.3 | 11013.4 | 3.45 | 3.498 | 6796.9 | 6593.3 | 5.809 | 5.856 |

Cuadro A. 14 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R3).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| M | 4.25 | 10352.5 | 9493.2 | 3.449 | 3.493 | 5995.2 | 5508.3 | 5.81 | 5.851 |
| N | 4.58 | 12303.5 | 11919.8 | 3.442 | 3.516 | 7607.1 | 7266.1 | 5.801 | 5.875 |
| O | 4.92 | 10986 | 10409.8 | 3.444 | 3.493 | 7328.7 | 6698.8 | 5.803 | 5.852 |

Cuadro A. 15 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R4).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 10199.5 | 11404.3 | 3.474 | 3.532 | 1060.9 | 1213.8 | 5.855 | 5.914 |
| B | 0.58 | 10015.7 | 9380.5 | 3.471 | 3.535 | 1018.8 | 936.6 | 5.846 | 5.908 |
| C | 0.92 | 9280.6 | 8915.9 | 3.478 | 3.537 | 967.5 | 820.2 | 5.846 | 5.912 |
| D | 1.25 | 10025.7 | 7951.9 | 3.467 | 3.507 | 1121.8 | 986.3 | 5.843 | 5.891 |
| E | 1.58 | 8733 | 9001.7 | 3.466 | 3.529 | 925.3 | 1019.9 | 5.844 | 5.902 |
| F | 1.92 | 10048.4 | 8536 | 3.463 | 3.534 | 1272.8 | 969.1 | 5.84 | 5.911 |
| G | 2.25 | 10115.1 | 11806.1 | 3.462 | 3.532 | 1096 | 1419.5 | 5.839 | 5.904 |
| H | 2.58 | 9931.5 | 9596 | 3.481 | 3.502 | 982.4 | 1107.1 | 5.853 | 5.869 |
| I | 2.92 | 10725.3 | 9538.2 | 3.46 | 3.531 | 1599.3 | 1322.4 | 5.836 | 5.902 |
| J | 3.25 | 10298.8 | 9505.3 | 3.46 | 3.51 | 1297.7 | 1247 | 5.829 | 5.883 |
| K | 3.58 | 8609 | 8194.7 | 3.464 | 3.506 | 1105.8 | 1092.6 | 5.836 | 5.88 |
| L | 3.92 | 8286.6 | 9474.2 | 3.465 | 3.527 | 966.8 | 1291.5 | 5.831 | 5.898 |
| M | 4.25 | 8549.8 | 9715.1 | 3.458 | 3.503 | 1212.4 | 1279.3 | 5.823 | 5.866 |
| N | 4.58 | 8122.6 | 8025.5 | 3.457 | 3.511 | 1184.2 | 1131.9 | 5.827 | 5.883 |
| O | 4.92 | 5924.1 | 6706.7 | 3.461 | 3.524 | 920.6 | 941 | 5.832 | 5.894 |

Cuadro A. 16 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R5).

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 7849.1 | 8802.1 | 3.562 | 3.495 | 655.6 | 754.8 | 5.951 | 5.887 |
| B | 0.58 | 6681.5 | 6917.9 | 3.551 | 3.481 | 930.5 | 979 | 5.936 | 5.865 |
| C | 0.92 | 8514.9 | 8613.7 | 3.529 | 3.479 | 1346 | 1094.6 | 5.912 | 5.86 |
| D | 1.25 | 11297.8 | 9344.9 | 3.533 | 3.479 | 1685 | 1194.1 | 5.914 | 5.86 |
| E | 1.58 | 6472.3 | 6589.1 | 3.526 | 3.481 | 895.5 | 792 | 5.898 | 5.86 |
| F | 1.92 | 5372 | 5585.7 | 3.538 | 3.483 | 768 | 656.2 | 5.919 | 5.862 |
| G | 2.25 | 5235.5 | 4850.4 | 3.546 | 3.479 | 742.7 | 627.2 | 5.922 | 6.863 |
| H | 2.58 | 4530.3 | 4242.5 | 3.478 | 3.531 | 520.4 | 660.3 | 5.858 | 5.923 |
| I | 2.92 | 4802.9 | 4924.4 | 3.479 | 3.542 | 602.7 | 766.5 | 5.859 | 5.932 |
| J | 3.25 | 4725.6 | 4209.3 | 3.476 | 3.529 | 610.5 | 841.5 | 5.857 | 5.898 |
| K | 3.58 | 4758.1 | 4317.9 | 3.495 | 3.555 | 665 | 598.8 | 5.864 | 5.938 |
| L | 3.92 | 4548.8 | 4092.6 | 3.478 | 3.543 | 535.2 | 794.3 | 5.858 | 5.922 |
| M | 4.25 | 3819 | 3644.9 | 3.479 | 3.536 | 602.3 | 496.4 | 5.857 | 5.898 |

Cuadro A. 17 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:2, EtOH 100 %.

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | | Especie 3 | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 36353.5 | 34874.2 | 3.52 | 3.587 | 37909.1 | 36605 | 5.932 | 5.997 | 16956.6 | 16114.4 | 7.047 | 7.113 |
| B | 0.58 | 28312.7 | 27796 | 3.521 | 3.573 | 37207.8 | 36415.5 | 5.931 | 5.982 | 17935.3 | 17389.8 | 7.047 | 7.097 |
| C | 0.92 | 20539.9 | 22294.9 | 3.526 | 3.596 | 38228.6 | 41797.5 | 5.934 | 6.004 | 17339.2 | 18762 | 7.048 | 7.117 |
| D | 1.25 | 17906.9 | 17406.1 | 3.509 | 3.577 | 39961.1 | 38673.9 | 5.915 | 5.983 | 17404.1 | 16794.7 | 7.028 | 7.097 |
| E | 1.58 | 16332.2 | 15872 | 3.509 | 3.563 | 41470 | 41174.5 | 5.913 | 5.968 | 16298.7 | 16113.3 | 7.026 | 7.081 |
| F | 1.92 | 13916.4 | 12808.8 | 3.567 | 3.593 | 39025.4 | 36024.9 | 5.972 | 5.996 | 14208.7 | 12884.6 | 7.084 | 7.11 |
| G | 2.25 | 21726.9 | 23383 | 3.571 | 3.51 | 47035.5 | 50841.8 | 5.974 | 5.912 | 16036.8 | 17387.9 | 7.086 | 7.024 |
| H | 2.58 | 21386.8 | 19854.3 | 3.509 | 3.573 | 54504.5 | 49747.8 | 5.911 | 5.975 | 15650.5 | 16550.9 | 7.023 | 7.087 |
| I | 2.92 | 16814.1 | 15697.7 | 3.505 | 3.581 | 51876.2 | 48480.2 | 5.907 | 5.983 | 15587.6 | 14315.8 | 7.019 | 7.095 |
| J | 3.25 | 14819.2 | 14697.2 | 3.503 | 3.573 | 50885.1 | 50032.6 | 5.905 | 5.974 | 14162.3 | 14054.9 | 7.016 | 7.085 |
| K | 3.58 | 12813.7 | 13693.6 | 3.504 | 3.584 | 49706 | 53454.6 | 5.906 | 5.986 | 12063.6 | 13130.3 | 7.02 | 7.098 |
| L | 3.92 | 10599.6 | 12655.7 | 3.5 | 3.583 | 46480.1 | 55771.5 | 5.901 | 5.984 | 9987 | 11979.2 | 7.013 | 7.097 |
| M | 4.25 | 13233.4 | 12899.5 | 3.51 | 3.591 | 51748.1 | 48935.4 | 5.91 | 5.993 | 9904.3 | 9460 | 7.022 | 7.106 |
| N | 4.58 | 12153 | 12012.1 | 3.506 | 3.569 | 53680.4 | 52909.1 | 5.908 | 5.97 | 10438.2 | 9898.9 | 7.019 | 7.082 |
| O | 4.92 | 10192.6 | 12382.4 | 3.507 | 3.571 | 51481.9 | 65967.3 | 5.909 | 5.973 | 8802.4 | 10968.2 | 7.022 | 7.085 |
| P | 5.25 | 11342.2 | 11007.2 | 3.504 | 3.546 | 64216.2 | 63033.3 | 5.906 | 5.947 | 10601.9 | 10298 | 7.017 | 7.06 |
| Q | 5.58 | 10528.8 | 10007.6 | 3.53 | 3.579 | 62529.4 | 59211.6 | 5.931 | 5.981 | 8871.2 | 8721 | 7.044 | 7.096 |

Cuadro A. 18 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 450°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 100 %.

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | | Especie 3 | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 62389.5 | 57065.6 | 3.579 | 3.527 | 95157.7 | 86889.1 | 5.992 | 5.939 | 19116.1 | 17070.2 | 7.108 | 7.057 |
| B | 0.58 | 65069.5 | 58907 | 3.597 | 3.519 | 141388.1 | 127302.7 | 6.008 | 5.931 | 18674.9 | 17132.2 | 7.124 | 7.048 |
| C | 0.92 | 55796.7 | 56417.9 | 3.524 | 3.596 | 142971.1 | 144794.7 | 5.935 | 6.007 | 12687.1 | 12737.1 | 7.053 | 7.123 |
| D | 1.25 | 58941.7 | 48227.9 | 3.529 | 3.6 | 163448.1 | 134136.7 | 5.94 | 6.01 | 10585.1 | 8783.7 | 7.056 | 7.125 |
| E | 1.58 | 52539.7 | 55854.7 | 3.535 | 3.593 | 142456.1 | 152814 | 5.946 | 6.003 | 7544.1 | 7674.3 | 7.064 | 7.118 |
| F | 1.92 | 61081.5 | 63214.8 | 3.527 | 3.59 | 153947.8 | 159221.4 | 5.937 | 6.001 | 7228.7 | 7386 | 7.054 | 7.117 |
| G | 2.25 | 87705.6 | 88906.4 | 3.540 | 3.599 | 186851.5 | 190281.5 | 5.949 | 6.009 | 13327.2 | 13302.1 | 7.066 | 7.125 |
| H | 2.58 | 95730.2 | 86256.8 | 3.536 | 3.598 | 213347.1 | 193110.5 | 5.945 | 6.007 | 12607.4 | 11094.1 | 7.062 | 7.123 |
| I | 2.92 | 90140.4 | 87351.6 | 3.533 | 3.556 | 198387.1 | 193529.6 | 5.943 | 5.966 | 9759.7 | 9406.8 | 7.06 | 7.081 |
| J | 3.25 | 103829.6 | 98713.9 | 3.525 | 3.587 | 225517.9 | 213101.7 | 5.935 | 5.996 | 10125.6 | 9321.2 | 7.052 | 7.113 |
| K | 3.58 | 113156.5 | 86117.3 | 3.518 | 3.563 | 237007.2 | 178969.7 | 5.928 | 5.973 | 9302 | 6299 | 7.043 | 7.086 |
| L | 3.92 | 222325.9 | 219511.7 | 3.520 | 3.581 | 454650.1 | 432010.1 | 5.93 | 5.99 | 16279.8 | 15981.4 | 7.048 | 7.109 |
| M | 4.25 | 130349 | 117394.7 | 3.519 | 3.576 | 253830.9 | 227180.7 | 5.929 | 5.986 | 10684.2 | 9731.1 | 7.048 | 7.103 |
| N | 4.58 | 127580.7 | 139901.8 | 3.522 | 3.574 | 248663.7 | 271223.6 | 5.932 | 5.984 | 9426 | 10443.7 | 7.05 | 7.102 |
| O | 4.92 | 138156.7 | 137626.6 | 3.535 | 3.587 | 270164.9 | 268333.2 | 5.945 | 5.997 | 9498.8 | 9522.1 | 7.064 | 7.115 |
| P | 5.25 | 132336.4 | 132673.6 | 3.519 | 3.583 | 264820 | 265858.3 | 5.93 | 5.993 | 8857.4 | 8961.8 | 7.047 | 7.113 |
| Q | 5.58 | 160659.8 | 144280.6 | 3.517 | 3.594 | 321457.5 | 289045.1 | 5.928 | 6.005 | 10423.3 | 9135.9 | 7.044 | 7.122 |

Cuadro A. 19 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente gaseosa de la reacción bajo las condiciones de: T: 450°C, Catalizador: Ni:Cu_1:2, EtOH 20 %.

| Corrida | t _c (h) | Especie 1 | | | | Etileno | | | | Especie 3 | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 53073.5 | 55767.5 | 3.518 | 3.581 | 3696.2 | 3799.6 | 5.928 | 5.992 | 622.8 | 658.7 | 7.031 | 7.103 |
| B | 0.58 | 48359.5 | 49878.9 | 3.516 | 3.587 | 7341.9 | 7616.2 | 5.925 | 5.994 | 764.3 | 968.3 | 7.034 | 7.106 |
| C | 0.92 | 39246.1 | 33482.9 | 3.534 | 3.591 | 11118.4 | 9544.5 | 5.942 | 5.997 | 1067.3 | 1027 | 7.04 | 7.105 |
| D | 1.25 | 29798.4 | 31238.6 | 3.533 | 3.575 | 11796.2 | 12436.8 | 5.939 | 5.981 | 1112 | 1659.3 | 7.05 | 7.099 |
| E | 1.58 | 41703.6 | 39347.4 | 3.508 | 3.579 | 23634 | 22229.3 | 5.912 | 5.982 | 2665.9 | 2462.5 | 7.022 | 7.1 |
| F | 1.92 | 42172.8 | 43545.1 | 3.527 | 3.579 | 27566.3 | 28945.4 | 5.929 | 5.981 | 2196.6 | 2308.7 | 7.04 | 7.096 |
| G | 2.25 | 34975.6 | 39044.2 | 3.51 | 3.588 | 20461.9 | 22567.9 | 5.912 | 5.99 | 1855 | 2267.8 | 7.02 | 7.101 |
| H | 2.58 | 41431 | 38667.7 | 3.509 | 3.574 | 29585.6 | 27490.8 | 5.91 | 5.976 | 2107.4 | 1622.7 | 7.017 | 7.094 |
| I | 2.92 | 28545 | 28290.4 | 3.506 | 3.569 | 25651.2 | 24624 | 5.906 | 5.969 | 1640.2 | 1685.6 | 7.019 | 7.082 |
| J | 3.25 | 30629.7 | 31314.2 | 3.506 | 3.538 | 48488.5 | 49039.7 | 5.907 | 5.938 | 2134.9 | 2292.4 | 7.02 | 7.046 |
| K | 3.58 | 34362.9 | 36059.4 | 3.5 | 3.568 | 55409.8 | 58095.2 | 5.9 | 5.967 | 2646.2 | 2632.5 | 7.016 | 7.082 |
| L | 3.92 | 40477.5 | 36693.8 | 3.5 | 3.56 | 70115.3 | 63391 | 5.899 | 5.959 | 2731.4 | 2324.7 | 7.012 | 7.07 |
| M | 4.25 | 37381.7 | 38956.6 | 3.502 | 3.577 | 66724.3 | 68400.4 | 5.901 | 5.976 | 2592.6 | 2705.6 | 7.014 | 7.084 |
| N | 4.58 | 32597.9 | 40448.1 | 3.5 | 3.561 | 62705.5 | 78834 | 5.898 | 5.958 | 2299.5 | 2481.2 | 7.014 | 7.073 |
| O | 4.92 | 27852.1 | 31313.2 | 3.509 | 3.556 | 65895.4 | 73148.8 | 5.906 | 5.953 | 1963.7 | 2164.2 | 7.018 | 7.066 |
| P | 5.25 | 31553.5 | 30150.1 | 3.493 | 3.579 | 77050.7 | 73636.6 | 5.89 | 5.976 | 2547.6 | 2051.7 | 7.006 | 7.084 |
| Q | 5.58 | 27586.9 | 33176.8 | 3.499 | 3.563 | 71345.8 | 84623.2 | 5.895 | 5.959 | 2028 | 2192.1 | 7.013 | 7.073 |

Cuadro A. 20 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente líquida de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R3).

| Corrida | t _c (h) | Acetaldehído | | | | Éter Etilico | | | | Ácido Acético | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 556740.7 | 473544.7 | 2.392 | 2.357 | 10898363.2 | 8320665.5 | 2.656 | 2.643 | 935927.9 | 1059685.1 | 7.036 | 7.176 |
| C | 0.92 | 576720.7 | 459805.3 | 2.382 | 2.359 | 8882001.8 | 8375553.6 | 2.671 | 2.637 | 739064.3 | 772412.6 | 7.228 | 7.179 |
| D | 1.25 | 1177778.1 | 1177778.1 | 2.387 | 2.387 | 15526407.7 | 15526407.7 | 2.712 | 2.712 | 658949.2 | 501661.1 | 7.675 | 7.212 |
| E | 1.58 | 882603.8 | 882603.8 | 2.359 | 2.359 | 11283791 | 11283791 | 2.665 | 2.665 | 453769 | 453769 | 7.313 | 7.313 |
| F | 1.92 | 992646.7 | 828310.5 | 2.371 | 2.355 | 19382669.1 | 17010683.4 | 2.71 | 2.68 | 475430.7 | 326081.7 | 7.469 | 7.435 |
| G | 2.25 | 1024745.8 | 895688.7 | 2.41 | 2.358 | 14332945.1 | 15192851.9 | 2.732 | 2.679 | 523612.5 | 316699.7 | 7.515 | 7.18 |
| H | 2.58 | 669884.2 | 620987.7 | 2.394 | 2.355 | 13189002.4 | 17769399.9 | 2.709 | 2.679 | 281389.6 | 230023.4 | 7.314 | 7.176 |
| I | 2.92 | 860442 | 860442 | 2.384 | | 13061498.3 | 13061498.3 | 2.706 | 2.706 | 252184.3 | 252184.3 | 7.404 | 7.404 |
| K | 3.58 | 676259.1 | 655803.2 | 2.394 | 2.359 | 13543819.4 | 24253391.3 | 2.703 | 2.672 | 213194.9 | 245836.6 | 7.133 | 7.209 |
| L | 3.92 | 586668.4 | 493749 | 2.384 | 2.364 | 18860424.7 | 20857416.5 | 2.672 | 2.638 | 241433.3 | 168418.1 | 7.435 | 7.454 |
| M | 4.25 | 569638.2 | 553995.3 | 2.382 | 2.357 | 9077508.8 | 16385368.7 | 2.691 | 2.667 | 211862.6 | 197036.8 | 7.405 | 7.408 |
| N | 4.58 | 689350.3 | 656221.6 | 2.387 | 2.356 | 16236777.7 | 18607250.8 | 2.708 | 2.679 | 224783 | 190129.7 | 7.314 | 7.271 |
| O | 4.92 | 526619.4 | 526619.4 | 2.394 | 2.394 | 17130117.4 | 17130117.4 | 2.72 | 2.72 | 162652.7 | 162652.7 | 7.462 | 7.462 |

Cuadro A. 21 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente líquida de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R4).

| Corrida | t _c (h) | Acetaldehído | | | | Éter Etilico | | | | Ácido Acético | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| | | 1282671. | | | | | | | | | | | |
| A | 0.25 | 3 | 982949.8 | 2.381 | 2.403 | 18204750.5 | 15092626.6 | 2.688 | 2.679 | 906932.5 | 53137.2 | 7.42 | 7.583 |
| D | 1.25 | 908810.2 | 978490.1 | 2.389 | 2.362 | 22105217.8 | 25368329.4 | 2.724 | 2.707 | 389735.7 | 366082.2 | 7.206 | 7.478 |
| F | 1.92 | 661422.7 | 546960.8 | 2.362 | 2.388 | 24077214.3 | 21786320.6 | 2.7 | 2.727 | 62367.8 | 45726.8 | 7.531 | 7.561 |
| H | 2.58 | 609026.3 | 492119.8 | 2.364 | 2.379 | 25775085.4 | 22571191.6 | 2.709 | 2.722 | 46768.5 | 33687.3 | 7.537 | 7.559 |
| K | 3.58 | 676733.7 | 492176.1 | 2.359 | 2.387 | 28038961.9 | 25867816.6 | 2.72 | 2.732 | 76765.6 | 68103.2 | 7.522 | 7.549 |
| M | 4.25 | 263136.9 | 217668.6 | 2.366 | 2.389 | 25305782.9 | 23405727.2 | 2.709 | 2.723 | 25128 | 20622.5 | 7.547 | 7.571 |
| O | 4.92 | 602066.2 | 513758.8 | 2.363 | 2.401 | 33335357.4 | 32253879.6 | 2.736 | 2.769 | 38542.8 | 32667.5 | 7.54 | 7.577 |
| P | 5.25 | 428694.8 | 466025.6 | 2.365 | 2.385 | 29629702.8 | 29797880.2 | 2.721 | 2.745 | 45019.7 | 41408.5 | 7.532 | 7.553 |

Cuadro A. 22 Áreas integradas del cromatograma correspondiente a los anualitos obtenidos en la corriente líquida de la reacción bajo las condiciones de: T: 400°C, Catalizador: Ni:Cu_1:8, EtOH 20% (R5).

| Corrida | t _c (h) | Acetaldehído | | | | Éter Etilico | | | | Ácido Acético | | | |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| | | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) | A _{r1} | A _{r2} | t _{r1} (mins) | t _{r2} (mins) |
| A | 0.25 | 1566815.4 | 1411073 | 2.362 | 2.395 | 17301135.1 | 16978797.9 | 2.679 | 2.679 | 751291.9 | 624128.3 | 7.393 | 7.243 |
| C | 0.92 | 1308449.2 | 1400937.8 | 2.36 | 2.387 | 17197214.9 | 19322316.5 | 2.667 | 2.693 | 698612.1 | 752987.2 | 7.101 | 7.331 |
| E | 1.58 | 1331387.6 | 1300089 | 2.332 | 2.376 | 24868123.4 | 24695566.5 | 2.674 | 2.721 | 365457.1 | 394439.3 | 7.286 | 7.19 |
| F | 1.92 | 1048931.6 | 1024269.1 | 2.365 | 2.394 | 25152498.3 | 25516089.8 | 2.707 | 2.737 | 376244.1 | 363848.7 | 7.129 | 7.117 |
| K | 3.58 | 759070 | 851918.9 | 2.368 | 2.396 | 24431166.8 | 27902192.6 | 2.705 | 2.753 | 256411.1 | 241162.5 | 7.073 | 7.391 |
| M | 4.25 | 691398.1 | 585650.1 | 2.404 | 2.363 | 27718851.4 | 23299423.1 | 2.753 | 2.705 | 258477.9 | 263697.7 | 7.413 | 7.076 |
| N | 4.58 | 557322.4 | 679162.6 | 2.395 | 2.329 | 22925279.6 | 28499885.3 | 2.728 | 2.683 | 209617.8 | 255629.3 | 6.834 | 7.276 |
| O | 4.92 | 596026.1 | 580348.2 | 2.396 | 2.36 | 27724812 | 27368815.9 | 2.752 | 2.721 | 177135 | 188352.4 | 7.105 | 7.319 |

APÉNDICE B - RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B. 1 Rendimientos obtenidos en la preparación del soporte de alúmina

| Muestras | Masa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g) | Masa teórica de Al_2O_3 (g) | Masa obtenida real de Al_2O_3 (g) | Rendimiento (%) |
|-------------------|--|---|---|-----------------|
| Al2O3_Tcal500(M1) | 20 | 5.329 | 2.991 | 56 |
| Al2O3_Tcal500(M2) | 120 | 31.975 | 23.836 | 74 |
| Al2O3_Tcal826(M1) | 20 | 5.329 | 2.568 | 48 |

Cuadro B. 2 Porcentajes de masa perdidos en la desgasificación de las muestras realizada para la prueba de determinación de área superficial.

| Muestra | Masa inicial (g) | Masa desgasificada(g) | Porcentaje masa perdida (%) |
|-------------------|------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Al2O3_Tcal500(M1) | 1.7902 | 1.6374 | 8.5 |
| Al2O3_Tcal500(M2) | 0.5422 | 0.5027 | 7.3 |
| Al2O3_Tcal826(M1) | 1.2621 | 1.2343 | 2.2 |
| Ni:Cu_1:8 | 0.2574 | 0.2377 | 7.6 |
| Ni:Cu_1:2 | 0.2568 | 0.2322 | 9.6 |

Cuadro B. 3 Porcentajes máxicos de cada metal en los catalizadores Ni:Cu_1:8 y Ni:Cu_1:2

| Catalizador | Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Masa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | Masa de Ni (g) | Masa de Cu (g) | % m/m Ni | % m/m Cu |
|-------------|--|--|----------------|----------------|----------|----------|
| Ni:Cu_1:8 | 0.0632 | 0.3658 | 0.0124 | 0.0989 | 1.11 | 8.90 |
| Ni:Cu_1:2 | 0.1879 | 0.2720 | 0.03678008 | 0.07356015 | 3.31 | 6.61 |

Cuadro B. 4 Presiones absolutas calculadas para la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 1.6374 g de la muestra Al2O3_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | ΔPb | Pa (mmHg) (X) | $(\Sigma \Delta \text{Pb}) \cdot \text{Vb}$ (Y) |
|----------|--------------------|---------------|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 98.7 | 82.4 | 6.567498 |
| 2 | 105.5 | 169.5 | 13.587468 |
| 3 | 101.2 | 253.4 | 20.321316 |
| 4 | 91.8 | 329.4 | 26.429688 |
| 5 | 110.8 | 385.6 | 33.80232 |

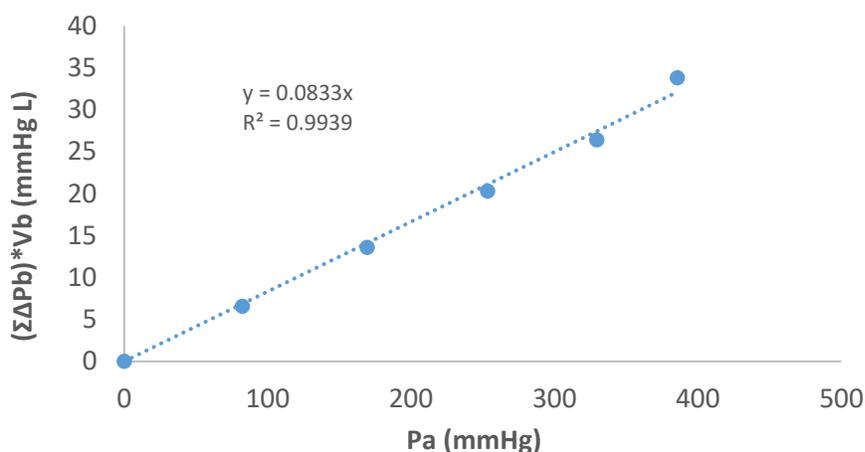


Figura B. 1 Función lineal de las presiones absolutas a y b para la determinación del volumen A para la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1)

Cuadro B. 5 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.6374 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | ΔP_b | Paf (mmHg) | $\Sigma \Delta P_b$ | Paf/Po (X) | n ads (mol/ g) | (X/(nads(1-X)) (Y) |
|----------|--------------|---------------|---------------------|-------------|----------------|-----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 1 | 50.6 | 0 | 50.6 | 0 | 0.000110961 | 0 |
| 2 | 45.3 | 0 | 95.9 | 0 | 0.0002103 | 0 |
| 3 | 50.5 | 0 | 146.4 | 0 | 0.000321042 | 0 |
| 4 | 49.6 | 0 | 196 | 0 | 0.00042981 | 0 |
| 5 | 49.4 | 0.1 | 245.4 | 0.00015193 | 0.000537865 | 0.282510469 |
| 6 | 42.2 | 0.3 | 287.6 | 0.000455789 | 0.000629857 | 0.723968001 |
| 7 | 34 | 0.4 | 321.6 | 0.000607718 | 0.000704141 | 0.86358725 |
| 8 | 46.7 | 0.5 | 368.3 | 0.000759648 | 0.000806276 | 0.942884637 |
| 9 | 52.1 | 0.8 | 420.4 | 0.001215436 | 0.000919703 | 1.323161349 |
| 10 | 42.5 | 1.3 | 462.9 | 0.001975084 | 0.001011529 | 1.956436971 |
| 11 | 48 | 1.9 | 510.9 | 0.002886661 | 0.001115141 | 2.596099451 |
| 12 | 47.4 | 2.9 | 558.3 | 0.004405956 | 0.00121634 | 3.638336743 |
| 13 | 44.4 | 4.3 | 602.7 | 0.006532969 | 0.001309862 | 5.020323331 |
| 14 | 50.9 | 7 | 653.6 | 0.010635065 | 0.001414069 | 7.601743111 |
| 15 | 48.4 | 10.2 | 702 | 0.015496809 | 0.001511421 | 10.41453428 |
| 16 | 49.7 | 14.8 | 751.7 | 0.022485567 | 0.00160778 | 14.30718063 |
| 17 | 52.4 | 20.8 | 804.1 | 0.031601337 | 0.001706217 | 19.12568766 |
| 18 | 42.2 | 26.8 | 846.3 | 0.040717107 | 0.001782286 | 23.81512207 |

Cuadro B. 5 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.6374 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1) a una temperatura de 297.5 K

| Medición | ΔP_b | Paf | | Paf/Po (X) | n ads (mol/ g) | (X/(nads(1-X)) |
|----------|--------------|--------|---------------------|-------------|----------------|----------------|
| | | (mmHg) | $\Sigma \Delta P_b$ | | | (Y) |
| 19 | 51.8 | 35.3 | 898.1 | 0.053631115 | 0.001872544 | 30.26386088 |
| 20 | 47.6 | 43.9 | 945.7 | 0.066697053 | 0.001953317 | 36.58568615 |
| 21 | 40.7 | 51.7 | 986.4 | 0.078547554 | 0.002021156 | 42.17547311 |
| 22 | 49.7 | 62.7 | 1036.1 | 0.095259799 | 0.002099945 | 50.13924095 |
| 23 | 45.2 | 71.9 | 1081.3 | 0.109237314 | 0.002173809 | 56.41410341 |
| 24 | 50.7 | 83.7 | 1132 | 0.127164995 | 0.002252595 | 64.67736123 |
| 25 | 58.9 | 97.9 | 1190.9 | 0.148738985 | 0.002342775 | 74.58157092 |
| 26 | 61.2 | 111.9 | 1252.1 | 0.170009116 | 0.002438547 | 83.99776144 |
| 27 | 49.3 | 123.9 | 1301.4 | 0.188240656 | 0.002513715 | 92.25080545 |
| 28 | 64.5 | 138.7 | 1365.9 | 0.210726223 | 0.002614527 | 102.1169197 |
| 29 | 35.8 | 146.3 | 1401.7 | 0.222272865 | 0.00267217 | 106.9535422 |
| 30 | 40.7 | 156.8 | 1442.4 | 0.238225463 | 0.002732596 | 114.4422336 |
| 31 | 35.5 | 164.1 | 1477.9 | 0.249316317 | 0.002790404 | 119.0218458 |
| 32 | 56.5 | 178 | 1534.4 | 0.270434518 | 0.002876144 | 128.8805003 |
| 33 | 59.4 | 192.7 | 1593.8 | 0.292768156 | 0.002966048 | 139.5673766 |
| 34 | 33.4 | 200.4 | 1627.2 | 0.304466727 | 0.003018152 | 145.0376591 |
| 35 | 59.7 | 214.3 | 1686.9 | 0.325584929 | 0.00311091 | 155.184948 |
| 36 | 43.5 | 223.6 | 1730.4 | 0.339714373 | 0.003180771 | 161.7520284 |
| 37 | 53.8 | 222.4 | 1784.2 | 0.337891218 | 0.003302043 | 154.5484967 |
| 38 | 60 | 238.1 | 1844.2 | 0.361744151 | 0.003390517 | 167.1632239 |
| 39 | 37.5 | 243.8 | 1881.7 | 0.370404132 | 0.003457104 | 170.1772773 |
| 40 | 48 | 250.4 | 1929.7 | 0.38043148 | 0.003544244 | 173.2460869 |
| 41 | 40.2 | 257.1 | 1969.9 | 0.390610757 | 0.003614006 | 177.3619778 |
| 42 | 61.9 | 271 | 2031.8 | 0.411728958 | 0.003711588 | 188.5706756 |

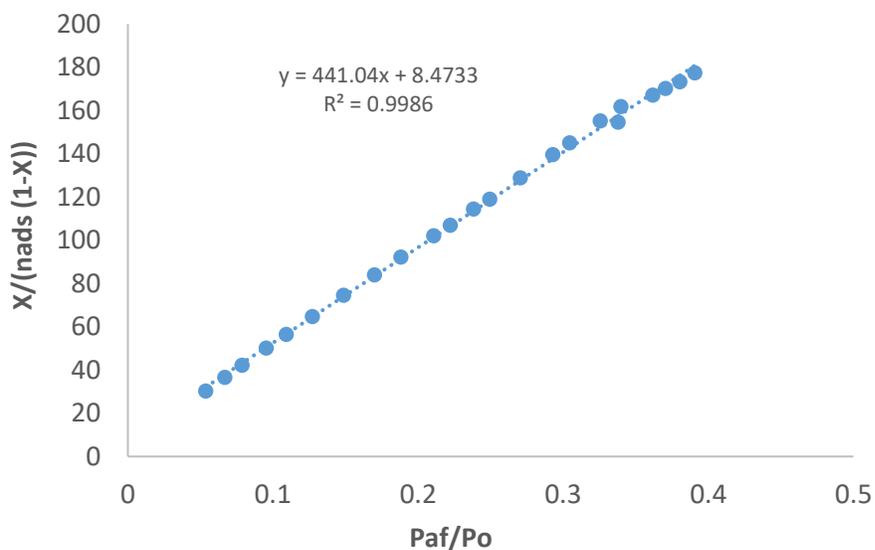


Figura B. 2 Función BET linealizada para la muestra Al₂O₃_Tcal500(R1)

Cuadro B. 6 Presiones absolutas calculadas para la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.5027 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2) a una temperatura de 296.15 K

| Medición | ΔP_b | P_a (mmHg) (X) | $(\Sigma \Delta P_b) \cdot V_b$ (Y) |
|----------|--------------|------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0.0000 |
| 1 | 103.9 | 79 | 6.9135 |
| 2 | 134.8 | 181 | 15.8831 |
| 3 | 99.3 | 255.9 | 22.4905 |
| 4 | 81 | 316.9 | 27.8803 |
| 5 | 101.6 | 394.9 | 34.6407 |

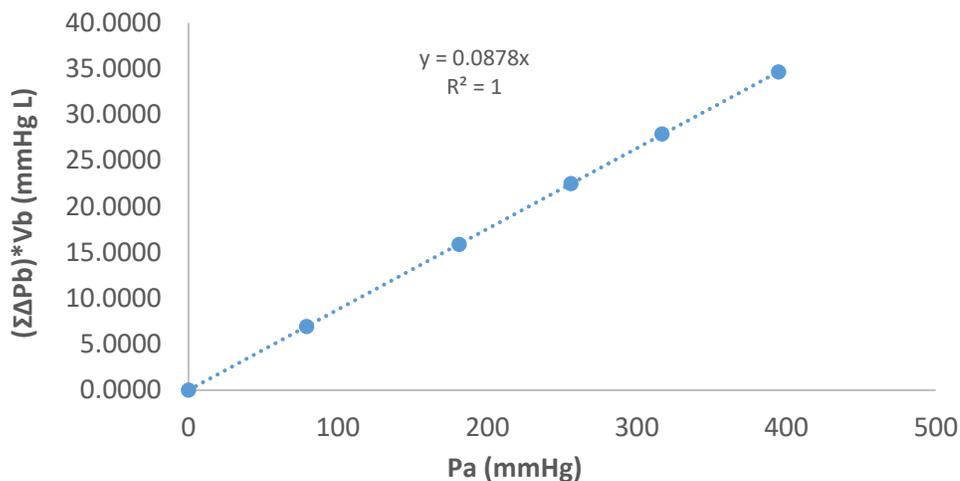


Figura B. 3 Función lineal de las presiones absolutas a y b para la determinación del volumen A para la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2).

Cuadro B. 7 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.5027 g de la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2) a una temperatura de 296.15 K

| Medición | Δ Pb | Paf (mmHg) | Σ Δ Pb | Paf/Po (X) | n ads (mol/ g) | (X/(nads(1-X)) (Y) |
|----------|-------|------------|--------|------------|----------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 1 | 112.3 | 8.8 | 112.3 | 0.01332324 | 0.000721622 | 18.71221807 |
| 2 | 82 | 32.7 | 194.3 | 0.04950795 | 0.00108329 | 48.08190785 |
| 3 | 37.3 | 47.2 | 231.6 | 0.07146101 | 0.001213492 | 63.42086275 |
| 4 | 44 | 65 | 275.6 | 0.0984103 | 0.001360505 | 80.22903425 |
| 5 | 42 | 82.5 | 317.6 | 0.12490537 | 0.001496021 | 95.40882188 |
| 6 | 46 | 100.7 | 363.6 | 0.15246026 | 0.001653584 | 108.7852991 |
| 7 | 45.2 | 119.9 | 408.8 | 0.18152914 | 0.001795958 | 123.4943203 |
| 8 | 42.7 | 138 | 451.5 | 0.20893263 | 0.001930817 | 136.7891823 |
| 9 | 52 | 159.1 | 503.5 | 0.24087812 | 0.002103957 | 150.8165336 |
| 10 | 48.7 | 179.2 | 552.2 | 0.27130961 | 0.002262904 | 164.534156 |
| 11 | 45.2 | 197.3 | 597.4 | 0.2987131 | 0.00241568 | 176.3271507 |
| 12 | 48.3 | 215.9 | 645.7 | 0.32687358 | 0.002585945 | 187.7863272 |
| 13 | 50.3 | 234.7 | 696 | 0.35533687 | 0.002768652 | 199.0852433 |
| 14 | 43 | 250.4 | 739 | 0.37910674 | 0.002928357 | 208.5069519 |
| 15 | 54 | 270.2 | 793 | 0.40908403 | 0.003128125 | 221.3108416 |

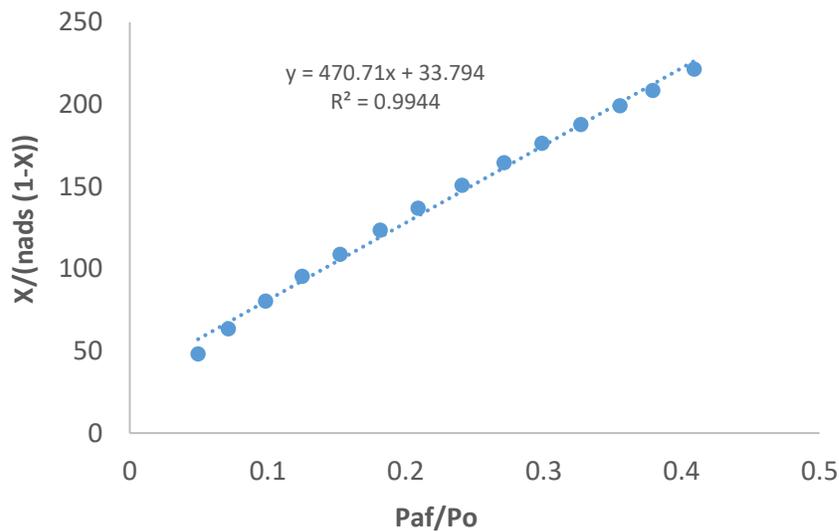


Figura B. 4 Función BET linealizada para la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2)

Cuadro B. 8 Presiones absolutas calculadas para la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 1.2343 g de la muestra Al₂O₃_Tcal826(R1) a una temperatura de 295.65 K

| Medición | ΔP_b | P_a (mmHg) (X) | $(\Sigma \Delta P_b) * V_b$ (Y) |
|----------|--------------|------------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 39.5 | 32.6 | 2.62833 |
| 2 | 51.7 | 74.1 | 6.068448 |
| 3 | 39 | 104.9 | 8.663508 |
| 4 | 44.7 | 140 | 11.637846 |
| 5 | 45.2 | 175.9 | 14.645454 |
| 6 | 42.4 | 209.8 | 17.46675 |
| 7 | 32.6 | 235.8 | 19.635954 |
| 8 | 39.5 | 267.4 | 22.264284 |
| 9 | 42.6 | 301.7 | 25.098888 |
| 10 | 26.9 | 323.1 | 26.888814 |
| 11 | 47.9 | 361.7 | 30.07608 |
| 12 | 43 | 396.9 | 32.9373 |

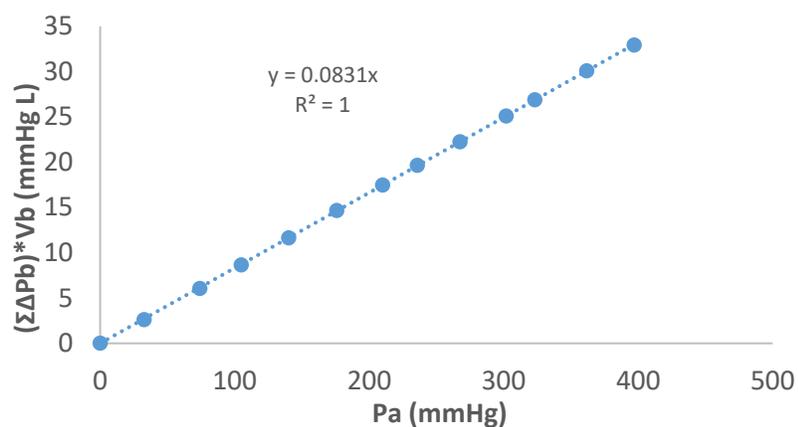


Figura B. 5 Función lineal de las presiones absolutas a y b para la determinación del volumen A para la muestra Al₂O₃_Tcal826(R21).

Cuadro B. 9 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 1.2343 g de la muestra Al₂O₃_Tcal826(R1) a una temperatura de 295.65 K

| Medición | Δ Pb | Paf (mmHg) | Σ Δ Pb | Paf/Po (X) | n ads (mol/ g) | (X/(nads(1-X)) (Y) |
|----------|------|------------|--------|-------------|----------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 1 | 29.6 | 0.5 | 29.6 | 0.000754717 | 8.47197E-05 | 8.915128427 |
| 2 | 51 | 9.2 | 80.6 | 0.013886792 | 0.000202067 | 69.69143925 |
| 3 | 37.6 | 27.7 | 118.2 | 0.041811321 | 0.000244451 | 178.5055541 |
| 4 | 41.9 | 53.2 | 160.1 | 0.080301887 | 0.000273846 | 318.8408429 |
| 5 | 32.6 | 75 | 192.7 | 0.113207547 | 0.00028956 | 440.8737117 |
| 6 | 46.2 | 105.7 | 238.9 | 0.15954717 | 0.000312541 | 607.3923928 |
| 7 | 43.9 | 135.1 | 282.8 | 0.203924528 | 0.000333543 | 768.0041357 |
| 8 | 27.2 | 154.9 | 310 | 0.233811321 | 0.000340772 | 895.5019153 |
| 9 | 52.6 | 190.2 | 362.6 | 0.28709434 | 0.000365667 | 1101.301942 |
| 10 | 43.8 | 220.2 | 406.4 | 0.332377358 | 0.000384186 | 1295.861094 |
| 11 | 31.7 | 242.8 | 438.1 | 0.366490566 | 0.000394348 | 1466.999679 |
| 12 | 37.9 | 268.4 | 476 | 0.405132075 | 0.000411683 | 1654.295601 |
| 13 | 45.7 | 299.8 | 521.7 | 0.452528302 | 0.000430645 | 1919.395327 |

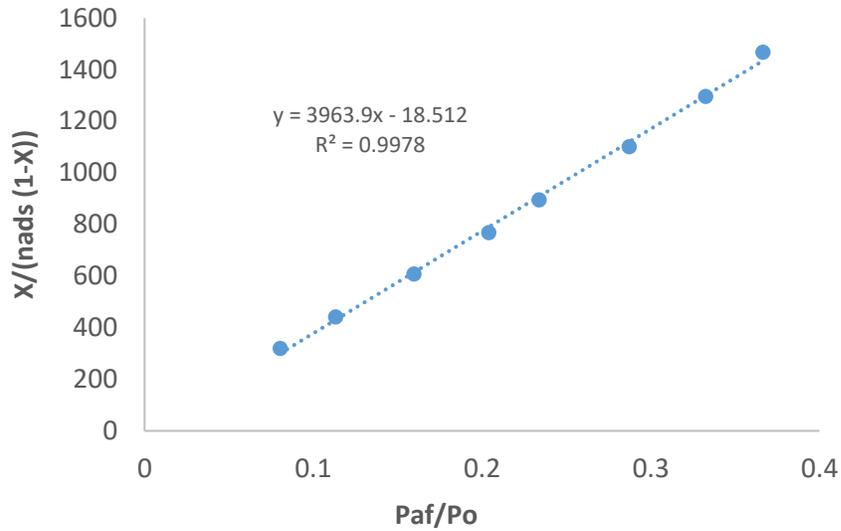


Figura B. 6 Función BET linealizada para la muestra Al₂O₃_Tcal500(R2)

Cuadro B. 10 Presiones absolutas calculadas para la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.2377 g de la muestra Ni:Cu_1:8 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | ΔP_b | Pa (mmHg) (X) | $(\Sigma \Delta P_b) * V_b$ (Y) |
|----------|--------------|---------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 104.1 | 69.6 | 6.926814 |
| 2 | 123.9 | 153.2 | 15.17112 |
| 3 | 88.9 | 213.3 | 21.086526 |
| 4 | 107.7 | 302.7 | 28.252884 |
| 5 | 81.8 | 360.6 | 33.695856 |

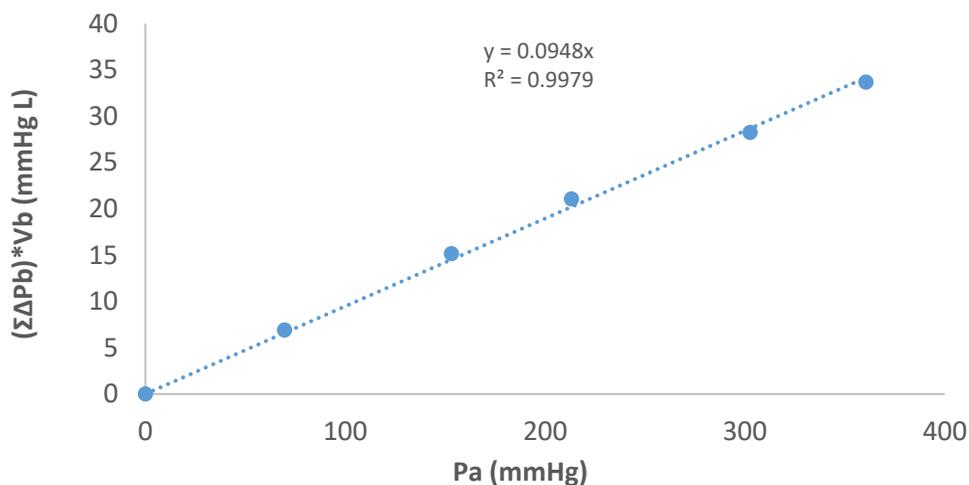


Figura B. 7 Función lineal de las presiones absolutas a y b para la determinación del volumen A para la muestra Ni:Cu_1:8

Cuadro B. 11 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.2377 g de la muestra Ni:Cu_1:8 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | ΔP_b | Paf (mmHg) | $\Sigma \Delta P_b$ | Paf/Po (X) | n ads (mol/ g) | (X/(nads(1-X)) (Y) |
|----------|--------------|------------|---------------------|-------------|----------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | #¡DIV/0! |
| 1 | 44.7 | 11.5 | 44.7 | 0.017503805 | 0.000427018 | 41.72108733 |
| 2 | 47 | 34.5 | 91.7 | 0.052511416 | 0.00064164 | 86.37508778 |
| 3 | 47.4 | 61.1 | 139.1 | 0.092998478 | 0.000784947 | 130.6254027 |
| 4 | 41.9 | 84.7 | 181 | 0.12891933 | 0.000909767 | 162.6782737 |
| 5 | 37.2 | 102.1 | 218.2 | 0.155403349 | 0.001096917 | 167.7401608 |
| 6 | 49.9 | 129.6 | 268.1 | 0.197260274 | 0.001258589 | 195.2454596 |
| 7 | 43.5 | 153.5 | 311.6 | 0.233637747 | 0.001401092 | 217.591608 |
| 8 | 44.7 | 178.5 | 356.3 | 0.271689498 | 0.001538058 | 242.5400316 |
| 9 | 49.8 | 207.9 | 406.1 | 0.316438356 | 0.0016574 | 279.3084909 |
| 10 | 42.3 | 231.7 | 448.4 | 0.352663623 | 0.001783955 | 305.3843142 |
| 11 | 59 | 264.4 | 507.4 | 0.402435312 | 0.001971136 | 341.6603935 |

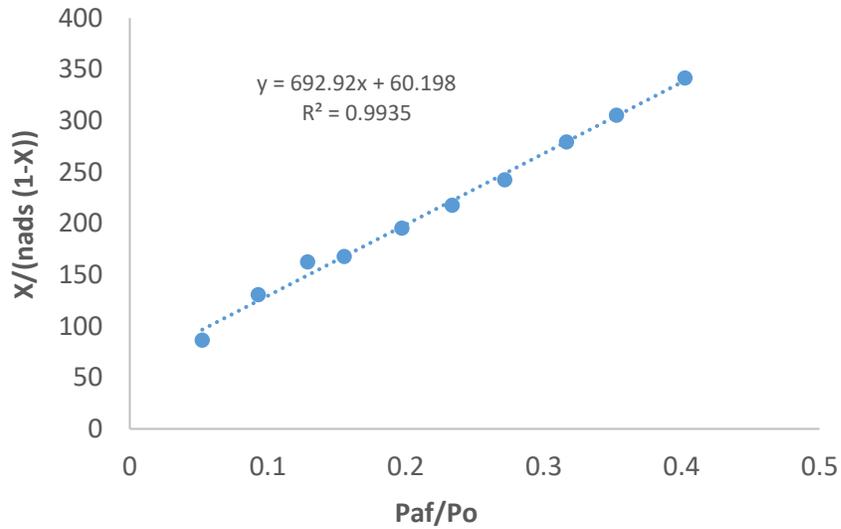


Figura B. 8 Función BET linealizada para la muestra Ni:Cu_1:8

Cuadro B. 12 Presiones absolutas calculadas para la determinación del volumen A (inyecciones con helio) en la prueba de área superficial para 0.2322 g de la muestra Ni:Cu_1:2 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | ΔP_b | Pa (mmHg) (X) | $(\Sigma \Delta P_b) \cdot V_b$ (Y) |
|----------|--------------|---------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 96.4 | 64.9 | 6.414456 |
| 2 | 88.96 | 124.3 | 12.3338544 |
| 3 | 104.2 | 194.8 | 19.2673224 |
| 4 | 90.4 | 255.9 | 25.2825384 |
| 5 | 98 | 322.7 | 31.8034584 |

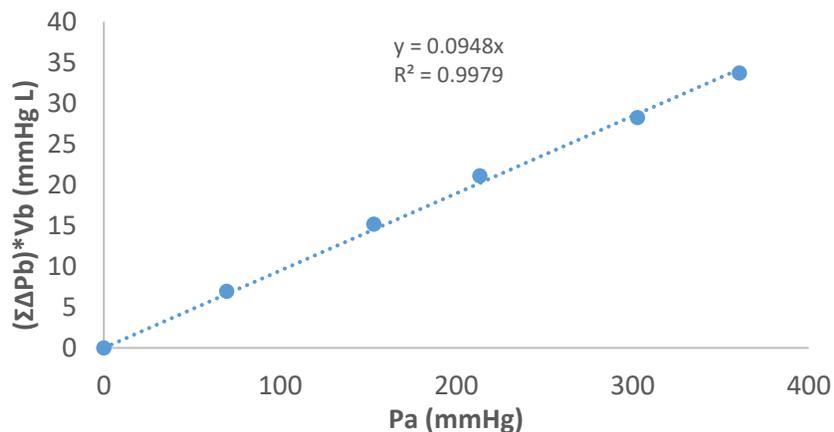


Figura B. 9 Función lineal de las presiones absolutas a y b para la determinación del volumen A para la muestra Ni:Cu_1:4

Cuadro B.13 Presiones adsolutas y moles adsorbidos en la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno para 0.2322 g de la muestra Ni:Cu_1:2 a una temperatura de 297.65 K.

| Medición | ΔP_b | P_{af} (mmHg) | $\Sigma \Delta P_b$ | P_{af}/P_o (X) | n ads (mol/ g) | $(X/(nads(1-X)))$ (Y) |
|----------|--------------|-----------------|---------------------|------------------|----------------|-----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | #!DIV/0! |
| 1 | 51.2 | 0.9 | 51.2 | 0.00136096 | 0.0007698 | 1.77033915 |
| 2 | 51.4 | 14.2 | 102.6 | 0.02147286 | 0.00125874 | 17.4333089 |
| 3 | 50.1 | 38.4 | 152.7 | 0.05806744 | 0.00147802 | 41.7093885 |
| 4 | 52 | 66.5 | 204.7 | 0.1005595 | 0.00163731 | 68.2839704 |
| 5 | 47 | 92.8 | 251.7 | 0.14032965 | 0.00176064 | 92.7142673 |
| 6 | 53.1 | 122.7 | 304.8 | 0.18554363 | 0.0018957 | 120.173298 |
| 7 | 48.1 | 149.9 | 352.9 | 0.22667473 | 0.0020154 | 145.438388 |
| 8 | 51.1 | 178.5 | 404 | 0.26992288 | 0.00214936 | 172.013422 |
| 9 | 50.2 | 206.5 | 454.2 | 0.31226372 | 0.00228316 | 198.867472 |
| 10 | 51.7 | 234.7 | 505.9 | 0.354907 | 0.00243553 | 225.890524 |
| 11 | 47 | 259.7 | 552.9 | 0.39271133 | 0.00258863 | 249.809045 |
| 12 | 52.4 | 286.2 | 605.3 | 0.43278391 | 0.00279074 | 273.402729 |

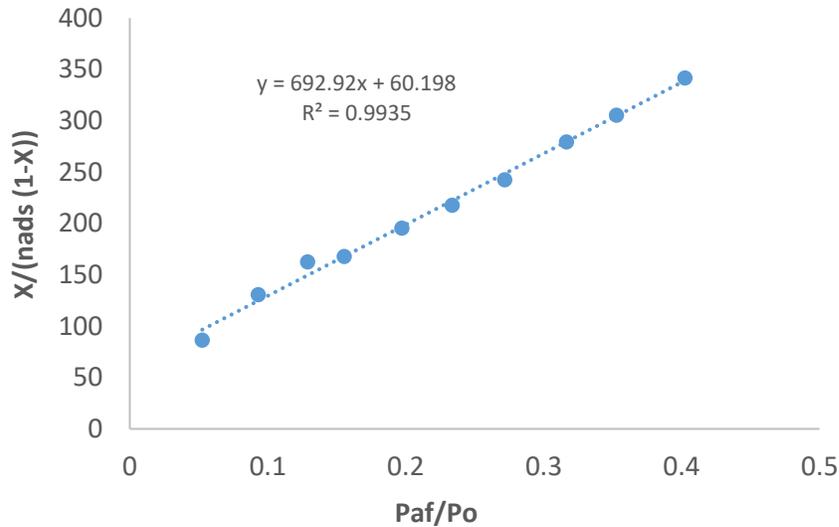


Figura B. 10 Función BET linealizada para la muestra Ni:Cu_1:2

Cuadro B. 13 Parámetros obtenidos a partir del método BET para la determinación del área superficial por fisorción de nitrógeno en las muestras Al₂O₃_Tcal500M1, Al₂O₃_Tcal500M2, Al₂O₃_Tcal826M1, Ni:Cu_1:8, Ni:Cu_1:2.

| Parametros | Muestras | | | | |
|---------------------------------|--|--|--|-----------|-----------|
| | Al ₂ O ₃ _Tcal500 (M1) | Al ₂ O ₃ _Tcal500 (M2) | Al ₂ O ₃ _Tcal826 (M1) | Ni:Cu_1:8 | Ni:Cu_1:2 |
| Volumen A (L) | 0.0833 | 0.0878 | 0.0831 | 0.0948 | 0.0987 |
| BET linealizado | | | | | |
| intercepto = | 8.4733 | 33.7944 | -18.5124 | 60.1980 | 5.4303 |
| pendiente= | 441.0357 | 470.7119 | 3963.8982 | 692.9212 | 620.3034 |
| C= | 53.0501 | 14.9287 | -213.1214 | 12.5107 | 115.2295 |
| n (mol/g)= | 0.0022 | 0.0020 | 0.0003 | 0.0013 | 0.0016 |
| S bet (m²/g)= | 217.0288 | 193.3700 | 24.7267 | 129.5365 | 155.9072 |

Cuadro B. 14 Datos para la curva de calibración del etileno

| Concentración % v/v | Área 1 | Área 2 | Promedio | Tiempo 1 | Tiempo 2 | Promedio | Moles de compuesto | Moles de Carbon | Concentración (mol/L) |
|---------------------|------------|------------|-----------|----------|----------|----------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| 2 | 198840.4 | 191570.9 | 195205.65 | 5.966 | 6.032 | 5.999 | 8.2E-08 | 1.6E-07 | 8.2E-04 |
| 3 | 270180.3 | 251437.2 | 260808.75 | 5.965 | 5.984 | 5.9745 | 1.2E-07 | 2.5E-07 | 1.2E-03 |
| 4 | 376673.2 | 348751.1 | 362712.15 | 5.967 | 5.995 | 5.981 | 1.6E-07 | 3.3E-07 | 1.6E-03 |
| 5 | 417083.6 | 428142.3 | 422612.95 | 5.97 | 6.01 | 5.99 | 2.0E-07 | 4.1E-07 | 2.0E-03 |
| 7.5 | 669219.3 | 579528.3 | 624373.8 | 5.98 | 6.009 | 5.9945 | 3.1E-07 | 6.1E-07 | 3.1E-03 |
| 8.5 | 719715.8 | 719715.8 | 719715.8 | 5.97 | 5.97 | 5.97 | 3.5E-07 | 7.0E-07 | 3.5E-03 |
| 10 | 9.3096E+05 | 9.4975E+05 | 940357.05 | 6.019 | 6.09 | 6.0545 | 4.1E-07 | 8.2E-07 | 4.1E-03 |

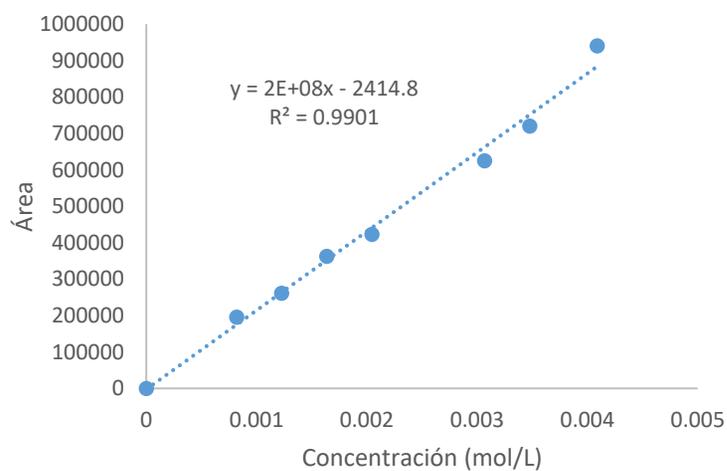


Figura B. 11 Curva de calibración para concentración molar de etileno

Cuadro B. 15 Datos para la curva de calibración del acetaldehído

| Concentración (%v/v) | Area | | | Tiempo | | | Concentración (mol/L) | Moles de compuesto | Moles de Carbono |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | | | |
| 10 | 14101464.6 | 12402564.0 | 13252014.3 | 2.378 | 2.355 | 2.367 | 1.7707 | 1.8E-06 | 3.5E-06 |
| 5 | 6568738.9 | 7018208.3 | 6793473.6 | 2.381 | 2.367 | 2.374 | 0.8854 | 8.9E-07 | 1.8E-06 |
| 2 | 3615542.5 | 3080208.6 | 3347875.6 | 2.365 | 2.387 | 2.376 | 0.3541 | 3.5E-07 | 7.1E-07 |
| 1 | 1434058.0 | 1456210.0 | 1445134.0 | 2.371 | 2.398 | 2.385 | 0.1771 | 1.8E-07 | 3.5E-07 |

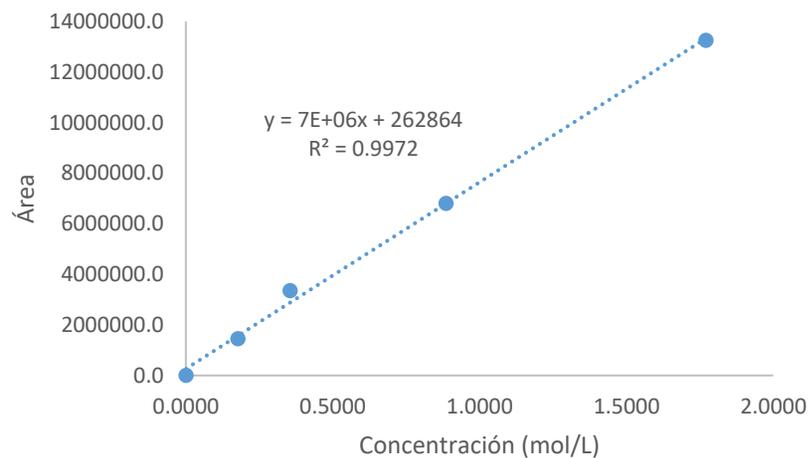


Figura B. 12 Curva de calibración para la concentración de acetaldehído

Cuadro B. 16 Datos para la curva de calibración de etanol

| Concentración (% v/v) | Area | | | Tiempo (mins) | | | Concentración (mol/L) | Moles de compuesto | Moles de Carbono |
|--------------------------|------------|------------|------------|---------------|-----------|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | | | |
| 5 | 12068835.3 | 11316153.5 | 11692494.4 | 2.669 | 2.646 | 2.658 | 0.8563 | 8.6E-07 | 1.7E-06 |
| 2 | 4626453.0 | 4686056.3 | 4656254.7 | 2.625 | 2.614 | 2.620 | 0.3425 | 3.4E-07 | 6.9E-07 |
| 0.5 | 782243.0 | 855714.1 | 855714.1 | 2.622 | 2.610 | 2.616 | 0.0856 | 8.6E-08 | 1.7E-07 |
| 0.1 | 144869.8 | 173773.6 | 159321.7 | 2.620 | 2.618 | 2.619 | 0.0171 | 1.7E-08 | 3.4E-08 |

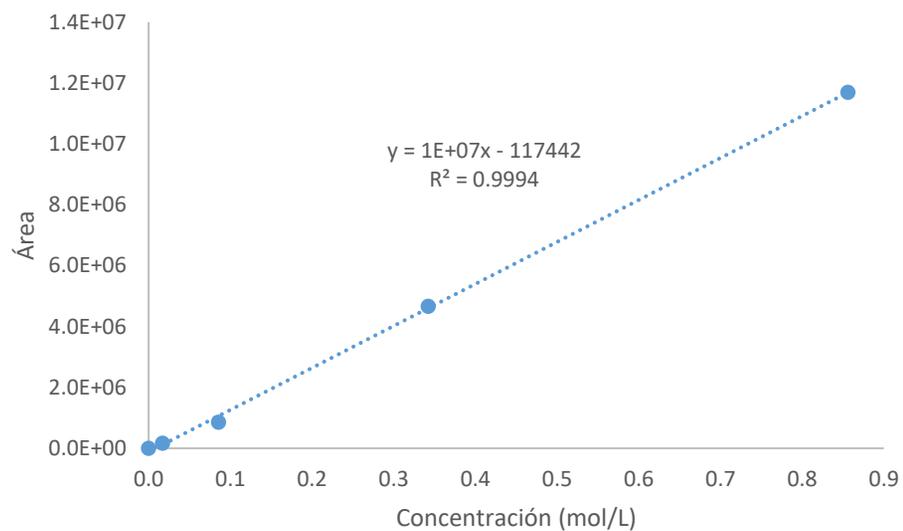


Figura B. 13 Curva de calibración para la concentración de etanol

Cuadro B. 17 datos para la curva de calibración de Éter etílico

| Concentración (% v/v) | Area | | | Tiempo | | | Concentración (mol/L) | Moles de compuesto | Moles de Carbono |
|--------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | | | |
| 10 | 20162749.0 | 20742371.6 | 20452560.3 | 2.779 | 2.746 | 2.763 | 9.6E-01 | 9.6E-07 | 3.8E-06 |
| 7 | 18041758.8 | 14294813.3 | 16168286.1 | 2.774 | 2.746 | 2.760 | 6.7E-01 | 6.7E-07 | 2.7E-06 |
| 5 | 7002968.6 | 6909055.5 | 6956012.1 | 2.774 | 2.761 | 2.768 | 4.8E-01 | 4.8E-07 | 1.9E-06 |
| 2 | 3730022.0 | 3065902.8 | 3397962.4 | 2.791 | 2.766 | 2.779 | 1.9E-01 | 1.9E-07 | 7.7E-07 |

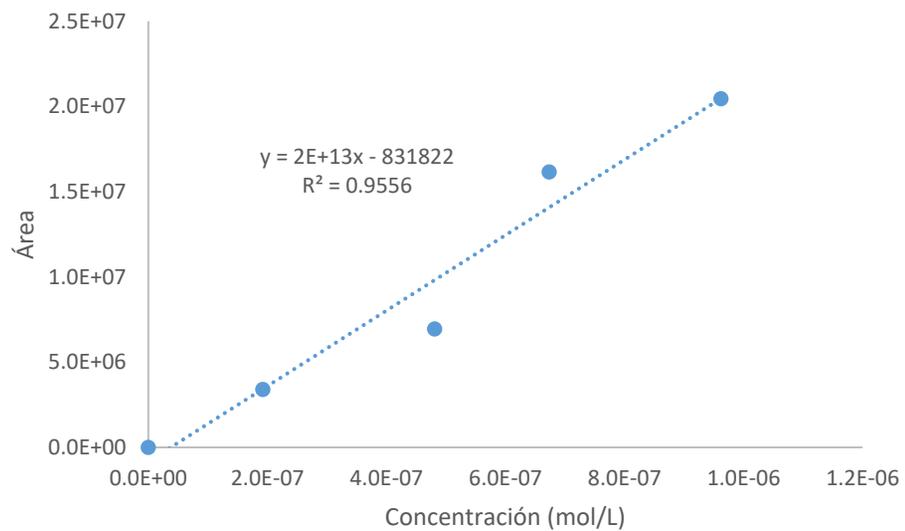


Figura B. 14 Curva de calibración para la concentración de éter etílico

Cuadro B. 18 Datos para la curva de calibración de ácido acético

| Concentración (% v/v) | Area | | | Tiempo | | | Concentración (mol/L) | Moles de compuesto | Moles de Carbono |
|--------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|----------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | Replica 1 | Replica 2 | Promedio | | | |
| 0.1 | 88689.3 | 94740.1 | 91714.70 | 7.409 | 6.963 | 7.186 | 0.0175 | 1.7E-08 | 3.5E-08 |
| 0.5 | 433911.8 | 330095.4 | 382003.60 | 7.117 | 6.816 | 6.967 | 0.0874 | 8.7E-08 | 1.7E-07 |
| 2 | 2031657.4 | 2393885.2 | 2212771.30 | 7.237 | 7.496 | 7.367 | 0.3497 | 3.5E-07 | 7.0E-07 |
| 5 | 6572329.5 | 5989903.4 | 6281116.45 | 7.772 | 7.414 | 7.593 | 0.8743 | 8.7E-07 | 1.7E-06 |

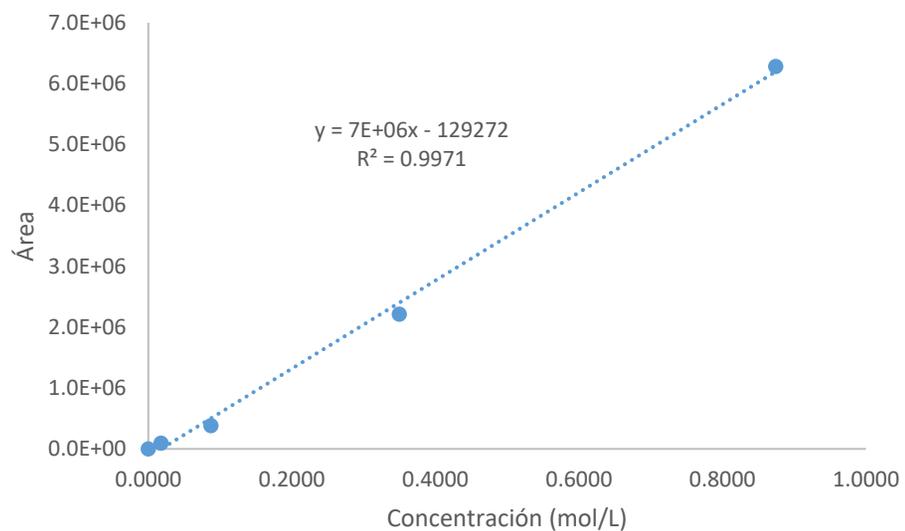


Figura B. 15 Curva de calibración para la concentración de ácido acético

Cuadro B. 19 Concentraciones de etileno obtenidas en las distintas corridas.

| Tiempo (h) | Concentración de etileno (mol/L) | | | | | | | | | |
|---------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|----------|
| | C1_350_1: 8_20 | C1_400_1: 8_20 | C2_400_1: 8_20 | C3_400_1: 8_20 | C4_400_1: 8_20 | C5_400_1: 8_20 | C1_400_1:2 _100 | C1_450_1:8 _100 | C1_450_1: 2_20 | |
| A | 0.25 | 1.58E-05 | 2.45E-05 | 2.19E-05 | 2.10E-05 | 1.78E-05 | 1.56E-05 | 1.98E-04 | 4.67E-04 | 3.08E-05 |
| B | 0.58 | 1.81E-05 | 2.73E-05 | 3.21E-05 | 2.21E-05 | 1.70E-05 | 1.68E-05 | 1.96E-04 | 6.84E-04 | 4.95E-05 |
| C | 0.92 | 1.58E-05 | 7.25E-05 | 5.42E-05 | 3.40E-05 | 1.65E-05 | 1.82E-05 | 2.12E-04 | 7.31E-04 | 6.37E-05 |
| D | 1.25 | 1.51E-05 | 8.23E-05 | 6.88E-05 | 3.60E-05 | 1.73E-05 | 1.93E-05 | 2.09E-04 | 7.56E-04 | 7.27E-05 |
| E | 1.58 | 1.46E-05 | 1.01E-04 | 6.65E-05 | 3.60E-05 | 1.69E-05 | 1.63E-05 | 2.19E-04 | 7.50E-04 | 1.27E-04 |
| F | 1.92 | 1.44E-05 | 1.38E-04 | 7.75E-05 | 3.84E-05 | 1.77E-05 | 1.56E-05 | 2.00E-04 | 7.95E-04 | 1.53E-04 |
| G | 2.25 | 1.57E-05 | 1.48E-04 | 6.74E-05 | 4.77E-05 | 1.84E-05 | 1.55E-05 | 2.57E-04 | 9.55E-04 | 1.20E-04 |
| H | 2.58 | 1.63E-05 | 1.61E-04 | 8.99E-05 | 4.15E-05 | 1.73E-05 | 1.50E-05 | 2.73E-04 | 1.03E-03 | 1.55E-04 |
| I | 2.92 | 1.53E-05 | 1.74E-04 | 9.60E-05 | 4.63E-05 | 1.94E-05 | 1.55E-05 | 2.63E-04 | 9.92E-04 | 1.38E-04 |
| J | 3.25 | 1.53E-05 | 1.65E-04 | 9.45E-05 | 4.03E-05 | 1.84E-05 | 1.57E-05 | 2.64E-04 | 1.11E-03 | 2.56E-04 |
| K | 3.58 | 1.48E-05 | 1.81E-04 | 9.42E-05 | 4.22E-05 | 1.76E-05 | 1.52E-05 | 2.70E-04 | 1.05E-03 | 2.96E-04 |
| L | 3.92 | 1.47E-05 | 2.09E-04 | 1.05E-04 | 4.55E-05 | 1.77E-05 | 1.54E-05 | 2.68E-04 | 1.21E-03 | 3.46E-04 |
| M | 4.25 | 1.55E-05 | 2.81E-04 | 9.49E-05 | 4.08E-05 | 1.83E-05 | 1.48E-05 | 2.64E-04 | 1.21E-03 | 3.50E-04 |
| N | 4.58 | 1.52E-05 | 2.98E-04 | 8.73E-05 | 4.93E-05 | 1.79E-05 | 1.50E-05 | 2.79E-04 | 1.31E-03 | 3.66E-04 |
| O | 4.92 | 1.73E-05 | 3.44E-04 | 1.12E-04 | 4.71E-05 | 1.67E-05 | 1.55E-05 | 3.06E-04 | 1.36E-03 | 3.60E-04 |
| P | 5.25 | 1.86E-05 | 3.27E-04 | 1.12E-04 | 4.71E-05 | 1.67E-05 | 1.57E-05 | 3.30E-04 | 1.34E-03 | 3.89E-04 |
| Q | 5.58 | 1.91E-05 | 3.29E-04 | 1.12E-04 | 4.71E-05 | 1.67E-05 | 1.52E-05 | 3.16E-04 | 1.54E-03 | 4.02E-04 |

Cuadro B. 20 Concentraciones molares de los productos líquidos obtenidos en las distintas corridas

| Concentración (mol/L) | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------|------------|---------------|--------------|------------|---------------|--------------|------------|
| C3_400_1:8_20 | | | C4_400_1:8_20 | | | C5_400_1:8_20 | | |
| Acetaldehído | Éter Etílico | Ac Acético | Acetaldehído | Éter Etílico | Ac Acético | Acetaldehído | Éter Etílico | Ac Acético |
| 1.17E-01 | 5.22E-07 | 1.61E-01 | 1.24E-01 | 8.74E-07 | 8.70E-02 | 1.75E-01 | 8.99E-07 | 1.17E-01 |
| | | | | | | 1.56E-01 | 9.55E-07 | 1.22E-01 |
| 9.64E-02 | 4.73E-07 | 1.26E-01 | 9.73E-02 | 1.23E-06 | 7.25E-02 | | | |
| 1.31E-01 | 8.18E-07 | 1.01E-01 | | | | 1.50E-01 | 1.28E-06 | 7.27E-02 |
| 8.85E-02 | 6.06E-07 | 8.33E-02 | 4.88E-02 | 1.19E-06 | 2.62E-02 | 1.11E-01 | 1.31E-06 | 7.13E-02 |
| 9.25E-02 | 9.51E-07 | 7.57E-02 | | | | | | |
| 9.96E-02 | 7.80E-07 | 7.85E-02 | 4.11E-02 | 1.25E-06 | 2.42E-02 | | | |
| 5.47E-02 | 8.16E-07 | 5.50E-02 | | | | | | |
| 8.54E-02 | 6.95E-07 | 5.45E-02 | 4.59E-02 | 1.39E-06 | 2.88E-02 | 7.75E-02 | 1.35E-06 | 5.40E-02 |
| | | | | | | | | |
| 5.76E-02 | 9.87E-07 | 5.13E-02 | -3.21E-03 | 1.26E-06 | 2.17E-02 | 5.37E-02 | 1.32E-06 | 5.58E-02 |
| 3.96E-02 | 1.03E-06 | 4.77E-02 | | | | 5.08E-02 | 1.33E-06 | 5.17E-02 |
| 4.27E-02 | 6.78E-07 | 4.77E-02 | 4.21E-02 | 1.68E-06 | 2.36E-02 | 4.65E-02 | 1.42E-06 | 4.46E-02 |
| 5.86E-02 | 9.13E-07 | 4.81E-02 | | | | | | |
| 3.77E-02 | 8.98E-07 | 4.17E-02 | 2.64E-02 | 1.53E-06 | 2.46E-02 | | | |

APÉNDICE C - MUESTRA DE CÁLCULO

C.1 Cálculo del rendimiento de la reacción de formación del óxido de aluminio

Partiendo de 20 g de nitrato de aluminio nona-hidratado al 98 %

$$20 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times 0.98 = 19.6 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$19.6 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol}}{374.996 \text{ g}} \text{ Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.0523 \text{ mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$0.0523 \text{ mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol Al(NO}_3)_3}{1 \text{ mol Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0.0523 \text{ mol Al(NO}_3)_3$$

Entonces,

$$0.0523 \text{ mol Al(NO}_3)_3 \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al(NO}_3)_3} = 0.0523 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$$

$$0.0523 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \times \frac{101,961 \text{ g}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 5.3292 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

Si en la realidad se obtuvo 3.5 g, entonces el rendimiento de la reacción es:

$$\text{Rendimiento} = \frac{2.991 \text{ g}}{5.3292 \text{ g}} \times 100 = 56\%$$

Los datos anteriores se encuentran en el Cuadro B.1, fila 1

C.2 Cálculo de la masa a utilizar de los precursores de Níquel y Cobre para la impregnación del soporte.

El Soporte debe contener un 10 % del metal, entonces para la relación Ni:Cu de 8/1, se tiene que:

$$\frac{m_{\text{Ni}}}{8} = m_{\text{Cu}}$$

Entonces,

$$10 = \frac{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{S}}} \times 100$$

Sustituyendo en la ecuación anterior por la relación entre la masa de Níquel y Cobre se obtiene que:

$$10 = \frac{m_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{8}}{m_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{8} + m_{\text{S}}} \times 100$$

Si se utilizan 1 g de soporte, de la ecuación anterior obtiene la masa de Níquel necesaria para la impregnación,

$$10 = \frac{m_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{8}}{m_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{8} + 2} \times 100$$

$$m_{\text{Ni}} = 0.0124 \text{ g}$$

Y con la relación Ni:Cu de 8/1, se obtiene la masa de Cobre,

$$\frac{0.0124 \text{ g}}{8} = m_{\text{Cu}}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.00155 \text{ g}$$

Entonces para obtener la masa total del precursor a utilizar, utilizamos la relación molar entre este y el metal, además se debe tomar en cuenta la pureza del reactivo,

$$\frac{0.0124 \text{ g Ni} \times \frac{1 \text{ mol}}{58.6934 \text{ g}} \text{ Ni} \times \frac{1 \text{ mol (Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{290.795 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \text{ (Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}}{0.995}$$

$$m_{(\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)}} = 0.0632 \text{ g}$$

De igual manera se hace para la masa del precursor de cobre,

$$\frac{0.0989 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol}}{63.5460 \text{ g}} \text{ Cu} \times \frac{1 \text{ mol (Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O)}}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{290.79 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \text{ (Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O)}}{0.995}$$

$$m_{(\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})} = 0.3658 \text{ g}$$

Entonces los porcentajes másico de níquel y cobre en la muestra son

$$\% \frac{m}{m} \text{ Ni} = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{S}}}$$

$$\% \frac{m}{m} \text{ Ni} = \frac{0.0124 \text{ g}}{0.0124 \text{ g} + 0.0989 + 1.00} \times 100 = 1.1 \%$$

$$\% \frac{m}{m} \text{ Cu} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{S}}}$$

$$\% \frac{m}{m} \text{ Cu} = \frac{0.0989 \text{ g}}{0.0124 \text{ g} + 0.0989 + 1.00} \times 100 = 8.9 \%$$

Los Datos anteriores se encuentran en el Cuadro B.3 Fila 1

C.3 Cálculo del volumen de agua para disolver las disoluciones que contienen el precursor para impregnar el soporte.

Se tiene que el volumen de poro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de aproximadamente $0.487 \text{ cm}^3/\text{g}$, entonces el volumen necesario para la disolución de los precursores es de:

$$V_{\text{dis}} = V_{\text{p } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \times m_{\text{S}}$$

$$V_{\text{dis}} = 0.487 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \times 2 \text{ g}$$

$$V_{\text{dis}} = 0.974 \text{ cm}^3 = 0.974 \text{ mL}$$

C.4 Cálculo para determinar el área superficial por el método BET.

Para la muestra del soporte de alúmina Cuadro B.2 fila 2, primero se debe calcular V_A para esto se utilizaran los datos del cuadro A.2 que se obtuvieron de las inyecciones con Helio. El volumen en el B es conocido ($V_B = 0.06654$ L), entonces por gas ideal se tiene que,

$$P_{Af} V_A = nRT$$

$$\Delta P_B V_B = nRT$$

Entonces, igualando las expresiones anteriores se obtiene la siguiente ecuación lineal, en donde el valor de la pendiente será nuestro V_A

$$\Sigma \Delta P_B V_B = V_A P_{Af}$$

$$Y = m X$$

Los datos mostrados en el Cuadro B.6 son las presiones barométricas finales e iniciales en A y B, entonces primero debe calcular el acumulado de los cambios de presión en B para cada punto "n" por el volumen de B ($\Sigma \Delta P_B V_B$).

$$\sum_{m=0}^n \Delta P_{Bn} \times V_b = [(P_{Bi} - P_{Bf})_0 + (P_{Bi} - P_{Bf})_1 + \dots + (P_{Bi} - P_{Bf})_n] \times V_b$$

Entonces para el punto 2,

$$\sum_{m=0}^2 \Delta P_{B2} \times V_b = [(P_{Bi} - P_{Bf})_0 + (P_{Bi} - P_{Bf})_1 + (P_{Bi} - P_{Bf})_2] \times V_b$$

$$\sum_{m=0}^2 \Delta P_{B2} \times V_b = [0 + 103.9 + 134.8] \text{ mmHg} \times 0.06654 \text{ L}$$

$$\sum_{m=0}^2 \Delta P_{B2} \times V_b = 15.831 \text{ mmHg L}$$

El resultado anterior se muestra en el Cuadro B.6

Como las presiones medidas son barométricas, se deben obtener las presiones finales absolutas en A para cada punto, entonces:

$$P_{Af} = P_{af} + P_0$$

Entonces, la presión final en A en el punto 2,

$$P_{Af2} = -480.3 \text{ mmHg} + 661.3 \text{ mmHg}$$

$$P_{Af2} = 181 \text{ mmHg}$$

El resultados anterior se muestra en Cuadro B.6

Se grafica ($\Sigma \Delta P_B V_B$) contra P_{Af} , y con un ajuste lineal se obtiene la pendiente de la recta la cual en este caso sería en valor para V_A

$$V_A = 0.0878 \text{ L}$$

El resultado anterior se encuentra en la Figura B.3

Ahora, a partir de los datos obtenidos con las inyecciones con Nitrógeno mostrados en el Cuadro A.7 se calculará el área superficial de la muestra. Al igual que con los datos obtenidos con las inyecciones con Helio, debemos calcular $\Sigma \Delta P_B V_B$ y P_{Af} de las misma manera, estos resultados se muestran en el Cuadro B.7 .

Los moles de nitrógeno adsorbidos en términos de la masa de la muestra, se definen como:

$$n_{ads} = \frac{n_{\Delta B} - n_A}{m}$$

Por gas ideal se tiene que,

$$n_{\Delta B} = \frac{\Sigma \Delta P_B V_B}{RT}$$

$$n_A = \frac{P_{Af} V_A}{RT}$$

Entonces los moles de Nitrógeno adsorbidos se calculan como,

$$n_{ads} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\Sigma \Delta P_B V_B - P_{Af} V_A}{m} \right)$$

Para el punto 2 los moles de Nitrógeno adsorbidos serían,

$$n_{\text{ads}2} = \frac{1}{62.36367 \frac{\text{mmHg L}}{\text{mol K}} \times 296.15 \text{ K}} \left(\frac{194.3 \text{ mmHg} \times 0.06654 \text{ L} - 32.7 \text{ mmHg} \times 0.0878 \text{ L}}{0.5027 \text{ g}} \right)$$

$$n_{\text{ads}2} = 0.00108 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Una vez calculados los moles adsorbidos, se obtienen los moles requeridos para formar una monocapa

$$m = \frac{C-1}{n_m C}$$

$$b = \frac{1}{n_m C}$$

Combinando las ecuaciones anteriores para obtener n_m

$$n_m = \frac{1}{m+b}$$

$$n_m = \frac{1}{470.7119 + 33.7944}$$

$$n_m = 0.0020 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Entonces el área superficial para el soporte de alúmina sería,

$$S_{\text{bet}} = n_m \times N_A \times A_{N_2}$$

$$S_{\text{bet}} = 0.0020 \frac{\text{mol}}{\text{g}} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$S_{\text{bet}} = 193.3700 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

C.5 Cálculos para determinar la concentración molar de etileno a partir de una concentración volumétrica

Partiendo de una concentración de 10 % v/v, por gas ideal se tiene que

$$n = \frac{PV \times 0.1}{RT}$$

$$n = \frac{1 \text{ atm} \times 1 \times 10^{-4} \text{ L} \times 0.1}{0.0820 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 298} = 4.0895 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_{\text{carbono}} = 4.0895 \times 10^{-7} \times 2 = 8.1789 \times 10^{-7} \text{ mol carbono}$$

$$cn = \frac{4.0895 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1 \times 10^{-4} \text{ L}} = 4.09 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

C.6 Cálculos para determinar la concentración molar de líquidos a partir de una concentración volumétrica

Para el acetaldehído a una concentración de 10 %,

$$n = \frac{V_j \times 0.1 \times \rho}{MM}$$

$$n = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mL} \times 0.1 \times 0.78 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{44.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.7707 \times 10^{-6}$$

$$n_{\text{carbono}} = 1.7707 \times 10^{-6} \times 2 = 3.5414 \times 10^{-6}$$

$$cn = \frac{1.7707 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6} \text{ L}} = 1.7707 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

APÉNDICE D - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

D.1 Preparación del soporte de alúmina

1. Preparar una disolución de Hidróxido de Sodio 4.85 M, para esto disuelva 20 g de Hidróxido de Sodio en 20 mL de agua destilada, y luego trasvase la disolución a un balón de 100 mL y afore.
2. Preparar una disolución de Nitrato de Aluminio 0.53 M, para esto disuelva 20 g de Nitrato de Aluminio en 20 mL de agua destilada, y luego trasvase la disolución a un balón de 100 mL y afore.
3. Llenar dos buretas de 50 mL, una con la disolución preparada de Hidróxido de Sodio y otra con la disolución de nitrato de aluminio. Colocarlas en un soporte.
4. Colocar debajo de las buretas un beaker de 1 L con 100 mL de agua destilada sobre una plantilla con agitación magnética.
5. Dejar caer gota a gota las disoluciones de las buretas en el beake, manteniendo un pH de 10, de modo que se forme un precipitado hasta que se acaba la disolución del precursor (Nitrato de Aluminio).
6. Filtrar el precipitado al vacío,
7. Lavar el precipitado de tres a cuatro veces con agua destilada, para eliminar los iones OH^- . Se puede utilizar papel tornasol para comprobar la eliminación de los iones en el agua de lavado.
8. Secar el precipitado a 100 °C por 24 horas.
9. Pulverizar el material seco con un mortero.
10. Calcinar el precipitado seco a 500 °C por 4 horas.

Prueba de área superficial por fisisorción de Nitrógeno (BET)

1. Pesar el tubo de muestra con tapa (asegúrese que la tapa del tubo contiene un sello de hule, el tubo de muestra debe estar limpio y totalmente seco)
2. Coloque la muestra en el tubo y vuelva a pesar este con la muestra (se obtiene la masa del material por diferencia de masas entre el tubo vacío y el tubo con muestra).

Nota: Se recomienda utilizar 1 g de masa si se desconoce por completo el área del material, si se sabe que el material posee una área mayor a los 100 m²/g se puede utilizar entre 0.25 g y 0.5 g, además se recomienda que el material no sea un polvo fino, es preferible utilizar partículas más grandes (granos), debido a que durante el proceso se le aplicará vacío a la muestra evitando que ésta se levante del fondo del tubo de muestra.

3. Quitar la tapa del tubo y enroscar este en el sistema, asegurándose que quede bien sellado para evitar fugas.
4. Llene el dewar de la trampa de vapor con Nitrógeno líquido a un nivel que cubra toda la trampa.
5. Conecte la trampa de vapor al sistema, el tubo interno de la trampa debe ir conectado al sistema y el tubo externo a la bomba (la trampa de vapor debe estar completamente seca)
6. Coloque la válvula de 3 vías de modo que se comunique la bomba con el sistema y encienda la bomba
7. Sumerja la trampa en el dewar con nitrógeno líquido
8. Coloque un paño arriba del dewar con la trampa para evitar que el Nitrógeno líquido se evapore rápidamente.

Desgasificación de la muestra

9. Aplique vacío a la muestra, para esto abra las válvulas 4 y 3 (la válvula de 3 vías debe estar comunicando el sistema con la bomba y la bomba debe estar encendida, mantenga las válvulas 1 y 2 cerradas).
10. Coloque la manta de calor en el tubo de ensayo y el termopar dentro de la manta, regule la temperatura con el termostato de la manta.
11. Espere a que la presión en el manómetro "a" llegue al máximo vacío (aprox -660 mm Hg) y que la temperatura del termopar llegue a los 120 °C.

Nota: si el sistema después de un tiempo no logra llegar al vacío máximo, puede cambiar la trampa de vapor por una nueva ya que esta puede estar taqueada con líquido, para esto cierre las válvulas 3 y 4, apague la bomba y libere la presión como se indica en el punto 13, desconecte la trampa y conecte la nueva, aplique de nuevo vacío a la muestra con la trampa nueva.

Otra opción es verificar que no haya fuga en el llave de 3 vías, para esto pida ayuda al profesor para colocar grasa para alto vacío en la llave.

12. Una vez alcanzado el máximo vacío y la temperatura de desgasificación espere aproximadamente 1 o 2 horas, y compruebe que la muestra esté desgasificada, para esto cierre la válvula 3, y verifique que por 2 minutos la presión del manómetro "a" se mantenga, si esta empieza a aumentar significa que todavía hay gas dentro de la muestra que está provocando que la presión aumente, por lo que la muestra no está totalmente desgasificada, en este caso abra de nuevo la válvula 3 y siga desgasificando por un tiempo más y repita la prueba de comprobación.

Nota: hacer lavados con Helio ayuda a desgasificar la muestra, para esto conecte el cilindro de He al sistema y abra las válvulas principales del cilindro, verifique que la manguera de helio a la entrada del sistema no esté cerrada con prensa (la manguera de Nitrógeno debe estar cerrada con la prensa) luego abra las válvulas 1 y 2 para que el Helio entre al volumen "a", cierre la válvula 4 y permita que el sistema se llene de Helio y que el manómetro "a" marque una presión positiva, luego abra de nuevo la válvula 4 y permita que el Helio salga de sistema, repita esto 2 veces más.

Puede hacer la cantidad de lavados que sean necesarios durante el proceso. Luego de hacer los lavados cierre las válvulas 1 y 2 y deje abiertas 3 y 4 para que el sistema continúe con la desgasificación.

13. Una vez desgasificada la muestra retire la manta y el termopar del tubo y apague el termostato y el termopar, cierre las válvulas 3 y 4, apague la bomba y libere la presión de la bomba, para esto coloque la válvula de tres vías vertical de modo que se comunique la bomba con el exterior, luego vuelva a colocarla como estaba (comunicando la bomba con el sistema).
14. Cuando el tubo de muestra se enfríe a temperatura ambiente retírelo del sistema colocándole rápidamente la tapa, pese el tubo con la muestra y obtenga la masa del material desgasificado.

Inyecciones de Helio

15. Colocar el tubo de nuevo en el sistema, aplicar de nuevo vacío (encienda la bomba y abra las válvulas 4 y 3, la válvula de 3 vías debe estar comunicando el sistema con la bomba)

16. Llene el dewar del tubo de muestra con Nitrógeno líquido.
17. Una vez alcanzado el vacío máximo en el manómetro "a" (-660 mm Hg), coloque la capucha al tubo y sumérjalo en el dewar con Nitrógeno líquido, cierre las válvulas 3 y 4, apague la bomba y libere presión.

Nota: se debe asegurar que el sistema alcanzó el vacío máximo (manómetro "a") para sumergir el tubo en el dewar con Nitrógeno líquido, debido a que si hay gas dentro del sistema este podría expandirse o comprimirse por el cambio de temperatura y ocasionar un daño en la línea del sistema.

18. Abra la válvula 1 (la 2 debe estar cerrada) y llene el volumen "b" con Helio hasta que el manómetro "b" alcance una presión mayor a 100 mmHg, una vez lleno cierre la válvula 1 (previo a esto el cilindro de Helio debe estar conectado al sistema y las válvulas principales abiertas). Anote la presión que marca en este momento el manómetro "a" y "b", esas serán sus presiones iniciales.
19. Proceda a inyectar Helio a la muestra, para esto la válvula 4 debe estar cerrada y la 3 abierta durante todo el proceso, abra lentamente la válvula 2 y permita que el Helio entre al volumen "a" hasta que la presión del manómetro "b" disminuya 100 mmHg, luego de esto cierre la válvula 2. Anote las presiones que marcan ambos manómetros después de la inyección, estas serán sus presiones finales.
20. Haga de 5 a 10 inyecciones de Helio (repita a partir del punto 18). Las inyecciones de Helio se realizan para determinar el volumen "a".

Inyecciones de Nitrógeno

21. Aplique de nuevo vacío a la muestra para eliminar el Helio, (encienda la bomba y abra las válvulas 4 y 3, la válvula de 3 vías debe estar conectando la bomba con el sistema).
22. Haga lavados a la línea con Nitrógeno, para esto cierre la válvula 3, conecte el cilindro de Nitrógeno al sistema, abra las válvulas principales del cilindro, quite la prensa de la manguera de entrada de Nitrógeno al sistema y coloque la prensa en la manguera de He, abra las válvulas 1 y 2. Cierre la válvula 4 y permita que el sistema se llene de Nitrógeno y luego ábrala para eliminar, haga esto 3 veces (siempre con la válvula 3 cerrada).
23. Después de hacer los lavados en la línea, cierre la válvula 4, apague la bomba y libere la presión de la bomba.

24. Proceda a hacer inyecciones de Nitrógeno de la misma manera que se realizaron las de Helio en el punto 20, en este caso las inyecciones son con diferencias de presiones de 50 mmHg (puede llenar el volumen "b" a una presión que le alcance para hacer por lo menos 2 inyecciones seguidas de Nitrógeno de 50 mmHg). Anote las presiones que marcan ambos manómetros después de la inyección, estas serán sus presiones finales. Realice inyecciones de nitrógeno hasta llegar a una presión de $P_{af} = -396$ mmHg.

Impregnación incipiente húmeda del metal al soporte de alúmina (Relación Másica Ni:Cu 1/8)

1. Pesar 1 g de soporte Alúmina y colocarlo en un vidrio reloj
2. Disolver gota a gota con agua destilada 0.0632 g ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de y 0.3658 g ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) (el volumen de agua destilada utilizada en esta parte debe ser similar a 0.5 mL)
3. Agregar la disolución preparada, que contiene los precursores, gota a gota al soporte, tratando de cubrir toda la superficie.
4. Secar el material a 100 °C por 12 Horas.
5. Reducir el material secado a 450 °C con una corriente de 80 mL/min % 5 Hidrogeno por 4 horas.

Anexo 1



Centro de Investigación en Contaminación Ambiental

REPORTE DE ANÁLISIS LCA-0042-2018

Solicitante: Ingeniería Química Universidad de Costa Rica
Solicitado por: Chris Ceciliano Alvarado
Teléfono / Fax: No indicado / No indicado
Dirección del cliente: No indicada
Fecha y hora de muestreo: No indicado / No indicado
Fecha de ingreso al CICA: 28 de febrero de 2018
Fecha de emisión de reporte: 8 de marzo de 2018

Oferta No.: 65-2018
Muestreado por: Interesado
Número de muestras: Una

| Resultados | | | |
|------------|-------------|---------------|---------------------------------|
| Análisis | Unidad | Muestra # 1 | Método aplicado (ver nota 3) |
| Cobre** | % (masa) Cu | 7,12 ± 0,40 | ICP-Ms |
| Níquel** | % (masa) Ni | 0,913 ± 0,050 | ICP-Ms |

*Ensayo acreditado ante ECA. Ver alcance en www.eca.or.cr

**Ensayo no acreditado ante ECA.

NOTAS:

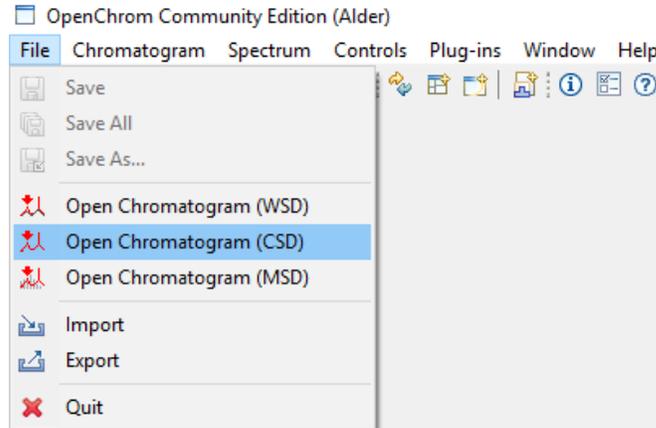
- Los resultados de este informe son exclusivos para el análisis realizado a la(s) Muestra(s): **LCA-0042-2018 # 1**: Muestra de Sólido alúmina descrita como: "Ni:Cu 1:8; 28/02/2018". Ubicación: no indicada.
- Las incertidumbres corresponden a incertidumbres expandidas con un factor de cobertura de 2 (k=2), lo cual da un nivel de confianza del 95 %.
- Métodos de Análisis Químico Ambientales (MAQA) realizados de acuerdo con: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 22ª. Edición. 2012.
- Documento confidencial para uso del solicitante. No puede reproducirse parcialmente sin autorización del Laboratorio.
- La fecha de análisis queda comprendida entre la fecha de ingreso de la muestra al CICA y la fecha de emisión del reporte.
- Las muestras a que se refiere este reporte se mantendrán en custodia por 7 días naturales luego de la emisión de este informe. Concluido este periodo se desecharán.

Última línea
B.Q. Johan Molina Delgado
Coordinador de Laboratorio

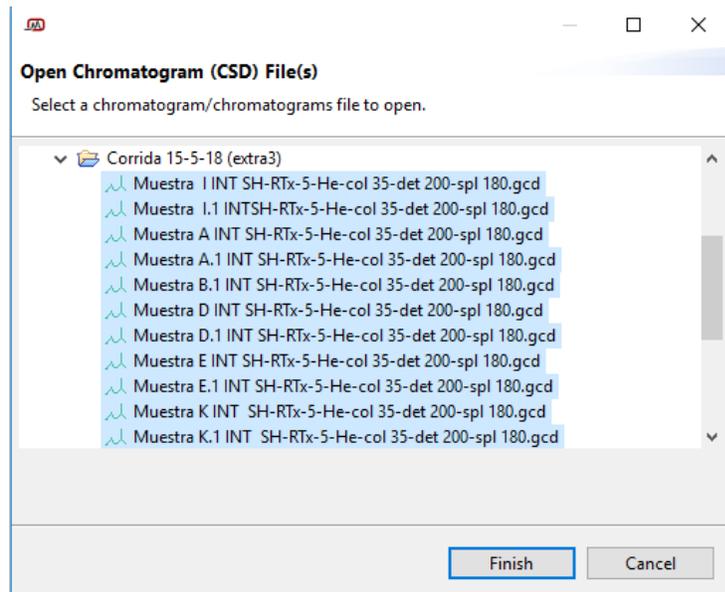
Anexo 2

Tutorial para obtener un archivo **.XY** desde uno **.GCD** utilizando OpenChrom y el tratamiento de éstos para la deconvolución en utilizando Origin.

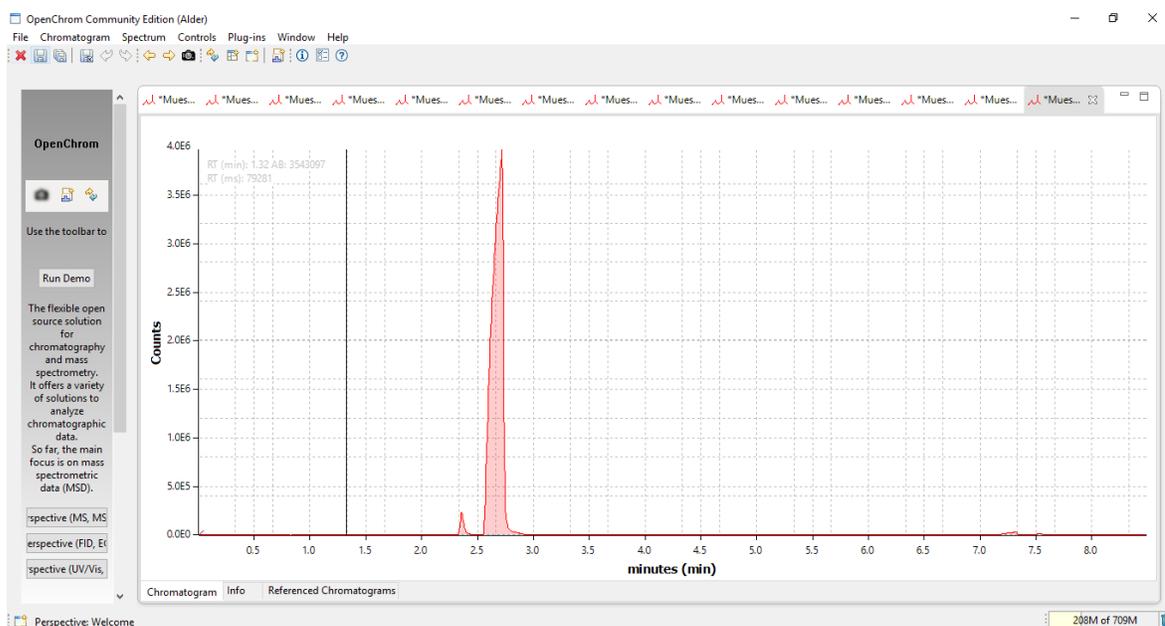
Inicie el *OpenChrome* y en **File** seleccione **Open Chromatogram (CSD)**



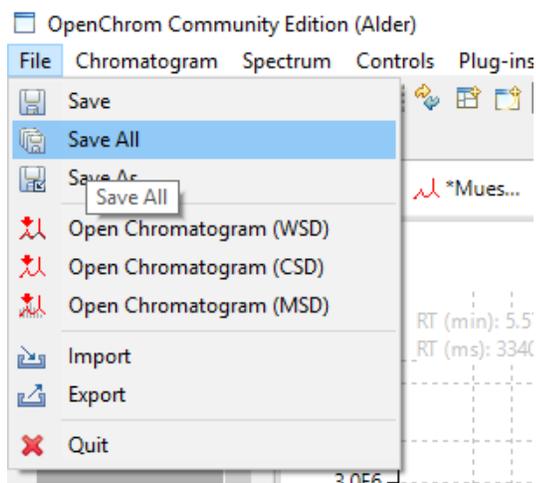
Seleccione todos los archivos que desea abrir y luego de click en **Finish**



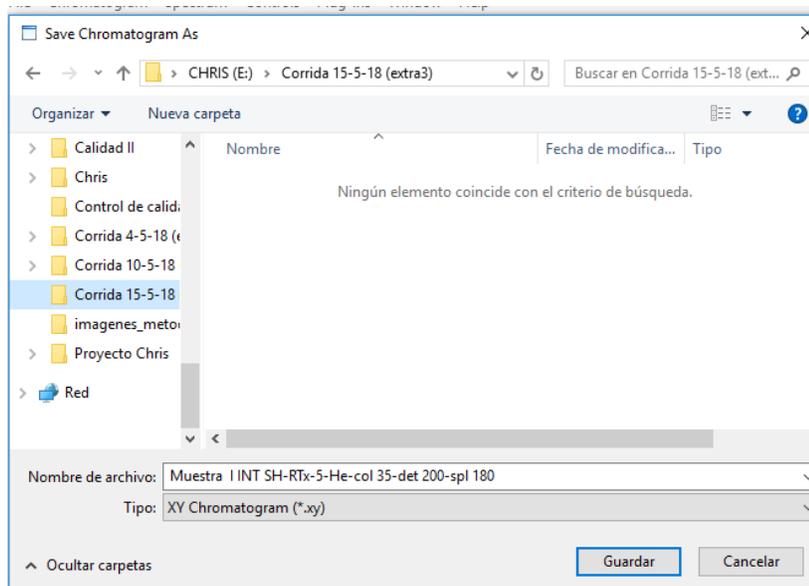
Todos los cromatogramas seleccionados serán abiertos y podrá observar las curvas de la siguiente manera:



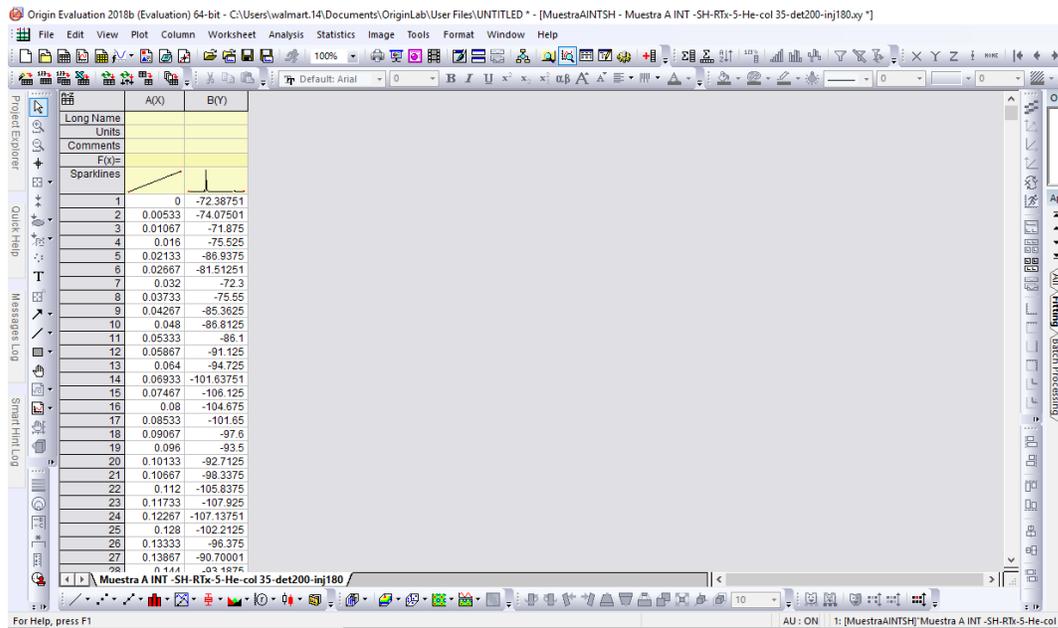
Para pasar los archivos **.GCD a .XY**, en **File** seleccione **Save All**



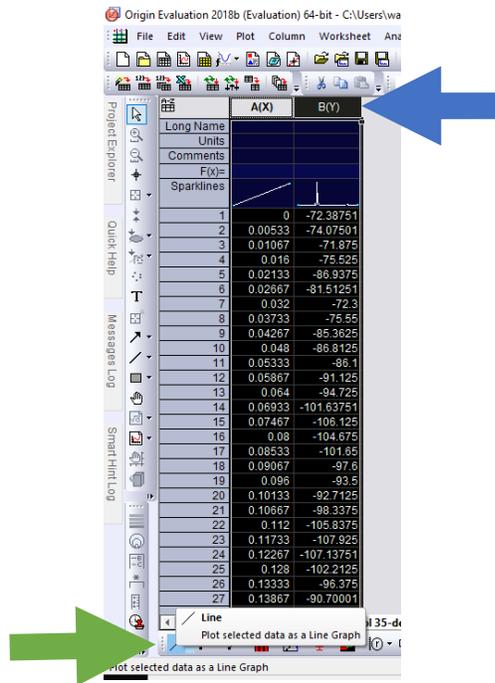
Guarde los archivos con la extensión **.xy**, automáticamente se guardaran todos los archivos abiertos de la misma forma.



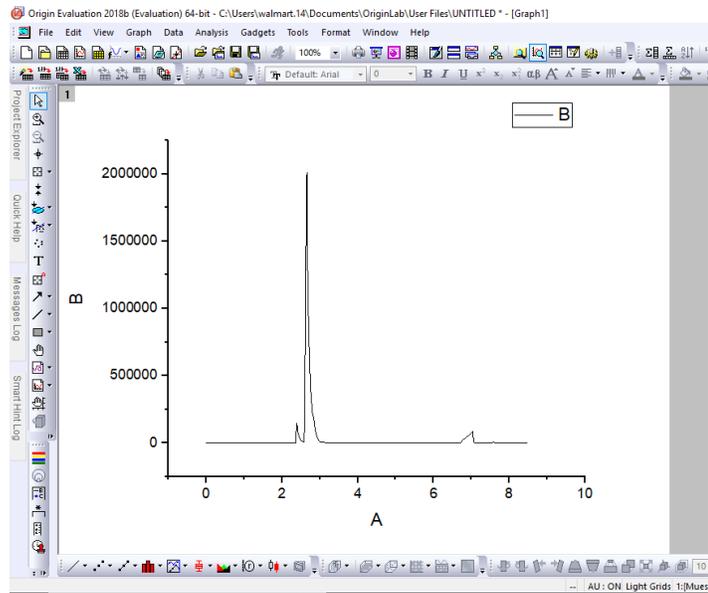
Abra sus archivos .xy en Origin, los datos se desplegaran de la siguiente manera:



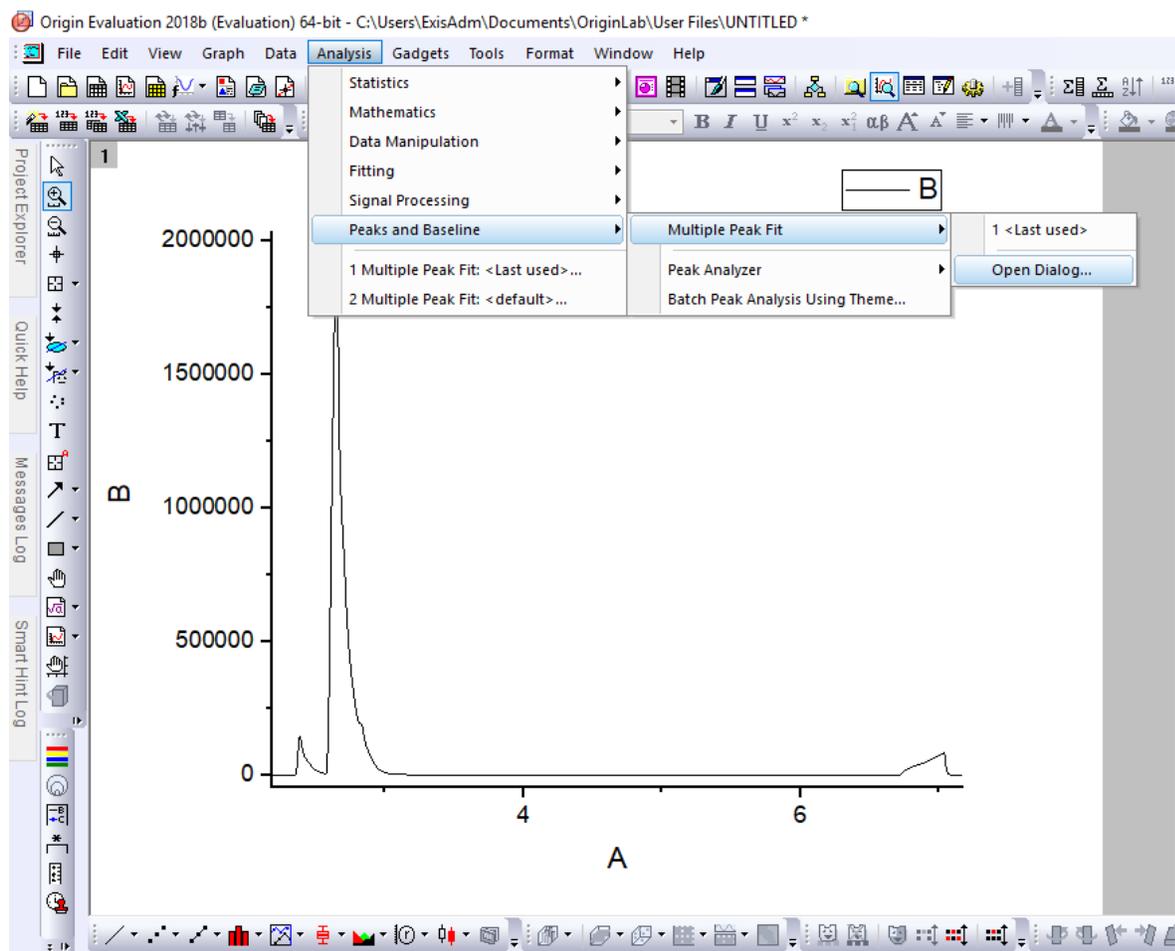
Seleccione todos los datos desde la parte superior de las columnas y luego de click en **Line** (icono que se encuentra en la parte inferior izquierda) para graficar los datos.



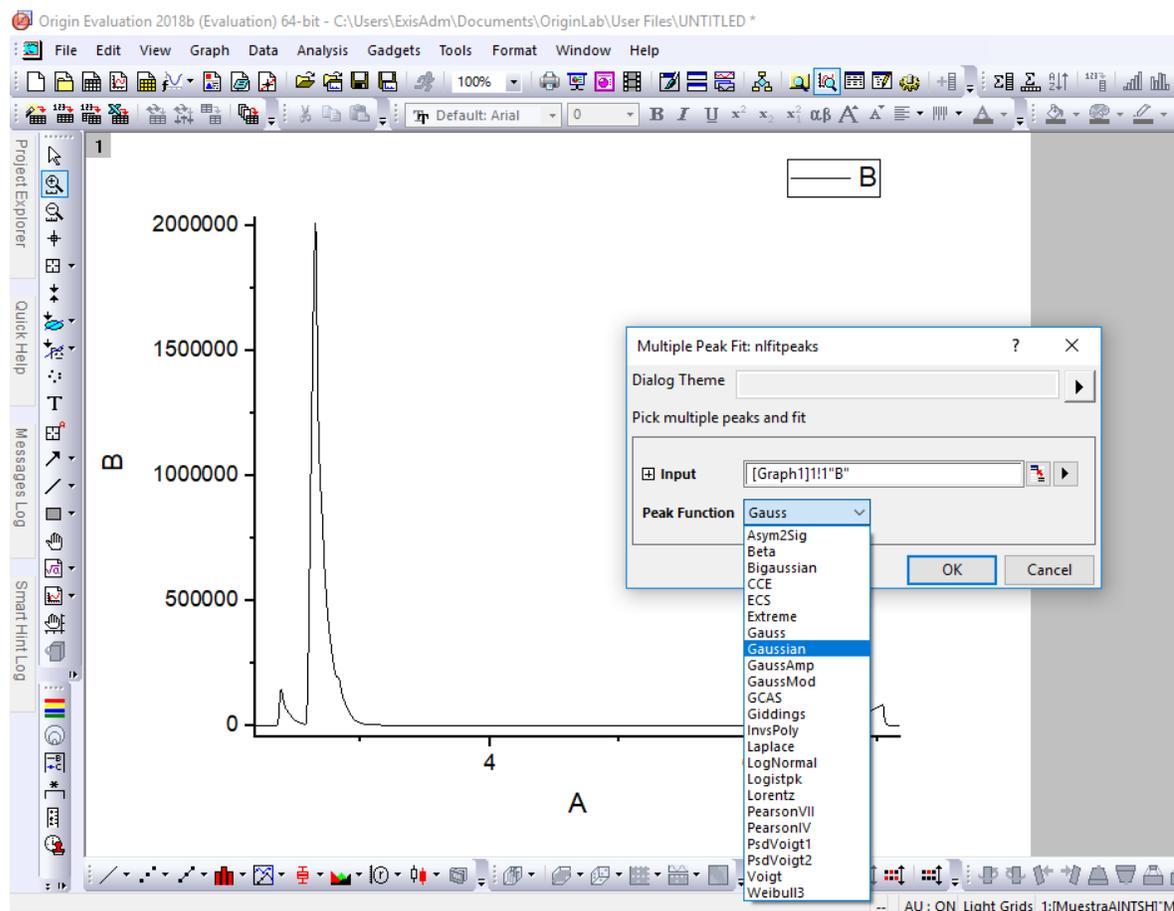
Origin desplegará una gráfica con los datos de la siguiente manera:



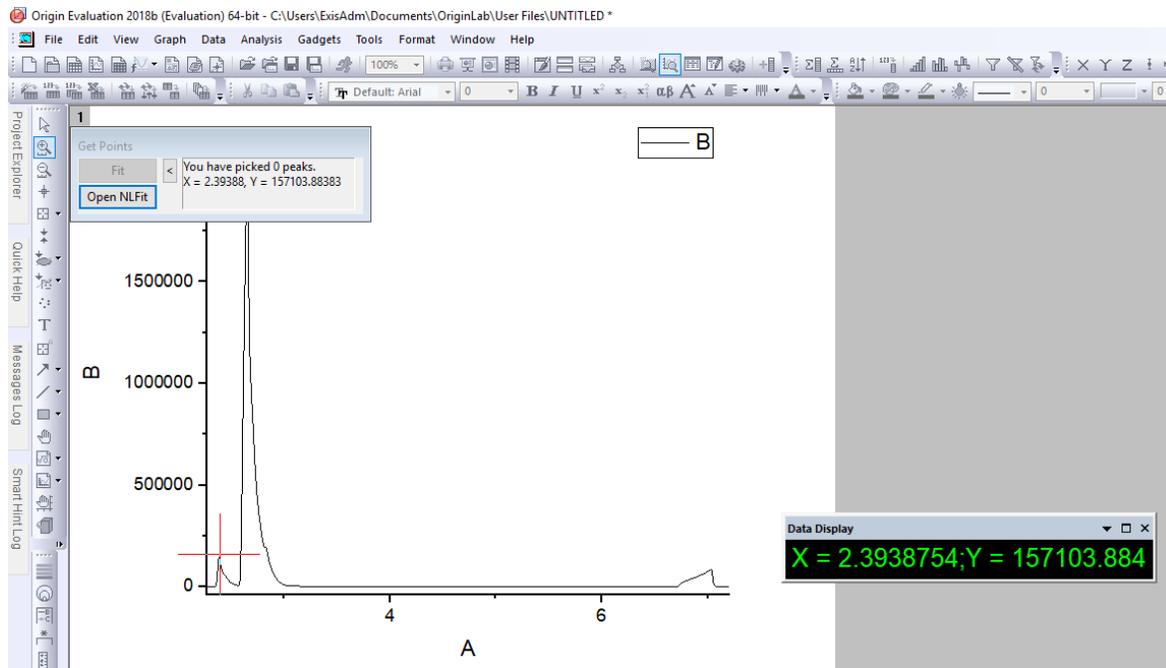
En Analysis seleccione Peaks and baseline – Multiple Peak Fit – Open Dialogue



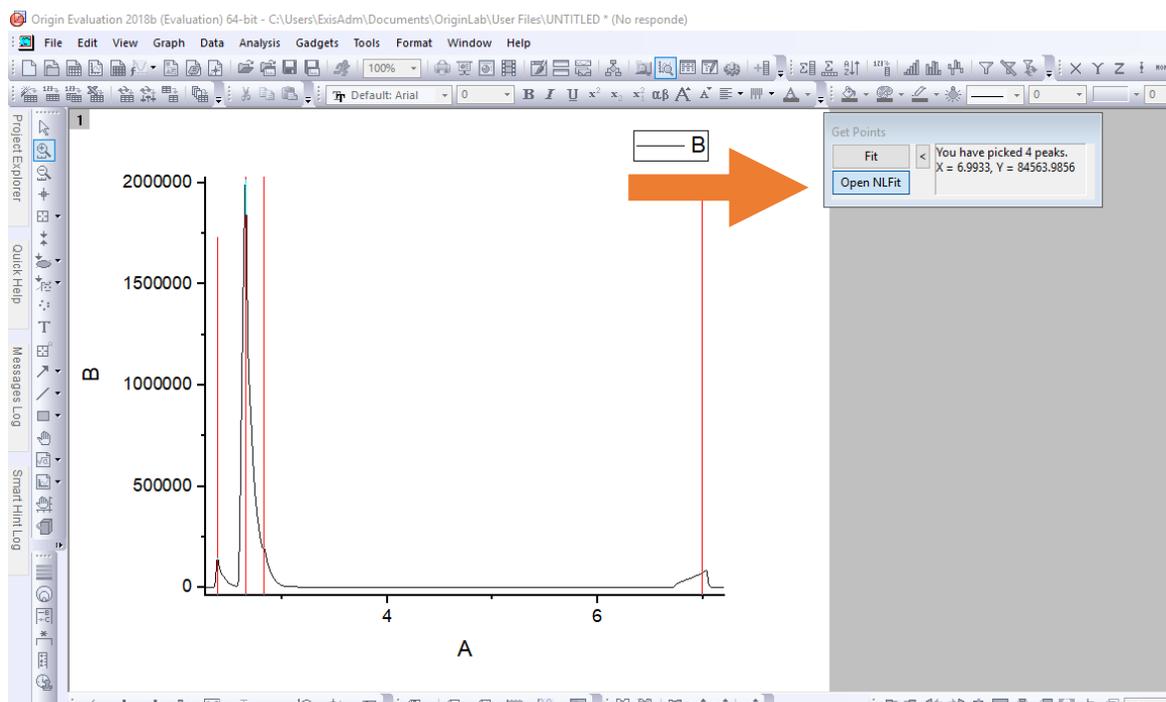
Seleccione la función más adecuada para su ajuste y de click en el botón OK



En esta parte, debe tener claro la media de los picos, es decir el tiempo de retención de cada analito, con un click sobre el cursor, el le indicara la coordenada XY, ubique las medias y de doble click para marcar los picos

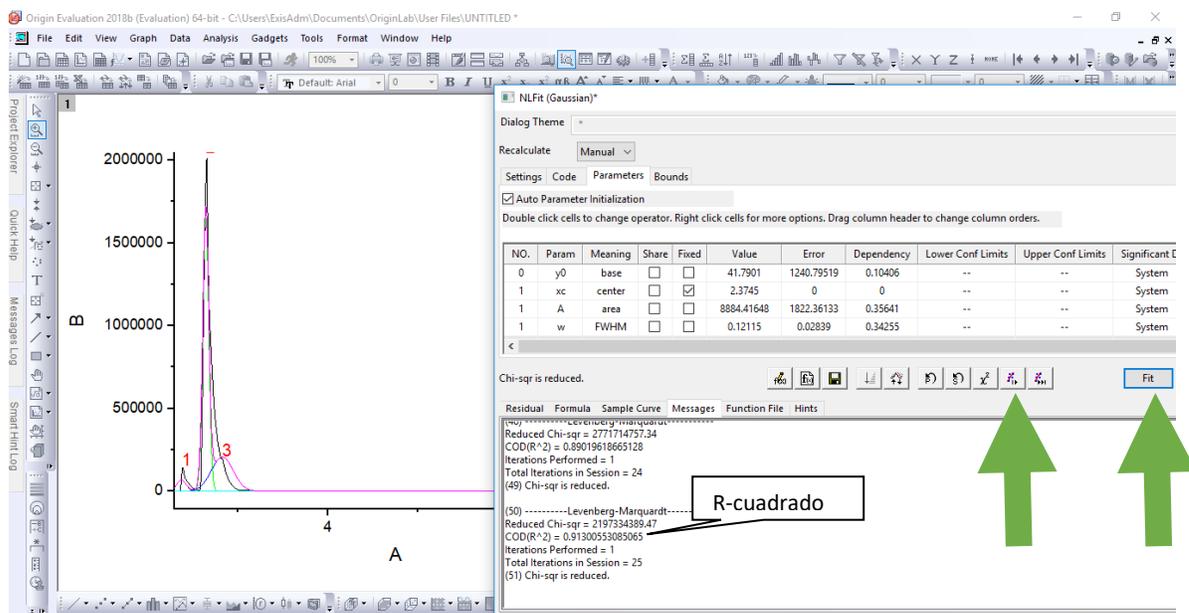


Una vez marcadas las medias de los picos, seleccione **Open NL Fit**



El programa procederá a hacer un ajuste de las curvas, iterando los parámetros del recuadro, usted puede fijar cualquiera de los parámetros que desee, siendo estos conocidos, realice las iteraciones necesarias jugando con los parámetros, hasta que considere que tiene un buen ajuste según los parámetros de bondad de ajuste, puede revisar el valor de R-cuadrado para cada iteración en el cuadro de diálogo.

Después de cada cambio que realice en los parámetros, de clic en  para que el programa genere una nueva iteración, y finalmente de click en **Fit** para terminar y que el programa le despliegue los resultados finales



Una vez ajustada la curva, debe seleccionar Done y el programa le desplegara el informe del ajuste, en donde encontrara el área respectiva de cada pico

