



División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

---

---

**“Evaluación del comportamiento cinético de un catalizador de Ni-Sn-O durante la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno”.**

---

---

Tesis que presenta

**I.Q. Emily Moreno Barrueta**

Matricula: 2173802056

Correo: emily.693@hotmail.com

**Para obtener el grado de Maestra en Ciencias (Ingeniería Química).**

Director: Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Co-Directora: Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez

Asesor: M. en C. Carlos Alvarado Camacho

Jurado:

Presidente: Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Secretario: Dr. Víctor Manuel Rivera Arredondo

Vocal: Dr. Julio César García Martínez

Iztapalapa, Ciudad de México, 5 junio de 2020

Jurado evaluador designado por el Comité de Posgrado en Ingeniería Química de la División de Ciencia Básicas e Ingeniería de la Unidad Iztapalapa.

Presidente:

**Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua**

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Secretario:

**Dr. Víctor Manuel Rivera Arredondo**

Universidad Veracruzana-Xalapa

Vocal:

**Dr. Julio César García Martínez**

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos (LIRC)

Av. San Rafael Atlixco No. 186. C.P. 09340. Ciudad de México

# Agradecimientos.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y motivación de grandes personas, para quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por darme la vida, por haber infundado en mi enseñanza y valores que hoy en día me convierten en la persona que soy, gracias por su apoyo incondicional en cada proyecto y decisión que he tomado. A mis hermanos y demás familia, porque sin sus ánimos no hubiera logrado alcanzar esta meta.

Al director de tesis, el Dr. Carlos O. Castillo Araiza, quien ha sido parte fundamental en este trabajo y a quien ofrezco mi más grande agradecimiento por ofrecerme la oportunidad de participar en un gran proyecto y por brindarme su apoyo, conocimiento, consejos y exigencias que han logrado y motivado mi desarrollo profesional.

A la co-directora de este trabajo la Dra. Ariadna A. Morales Pérez, gracias por ser una de las piezas fundamentales de este proyecto y por compartir sus conocimientos y recomendaciones para enriquecer esta investigación.

Al M.C. Carlos Alvarado Camacho por brindar su apoyo y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Deseo agradecer al Laboratorio de Química y Tecnología (LCT, por sus siglas en inglés) de la universidad de Gante en Bélgica y en especial al Dr. Joris W. Thybaut por su apoyo, consejos y hospitalidad durante mi estancia de investigación.

Quiero agradecer al jurado evaluador: la Dra. Nancy C. Martín Guaregua, el Dr. Julio C. García Martínez y el Dr. Víctor M. Rivera Arredondo por su tiempo, apoyo y sugerencias que enriquecieron el contenido de esta tesis.

Gracias también a mis compañeros del grupo de investigación del Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos (LIRC), por brindarme ánimos y consejos para lograr finalizar este proyecto.

Agradezco también a mis compañeros de maestría, por ofrecerme su más sincera amistad y por alentarme durante esta etapa.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por ser pieza clave en el logro de este proyecto.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que permitió el desarrollo de este trabajo.

# Resumen

El objetivo de la presente tesis fue el desarrollo de un estudio cinético bajo condiciones estacionarias y dinámicas sobre la deshidrogenación oxidativa de etano para producir etileno (DHO-Et) usando un catalizador de Ni-Sn-O. La investigación se dividió en tres etapas que van desde la experimentación hasta el modelado cinético.

En la primera etapa, se sintetizó un catalizador de Ni-Sn-O mediante el método de evaporación descrito por Solsona et al. (2016) con relación atómica de Ni/Sn = 20. Con base en los resultados de análisis termogravimétrico, se estableció la temperatura de calcinación del catalizador en 500°C. Mediante DRX se identificó la coexistencia de ambos óxidos metálicos, NiO con geometría cúbica, siendo el óxido relacionado con el sitio activo, y el SnO<sub>2</sub> como el óxido promotor de la selectividad hacia el etileno. El catalizador sintetizado presentó una morfología de nanoesferas con diámetros efectivos alrededor de 20 nm observadas por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, por lo que el área superficial fue de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, característica de este tipo de estructuras.

En la segunda etapa, se llevó a cabo un estudio cinético experimental en el que se evaluó la reacción de DHO-Et en un reactor tubular de lecho fijo con baja relación de  $d_i/d_p$  a presión atmosférica, variando las condiciones de temperatura de 400-480°C, velocidad espacial (GHSV) de 6,996-23,940 h<sup>-1</sup>, masa del catalizador de 0.1-0.5 g y composiciones molares a la entrada del reactor de etano de 0-9% y oxígeno de 0-6%. El reactor se operó en forma continua, es decir, se usó una misma carga de catalizador durante todo el experimento y se monitoreó la reacción en el tiempo, usando diferentes condiciones de reacción. Los resultados mostraron que el etileno, dióxido de carbono y agua fueron los principales productos de reacción. En el caso de los reactantes, el oxígeno fue la especie que se adsorbió y reaccionó principalmente en la superficie del catalizador influyendo en la velocidad de reacción. Los datos experimentales también mostraron que el catalizador de Ni-Sn-O fue activo y más selectivo hacia etileno que hacia CO<sub>2</sub> alcanzando selectividades de etileno del 80% con conversiones de etano de 10% a 440°C, presión atmosférica y con un tiempo espacial de 12.15 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>. Cabe resaltar que el catalizador no presentó desactivación durante la reacción mostrando estabilidad.

En la tercera etapa, con base en los resultados experimentales obtenidos en la evaluación cinética y datos reportados en la literatura, se planteó un esquema global de la reacción de DHO-Et y se propuso un mecanismo de reacción que sigue el formalismo de LHHW y la aproximación del pseudo-equilibrio. Se desarrolló un modelo cinético que fue capaz de describir las observaciones en estado estacionario y dinámicas a diferentes condiciones de operación, el cual resultó ser estadísticamente significativo. Los parámetros también fueron estadísticamente significativos y con sentido fenomenológico de acuerdo con los criterios reportados por Boudart.

Los resultados del modelo que describieron el comportamiento dinámico del catalizador, mostraron que las velocidades de reacción se incrementaron proporcionalmente con respecto al incremento de la temperatura donde la oxidación de etano a etileno fue más rápida que las reacciones hacia  $\text{CO}_2$ , por lo tanto, el material fue más selectivo hacia el etileno. A nivel de la superficie del catalizador, el efecto de la temperatura influyó sobre la adsorción y desorción de las especies, las especies  $\ast\text{OH}$  se desorben formando agua cuando la temperatura aumenta, permitiendo que la cantidad de las especies  $\ast\text{CO}_2$  aumente debido a las altas temperaturas y favoreciendo las oxidaciones totales de etano y etileno. Por otra parte, hay dos especies de oxígeno que participan en la reacción: la primera  $\ast\text{O}_2$  que se encarga de llevar a cabo la oxidación selectiva o no selectiva del etano y la segunda  $\ast\text{O}$  que forma especies adsorbidas  $\ast\text{O}_2$ . Sin embargo, un exceso de oxígeno adsorbido  $\ast\text{O}_2$  favorece las oxidaciones totales hacia  $\text{CO}_2$ .

Finalmente, el tiempo espacial también influyó en la adsorción de las especies, altos valores de W/F disminuyeron la selectividad a etileno que se relacionó con una alta actividad, la fracción adsorbida por oxígeno disminuyó indicando que esta especie se consumió por completo en las condiciones que se evaluó el material catalítico. Cabe resaltar que el catalizador presentó estabilidad a diferentes temperaturas y fue selectivo hacia el etileno, posicionándose como uno de los catalizadores más prometedores en la DHO-Et.

# Abstract

This thesis aimed to develop a kinetic study under stationary and dynamic conditions for the oxidative dehydrogenation of ethane (DHO-Et) using a Ni-Sn-O catalyst. The research consists of three sections.

In the first part, a Ni-Sn-O catalyst, with an atomic ratio of Ni/Sn=20, was synthesized by the evaporation method reported by Solsona et al., 2016. The calcination temperature was determined by thermogravimetric analysis, resulting in 500°C. DRX results showed the coexistence of two metal oxides, NiO with cubic geometry, which performed the active phase role, and SnO<sub>2</sub>, which worked as a promoter of the ethylene selectivity. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy results showed the synthesized catalyst is composed of nanospheres with effective diameters of around 20 nm. Thus, the surface area of the material was 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which a characteristic magnitude of these types of structures.

In the second section, an experimental kinetic study was carried out for the DHO-Et reaction evaluation using a tubular fixed-bed reactor, with a low tube-to-particle diameter ratio ( $d_t/d_p$ ). The reactor operated at atmospheric pressure while varying the following reaction conditions: the temperature range from 400 to 480°C, the space-time from 4.83 to 245.60 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>, the catalyst mass from 0.1 to 0.5 g, and molar compositions at the reactor inlet of ethane from 0 to 9% and oxygen from 0 to 6%. The reactor was operated in continuous mode, using the same catalyst mass throughout the experiment, monitoring the reaction all over time, and performing the reaction at different operation conditions. The results indicated that ethylene, carbon dioxide, and water were the main reaction products. Regarding the reactants, the mainly adsorbed species on the catalyst surface was oxygen which reacted and influenced the reaction rate. Experimental data also indicated that the Ni-Sn-O catalyst was active and more selective towards ethylene than towards carbon dioxide, reaching an ethylene selectivity of ca. 80% at an ethane conversion of ca. 10% at 440°C, atmospheric pressure, and with a space-time of 12.15 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>. It is worth mentioning that the catalyst did not exhibit deactivation during the reaction.

In the third stage, a global scheme of the DHO-Et reaction was proposed based on the experimental kinetic results and data reported in the literature. Subsequently, propounding a reaction mechanism that follows the LHHW formalism, a kinetic model following the pseudo-equilibrium approximation was developed. The kinetic model successfully described both the steady-state and dynamic observations, being statistically significant and phenomenologically acceptable according to Boudart's criteria.

The dynamic model results elucidated that the reaction rate increased with the temperature increment; the ethane oxidation to ethylene was faster than the reactions towards  $\text{CO}_2$ , and the catalyst was more selective towards ethylene. At the catalyst surface level, reaction temperature influenced the adsorption and desorption of the species;  $*\text{OH}$  species are desorbed to form water when the temperature increased, allowing the augmentation of  $*\text{CO}_2$  species on the catalyst surface due to high temperatures and favoring the ethane and ethylene total oxidations. Moreover, two oxygen species involved in the reaction were identified. The first one ( $*\text{O}_2$ ) was responsible for the selective and unselective oxidation of ethane, and the second one ( $*\text{O}$ ) performed the regeneration of  $*\text{O}_2$  adsorbed species. Nevertheless, an excess of adsorbed oxygen ( $*\text{O}_2$ ) increases total oxidations towards  $\text{CO}_2$ .

Finally, the space-time also influenced the species adsorption; large W/F values led to lower ethylene selectivity and high activity; besides, the adsorbed oxygen fraction ( $*\text{O}_2$ ) decreased, indicating total oxygen consumption during the reaction conditions in which the catalyst was evaluated. It is worth mentioning that the catalyst presented high stability at different temperatures, being selective towards ethylene and positioning itself as one of the most promising catalysts for the reaction of DHO-Et.

# Índice General

Resumen .....	I
Abstract .....	III
Índice de figuras .....	VII
Índice de tablas .....	X
Nomenclatura .....	XI
1. Introducción.....	1
2. Generalidades.....	3
2.1. Características del Etileno.....	3
2.2. El etileno en la industria petroquímica .....	4
2.2.1. Proceso convencional de producción de etileno.....	5
2.3. Alternativas en la producción de etileno .....	7
3. Antecedentes .....	10
3.1. Catalizadores usados en la DHO-Et.....	10
3.2. Propiedades catalíticas del catalizador Ni-Sn-O.....	17
3.3. Cinética de la DHO-Et.....	20
4. Planteamiento del problema.....	25
4.1. Pregunta de investigación.....	26
4.2. Objetivos.....	26
4.2.1. General .....	26
4.2.2. Particulares.....	26
5. Métodos y técnicas experimentales .....	27
5.1. Método de síntesis del catalizador de Ni-Sn-O.....	27
5.2. Técnicas de caracterización.....	27
5.2.1. Descomposición de las sales precursoras.....	28
5.2.2. Contenido metálico en el catalizador.....	28
5.2.3. Estructura y cristalinidad del catalizador .....	28
5.2.4. Morfología del catalizador.....	29
5.2.5. Propiedades texturales.....	30
5.3. Sistema de reacción.....	30



5.3.1.	Equipo experimental .....	30
5.3.2.	Evaluación cinética.....	33
5.3.3.	Cuantificación de los efluentes del reactor .....	34
5.4.	Modelo cinético .....	35
5.4.1.	Estimación de parámetros cinéticos.....	41
6.	Resultados y discusión .....	45
6.1.	Caracterización del material .....	45
6.1.1.	Descomposición de las sales precursoras. ....	45
6.1.2.	Contenido metálico en el catalizador.....	46
6.1.3.	Estructura y cristalinidad del catalizador.....	46
6.1.4.	Morfología del catalizador.....	48
6.1.5.	Propiedades texturales. ....	50
6.2.	Evaluación cinética.....	52
6.2.1.	Efecto de la temperatura en la actividad catalítica del material .....	52
6.2.2.	Efecto de la concentración de O <sub>2</sub> en la actividad catalítica del material. ....	55
6.2.3.	Efecto de W/F sobre la actividad catalítica del material. ....	59
6.3.	Modelo cinético .....	62
6.3.1.	Modelo dinámico.....	64
6.3.2.	Efecto de la temperatura sobre la DHO-Et. ....	65
6.3.3.	Efecto del O <sub>2</sub> alimentado sobre la DHO-Et.....	70
6.3.4.	Efecto de W/F sobre la DHO-Et.....	73
7.	Conclusiones. ....	77
8.	Trabajo a Futuro.....	79
	Bibliografía .....	80
	Apéndice A. Termodinámica de la DHO-Et.....	94
A.1.	Cálculo de la entalpía de reacción .....	95
A.2.	Entropía de reacción.....	97
A.3.	Energía libre de Gibbs .....	99
A.4.	Constante de equilibrio y conversión al equilibrio.....	101
	Apéndice B. Calibración del cromatógrafo de gases .....	103
	Apéndice C. Propiedades de las sales precursoras. ....	105
	Apéndice D. Producción científica. ....	106

# Índice de figuras

Figura 2.1. Producción anual de etileno en México y Estados Unidos (Datos obtenidos de SENER y U.S. EIA) .....	4
Figura 2.2. Productos derivados del Etileno .....	5
Figura 2.3. Esquema de la reacción de DHO-Et. ....	9
Figura 5.1. Diagrama del arreglo de la unidad de microrreacción.....	31
Figura 5.2. Diagrama del equipo experimental usado en la reacción de DHO-Et.....	32
Figura 6.1. TGA y flujo de calor para el catalizador fresco de Ni-Sn-O. ....	45
Figura 6.2. Difractogramas para los catalizadores de NiO y Ni-Sn-O. ....	46
Figura 6.3. Micrografías de la superficie del catalizador de Ni-Sn-O obtenidas mediante SEM. ....	48
Figura 6.4. Micrografía del catalizador de Ni-Sn-O obtenida mediante TEM (a-d obtenidas en este trabajo y e) de la literatura).....	49
Figura 6.5. Histograma de los tamaños de partícula obtenidos mediante TEM en el catalizador de Ni-Sn-O con una relación real de Ni/Sn = 10. ....	50
Figura 6.6. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador de Ni-Sn-O. ....	51
Figura 6.7. Comportamiento del catalizador al variar la temperatura. Condiciones de operación P = 101.33 kPa, W/F = 74.79 kg <sub>cat</sub> s mol <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>-1</sup> y composición molar de (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) = (9/3/88)%. .....	52
Figura 6.8. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones: P = 101.325 kPa, W/F = 48.33 kg <sub>cat</sub> s mol <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>-1</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) = (9/3/88)% y W <sub>cat</sub> = 0.5 g.....	54

Figura 6.9. Comportamiento del catalizador al variar la composición molar de oxígeno a la entrada del reactor. Condiciones: $T = 440^{\circ}\text{C}$ , $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $W/F = 74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ , $W_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ y composición molar de $\text{C}_2\text{H}_6 = 9\%$ .	56
Figura 6.10. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O variando la composición de oxígeno. Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $T = 440^{\circ}\text{C}$ , $W/F = 12.15 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ , $W_{\text{cat}} = 0.075 \text{ g}$ y composición molar de $\text{C}_2\text{H}_4 = 9\%$ .	58
Figura 6.11. Comportamiento del catalizador al variar $W/F$ durante la DHO-Et. Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $T = 440^{\circ}\text{C}$ , $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ y composición molar de $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/4/87)\%$ .	59
Figura 6.12. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O al variar la relación $W/F$ . Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $T = 450^{\circ}\text{C}$ , $W_{\text{cat}} = 0.1 \text{ g}$ y composición molar de $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .	61
Figura 6.13. Diagrama de paridad para los flujos molares obtenidos experimentalmente vs los calculados por el modelo.	62
Figura 6.14. Diagrama de paridad para los flujos obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo en estado dinámico para la reacción de DHO-Et, con $\tau = 1.09$ .	65
Figura 6.15. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo cinético. a) Conversión de etano, b) Selectividad a etileno, c) Conversión de oxígeno y d) Selectividad a $\text{CO}_2$ . Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $F_T = 110.5 \text{ mL min}^{-1}$ y composición molar de $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/3/88)\%$ .	66
Figura 6.16. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y b) fracción adsorbida. Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $W/F = 74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ y composición molar de $(\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .	68
Figura 6.17. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y (b) fracción adsorbida. Condiciones: $P = 101.33 \text{ kPa}$ , $W/F = 11.22 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ y composición molar de $(\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .	69

Figura 6.18. Comportamiento del catalizador ante la variación del oxígeno alimentado en el reactor, para distintas masas de catalizador. a) Conversión de etano, b) Selectividad a etileno, c) Conversión de oxígeno y d) Selectividad a CO <sub>2</sub> . Condiciones: P = 101.33 kPa, T = 440°C, F <sub>T</sub> = 110.5 mL min <sup>-1</sup> y composición molar de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 9%.....	71
Figura 6.19. Efecto de la composición molar de oxígeno sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y (b) fracción adsorbida. Condiciones: P = 101.33 kPa, T = 440°C, W/F = 12.15 kg <sub>cat</sub> s mol <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>-1</sup> y composición molar de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 9%.....	72
Figura 6. 20. Efecto de la relación W/F sobre la actividad del catalizador. Condiciones: P = 101.33 kPa, F <sub>T</sub> = 110.5 mL min <sup>-1</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) = (9/6/85)%.....	74
Figura 6.21. Efecto de W/F sobre el comportamiento de catalizador bajo condiciones dinámicas. Condiciones: P = 101.33 kPa, F <sub>T</sub> = 110.5 mL min <sup>-1</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) = (6/6/85)%.....	76
Figura A.1. Esquema de reacción de la DHO-Et.....	94
Figura A.2. Entalpías de reacción a diferentes temperaturas, a) reacción de etano a etileno. b) reacción de etileno a CO <sub>2</sub> y c) reacción de etano a CO <sub>2</sub> . ....	96
Figura A.3. Entropías de reacción a diferentes presiones y temperaturas, a) reacción de etano a etileno. b) reacción de etileno a CO <sub>2</sub> y c) reacción de etano a CO <sub>2</sub> .....	98
Figura A.4. Energía libre de Gibbs estándar de reacción, a) reacción de etano a etileno, b) reacción de etileno a CO <sub>2</sub> y c) reacción de etano a CO <sub>2</sub> . ....	100
Figura A.5. Conversión al equilibrio a diferentes temperaturas y presiones. ....	102
Figura B.1. Cromatograma con la señal del compuesto y curva de calibración.....	103
Figura B.2. a) Curva de calibración en el detector de ionización de flama FID. b) Curva de calibración para el detector de conductividad térmica TCD.....	104

# Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades del etileno. ....	3
Tabla 2.2. Características de los procesos alternativos para la producción de etileno. ....	8
Tabla 3.1. Catalizadores propuestos para la DHO-Et .....	11
Tabla 3.2. Catalizadores basados en NiO para la DHO-Et.....	15
Tabla 3.3. Modelos cinéticos propuestos para la DHO-Et. ....	22
Tabla 5.1. Diseño de experimentos para la evaluación cinética en estado dinámico de la DHO-Et. ....	34
Tabla 5.2. Propuesta del mecanismo de reacción y ciclos catalíticos para la DHO-Et en catalizadores de Ni-Sn-O.....	37
Tabla 6.1. Diámetros de cristal <sup>b</sup> , distancia interplanar <sup>c</sup> y parámetro de red <sup>d</sup> para el Ni-Sn-O. ....	47
Tabla 6.2. Comparación de los parámetros de cristalinidad del Ni-Sn-O .....	48
Tabla 6.3. Parámetros cinéticos estimados para el modelo cinético de la DHO-Et. ....	63
Tabla C.1. Datos de seguridad de las sales precursoras. ....	105

# Nomenclatura

## Símbolos

$A_i$	logaritmo natural del factor pre-exponencial, $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
$\alpha_0$	parámetro de red (a, b ó c), Å
$b$	ordenada al origen
$b_i$	valor del parámetro estimado
$\bar{b}_i$	valor del parámetro de referencia
%C	porcentaje de carbón
$c_k, c_n$	número de átomos de carbono del componente k o n
$C_{BET}$	constante de BET
$C_n$	concentración molar del componente n, $\text{mol m}^{-3}$
$C_{n0}$	concentración molar inicial del componente n, $\text{mol m}^{-3}$
$D$	tamaño de cristal, nm
DHO-Et	deshidrogenación oxidativa de etano a etileno
$d$	distancia interplanar, nm
$d_t$	diámetro del tubo del reactor, m
$d_p$	diámetro de partícula, nm
$E_{a,i}$	energía de activación de la reacción i, $\text{kJ mol}^{-1}$
ER	Eley-Rideal
$F_T$	flujo molar total, $\text{mmol h}^{-1}$
$F_{k0}, F_k$	flujo molar del componente k alimentado, $\text{mmol h}^{-1}$
$F_{n0}, F_n$	flujo molar del componente n, $\text{mmol h}^{-1}$
$F_{m,n}$	flujo molar observado experimentalmente de la respuesta n en el experimento m, $\text{mmol h}^{-1}$
$F_{m,n}$	flujo molar calculado por el modelo de la respuesta n en el experimento m, $\text{mmol h}^{-1}$
$K$	factor de forma
$K_n$	constante de equilibrio de adsorción del componente n, $\text{Pa}^{-1}$
$k_i, \bar{k}_i, \tilde{k}_i$	constante cinética de la reacción elemental i
LH	Langmuir-Hinshelwood
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

LP	ley de potencias
$m$	pendiente
MXN	peso mexicano
MvK	Mars-van Krevelen
$N_s$	concentración de sitios totales
$n$	número entero
$n_{resp}$	número de respuestas
$n_{exp}$	número de experimentos
$P$	presión, Pa
$P_0$	presión de saturación de vapor, Pa
$P_n$	presión parcial de la especie n, Pa
$Q$	flujo volumétrico, $m^3 h^{-1}$
$q_1$	calor adsorbido
$q_L$	calor de licuefacción del adsorbato
$R$	constante de los gases ideales, $kJ mol^{-1} K^{-1}$
$R_i$	velocidad de reacción global, $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$
$R_n$	velocidad de reacción global del componente n, $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$
$R_{n,i}$	velocidad de reacción global de la especie n en la reacción i, $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$
RSS	función objetivo (suma residual de cuadrados)
$R^2$	coeficiente de determinación
$r_i$	velocidad de reacción del paso elemental i, $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$
$S_n$	selectividad de la especie n
$T, T^*$	temperatura de reacción, K ó °C
$t$	tiempo, min
$V$	volumen total de gas adsorbido, $m^3$
$V_m$	volumen de gas adsorbido en la monocapa, $m^3$
$V_z$	velocidad del fluido en la dirección z, $m h^{-1}$
$V(b)$	valor de la matriz covarianza de parámetros
$W_{cat}$	masa de catalizador, g
$w_n$	factor peso asignado a la respuesta n.
$X_k$	conversión de la especie k
$x$	variable independiente
$Y_n$	rendimiento de la especie n

$y$	variable dependiente
$z, L$	longitud del lecho, m
*	sitio activo
$\rightarrow$	la dirección de la reacción es hacia los productos e irreversible
$\rightleftharpoons$	la reacción es reversible

## Símbolos Griegos

$\beta$	vector óptimo de parámetros
$\beta_{FWHM}$	ancho a media altura, rad
$\Delta G$	energía libre de Gibbs, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_{rxn}^{\circ}$	energía libre de Gibbs estándar de reacción, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_{ff}$	energía libre de Gibbs de formación de productos, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_{fi}$	energía libre de Gibbs de formación de reactivos, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{rxn}^{\circ}$	entalpía estándar de reacción kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{fi}^{\circ}$	calor de formación de la especie i, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_n^{\circ}$	entalpía de adsorción estándar del componente n, kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_{n,g}^{\circ}$	entropía de adsorción estándar en la fase gas, J mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_n^{\circ}$	entropía de adsorción estándar del componente n, J mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_{rxn}$	entropía de reacción de la especie i, J mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_{fi}^{\circ}$	entropía estándar de formación de la especie i, J mol <sup>-1</sup>
$\theta$	ángulo de difracción, rad
$\theta_*$	fracción de sitios libres
$\theta_n$	fracción de sitios ocupada por la especie n
$\lambda$	longitud de onda de la radiación, Å
$\nu_n$	coeficiente estequiométrico del componente n
$\xi$	longitud adimensional del lecho
$\rho$	densidad del lecho, g m <sup>-3</sup>
$\rho_{i,j}$	coeficiente de correlación binaria entre los parámetros i y j,
$\sigma_{R_1}$	número de Horiuti para la reacción global R
$\tau$	tiempo adimensional



## Subíndices

0	inicial o a la entrada del reactor
<i>cat</i>	catalizador
<i>exp</i>	experimento(s)
<i>f</i>	propiedad de formación
<i>FWHM</i>	ancho a media altura de un pico.
<i>g</i>	fase gas
<i>i</i>	número de reacción o número entero
<i>j</i>	número entero
<i>k</i>	especie o compuesto alimentado (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> y O <sub>2</sub> )
<i>m</i>	número de experimento
<i>n</i>	especie, compuesto o respuesta (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O)
<i>p</i>	partícula o pellet
<i>R<sub>i</sub></i>	número de reacción del esquema global de reacción
<i>resp</i>	respuesta(s)
<i>rxn</i>	reacción
<i>s</i>	sitios activos totales en la superficie del catalizador
<i>t</i>	tubo

## Superíndices

°	propiedad bajo condiciones estándar (101.325 kPa de presión y 25°C de temperatura)
*	propiedad promedio
→	dirección de la reacción hacia productos
←	dirección de la reacción hacia reactivos
^	magnitud experimental

# Capítulo 1

---

## Introducción

Desde que el etileno se ha posicionado como una de las olefinas más importantes en la industria petroquímica debido a su alta reactividad, la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Et) se ha convertido en una reacción de gran interés industrial para satisfacer su demanda. Comercialmente, el etileno es producido mediante el craqueo térmico de hidrocarburos (nafta, gas natural, etc.) [1], sin embargo, este proceso es considerado como uno de los más costosos en términos energéticos, ambientales y económicos. La principal problemática se debe a la naturaleza endotérmica de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso, generando inconvenientes como son: altas temperaturas de operación ( $>800^{\circ}\text{C}$ ), generación de cantidades considerables de  $\text{CO}_2$ , bajos rendimientos a etileno y formación de coque en el catalizador [2]. Por el contrario, la reacción de DHO-Et es exotérmica y no está limitada termodinámicamente [3] por lo que se pueden alcanzar conversiones del 100% a bajas temperaturas ( $<500^{\circ}\text{C}$ ), además, el uso de oxígeno como oxidante resuelve el problema del coque, y con el uso de un catalizador activo y selectivo, los rendimientos a etileno aumentarían.

A pesar de sus ventajas, la DHO-Et se ha convertido en un reto en el ámbito académico debido a que su implementación a nivel industrial aún no ha sido lograda [4], los principales desafíos son el desarrollo de un catalizador que satisfaga los requerimientos industriales en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad, y la elección del arreglo del reactor a escala industrial. Una revisión en la literatura, ha mostrado que los catalizadores basados en óxidos mixtos de metales han presentado resultados prometedores [5-7], particularmente, el catalizador de Ni-Sn-O es de los más eficientes mostrando altas selectividades (90%) [8]. Investigaciones sobre este material [9,10] se han enfocado en caracterizar las propiedades catalíticas del material a nivel laboratorio. Sin embargo, para este material aún no se han reportado estudios cinéticos (experimentales y/o teóricos), lo cual es fundamental para tener un mayor entendimiento sobre su comportamiento.

De hecho, en el ámbito cinético los trabajos reportados en la literatura para la DHO-Et son pocos, las evaluaciones cinéticas generalmente se han enfocado en evaluar el material en condiciones estacionarias que, aunque proporcionan información útil en cuanto al diseño del reactor y condiciones de operación, no aportan la suficiente información para elucidar el mecanismo de reacción. Un esclarecimiento más estricto puede llevarse a cabo evaluando la reacción bajo condiciones dinámicas; no obstante, en el caso de la DHO-Et este tipo de estudios son escasos [11].

De acuerdo con lo anterior, la presente tesis se enfocó en el estudio cinético de la DHO-Et sobre el catalizador de Ni-Sn-O, evaluando el material bajo condiciones estacionarias y dinámicas. Asimismo, este trabajo se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el Capítulo 2, se presenta un panorama de la importancia del etileno en la industria petroquímica, así como los procesos industriales para la producción de esta importante olefina y se introduce a la DHO-Et como una de las alternativas que actualmente se estudian para sustituir al proceso convencional. El Capítulo 3, ofrece una revisión de los diversos estudios que se han realizado en la DHO-Et, indicando cuáles son los principales catalizadores usados en esta reacción, por qué el catalizador Ni-Sn-O es uno de los materiales más prometedores y cuáles son sus propiedades catalíticas. En esta sección también se hace una revisión bibliográfica de los estudios cinéticos que se han reportado para la DHO-Et explicando sus principales limitaciones en cada estudio. En el Capítulo 4, se expone el planteamiento del problema, pregunta de investigación y los principales propósitos de esta tesis. En el Capítulo 5, se describen las metodologías que se usaron para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica del material, el estudio cinético experimental y el desarrollo del modelo cinético. El Capítulo 6, aborda los resultados obtenidos de esta investigación, así como el análisis sobre las propiedades catalíticas, la evaluación experimental y el comportamiento del modelo cinético del catalizador de Ni-Sn-O durante la DHO-Et. Finalmente, en los Capítulos 7 y 8 se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

# Capítulo 2

---

## Generalidades

### 2.1. Características del Etileno

El etileno es un compuesto químico orgánico, su apariencia es la de un gas incoloro, con aroma y sabor dulce. Está formado por dos átomos de carbono unidos por un doble enlace y cada carbono está unido a dos átomos de hidrógeno, el ángulo entre los dos enlaces carbono-hidrógeno es de  $117^\circ$  ( $\approx 120^\circ$ ), que corresponde a una hibridación  $sp^2$ , además de que no puede rotar porque todos los átomos están en el mismo plano [12]. Aunque la molécula del etileno es muy simple estructuralmente hablando, su importancia radica en su geometría molecular, un doble enlace es un lugar de alta densidad de electrones, por lo que es susceptible de ser atacado por electrófilos, por ello, el etileno es un compuesto altamente reactivo y es participe en varias reacciones de adición, oxidación, polimerización, entre otras [2,13]. En la Tabla 2.1 se resumen sus propiedades químicas y físicas.

Tabla 2.1. Propiedades del etileno [13,14].

Propiedades físicas	
Peso molecular	28.05 g mol <sup>-1</sup>
Densidad relativa (agua = 1)	0.57
Temperatura de ebullición	-103.8°C
Temperatura de fusión	-169.15°C
Presión crítica	5137.18 kPa
Temperatura crítica	282.9 K (10°C)
Presión de vapor	106.39 kPa
Temperatura de autoignición	490°C
Temperatura de inflamabilidad	425°C
Límites de inflamabilidad (% en aire por volumen)	Lim. Inferior = 2.7% Lim. Superior = 36%
Propiedades químicas	
Acidez	44 pK <sub>a</sub>
Solubilidad en agua	Poco soluble

El etileno es uno de los compuestos químicos más importantes en la industria química, a nivel mundial se consumieron 150 millones de toneladas en el 2017 y se pronostica que para el año 2025 la demanda global incremente en un 33.33% [15]. No obstante, en México la producción anual de etileno ha decrecido debido a la escasez de materia prima como el gas natural [16]. Por otra parte, Estados Unidos también ha mostrado una disminución en la producción anual de etileno obtenido de refinerías (ver Figura 2.1); sin embargo, se espera que con el desarrollo de nuevas instalaciones de craqueo térmico de etano la producción de etileno aumente más de una quinta parte de su producción actual [17], aun así el desarrollo de crackers de etileno implica años de desarrollo debido a que son proyectos caros y complejos, lo que abre la puerta a la búsqueda de nuevas alternativas en la producción de esta olefina para satisfacer su demanda.

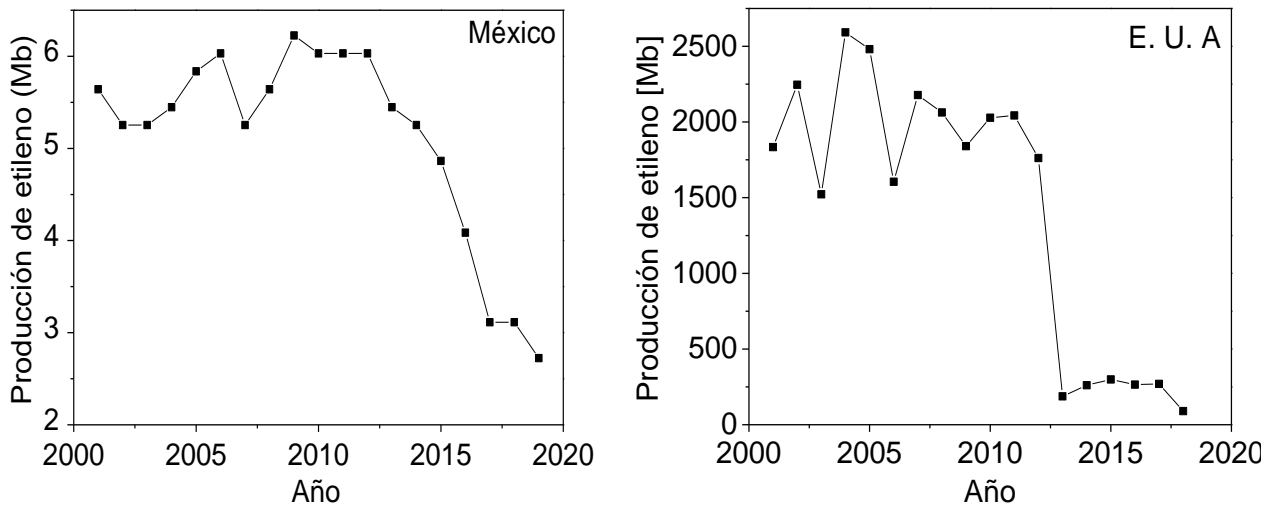


Figura 2.1. Producción anual de etileno en México y Estados Unidos (Datos obtenidos de SENER y U.S. EIA).

## 2.2. El etileno en la industria petroquímica

Aunque la reactividad del etileno es menor comparada con la de otras sustancias como el acetileno, esta olefina es más simple, segura y menos costosa para la manufactura de productos útiles, por lo que se ha colocado como el compuesto más importante en la industria química en términos de volumen de producción [13]. Respecto al consumo total, los derivados del etileno que más se producen son el polietileno y óxido de etileno, con una demanda aproximada del 60% y 15%, respectivamente [18], que son primordialmente precursores en la fabricación de diversos plásticos, anticongelantes, etc., ver Figura 2.2. En menores cantidades

también se obtienen productos como etanol, detergentes, plastificantes e inclusive hormonas que se utilizan en la agricultura para el crecimiento y la maduración artificial de las plantas y frutas [19,20].

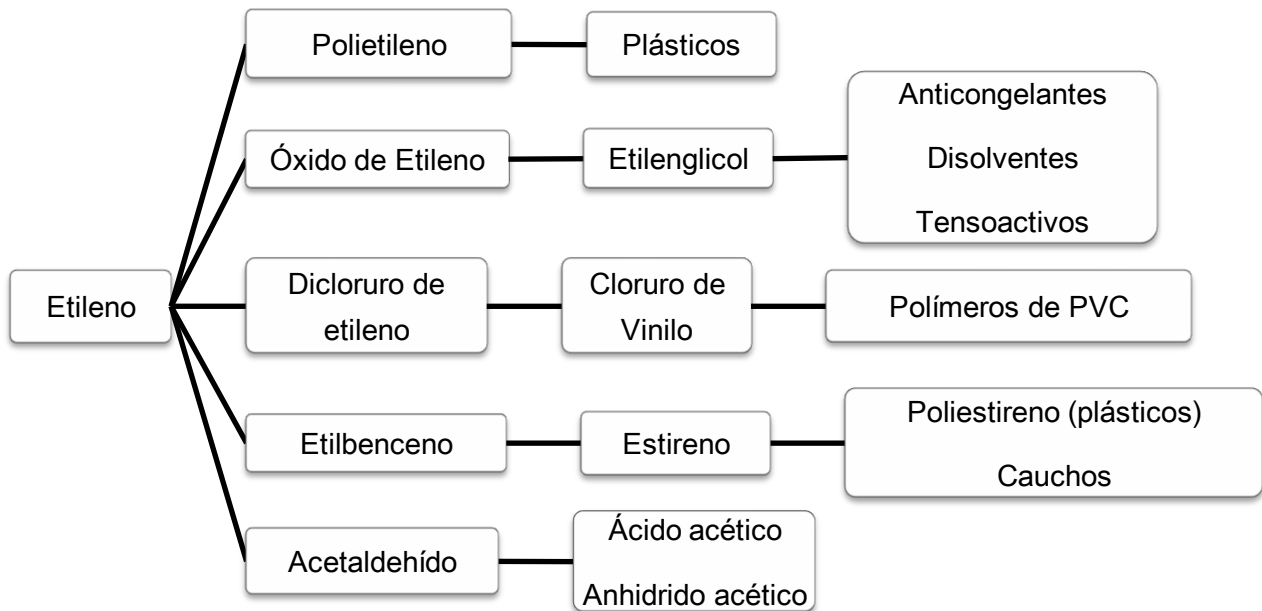
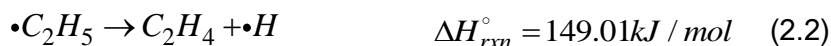


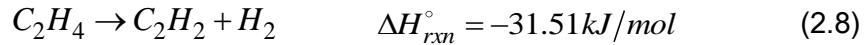
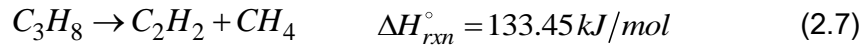
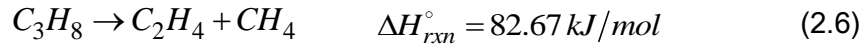
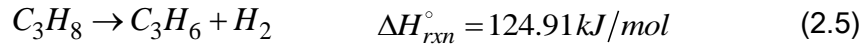
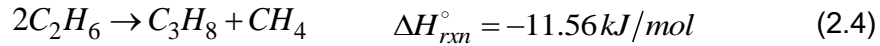
Figura 2.2. Productos derivados del Etileno [19].

### 2.2.1. Proceso convencional de producción de etileno

En la actualidad, el craqueo térmico de etano, naftas, gas natural, entre otros hidrocarburos, es la principal fuente de producción de etileno [21]. A nivel de la reacción, que es homogénea, básicamente ocurre en competencia una producción de etileno, como la reacción de interés, y reacciones no selectivas relacionadas con el craqueo térmico de los alcanos que se hacen reaccionar con vapor de agua. Varias investigaciones [22-24], concuerdan que la reacción de craqueo térmico de hidrocarburos implica reacciones en cadena con la participación de radicales libres, en la reacción selectiva del hidrocarburo se pierden hidrógenos para producir etileno e hidrógeno molecular [25,26].



No obstante, también se tiene una cantidad considerable de reacciones no deseadas como las siguientes:



Debido a que estas reacciones son homogéneas y en su mayoría endotérmicas, se requieren altas temperaturas en el proceso del craqueo térmico. A nivel de operación del proceso, en un horno, una mezcla de hidrocarburos y vapor de agua son precalentados a temperaturas entre 500°C y 680°C, posteriormente, la mezcla se alimenta a un reactor donde se alcanzan temperaturas entre 800-1000°C y ocurre la ruptura de las moléculas, a la salida del reactor, los efluentes son enfriados rápidamente a 349°C y los productos deseados son finalmente separados mediante procesos de destilación y absorción [21,27]. Aunque el craqueo térmico se ha utilizado por más de 50 años, esta tecnología presenta varias limitaciones como: la alta demanda energética (16-22 GJ/tonelada de etileno producido), la generación de cantidades considerables de CO<sub>2</sub> (1-1.6 toneladas/tonelada de etileno producido) dependiendo del tipo de hidrocarburos que se alimentan, producción de óxidos de nitrógeno, formación de coque en las paredes del reactor lo que implica un incremento en los costos de mantenimiento puesto que el proceso debe pararse constantemente [28], y se tiene un bajo rendimiento de producción de etileno, por lo que se requiere un complejo sistema de purificación y separación, que involucra más costos en el proceso [29].

A pesar de los varios inconvenientes del craqueo térmico, mediante este proceso se produce, aproximadamente, el 68% de la producción mundial de etileno, siguiendo el craqueo catalítico con 29% y el resto de la producción proviene de otros procesos [30]. Actualmente, el craqueo térmico se considera como uno de los procesos que más contribuye al cambio climático que está sufriendo el planeta, la producción de altas emisiones de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera y el consumo excesivo de energía en el proceso son una de las principales causas

asociadas al fenómeno del efecto invernadero y por ende, a la aceleración del calentamiento global. Debido a las desventajas que presenta el craqueo térmico, en las últimas décadas se han propuesto posibles tecnologías para producir etileno [31-34] con los objetivos de implementar procesos renovables, reducir contaminantes como el CO<sub>2</sub>, optimizar los rendimientos a olefinas y minimizando los costos de producción.

### **2.3. Alternativas en la producción de etileno**

En la Tabla 2.2 se muestra un cuadro comparativo de los procesos alternativos para la producción de etileno. Una reacción atractiva para la producción de etileno es la síntesis de bioetileno que consiste en convertir biomasa a etanol, el cual puede ser deshidratado, la reacción de etanol a etileno es endotérmica requiriendo temperaturas de entre 200 a 500°C y con el empleo de un catalizador, se han conseguido conversiones, selectividades y rendimientos por encima del 95% a nivel laboratorio [35]. No obstante, esta reacción presenta varias limitantes para competir con el proceso convencional. Primero, la temperatura de reacción es un aspecto importante que considerar ya que a temperaturas menores a 200°C se favorece la reacción secundaria hacia dietiléter y mantener la reacción en temperaturas arriba de los 200°C, se traduce en un alto costo energético. Segundo, aunque el mejor de sus catalizadores [36] ha logrado buenos resultados, la baja estabilidad del material presenta una desventaja para la reacción, ya que se ha observado desactivación por formación de coque. Tercero, la poca disposición de etanol y su alto costo, crea conflicto para considerar esta reacción como atractiva para producir etileno a nivel industrial. En términos de costos, el etileno producido del craqueo térmico a partir de compuestos petroquímicos cuesta menos (600-1300 dólares por tonelada de etileno) que la síntesis de etileno a partir de etanol (1650 dólares por tonelada etileno) [37].

Aunado a lo anterior, la fabricación de etanol a partir de biomasa actualmente, no parece una vía favorable ya que el bioetileno es producido a partir de caña de azúcar o almidón [38], en términos económicos esto afecta a la demanda mundial de alimentos incrementando sus precios y en cuanto al medio ambiente la producción de caña conlleva al cambio de uso de suelo incrementando la deforestación de bosques y selvas, pérdida de la biodiversidad, aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> y por ende al incremento del calentamiento global.



Otra alternativa es la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Et) que parece ser una reacción prometedora para producir etileno, la reacción se desplaza hacia los productos no teniendo limitaciones termodinámicas y alcanzado conversiones de alcanos del 100% (Ver apéndice A). La principal ventaja en la DHO-Et, radica en que los alcanos se convierten en olefinas teniendo reacciones exotérmicas [39-41], las cuales requieren bajas temperaturas de reacción con el uso de un catalizador adecuado (<500°C) que son menores en comparación al craqueo térmico, esto también resulta en un ahorro energético ya que no hay necesidad de un suministro de calor externo, de hecho se ha reportado que el consumo específico de energía en la DHO-Et es 35%, menor respecto al proceso convencional [42].

Otra ventaja en la DHO-Et, es el uso de etano como materia prima, en primera porque el etano es más barato que la nafta u otro tipo de materia prima que se alimenta al proceso convencional (4188 MXN/ton y 9624 MXN/ton sin I.V.A., respectivamente) [43] y segundo, la disponibilidad de materia prima para la DHO-Et no es un problema, ya que el etano es extraído a partir del gas natural proveniente de yacimientos convencionales y no convencionales (shale gas) [44]. En cuanto a ventajas ambientales, la DHO-Et emite aproximadamente entre una tercera a una quinta parte de las emisiones de CO<sub>2</sub> que produce el craqueo térmico. Finalmente, el uso de un catalizador selectivo hacia etileno y con alta estabilidad, podrían disminuir la formación de CO y CO<sub>2</sub>, la formación de coque y los costos de separación en comparación al proceso convencional.

Tabla 2.2. Características de los procesos alternativos para la producción de etileno [42,45-47].

Característica	Proceso	
	Síntesis de bioetileno	DHO-Et
Temperaturas de reacción	>250	< 500°C
Tipo de reacción	Endotérmica	Exotérmica
Rendimiento de etileno	99%	70%
Producción de CO <sub>2</sub>	6-10 ton/ton etileno <sup>a</sup>	0.31 ton/ton etileno <sup>b</sup>
Materia prima	Etanol	Etano
Productos	Etileno, agua	Etileno

<sup>a</sup> Producción de CO<sub>2</sub> contemplando la producción de etanol a partir de biomasa

<sup>b</sup> Producción de CO<sub>2</sub> incluyendo las emisiones en la producción de oxígeno.

En la Figura 2.3, se muestra un esquema global de las reacciones principales que ocurren en la DHO-Et. El etano y oxígeno reaccionan y forman etileno ( $r_1$ ) u óxidos de carbono ( $r_2$  y  $r_3$ ) y agua, el etileno formado también reacciona con oxígeno teniendo la formación de óxidos de carbono y agua. Las oxidaciones totales son las reacciones secundarias que se intentan minimizar con el uso de un catalizador selectivo a etileno [48]. Sin embargo, hoy en día la implementación de la DHO-Et a nivel industrial no ha sido posible ya que no se ha encontrado un catalizador lo suficientemente activo, selectivo y estable para evaluarse a escala industrial. De tal forma que el desafío es encontrar un catalizador que ofrezca altas selectividades a etileno (>90%), de preferencia altas conversiones de etano (>60%), a bajas temperaturas de activación (<500°C) [3,4].

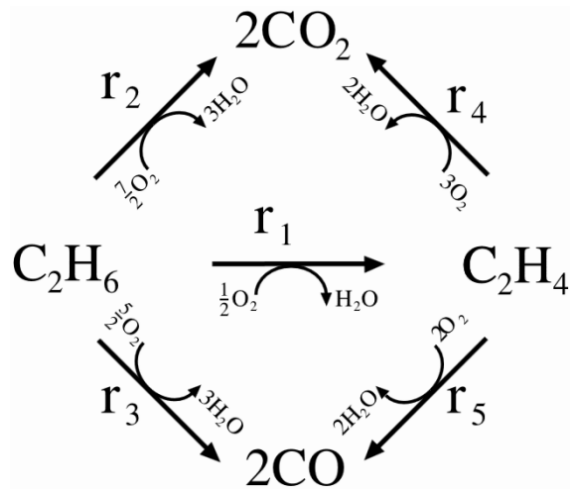


Figura 2.3. Esquema de la reacción de DHO-Et [49].

# Capítulo 3

---

## Antecedentes

### 3.1. Catalizadores usados en la DHO-Et.

En las últimas cuatro décadas la mayor parte de las investigaciones en la reacción de DHO-Et, se han enfocado en la propuesta de catalizadores, evaluando la reactividad del material bajo los efectos de la composición del material, método de síntesis y condiciones de operación [50]. Algunos catalizadores que se han evaluado en la DHO-Et se presentan en la Tabla 3.1, de acuerdo con su temperatura de activación se puede identificar tres tipos de sistemas [51]:

- i) Aquellos catalizadores como Pt-Sn, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaSr<sub>0.02</sub>O<sub>x</sub>, etc., que presentan rendimientos a etileno similares a los obtenidos en los procesos comerciales (48%), pero las temperaturas de activación están por encima de los 800°C, y son selectivos hacia compuestos no deseados [52,53].
- ii) Los catalizadores que se basan en iones alcalinos, alcalinotérreos y óxidos de los grupos IA y IIA como Li, Mg, etc., los cuales presentan altas selectividades, pero temperaturas de activación mayores a 500°C y su actividad no es estable [54-60].
- iii) Los sistemas catalíticos basados en óxidos reducibles de metales de transición (V, Ni, Mo, Nb, etc.), aunque se obtienen rendimientos a etileno bajos, se ha logrado disminuir la temperatura de activación por debajo de 500°C [61-67,8].

Tabla 3.1. Catalizadores propuestos para la DHO-Et.

Catalizador	T[°C] <sup>a</sup>	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>b</sup>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> <sup>c</sup>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>d</sup>	Observaciones	Ref.
Pt-Sn	873-920	72-76	68-69	49-52	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La adición de Sn disminuye la selectividad hacia CO <sub>2</sub> .	[52]
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	890-1002	41-95	37-65	<50	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. Aunque la producción de CO <sub>2</sub> disminuye al aumentar la temperatura, aumenta la selectividad a CO, además se produce propano y butano.	[53]
SmNa <sub>0.028</sub> Po <sub>0.014</sub> O <sub>x</sub>	855-867	>50	66-68	34-46	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. Se tienen altas selectividades a metano y propano.	[54]
SmSr <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub>	855-867	>50	66-68	34-46	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. Se tienen altas selectividades a metano y propano.	[54]
LaSr <sub>0.02</sub> O <sub>x</sub>	800-867	>50	66-68	34-46	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La producción de etileno y CO <sub>2</sub> aumentan, no obstante, el material es selectivo a metano y propano.	[54]
BaCl <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	610-720	5-65.5	93-99	5-60.4	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. Además de etileno se observa metano, CO y CO <sub>2</sub> a la salida del reactor. El material no es estable, hay una disminución de la actividad que se atribuye a la pérdida de cloruro del catalizador.	[55]
LiFeO <sub>2</sub> -LaSrFe	650-700	30-60	75-95	40-50	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La adición de LiFeO <sub>2</sub> mejora la selectividad a etileno, la disminución de la producción y selectividad a etileno se atribuye al consumo de oxígeno de la red activa.	[56]

<sup>a</sup> Temperatura de reacción. <sup>b</sup> Conversión de etano. <sup>c</sup> Selectividad a etileno. <sup>d</sup> Rendimiento de etileno.

Tabla 3.1. (Continuación)

Catalizador	T[°C] <sup>a</sup>	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>b</sup>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> <sup>c</sup>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>d</sup>	Observaciones	Ref.
LiCl/MnOx/PC	500-650	3.4-73	58-87	10-64	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. Se observa acetileno al aumentar la relación C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> alimentada. Se tiene pérdida de la actividad del material a T>675°C.	[57]
Li/MgO	500-700	2.6-40	20-75	>34	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La adición de Li incrementa la selectividad a etileno; no obstante, también se detecta propano y butano a la salida del reactor.	[58]
Li/Ni/CaO	550-650	10-39	90-94	24-35	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La relación Ni/CaO incrementa la producción de CO <sub>2</sub> , la adición de Li favorece la selectividad a etileno la cual disminuye al incrementar la conversión de etano por efecto de un incremento de la temperatura.	[59]
LiCl/Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	450-595	1-80	22-80	1-65	Se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas. La actividad del material está limitada por la temperatura de fusión del material (600°C).	[60]
Co-TiO <sub>2</sub>	450-550	1.5-22	60-75	0.5-13	La conversión es baja. El catalizador muestra altas selectividades a CO <sub>2</sub> .	[61]
Zr-VPO	400-475	3-30	95-98	18-19	Se observa CO <sub>2</sub> y CO como productos principales, la adición de Zr incrementa la actividad del catalizador.	[62]
VOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470-550	0.6-41	23-79	5-10	El aumento en la conversión de etano se relaciona con una disminución de la selectividad a etileno y aumenta la selectividad a CO <sub>2</sub> .	[63]

<sup>a</sup> Temperatura de reacción. <sup>b</sup> Conversión de etano. <sup>c</sup> Selectividad a etileno. <sup>d</sup> Rendimiento de etileno.

Tabla 3.1. (Continuación)

Catalizador	T[°C] <sup>a</sup>	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>b</sup>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> <sup>c</sup>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>d</sup>	Observaciones	Ref.
MoVSbO	340-400	10-65	82-98	52.5	Se observa pérdida de la actividad catalítica después del primer ciclo de reacción.	[64]
MoVTeNbO	340-420	0.2-37	10-98	10-75	Es un material altamente selectivo a etileno. No obstante, una alta selectividad se relaciona con una baja conversión.	[65]
Ni-Ta-O	250-400	6-60	63-82	27	Aunque la selectividad se mantiene estable con el tiempo de reacción, la conversión de etano disminuye, parece que altos contenidos de talio son correlacionados con desactivación del material.	[66]
Ni-Nb-O	200-400	6-19	76-90	1-28	Más del 80% de su actividad intrínseca original fue retenida durante 72 h de tiempo de reacción.	[67]
Ni-Sn-O	350-375	10-15	85-89	9-13	La adición de Sn mejora la S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , se aprecia una ligera pérdida de actividad, pero el material es estable después de 5h.	[8]

<sup>a</sup> Temperatura de reacción. <sup>b</sup> Conversión de etano. <sup>c</sup> Selectividad a etileno. <sup>d</sup> Rendimiento de etileno.

De acuerdo con la clasificación que se presenta en la Tabla 3.1, los materiales que más han llamado la atención son los del tercer tipo (con T<500°C), en particular los más atractivos en términos de su conversión y selectividad (>70%) son los catalizadores basados en óxidos de vanadio y óxidos de níquel, donde se observa que presentan mayores selectividades a etileno a bajas temperaturas aunque bajas conversiones de etano [62-67,8].

Dentro de los catalizadores basados en óxidos de vanadio, los materiales más prometedores son los óxidos mixtos multimetálicos de MoVTeNbO, que han presentado rendimientos en algunos escenarios de reacción del 75% a bajas temperaturas (340-400°C) [68]. Este material está compuesto principalmente por dos fases cristalinas denotadas como M1

y M2, no obstante, la fase M1 del material que es ortorrómbica es la que contiene los sitios activos y selectivos que participan en la DHO-Et [69]. Aunque ha sido difícil identificar con exactitud el papel de cada metal, se ha propuesto que el V es el responsable de la activación de etano, Mo mejora la actividad catalítica de los átomos V, el átomo de Te es asociado con la formación de una fase cristalina selectiva y Nb parece ser una especie que mejora la selectividad [49,70]. Por otra parte, estudios reportan [71] que la estabilidad del catalizador está limitada a temperaturas de operación menores a 550°C debido a que el átomo de Te se sublima por el efecto del aumento de temperatura de reacción [72], aunado al hecho de la complejidad de la síntesis del catalizador. Investigaciones sobre este catalizador [73,74], concluyen que estas limitaciones, y que la selectividad hacia olefinas disminuye drásticamente con la conversión de etano, han dificultado su implementación a nivel industrial.

Comparando los catalizadores a base de V, cuya composición y métodos de síntesis son bastante complejos, los materiales a base de Ni aparecen como compuestos que se pueden sintetizar por métodos más simples y económicos desde el punto de vista energético ya que requieren menores temperaturas de calcinación y se reportan como materiales con eficacia similar a los catalizadores a base de V [75]. Las energías de activación en los catalizadores a base de Ni son bajas ya que se activa a temperaturas cercanas a los 350°C [76], aunado con el bajo costo del NiO, han hecho que este tipo de catalizadores se considere como una de las alternativas más prometedoras para ser aplicados en la DHO-Et. Estudios catalíticos de catalizadores a base de Ni se muestran en la Tabla 3.2. El NiO por si solo presenta altas conversiones de etano a bajas temperaturas; sin embargo, la selectividad a etileno es muy baja (<30%) debido a que la mayor parte de etano se convierte a CO<sub>2</sub> [77], por lo que en la literatura se ha propuesto dopar o soportar al NiO para mejorar la selectividad a etileno. De acuerdo con el contenido de Ni en el material, se identifican tres tipos:

- i) NiO soportado en alúmina, sulfato de zirconia, K-Y zeolitas, heteroestructuras de arcilla porosa, etc., (con contenido de Ni de 5-10% en peso, aproximadamente) [78-82].
- ii) Catalizadores de NiO diluido con otros óxidos como el TiO<sub>2</sub> (con contenido de Ni entre 20-50% en peso) [83].
- iii) NiO promovido con ciertos metales, como Nb, W, Ce, Zr, Sn, etc., (con contenido de Ni superior al 80% en peso de NiO) [7,8,84-87].

Tabla 3.2. Catalizadores basados en NiO para la DHO-Et.

Catalizador	T[°C] <sup>a</sup>	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>b</sup>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> <sup>c</sup>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>d</sup>	Observaciones	Ref.
NiO-LiCl/SZ	500-650	3-94	42-79	3-73.7	Temperaturas mayores a 600°C favorecen las reacciones homogéneas, de tal forma que la conversión de etano y selectividad a CO <sub>x</sub> se incrementan con la temperatura, teniendo una producción considerable de CO <sub>x</sub> y CH <sub>4</sub> .	[78]
NiO cargado con MgO	475-600	10-40	35-60	36.8	La reacción ocurre a más de 500°C, además, el catalizador es altamente selectivo hacia CO y CO <sub>2</sub> .	[79]
Ni/K-Y	500-625	7-28	80	-	La conversión de etano y selectividad a CO <sub>x</sub> se incrementan con la temperatura, y además, se observan pequeñas cantidades de CH <sub>4</sub> como subproducto de reacción.	[80]
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350-450	7.6-47	73-83	6.3-34	Es un material altamente selectivo a etileno. No obstante, una alta selectividad se relaciona con una baja conversión.	[81]
NiO/PCH-Ti	450	51.5	67.3	34.7	El soporte mejora la dispersión de NiO, lo que disminuye la reducibilidad de NiO a Ni, especies que favorecen la formación de CO <sub>2</sub> .	[82]
NiO diluido en TiO <sub>2</sub>	450	2.5-20	65-90	40	La selectividad a etileno disminuye con el aumento de la conversión, los productos principales son C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> , también se produce CO, no obstante, altas selectividades a etileno se relacionan con una baja conversión.	[83]
Ni-Zr-O	250-430	1-60	47-65	23-40	La introducción de Zr en NiO incrementa la selectividad a etileno pero disminuye la conversión de etano y oxígeno.	[84]
Ni-W-O	250-500	1-30	18-60	-	Altos contenidos de W disminuyen la selectividad a CO <sub>2</sub> , no obstante, la selectividad a etileno es baja.	[85]

<sup>a</sup> Temperatura de reacción. <sup>b</sup> Conversión de etano. <sup>c</sup> Selectividad a etileno. <sup>d</sup> Rendimiento de etileno.



Tabla 3.2. (Continuación)

Catalizador	T[°C] <sup>a</sup>	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>b</sup>	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> <sup>c</sup>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>d</sup>	Observaciones	Ref.
Ni-Nb-O	300-420	1-66	80-90	46	Se alcanzan selectividades a etileno de hasta 90%, pero decrece la conversión; la estabilidad del catalizador permanece por 20 h.	[7]
Ni-Sn-O	200-450	2-20	60-90	9-20	X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> decrece ligeramente (10%) durante las primeras 5 h, durante las siguientes 21 h la actividad se mantiene constante.	[8]
Ni-Ag-O	250-340	0.5-15	8-46.4	1.1	No hay interacción entre Ag y NiO, el material es poco activo y muy selectivo hacia CO <sub>2</sub> .	[86]
NiO-CeO <sub>2</sub>	200-350	1-14	50-67	-	La introducción de Ce en NiO incrementa la conversión de etano y selectividad a etileno, no obstante, estos valores son todavía bajos.	[87]

<sup>a</sup> Temperatura de reacción. <sup>b</sup> Conversión de etano. <sup>c</sup> Selectividad a etileno. <sup>d</sup> Rendimiento de etileno.

En los catalizadores soportados [78-82], se ha logrado incrementar la conversión de etano y selectividad a etileno, el soporte incrementa el área superficial, disminuye el tamaño de cristal de NiO y distribuye el Ni heterogéneamente; además, las propiedades redox del material parecen ser modificadas por la interacción del NiO con el soporte lo cual puede influenciar la selectividad favoreciendo la formación de etileno. En catalizadores diluidos [83], las temperaturas son menores a 500°C, con altas selectividades a etileno y esta decrece ligeramente con la conversión de etano, los resultados dependen fuertemente de la naturaleza del diluyente (TiO<sub>2</sub>) y la carga de Ni.

Por otra parte, se han propuesto sistemas catalíticos de NiO promovido con otros metales [6], la introducción de un segundo metal modifica las propiedades de NiO, como son el área superficial, tamaño de partícula, temperatura de reducción del material, acidez de los sitios, etc. Dentro de este tipo de catalizadores [7,8,84-87], los catalizadores de Ni-Sn-O y Ni-Nb-O, presentan los mejores resultados en términos de selectividad y conversión, mostrando comportamientos similares en cuanto a selectividades a etileno y estabilidad del material. Además, se ha reportado [11] que, bajo condiciones reductoras, en el catalizador de NiO promovido con Nb, las especies Ni<sup>2+</sup> se reducen completamente a Ni<sup>0</sup>, lo que conduce a la

formación de metano, coque e hidrógeno. Mientras que en el sistema catalítico de NiO promovido con Sn se necesitan condiciones más extremas para reducir parcialmente el catalizador, lo que lo convierte en un material con alta estabilidad, además, su fácil preparación (método de evaporación) lo convierte en uno de los más prometedores en la DHO-Et.

### 3.2. Propiedades catalíticas del catalizador Ni-Sn-O

Hasta la fecha, las pocas investigaciones sobre el catalizador de Ni-Sn-O [8-11,88], se han enfocado en la evaluación a condiciones de operación limitadas y a la caracterización fisicoquímica del material, con el objetivo de elucidar el efecto que el estaño tiene en el catalizador de Ni-Sn-O. Estudios de difracción de rayos X (DRX) [8,10,11], han demostrado que en el catalizador de Ni-Sn-O se observaron solo dos fases correspondientes a NiO cúbico y SnO<sub>2</sub> tetragonal, siendo NiO la fase dominante, además, la adición de Sn en el catalizador de NiO ha sido relacionada con la disminución del tamaño de cristal lo que parece favorecer la selectividad a etileno.

La presencia de Sn en el catalizador de Ni-Sn-O también modifica el área superficial del catalizador, mediante estudios de fisorción de N<sub>2</sub>, se determinó el área superficial de los catalizadores de NiO, SnO<sub>2</sub> y Ni-Sn-O, donde los resultados obtenidos fueron 15.4, 22.8 y 100 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, siendo el Ni-Sn-O el material que mostró la mayor área superficial [8]. El cambio en el área superficial también se atribuyó a la adición de ácido oxálico como aditivo y al método de preparación empleado [9].

En cuanto a la morfología del catalizador, micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), mostraron que las partículas primarias no son uniformes y tienen tamaños entre 1-4 μm, además, estudios de microscopía electrónica de transmisión con formación de imagen en campo claro (BF-TEM por su siglas en inglés) indican que las partículas primarias son agregados de partículas más pequeñas con un diámetro menor (1-5 nm) [10]. No obstante, es difícil distinguir las partículas de NiO y SnO<sub>2</sub> en el catalizador de Ni-Sn-O debido a la aglomeración. Sin embargo, los resultados de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (X-EDS por sus siglas en inglés) indicaron la presencia de ambos metales Ni y Sn [8]. De esta caracterización, se concluye que el cambio en la morfología del catalizador se debe a la adición de Sn y ácido oxálico [9].

Otro aspecto importante sobre el catalizador, es conocer sus propiedades de reducción, mediante la técnica de temperatura programada de reducción de hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) [8]. En este sentido se ha encontrado que en el catalizador de Ni-Sn-O la reducibilidad disminuye y la temperatura de reducción aumenta respecto al catalizador de NiO puro de 290°C a 315°C, respectivamente. Este cambio se atribuye a la interacción de NiO con el promotor SnO<sub>2</sub>. En otro estudio de TPR, se encontró un comportamiento similar [11], se ha sugerido que las especies de Ni, altamente reducibles, podrían transformarse parcialmente al agregar Sn en estado de oxidación 4+ (Sn<sup>4+</sup>) como promotor, lo que conduciría a una mayor selectividad a etileno en la DHO-Et. Además, experimentos catalíticos en condiciones reductoras concluyen que el Ni-Sn-O presenta baja reducibilidad, lo que se ha atribuido a la agregación de partículas de SnO<sub>2</sub> que rodean las partículas de NiO; por lo que se concluye, que se puede lograr la interacción adecuada entre el promotor y el NiO sin introducir el estaño como dopante en la estructura cristalina del óxido de níquel.

Pruebas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) [9] muestran una caracterización más detallada de la superficie del catalizador, donde en el espectro de Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, los picos encontrados a 856.4 eV se han relacionado con la presencia de iones Ni<sup>3+</sup>, especies NiO<sup>2+</sup>-OH y vacancias de Ni<sup>2+</sup> y a 861.4 eV se han asociado con una transferencia de carga ligando-metal, no obstante, se ha sugerido que Ni<sup>3+</sup> no estequiométrico es responsable de la oxidación no selectiva hacia CO<sub>2</sub>. Aunque NiO es la fase dominante, la energía de enlace de Sn<sub>3d</sub> se observa en el pico a 486.5 eV, que se asocia con Sn<sup>4+</sup> y Sn<sup>2+</sup>. Se ha reportado [10] que el Sn<sup>4+</sup> se reduce por el ácido oxálico durante la síntesis del Ni-Sn-O, resultando en la formación de Sn<sup>2+</sup> y Sn<sup>0</sup> en el óxido mixto.

Un análisis sobre la acidez de los sitios usando la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) [8], sugiere que la presencia de sitios ácidos de Lewis desempeña un papel en la DHO-Et en catalizadores de Ni. Estos resultados muestran que el catalizador de Ni-Sn-O tiene un mayor número de sitios ácidos en comparación a los catalizadores puros de NiO y SnO<sub>2</sub>, así mismo, se observó que la selectividad al etileno es más alta para aquel material con la acidez más alta; esto sugiere que las propiedades ácidas/básicas de los promotores probablemente modifiquen las características de las especies de níquel [88].

La adsorción de CO medida mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) [8], mostró bandas relacionadas con grupos hidroxilo y la interacción de CO con los sitios ácidos de Lewis de Ni<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup>; con base en los resultados obtenidos, se correlacionó que el número y la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores debe influir en las propiedades de los catalizadores y por lo tanto, afectar el rendimiento catalítico. Estudios de espectroscopía infrarroja con etileno adsorbido en la superficie [88] mostraron bandas relacionadas con la interacción de etileno sobre sitios de la superficie del catalizador, se concluyó que debido a la fuerte interacción entre el etileno y la superficie de los catalizadores basados en NiO con propiedades ácidas, el etileno podría bloquear sitios no selectivos, aumentando así la selectividad a etileno; sin embargo, la correlación supuesta no es sencilla en catalizadores basados en NiO, y también debe tenerse en cuenta factores adicionales relacionados con el grado de coordinación del catalizador que conduce a una acidez de Lewis específica.

Por otra parte, el papel del oxígeno en la DHO-Et es otra propiedad importante, experimentos de intercambio isotópico de oxígeno [8] se utilizaron para determinar la reactividad del oxígeno en la superficie. Los perfiles de <sup>18</sup>O<sub>2</sub> se atribuyeron a la activación de oxígeno molecular, reactividad de los átomos formados en la superficie, difusión dentro del bulk y a la alta selectividad a etileno, mientras que perfiles de <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub> se relacionaron con la rápida recombinación y reactividad de especies de oxígeno en la superficie, pero principalmente con la alta selectividad hacia CO<sub>2</sub>, por otra parte, <sup>16</sup>O<sub>2</sub> se relaciona con las especies de oxígeno presentes en la red estructural del catalizador. Se encontró que la cantidad de <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub> y la relación <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub>/<sup>16</sup>O<sub>2</sub> es menor en el catalizador de Ni-Sn-O comparado con el NiO puro.

Considerando la técnica de espectroscopía Raman [11], reveló que el espectro del catalizador de Ni-Sn-O tiene un comportamiento similar al catalizador de NiO puro, por lo cual se dedujo que los átomos de Sn deben estar simplemente actuando como promotores de superficie. Un estudio in situ de espectrometría de absorción de rayos X (XAS) [11], mostró el comportamiento en el tiempo del catalizador bajo condiciones de reducción-oxidación-reducción utilizando mezclas H<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/He y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He; mediciones de absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES por sus siglas en inglés) revelaron que Ni-Sn-O presentó picos característicos de NiO y de Ni metálico; sin embargo, ambos catalizadores mostraron comportamientos diferentes. El NiO mostró una velocidad de reducción de H<sub>2</sub> más rápida que la observada para Ni-Sn-O en atmósfera de H<sub>2</sub>/He. De acuerdo con estos resultados, la presencia

de Ni metálico en el catalizador podría promover reacciones de reformado de etano (cuando los experimentos se llevan a cabo en ausencia de oxígeno), provocando la formación de depósitos de carbono en la superficie, lo que dificulta la reducción de NiO; sin embargo, el catalizador de Ni-Sn-O mostró alta resistencia a la reducción por etano, lo cual se atribuyó a las características intrínsecas del material; además, se observó que a medida que aumentó la temperatura, disminuyó el grado de reoxidación alcanzado, lo cual se atribuyó a la distribución de estaño en el catalizador de Ni-Sn-O.

### 3.3. Cinética de la DHO-Et.

Históricamente la catálisis ha sido relacionada con la ingeniería de reacciones [89]. Por un lado, los estudios catalíticos ofrecen información sobre la superficie del catalizador y se relaciona con resultados de la evaluación del catalizador en términos de la selectividad y conversión (formación de enlaces entre el catalizador y las moléculas que reaccionan). Respecto a la ingeniería de reacciones en general, y la cinética en particular, permite caracterizar la velocidad a la que una reacción ocurre, elucidando el mecanismo de reacción y desarrollando un modelo que relaciona la velocidad de la reacción con el mecanismo de reacción y con las variables macroscópicas de operación en el reactor (presión, temperatura, concentración de compuestos que intervienen en la reacción, etc.). En este sentido, el modelo cinético es el puente de unión entre la escala microscópica a nivel del catalizador y la escala macroscópica a nivel del reactor industrial.

En el caso de la deshidrogenación oxidativa de alcanos (etano, propano y butano) [90-92], un análisis de la literatura muestra que entre todas las investigaciones, sólo el 1.6% se han enfocado en el modelado cinético [93]. La Tabla 3.3 muestra los modelos que se han desarrollado para la reacción de DHO-Et, éstos se han basado en formalismos empíricos como la ley de potencias (LP) [5] o mecanísticos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) [94], Eley-Rideal (ER) [90], Mars-van Krevelen (MvK) [100] o una combinación de estas [101,102] los cuales se han desarrollado para un catalizador específico presentando en la mayoría de los casos limitaciones experimentales, teóricas o estadísticas. Los estudios reportados aún presentan incertidumbres sobre el mecanismo de reacción. En cuanto a los reactivos, no se ha descrito aún qué tipo de oxígeno actúa directamente sobre la DHO-Et ya que se ha propuesto que es el oxígeno de la red cristalina, superficial o la participación de más de una especie de oxígeno en la reacción, por otra parte, no se sabe aún si el etano reacciona desde la fase gas o como una especie adsorbida sobre la superficie del catalizador.

En términos de los productos de reacción, no se tiene claro si el etileno interacciona con la superficie del catalizador para formar  $\text{CO}_x$ , pues no se tiene certeza en el mecanismo para la producción de óxidos de carbono, a pesar de ser un aspecto importante debido a que a altas temperaturas se favorece la formación de estas especies, tampoco se ha explicado la formación de agua y su influencia sobre el comportamiento del catalizador a pesar de que se ha observado que afecta los niveles de conversión y selectividad. De igual forma, no se tiene claro qué formalismo cinético sigue el mecanismo de reacción (LHHW, ER o MvK) a pesar de que los modelos Langmuirianos han descrito mejor los resultados experimentales. En cuanto a la estimación de parámetros, algunos modelos cinéticos no reportan y no cumplen criterios fenomenológicos y de significancia estadística.

Finalmente, en la mayoría de los catalizadores propuestos para la DHO-Et (ver Tabla 3.3), se han realizado estudios cinéticos a presión atmosférica lo cual es una limitante ya que para que la reacción sea implementada a nivel industrial se requieren altas presiones de operación ( $>1013.25$  kPa) [4]. De este modo, las conversiones de etano podrían mejorar teniendo un impacto benéfico en la economía del proceso debido a que disminuirían los costos de separación. Aun así, pocas son las investigaciones que han estudiado el efecto de la presión en la DHO-Et [96,97], los cuales han encontrado que a presiones mayores a 1013.25 kPa se tienen altas selectividades a etileno (90%) a bajas temperaturas ( $280^\circ\text{C}$ ).

Experimentalmente, los datos observados son obtenidos mediante diseño de experimentos de tipo superficie de respuesta o factorial tomando en cuenta solo el estado estacionario de la reacción [5] que, aunque son útiles para encontrar zonas de operación convenientes para la reacción, no aportan suficiente información en cuanto a la reacción en la superficie del catalizador. A pesar de que los estudios dinámicos son una forma de esclarecer los mecanismos de reacción, son escasos en el estudio de la DHO-Et. Específicamente, para el catalizador de Ni-Sn-O no se han encontrado estudios cinéticos para este material, los trabajos que se han dedicado a estudiar este catalizador [9,67], se han enfocado en determinar sus propiedades catalíticas y a mejorar el material.

En cuanto a la dinámica del catalizador [11], se han realizado experimentos transitorios con el fin de evaluar la robustez del catalizador bajo condiciones reductoras, encontrándose baja reducibilidad del material en ausencia de oxígeno con conversiones de etano menores al 0.5% y selectividades a etileno del 93%, resultados que son relacionados a la reacción del etano con

las especies reticulares de oxígeno del catalizador, siguiendo un mecanismo MvK, sin embargo, en aspectos cinéticos esta información requiere de más estudios dinámicos, y de un desarrollo de modelos cinéticos.

Tabla 3.3. Modelos cinéticos propuestos para la DHO-Et.

Modelo	Sistema	Consideraciones	Incertidumbres	Ref.
LP <sup>a</sup>	MoVTenbO P = 101.33 kPa T = 400-480°C	Se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo espacial mediante diseño experimental tipo factorial 3 <sup>k</sup> . Los productos de reacción son etileno, agua, CO <sub>2</sub> y CO. La transformación de CO a CO <sub>2</sub> es despreciable de acuerdo con la información estadística.	No es clara la producción de CO <sub>2</sub> y CO. No explica el efecto del agua sobre el comportamiento del catalizador. No se tiene claro si el etano reacciona desde la fase gas o como especie adsorbida. No se sabe aún si el oxígeno que reacciona proviene de la red estructural o de la superficie del catalizador.	[5]
LH <sup>b</sup>	VO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P = 101.33 kPa T = 550-700°C	Se propone un esquema triangular donde CO y CO <sub>2</sub> se comportan como un solo compuesto, la aproximación sigue el enfoque del pseudo-equilibrio, la estimación de parámetros presenta un intervalo de confianza del 95%.	No toma en cuenta el efecto del agua sobre la actividad del catalizador. Aún falta identificar qué tipo de oxígeno participa en la reacción (estructural o de la superficie del catalizador).	[94]
LH <sup>b</sup>	MoVTenbO P = 101.33-405.3 kPa T = 290-370°C	Aproximación del cuasi-equilibrio, la adsorción es el paso que controla, la adsorción de oxígeno es disociativa, el oxígeno de la red causa la escisión del enlace C-H, y el oxígeno electrófilo la formación de C-O, se desprecia la cobertura del catalizador por CO <sub>x</sub> .	La influencia del agua en las propiedades catalíticas debe de resolverse mejor, puesto que no se tiene claro cómo se forma, si afecta la actividad del catalizador ni como interacciona para formar ácido acético.	[95]

<sup>a</sup> LP: Ley de Potencias, <sup>b</sup> LH: Langmuir-Hinshelwood, <sup>c</sup> LHHW: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, <sup>d</sup> ER: Eley-Rideal, <sup>e</sup> MvK: Mars-van Krevelen.

Tabla 3.3. (Continuación)

Modelo	Sistema	Consideraciones	Incertidumbres	Ref.
LH <sup>b</sup>	Li/Dy/Mg/O/Cl P = 101.33 kPa T = 580°C	El mecanismo distingue tres tipos de moléculas, las de la fase gas, las adsorbidas en la superficie y disueltas, el modelo sigue el enfoque del pseudo-equilibrio, siendo la reacción de etano con el hipoclorito de la superficie el paso lento. Se considera oxígeno disociativo, y se desprecia la adsorción de agua.	No presentan criterios de significancia estadística, así como las entalpías y entropías de adsorción, no está claro qué tipo de mecanismo sigue la reacción.	[98]
LHHW <sup>c</sup>	MoVTeNbO P = 101.33 kPa T = 400-480°C	Aproximación pseudo-equilibrio, adsorción disociativa de oxígeno y adsorción asociativa de las demás especies. El etano, agua y oxígeno son los componentes principales que se adsorben en la superficie del catalizador.	Se intuye que la adsorción del agua afecta la velocidad de reacción, sin embargo, aún falta una explicación más clara. No hay claridad en la producción de CO y CO <sub>2</sub> .	[49]
LHHW <sup>c</sup>	Ni/KY P = 101.33 kPa T = 450-600°C	Aproximación del pseudo-equilibrio, la reacción es el paso controlante, adsorción disociativa de oxígeno. La estimación de parámetros satisface criterios estadísticos y fenomenológicos.	No se tiene claro la formación de agua en el catalizador. No hay claridad en la producción de los compuestos CO y CO <sub>2</sub> . No se sabe si la interacción entre el etileno y la superficie catalítica afecta la selectividad a etileno.	[99]
ER <sup>d</sup>	VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> P = 101.33 kPa T = 380-520°C	Aproximación del estado estacionario. El alcano no es adsorbido en la superficie del catalizador y reacciona desde la fase gas. La adsorción del O <sub>2</sub> es disociativa. Consideran la influencia del agua, sólo se adsorbe el 3% en la superficie del catalizador y se libera en la fase gas.	No se reportan criterios de significancia estadística en el modelo. No se reportan entropías y entalpías de adsorción. No se tiene claro la producción de CO y CO <sub>2</sub> , ya que éstos se suponen como un solo compuesto. No se sabe si el agua afecta la actividad del catalizador. Aún hay incertidumbre en el tipo de oxígeno que participa en la reacción (estructural o superficial).	[90]

<sup>a</sup> LP: Ley de Potencias, <sup>b</sup> LH: Langmuir-Hinshelwood, <sup>c</sup> LHHW: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, <sup>d</sup> ER: Eley-Rideal, <sup>e</sup> MvK: Mars-van Krevelen.



Tabla 3.3. (Continuación)

Modelo	Sistema	Consideraciones	Incertidumbres	Ref.
MvK <sup>e</sup>	Ni-Nb-O P = 101.33 kPa T = 240-400°C	Considera dos tipos de sitios activos. El oxígeno del catalizador participa en la reacción y hay diferentes especies de oxígeno responsables de los diferentes productos de reacción	No se sabe si existe una adsorción molecular débil casi equilibrada de etano o si el etano reacciona directamente de la fase gaseosa. Inicialmente, desprecian el efecto del agua en el ajuste del modelo. No presentan criterios de significancia estadística.	[100]
LH y ER	MoVTenbO P = 101.33 kPa T = 400-480°C	La velocidad de reacción experimental se calcula usando ley de potencias. Se proponen dos mecanismos, pero el de LH es el que mejor ajusta los datos experimentales, toma en cuenta: dos sitios activos, adsorción asociativa para etano y etileno, y adsorción disociativa para oxígeno. El modelo ER propone adsorción disociativa de oxígeno, un solo tipo de sitio activo, el oxígeno adsorbido reacciona con hidrocarburos en la fase gas, con excepción de etileno, hay re-adsorción de los productos.	La predicción de la producción de los COx no es buena. No se sabe cómo el agua afecta la actividad del catalizador. No hay claridad total en el tipo de oxígeno que participa en la reacción (estructural o superficial). Aún hay incertidumbre sobre si el etano reacciona desde la fase gas o sobre la superficie del catalizador.	[101]
LHHW y MvK	MoVTenbO/TiO <sub>2</sub> P = 101.33 kPa T = 400-480°C	Aproximación pseudo-equilibrio, un solo tipo de sitio activo, solo se adsorbe agua y oxígeno en la superficie del catalizador, adsorción disociativa de oxígeno y asociativa del agua, el oxígeno reticular de la superficie el catalizador en el que participa en la reacción.	No explican la producción de CO y CO <sub>2</sub> ni la interacción del etileno con la superficie del catalizador, tampoco se tiene claro si el etano reacciona de la fase gas o como especie adsorbida	[102]

<sup>a</sup> LP: Ley de Potencias, <sup>b</sup> LH: Langmuir-Hinshelwood, <sup>c</sup> LHHW: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, <sup>d</sup> ER: Eley-Rideal, <sup>e</sup> MvK: Mars-van Krevelen.

# Capítulo 4

---

## Planteamiento del problema

Debido a que los procesos convencionales presentan varias desventajas en la producción de etileno, tales como altas temperaturas (800-900°C), alta demanda energética, altas emisiones de CO<sub>2</sub>, bajo rendimiento en la producción de etileno y por lo tanto, altos costos de producción, ha crecido el interés por el desarrollo de nuevas propuestas para satisfacer la demanda de etileno. De entre varias opciones la reacción de DHO-Et parece ser una de las alternativas más atractivas, debido a varios aspectos: la exotermicidad de la reacción, que hace que se requieran temperaturas de reacción menores a 500 °C con el uso de un catalizador adecuado, no tiene limitaciones termodinámicas ya que la reacción es espontánea ( $\Delta G < 0$ ) y se alcanzan conversiones del 100% inclusive a condiciones estándar de temperatura y presión.

No obstante, esta tecnología aún no se ha implementado en la industria hoy en día, puesto que hay varios aspectos que deben ser tratados, uno de ellos es el desarrollo de un catalizador altamente activo y selectivo. En la literatura se han propuesto diversos sistemas catalíticos, los materiales basados en óxidos mixtos de metales, parecen ser de los más llamativos en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad. Dentro de este grupo, el catalizador de Ni-Sn-O ha mostrado ser de los más eficientes (conversiones del 20% y selectividades de 90%, aproximadamente) a bajas temperaturas (<500°C); sin embargo, aún hay carencias para la comprensión de su comportamiento cinético.

Los estudios cinéticos para la DHO-Et son pocos y los que hay se enfocan en experimentos estacionarios que, aunque son útiles para el análisis y diseño del reactor, no aportan suficiente información en cuanto a la reacción en la superficie del catalizador. A pesar de que los estudios dinámicos son una forma de esclarecer los mecanismos de reacción, son escasos en el estudio de la DHO-Et.

## **4.1. Pregunta de investigación**

¿La caracterización cinética en estado estacionario y dinámico permitirá elucidar los mecanismos de reacción sobre la superficie del catalizador de Ni-Sn-O durante la reacción de DHO-Et?

## **4.2. Objetivos**

### **4.2.1. General**

Analizar la cinética de la reacción de DHO-Et sobre el catalizador de Ni-Sn-O evaluando el comportamiento del catalizador bajo condiciones en estado estacionario y dinámico.

### **4.2.2. Particulares**

- a) Diseñar y desarrollar experimentos para la evaluación del comportamiento del catalizador durante la DHO-Et bajo condiciones en estado estacionario y dinámico.
- b) Proponer un mecanismo de reacción para la DHO-Et sobre la superficie del catalizador.
- c) Desarrollar un modelo que describa el comportamiento cinético del catalizador en estado estacionario y dinámico.

# Capítulo 5

---

## Métodos y técnicas experimentales

### 5.1. Método de síntesis del catalizador de Ni-Sn-O

El catalizador de Ni-Sn-O se sintetizó por el método de evaporación reportado por Solsona y colaboradores [8], partiendo de una solución etanólica (Meyer, 99.5%) a 0.1237 M de nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como soluto y alcohol etílico (Meyer, 99.5%) como solvente; se agregó ácido oxálico (Meyer, 99.5%) como aditivo en una relación molar de Aditivo/Ni = 0.65, posteriormente, se añadió oxalato de estaño (II),  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  (Sigma-Aldrich, 98%) como sal precursora del Sn, en una relación de Ni/Sn = 20. Esta relación se utilizó porque en estudios realizados sobre el efecto de las relaciones atómicas Ni/Sn (4, 12, 20), mostraron que a una Ni/Sn = 20 se obtuvieron los mejores resultados en términos de conversión de etano y selectividad a etileno [8,103]. La solución etanólica se evaporó a 60°C con agitación continua. El sólido obtenido se secó durante toda la noche a 120°C y posteriormente, se calcinó durante 120 minutos con aire estático a 500°C.

El uso de etanol como solvente sirvió para mantener los complejos metálicos independientes debido a impedimentos estéricos, inhibiendo la formación de la perovskita además de favorecer la formación de partículas nanométricas, y el aditivo favorece la cercanía de los óxidos formados.

### 5.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describe la metodología de las caracterizaciones del material, con el fin de corroborar que el catalizador sintetizado es similar al reportado en el trabajo de Solsona *et al.*, [8]. Las técnicas utilizadas fueron: absorción atómica, difracción de rayos X (DRX), fisisorción de  $\text{N}_2$ , análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 5.2.1. Descomposición de las sales precursoras

Con el propósito de corroborar la temperatura de calcinación del catalizador, se realizó el análisis termogravimétrico de la muestra de Ni-Sn-O después del secado a 120°C. Esto permitió identificar los posibles cambios de la estructura con respecto a la temperatura. Se llevó a cabo en un equipo TGA-Diamond (Perkin Elmer) con rampa de calentamiento de 10°C/min entre 46°C a 600°C utilizando un flujo de aire de 200 mL min<sup>-1</sup>. La masa de la muestra fue de 18.75 mg.

### 5.2.2. Contenido metálico en el catalizador

Para determinar la concentración de Ni y Sn presente en el catalizador, se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica, el análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de emisión atómica de plasma modelo Agilent MP-AES. Para analizar la muestra, se preparó una digestión de 100 mg de catalizador de Ni-Sn-O en una solución compuesta por ácido nítrico (25 %v/v) y ácido clorhídrico (75% v/v), la solución se mantuvo en agitación constante a 200°C, hasta disolver el níquel por completo y así tener una solución libre de partículas sólidas. Finalmente, antes de la cuantificación de metales en el espectrómetro, la solución se aforó a 100 mL con agua desionizada.

### 5.2.3. Estructura y cristalinidad del catalizador

Se realizó difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas del material. El estudio se llevó a cabo mediante la técnica de polvos en un difractómetro de BRUKER D-8 ADVANCE, equipado con radiación a base de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

La intensidad de la difracción se midió en función del ángulo  $2\theta$  en un intervalo de 10-80°. El tamaño de cristal ( $D$ ) se calculó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 5.1)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM} \cos \theta} \quad (5.1)$$

donde  $K$  es una constante que generalmente toma un valor de 1,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\beta_{FWHM}$  es el ancho a media altura del pico de difracción y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de acuerdo con la ley de Bragg

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (5.2)$$

donde  $n$  es un número entero que corresponde al orden de reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia interplanar entre dos planos reticulados y  $\theta$  el ángulo que se forma entre los rayos X que inciden y el plano reticular reflectante.

Adicionalmente, se realizó el cálculo de los parámetros de red ( $a_0$ ) para el NiO y el SnO<sub>2</sub>, con base en la ecuación que relaciona la distancia interplanar con los índices de Miller

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  son los índices de Miller y  $a$ ,  $b$ ,  $c$  los parámetros de red.

Así, para estructuras cristalinas cúbicas, donde  $a = b = c$ , la ecuación 5.3 se expresa como:

$$d^2 = a^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5.4)$$

y para estructuras tetragonales, donde  $a = b \neq c$ :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.5)$$

#### 5.2.4. Morfología del catalizador.

La morfología del catalizador Ni-Sn-O se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio JEOL, JSM-7600F. La muestra se depositó en laminillas de aluminio para el análisis. Las imágenes fueron capturadas con un detector para electrones secundarios (SEI). Se empleó un voltaje de 15 kV. También se hizo Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) en las partículas analizadas para identificar cuantitativamente la abundancia relativa de cada elemento que la compone.

El catalizador Ni-Sn-O también se caracterizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL JEM-2100F que cuenta con contraste Z en campo claro. La distribución de diámetros de las partículas sintetizadas se obtuvo midiendo con el software ImageJ directamente de las micrografías. Se midieron aproximadamente 90 nanopartículas en cuatro micrografías

### 5.2.5. Propiedades texturales

El área superficial del catalizador se determinó utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ecuación 5.6) a partir de los datos de fisisorción de N<sub>2</sub> a temperaturas criogénicas de 77.35 K (-195.8°C). El experimento se realizó en un equipo Autosorb marca Quantachrome previo pre-tratamiento a 400°C en vacío.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[ \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \right] \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C_{BET}} \quad (5.6)$$

$$C_{BET} = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (5.7)$$

donde  $V$  es el volumen total adsorbido,  $P$  la presión,  $V_m$  el volumen adsorbido en la primer monocapa,  $P_0$  es la presión de saturación de vapor del gas adsorbido y  $C_{BET}$  la constante de BET que es aproximada mediante la Ecuación 5.7, donde  $q_1$  es el calor adsorbido en la primer monocapa y  $q_L$  el calor de licuefacción del adsorbato.

## 5.3. Sistema de reacción

### 5.3.1. Equipo experimental

La evaluación cinética del catalizador se realizó en una unidad de microrreacción MICROMERITICS PID ENG & TECH modelo MA12216, que puede operar en un amplio rango de condiciones de presión (100-10000 kPa) y temperatura de reacción (25-1000°C). En la Figura 5.1 se presenta un diagrama del arreglo del sistema de reacción, el equipo permite suministrar líquidos y/o gases como alimentación, en este caso, los gases de alimentación se alimentan a través de cilindros a presión, conectados a un regulador de dos vías utilizado para monitorear la presión interna del cilindro y para ajustar/visualizar la presión de salida a proceso. La unidad de microrreacción cuenta con tres entradas en las que se puede alimentar etano/etileno, oxígeno/aire y nitrógeno como inerte, cada corriente pasa a través de una válvula

de cierre de línea. En este caso, etano (Praxair, 99.99%), oxígeno (Infra, 99.99%) y nitrógeno (Praxair, 99.99%), se alimentan a un reactor tubular de lecho fijo por medio de un sistema de controladores de flujo másico ((MFC) HI-TEC BRONKHORST) que proporcionan un flujo conocido y controlado de gases. El reactor está fabricado de acero inoxidable 316-L, con longitud de 305 mm, diámetro interno de 9 mm y que opera isotérmicamente. El interior del reactor consta de una placa porosa que se encuentra fija a media altura del reactor y un termopar tipo K (encerrado en una funda de Inconel de 1.5 mm de diámetro), que se inserta a través del extremo superior y está en contacto con el lecho del catalizador, lo cual permite leer temperaturas de reacción con tiempos de respuesta de milisegundos. La unidad cuenta con un sistema de control PID para los flujos de alimentación, la temperatura de reacción, la temperatura de la cámara del reactor, la presión y el nivel del condensador, cada parámetro se controla y monitorea en modo automático por medio de un software (PROCESS@) instalado en una computadora Dell, con sistema operativo Windows 7 Professional, procesador Intel R Core TM i3-2120 CPU @ 3.30 GHz y 4.0 GB en RAM.

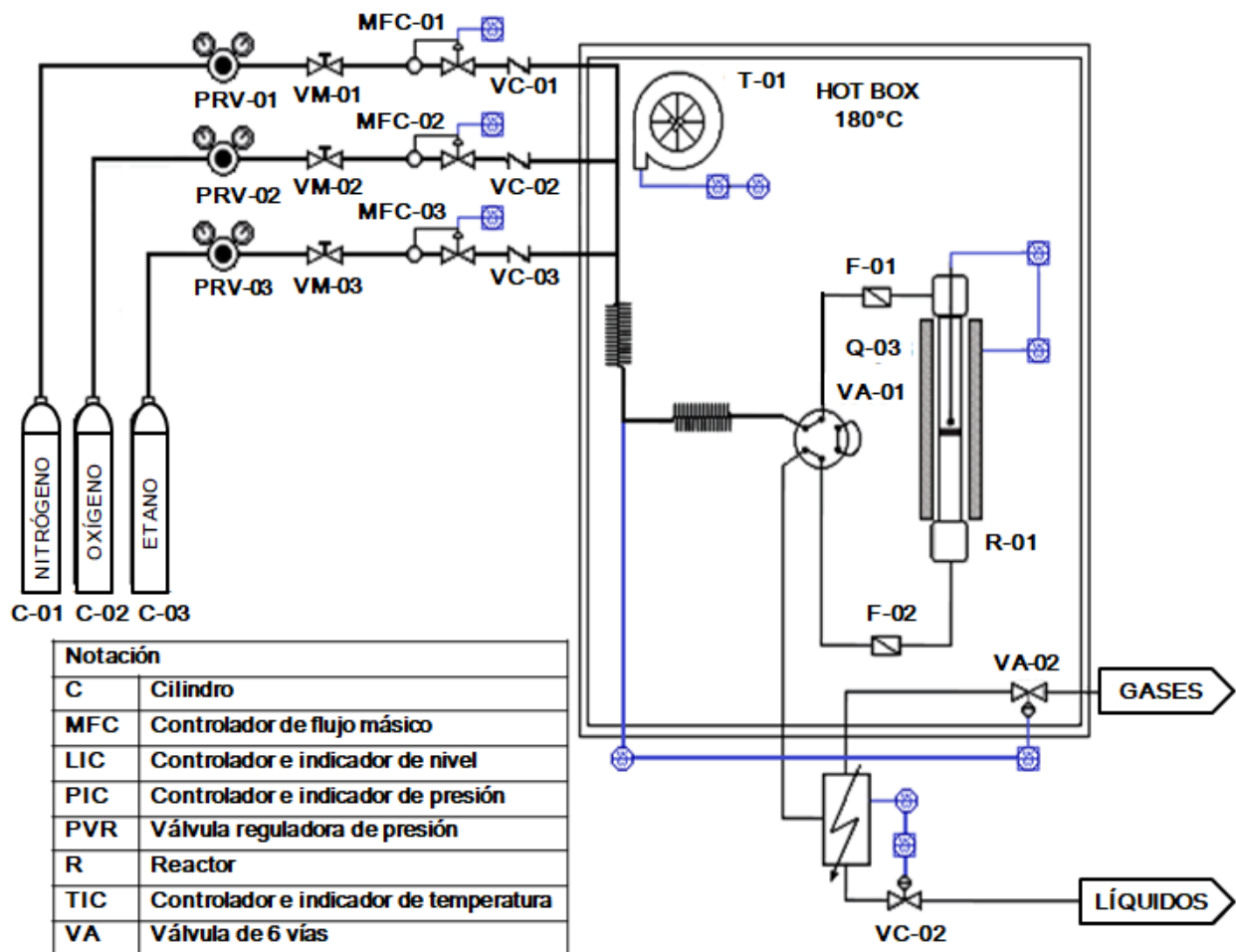


Figura 5.1. Diagrama del arreglo de la unidad de microrreacción [103,104].



Los gases producidos (etano, etileno y dióxido de carbono) se analizaron a la salida del reactor con un cromatógrafo de gases (GC, por sus siglas en inglés) marca Agilent Tech modelo 6890A. Los productos son transportados a 120°C por medio de una columna HP-PLOT Q de dimensiones 30mÅ~530mÅ~50m, hacia un detector de conductividad térmica (TCD) y posteriormente, a un detector de ionización de flama (FID), en los cuales se analizan compuestos inorgánicos e hidrocarbonados, respectivamente. El GC opera con la alimentación de Nitrógeno (praxair, 99.999%) como gas de acarreo e Hidrógeno (praxair, 99.99%), aire (praxair, 99.999%) y/o aire extra-seco para el funcionamiento del FID. El GC se controla mediante un software (Chemstation) instalado en una PC HP Vectra v1420 (procesador Intel ® Pentium 4 ® CPU a 2.4).

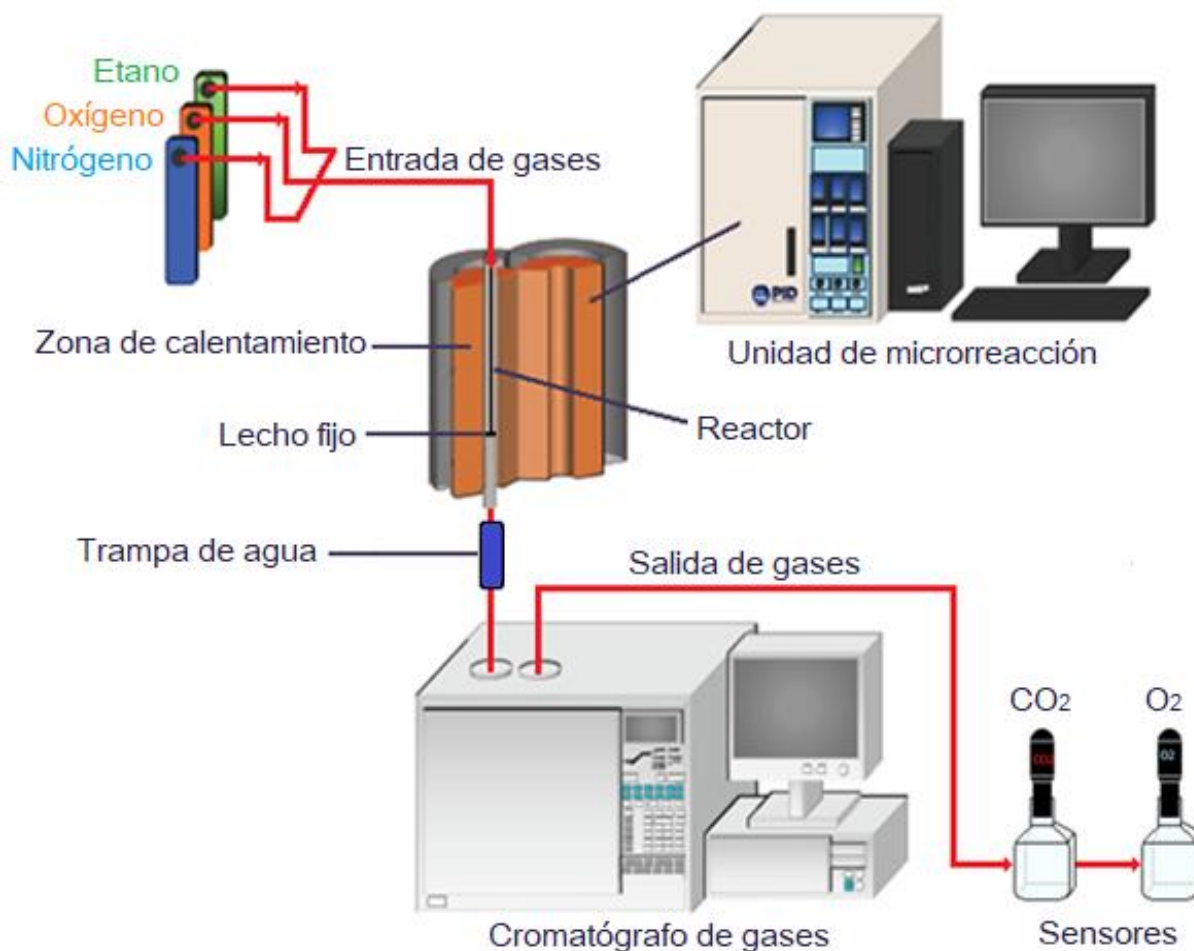


Figura 5.2. Diagrama del equipo experimental usado en la reacción de DHO-Et [103,104].

Adicionalmente, a la salida del cromatógrafo, se acopló un sistema de monitoreo de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, que consta de dos sensores de gas (marca Vernier) conectados en serie, respectivamente. El sensor de CO<sub>2</sub> monitoreó la cantidad de radiación infrarroja absorbida por las moléculas de CO<sub>2</sub> y opera en dos rangos de medición, el bajo de 0-10000 ppm y el alto de 0-100000 ppm, a 25°C y presión atmosférica. El sensor de oxígeno mide el gas en el aire en un rango de 0-27%. Cada sensor es conectado a una interfaz (Vernier LAbPro), la cual traduce la información de los sensores en tiempo real donde los datos son observados mediante el software Logger Pro, instalado en una computadora Dell, con sistema operativo Windows 7 Professional, procesador Intel R Core TM i3-2120 CPU @ 3.30 GHz y 4.0 GB en RAM. La Figura 5.2 muestra el arreglo del sistema usado para la prueba de la reacción de DHO.

### 5.3.2. Evaluación cinética.

Con la finalidad de evaluar el comportamiento cinético del catalizador, la reacción de DHO-Et se llevó a cabo alimentando al reactor mezclas de etano, oxígeno y nitrógeno, operando a diferentes condiciones de reacción. Se realizaron dos conjuntos de experimentos, el primero consistió en evaluar el catalizador en estado estacionario, variando la temperatura de reacción de 350 a 520°C, la presión de 101.33 a 506.63 kPa, la composición molar de O<sub>2</sub> en la alimentación de 0 a 9% y el tiempo espacial W/F (masa del catalizador/flujo de etano) de 10.63 a 245.60 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>; se usó una masa de catalizador de 0.5 g diluida en 1 g de inerte (carburo de silicio) y se utilizó carga fresca de catalizador para cada experimento.

El segundo grupo consistió en evaluar el catalizador bajo condiciones de operación dinámicas, se realizaron barridos de temperatura, composición molar de O<sub>2</sub> alimentado y tiempo espacial W/F. La reacción se monitoreó desde el inicio hasta el apagado del reactor usando una sola carga de catalizador durante todo el barrido. La Tabla 5.1 presenta el diseño de experimentos donde se establecen las condiciones experimentales de cada reacción. Las primeras siete filas de la tabla corresponden a los barridos de temperatura que en la mayoría de los casos varió de 400 a 480°C manteniendo constantes las demás variables (P, W/F, %C<sub>2</sub>H<sub>6in</sub>, O<sub>2in</sub>, y W<sub>cat</sub>). Similarmente, para los otros experimentos sólo se varió la concentración molar de oxígeno alimentado (filas 8-11) y el tiempo espacial W/F (fila 12-16).

Tabla 5.1. Diseño de experimentos para la evaluación cinética en estado dinámico de la DHO-Et.

No.	P [kPa]	T [°C]	W/F [kg <sub>cat</sub> s mol <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>-1</sup> ]	%C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> in	%O <sub>2</sub> in	W <sub>cat</sub> [g]
1	101.33	400, 440, 480	122.80	9	3	0.5
2	101.33	400, 440, 480	74.79	9	3	0.5
3	101.33	400, 440, 480	48.33	9	3	0.5
4	101.33	400, 440, 480	245.60	4.5	6	0.5
5	101.33	400, 440, 480	149.58	4.5	6	0.5
6	101.33	400, 440, 480	96.66	4.5	6	0.5
7	101.33	360, 400, 440, 480	10.63	7	6	0.075
8	101.33	480	122.80	9	2, 4, 6, 8, 10, 12	0.5
9	101.33	480	74.79	9	2, 4, 6, 8, 10, 12	0.5
10	101.33	480	48.33	9	2, 4, 6, 8, 10, 12	0.5
11	101.33	440	12.15	9	2, 4, 6, 8, 10, 12	0.075
12	101.33	480	245.60, 122.80	4.5, 9	6	0.5
13	101.33	480	149.58, 74.79	4.5, 9	6	0.5
14	101.33	480	96.66, 48.33	4.5, 9	6	0.5
15	101.33	450	12.28, 7.48, 4.83	9	6	0.05
16	101.33	450	24.56, 14.96, 9.67	9	6	0.1

### 5.3.3. Cuantificación de los efluentes del reactor

Las concentraciones a la salida del reactor se determinaron mediante cromatografía de gases utilizando curvas de calibración para el etano, etileno y CO<sub>2</sub> (ver Apéndice B). Para evaluar la calidad del experimento en términos de la masa de recuperación, se determinaron los balances de carbono como se muestra en la ecuación 5.8. Se considera como un experimento adecuado cuando el porcentaje de carbón oscila entre el 95-105 %C .

$$\%C = \frac{\sum_{n=1}^{n_f} c_n F_n}{\sum_{k=1}^{n_0} c_k F_{k_0}} \times 100 \% \quad (5.8)$$

Donde  $c_n$  es el número de átomos de carbono del componente n,  $F_n$  el flujo molar del componente n a la salida del reactor,  $c_k$  y  $F_{k_0}$  el número de átomos de carbono y el flujo molar del componente k alimentado al reactor, respectivamente.

Después de obtener los flujos molares, se calculan las variables de respuesta, en el caso de la conversión de la especie k ( $X_k$ ), se define como los moles de hidrocarburo reaccionado entre los moles de hidrocarburo alimentado, mientras que la selectividad de la especie n ( $S_n$ ), se define como la relación entre los moles producidos del componente n y los moles de etano que reaccionan, por otra parte, el rendimiento ( $Y_n$ ) se define como la cantidad de etileno producido entre la cantidad de etano alimentado inicialmente, respectivamente. Las expresiones matemáticas se expresan como:

$$\% X_k = \frac{F_{k0} - F_k}{F_{k0}} \times 100 \% \quad (5.9)$$

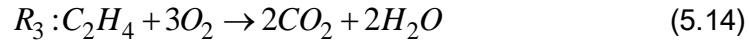
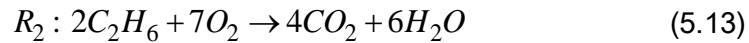
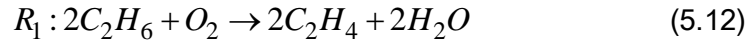
$$\% S_n = \frac{n_n F_n}{c_k (F_{k0} - F_k)} \times 100 \% \quad (5.10)$$

$$\% Y_n = \frac{c_n F_n}{c_k F_{k0}} \times 100 \% \quad (5.11)$$

donde  $F_{k0}$  y  $F_k$  son los flujos molares del componente k ( $C_2H_6$  ó  $O_2$ ) en la entrada y salida del reactor,  $F_n$  es el flujo molar del producto n ( $C_2H_4$  ó  $CO_2$ ),  $c_k$  y  $c_n$  el número de átomos de carbono presentes de la especie k o n.

#### 5.4. Modelo cinético

En el diseño de reactores, la transición de la escala molecular a la escala industrial hace del modelo cinético el aspecto más importante en la ingeniería de reactores. El modelo debe describir, predecir y proporcionar información sobre el comportamiento cinético y catalítico del material. La propuesta del esquema de reacción y del mecanismo de reacción es uno de los primeros pasos en el desarrollo de un modelo cinético. El esquema de reacción se propone a partir de observaciones experimentales; en el caso de la DHO-Et sobre el catalizador de Ni-Sn-O las especies participantes en la reacción se identificaron con base en la cromatografía de gases (etano, etileno y dióxido de carbono), por lo que en este estudio, se propuso el siguiente esquema de reacción global:



donde el etano se oxida selectivamente a etileno y agua ( $R_1$ ), el etano también reacciona con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua ( $R_2$ ), así mismo el etileno también se oxida totalmente ( $R_3$ ).

Con base en el esquema de reacción global propuesto, se propone un mecanismo de reacción que describe las reacciones superficiales en el catalizador de Ni-Sn-O y sigue el formalismo de Langmuir-Hinshelwood, por lo que se consideran las siguientes suposiciones:

- i) Se considera la ley de acción de masas y la teoría del campo medio para representar las velocidades de reacción de cada paso del mecanismo.
- ii) Se considera que existe un solo tipo de sitio activo ( $*$ ) sobre la superficie del catalizador, el cual se relaciona con el Ni.
- iii) Existe adsorción competitiva por los sitios activos tanto de los reactivos (etano y oxígeno) como de los productos (etileno, dióxido de carbono y agua)
- iv) La adsorción del oxígeno sobre la superficie del catalizador se considera como asociativa.
- v) Se considera que todos los pasos de reacción superficiales se llevan a cabo sobre un número finito de sitios activos
- vi) El modelo se basa en el enfoque del pseudo equilibrio, es decir, se considera que un paso es el que determina la velocidad de reacción mientras que los otros ocurren demasiado rápido que se consideran en cuasi-equilibrio.
- vii) Se considera que la formación del agua ocurre mediante la participación de especies OH.

En la Tabla 5.2 se muestran los pasos de la reacción de DHO-Et, que se tomaron en cuenta para el desarrollo del modelo cinético. Los pasos de adsorción I y II, se llevan a cabo sobre el sitio activo representado por  $*$ , los pasos III, IV y V representan las reacciones superficiales, los pasos VI, VII, VIII corresponde a la desorción de los productos y el paso IX representa un paso de regeneración de sitios del catalizador. También en la Tabla 5.2, se incluye el número estequiométrico de Horiuti ( $\sigma_{R_i}$ ) que describe el número de veces que cada paso de adsorción, reacción y desorción ocurre para completar un ciclo catalítico que complete las reacciones globales (ecuaciones 5.12-5.14).

Tabla 5.2. Propuesta del mecanismo de reacción y ciclos catalíticos para la DHO-Et en catalizadores de Ni-Sn-O.

Pasos de reacción		$\sigma_{R_1}$	$\sigma_{R_2}$	$\sigma_{R_3}$
I	$O_2 + * \rightleftharpoons *O_2$	1	7	3
II	$C_2H_6 + * \rightleftharpoons *C_2H_6$	2	2	0
III	$*C_2H_6 + *O_2 \rightarrow *C_2H_4 + *(OH)_2$	2	0	0
IV	$*C_2H_6 + 5*O_2 \rightarrow 2*CO_2 + 3*(OH)_2 + *$	0	2	0
V	$*C_2H_4 + 4*O_2 \rightarrow 2*CO_2 + 2*(OH)_2$	0	0	1
VI	$*C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4 + *$	2	0	1
VII	$*CO_2 \rightleftharpoons CO_2 + *$	0	4	2
VIII	$*(OH)_2 \rightleftharpoons H_2O + *O$	2	6	2
IX	$*O + *O \rightleftharpoons *O_2 + *$	1	3	1

Conforme al mecanismo de reacción propuesto, las expresiones de velocidad ( $r_i$ ) se expresan como:

$$r_I = \vec{k}_1 N_s P_{O_2} \theta_* - \vec{k}_1 N_s \theta_{O_2} \quad (5.15)$$

$$r_{II} = \vec{k}_2 N_s P_{C_2H_6} \theta_* - \vec{k}_2 N_s \theta_{C_2H_6} \quad (5.16)$$

$$r_{III} = \vec{k}_3 N_s \theta_{C_2H_6} \theta_{O_2} \quad (5.17)$$

$$r_{IV} = \vec{k}_4 N_s \theta_{C_2H_6} \theta_{O_2} \quad (5.18)$$

$$r_V = \vec{k}_5 N_s \theta_{C_2H_4} \theta_{O_2} \quad (5.19)$$

$$r_{VI} = \vec{k}_6 N_s \theta_{C_2H_4} - \vec{k}_6 N_s \theta_* P_{C_2H_4} \quad (5.20)$$

$$r_{VII} = \vec{k}_7 N_s \theta_{CO_2} - \vec{k}_7 N_s \theta_* P_{CO_2} \quad (5.21)$$

$$r_{VIII} = \vec{k}_8 N_s \theta_{OH} - \vec{k}_8 N_s \theta_O P_{H_2O} \quad (5.22)$$

$$r_{IX} = \vec{k}_9 N_s \theta_O^2 - \vec{k}_9 N_s \theta_{O_2} \theta_* \quad (5.23)$$

donde  $\vec{k}_i$  y  $\bar{k}_i$  representan las constantes cinéticas,  $N_s$  es la concentración de sitios totales,  $\theta_*$  la fracción de sitios activos libres,  $\theta_n$  la fracción de sitios activos ocupada por la especie n y  $P_n$  la presión parcial de la especie n. Además, existe conservación de la fracción que ocupan las diferentes especies en la superficie catalítica, por lo tanto:

$$\theta_* + \theta_{C_2H_6} + \theta_{C_2H_4} + \theta_{O_2} + \theta_{CO_2} + \theta_{OH} + \theta_O = 1 \quad (5.24)$$

Asimismo, los pasos III, IV y V se consideran como los pasos de reacción controlantes que determinan la velocidad de reacción; por consiguiente, la fracción de sitios que ocupa cada componente n se expresa como:

$$\theta_{C_2H_6} = K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} \theta_* \quad (5.25)$$

$$\theta_{C_2H_4} = K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} \theta_* \quad (5.26)$$

$$\theta_{O_2} = K_{O_2} P_{O_2} \theta_* \quad (5.27)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_* \quad (5.28)$$

$$\theta_O = (K_O K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} \theta_* \quad (5.29)$$

$$\theta_{OH} = K_{OH} (K_O K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O} \theta_* \quad (5.30)$$

donde  $K_n$  es la constante de equilibrio de adsorción del componente n.

Así, la fracción de sitios vacíos se obtiene al sustituir las ecuaciones 5.25-5.30 en la ecuación 5.24, reordenando:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} + K_{O_2} P_{O_2} + K_{CO_2} P_{CO_2} + (K_O K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} + K_{OH} (K_O K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} P_{H_2O}} \quad (5.31)$$

Las tasas globales de reacción de las ecuaciones 5.12-5.14 se expresan como:

$$R_1 = \vec{k}_3 N_s K_{O_2} K_{C_2H_6} P_{O_2} P_{C_2H_6} (\theta_*)^2 \quad (5.32)$$

$$R_2 = \vec{k}_4 N_s K_{O_2} K_{C_2H_6} P_{O_2} P_{C_2H_6} (\theta_*)^2 \quad (5.33)$$

$$R_3 = \vec{k}_5 N_s K_{O_2} K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} P_{O_2} (\theta_*)^2 \quad (5.34)$$

donde, la dependencia de la constante cinética ( $k_i$ ) con la temperatura es de tipo Arrhenius y la dependencia de la constante de equilibrio de adsorción ( $K_n$ ) con la temperatura es descrita por la ecuación de Van't Hoff, para disminuir la correlación estadística entre los parámetros cinéticos ambas ecuaciones se expresan en su forma reparametrizada:

$$k_i = \exp \left[ A_i' - \frac{E_{a,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (5.35)$$

$$K_n = \exp \left[ \frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (5.36)$$

donde  $A_i'$  es el logaritmo natural del factor pre-exponencial,  $E_{a,i}$  la energía de activación,  $T$  la temperatura de reacción,  $T^*$  la temperatura de reacción promedio,  $R$  la constante de los gases ideales,  $\Delta S_n^\circ$  la entropía estándar de adsorción del componente n y  $\Delta H_n^\circ$  la entalpia estándar de adsorción del componente n.

Para describir las observaciones en estado estacionario en el reactor experimental, de acuerdo con un análisis hidrodinámico y de resistencias inter e intrapartícula, se considera que el patrón de flujo es tipo flujo pistón y que las resistencias de transferencia de calor y masa inter e intrapartícula son despreciables. Así, el balance de masa en el reactor para cada componente n se expresa como:

$$\frac{dF_n}{dW_{cat}} = R_n \quad (5.37)$$

con condición inicial para cada compuesto  $n$ :

$$F_n = F_{n_0} \text{ para } W_{cat} = 0 \quad (5.38)$$

donde  $F_n$  es el flujo molar de la especie n a la salida del reactor,  $W_{cat}$  es la masa del catalizador en el reactor y  $R_n$  la velocidad de reacción de componente, la cual está definida como la sumatoria del producto del coeficiente estequiométrico del componente n ( $\nu_n$ ) y las velocidades de reacción global de la especie n en la reacción i ( $R_{n,i}$ ).



$$R_n = \sum_{i=1}^N v_n R_{n,i} \quad (5.39)$$

Por otra parte, la evaluación del comportamiento dinámico del catalizador en el reactor tubular de lecho empacado se describió con la siguiente ecuación que considera la acumulación, y los efectos por convección.

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_n}{\partial z} + \rho \sum_{j=1}^N v_n R_{n,i} \quad (5.40)$$

con condición inicial:

$$t = 0, \quad C_n = C_{n0} \quad (5.41)$$

y condición de frontera:

$$z = 0, \quad C_n = C_{n0} \quad (5.42)$$

donde  $C_n$  es la concentración del componente n en el tiempo  $t$ ,  $C_{n0}$  la concentración inicial del componente n,  $z$  longitud del lecho,  $v_z$  la velocidad del fluido en la dirección  $z$ ,  $\rho$  densidad del lecho,  $v_n$  el coeficiente estequiométrico del componente n y  $R_{n,i}$  la velocidad de reacción global de la especie n en la reacción i.

Expresando la ecuación 5.40 en términos de flujos molares y adimensionalizando las variables  $t$  y  $z$ , se tiene la siguiente ecuación parcial:

$$\frac{\partial F_n}{\partial \tau} = -\frac{\partial F_n}{\partial \xi} + W_{cat} \sum_{j=1}^N v_n R_{n,i} \quad (5.43)$$

con condición inicial:

$$\tau = 0, \quad F_n = F_{n0} \quad (5.44)$$

y de frontera:

$$\xi = 0, \quad F_n = F_{n0} \quad (5.45)$$

donde,  $F_n$  es el flujo molar del componente n,  $\tau$  tiempo adimensional,  $\xi$  longitud de adimensional,  $W_{cat}$  peso del catalizador,  $\nu_n$  el coeficiente estequiométrico del componente n y  $R_{n,i}$  la tasa de reacción de la especie n en la reacción i.

Así mismo, las variables adimensionales están definidas como:

$$\xi = \frac{z}{W_{cat}} \quad (5.46)$$

$$\tau = \frac{t\rho Q}{W_{cat}} \quad (5.47)$$

donde,  $Q$  es el flujo volumétrico,  $z$  la longitud del lecho y  $\rho$  es la densidad del lecho.

### 5.4.1. Estimación de parámetros cinéticos

El ajuste de las observaciones experimentales con el modelo cinético se llevó a cabo minimizando la suma de los cuadrados de los errores entre los datos observados experimentalmente y los datos calculados por el modelo, que en principio desprecia el término de acumulación (ver ecuaciones 5.37-5.39). El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's), es resuelto mediante la subrutina DVODE, la cual nos proporciona expresiones algebraicas para los flujos molares de cada componente. Esta subrutina utiliza de métodos numéricos multipaso como Coeficiente Variable de Adam Moulton y la fórmula de diferenciación hacia atrás (BDF, por sus siglas en inglés) [105], para obtener el orden y tamaño de paso en la interpolación polinómica. Estos métodos se consideran eficientes debido a que usan la información de puntos anteriores y sus derivadas en la aproximación del siguiente punto (diferencias finitas). DVODE también resuelve las expresiones algebraicas usando el método de Newton modificado, donde la matriz Jacobiana es calculada numéricamente [106]. A continuación, se define la función objetivo:

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{m,n} - \hat{F}_{m,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad (5.48)$$

donde  $\beta$  es el vector óptimo de parámetros,  $n_{resp}$  número de respuestas,  $n_{exp}$  número de experimentos,  $F_{m,n}$  flujo molar observado experimentalmente de la respuesta  $n$  en el experimento  $m$ ,  $\hat{F}_{m,n}$  el flujo molar calculado por el modelo de la respuesta  $n$  en el experimento  $m$  y  $w_n$  el factor peso asignado a la respuesta  $n$ .

Para estimar los parámetros cinéticos, la función objetivo se minimiza usando una combinación del algoritmo de Rosenbrock y Levenberg-Marquard. El método de Rosenbrock se utiliza para encontrar los máximos y mínimos de una función de varias variables, con el fin de encontrar las posibles regiones donde se encuentran los posibles óptimos de la función. Por otra parte, el método de Levenberg-Marquard es usado mediante la paquetería ODRPACK que utiliza las subrutinas DODR y DODRC con el fin de encontrar el valor óptimo [107,108]. Esta técnica se basa en regresión ortogonal y el procedimiento es iterativo, para iniciar una minimización es necesario proporcionar una estimación inicial del vector de parámetros  $\beta$ . La combinación de ambos métodos se realiza hasta que la suma residual de los cuadrados es idéntica entre ellos. Así mismo, el valor de los parámetros obtenidos se compara para verificar la aparición de posibles óptimos locales.

Al terminar la regresión, se procede a realizar pruebas estadísticas como son la significancia global de la regresión que es calculada como:

$$F_{cal} = \frac{\sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{m=1}^{n_{exp}} \hat{F}_{m,n}^2}{P} \quad (5.49)$$

$$\frac{\sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{m,n} - \hat{F}_{m,n})^2}{n_{resp} n_{exp}}$$

y la significancia individual de los parámetros que se estima como:

$$t_{cal} = \frac{|b_i - \bar{b}_i|}{\hat{\sigma}(b_i)} \quad (5.50)$$

donde para cada parámetro se compara el valor estimado  $b_i$  con un valor de referencia  $\bar{b}$  y la diferencia entre ello se divide entre la desviación estándar.

La correlación estadística entre los parámetros estimados es evaluada al calcular el coeficiente de correlación binaria ( $\rho_{i,j}$ ) entre los parámetros  $i$  y  $j$  que toma en cuenta el valor de la matriz covarianza ( $\hat{V}(b)$ ) de estos parámetros. Si el valor de  $\rho_{i,j}$  es cercano a 1, se produce una fuerte correlación lineal entre los parámetros estimados  $i$  y  $j$ .

$$\rho_{i,j} = \frac{\hat{V}(b)_{i,j}}{\sqrt{\hat{V}(b)_{i,i} \hat{V}(b)_{j,j}}} \quad (5.51)$$

Además de la evaluación estadística, se realizó una evaluación fenomenológica de los parámetros cinéticos. Respecto a los parámetros de la ecuación de Arrhenius las energías de activación deben ser menores a  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valores más altos indican desactivación del catalizador [99], además, dado que las reacciones de oxidación total en las que se produce  $\text{CO}_2$  (ecuaciones 5.13 y 5.14) son favorecidas a mayores temperaturas y requieren mayor energía que la reacción de etano a etileno (ecuación 5.12) entonces se debe cumplir que  $E_{a,1} < E_{a,2}$  y  $E_{a,3}$ .

En cuanto a los factores pre-exponenciales, de acuerdo con la literatura [109] para reacciones superficiales que siguen el formalismo de LH, estos deben estar en un orden de magnitud de  $10^{+3}$  a  $10^{+8} \text{ mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Por otra parte, los parámetros de la ecuación de Van't Hoff, deben de cumplir con los criterios establecidos por Boudart [49,110]. Primero, debido a que la adsorción es definida como un proceso exotérmico las entalpías de adsorción estándar deben ser mayores a cero.

$$-\Delta H_n^\circ > 0 \quad (5.52)$$

Segundo, con respecto a los valores de entropía de adsorción estándar, el segundo criterio establece que la entropía de adsorción estándar debe ser mayor que cero, pero menor que la entropía de adsorción estándar de la fase gas debido a que la entropía disminuye cuando una molécula se transfiere de la fase gas a la superficie del catalizador.

$$0 < -\Delta S_n^\circ < \Delta S_{n,g}^\circ \quad (5.53)$$

Finalmente, el tercer criterio es una desigualdad orientativa que debe cumplirse durante la estimación de parámetros y que está relacionado con el cambio en el volumen que ocurre cuando una molécula en la fase gas se adsorbe sobre la superficie de un sólido.

$$41.8 < \Delta S_n^\circ < 51.04 - 14\Delta H_n^\circ \quad (5.54)$$

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

### 6.1. Caracterización del material.

#### 6.1.1. Descomposición de las sales precursoras.

El análisis termogravimétrico se presenta en la Figura 6.1, al relacionar el porcentaje de la pérdida de peso del catalizador con el flujo de calor requerido, en catalizadores de NiO [111,112]. El primer proceso endotérmico alrededor de 100-180°C está relacionado con la liberación de agua fisisorbida. El segundo proceso endotérmico que ocurre de 180°C a 276°C corresponde a la descomposición térmica del ácido oxálico y el oxalato de estaño, el ácido oxálico fue empleado como agente reductor del estaño para favorecer el estado de oxidación (4+) SnO<sub>2</sub>. El tercer proceso que ocurre de 300 a 350°C se trata de un proceso exotérmico relacionado con la descomposición térmica del nitrato de níquel para formar el NiO. En la Figura 6.1 se observa que a 500°C todos los procesos han terminado teniendo óxidos mixtos estables térmicamente, esto explica la temperatura de calcinación que ocupa el método reportado por Solsona *et al.*, [8] y que es base de estudio. La pérdida total en masa fue de 62.5% en peso.

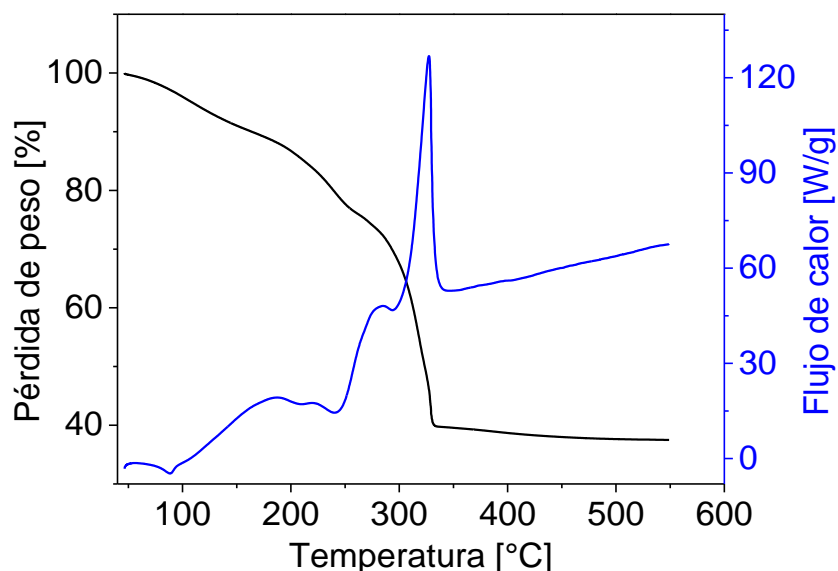


Figura 6.1. TGA y flujo de calor para el catalizador fresco de Ni-Sn-O.

### 6.1.2. Contenido metálico en el catalizador

Los resultados de emisión atómica de plasma mostraron que el contenido de níquel y estaño presente en el catalizador están en una relación Ni/Sn = 10, en comparación con el contenido teórico (Ni/Sn = 20), se tiene un error del 50%, lo que indica que se requiere de un mayor control en el método de síntesis del catalizador. Sin embargo, cabe señalar que Solsona *et al.*, [8] no reportaron el contenido real del catalizador sintetizado.

### 6.1.3. Estructura y cristalinidad del catalizador.

En la Figura 6.2 se muestra el patrón de difracción para los catalizadores de NiO y Ni-Sn-O. En ambos difractogramas, se identificó que el óxido de níquel (NiO, PDF 78-0643) cristalizó con geometría cúbica [9]. Además, en la muestra de Ni-Sn-O se puede observar la existencia de picos anchos que se relacionan con el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub> PDF 41-1445). Solsona *et al.*, [8] realizaron pruebas de DRX en catalizadores con mayor contenido de estaño demostrando la existencia de SnO<sub>2</sub> en el catalizador de Ni-Sn-O. Por lo que la baja intensidad de estos picos se debe a la baja concentración de estaño en la muestra. De acuerdo con los difractogramas, los dos óxidos metálicos coexisten, desempeñando el papel de fase activa el NiO y el SnO<sub>2</sub> como promotor de la selectividad hacia etileno [8].

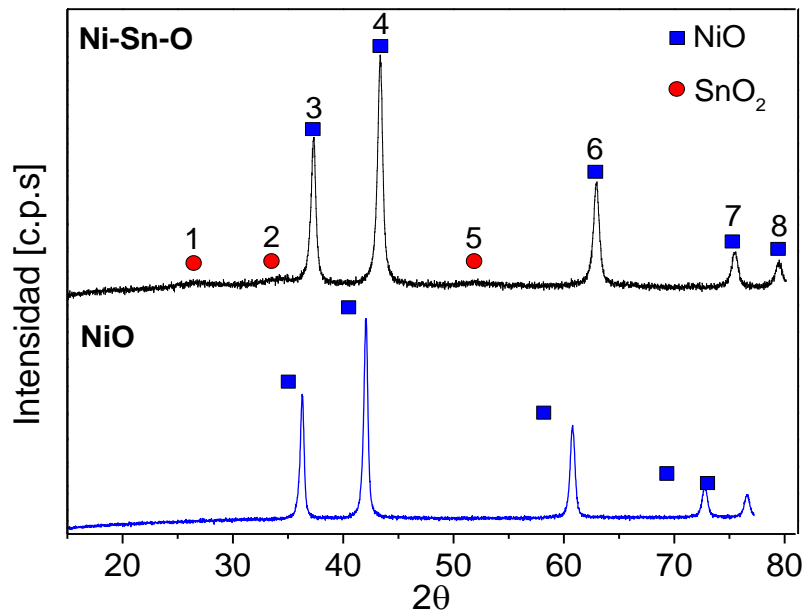


Figura 6.2. Difractogramas para los catalizadores de NiO y Ni-Sn-O.

En la Tabla 6.1 se presenta el diámetro de cristal de los materiales, NiO y Ni-Sn-O. Debido a que los picos 1, 2 y 5 que corresponden a SnO<sub>2</sub> están poco definidos, no se estimó el tamaño de cristal para este óxido. El cálculo se realizó para los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) del NiO. En el catalizador de Ni-Sn-O, el cristal del NiO disminuyó 17% su tamaño con respecto al NiO puro; de acuerdo con Solsona *et al.* [8], este fenómeno se atribuye a que la adición de estaño inhibió el crecimiento de los cristales. En la Tabla 6.1 también se presentan los datos estimados para la distancia interplanar y parámetro de red de los catalizadores (NiO y Ni-Sn-O). El parámetro de red de NiO en el catalizador de Ni-Sn-O ( $a_0 = 4.1744$ ) es similar con respecto al parámetro de red del NiO puro ( $a_0 = 4.1740$ ), lo cual confirma que el Sn no entró en la red estructural del NiO, sino que formó el óxido segregado [8].

Tabla 6.1. Diámetros de cristal <sup>b</sup>, distancia interplanar <sup>c</sup> y parámetro de red <sup>d</sup> para el Ni-Sn-O.

#Pico	Plano	Int. [c.p.s]	$\beta$ [rad] <sup>a</sup>	2 $\theta$	D [nm] <sup>b</sup>	d [nm] <sup>c</sup>	$a_0$ [Å] <sup>d</sup>
1 <sup>e</sup>	(1 1 0)	100	-	26.611	-	0.335	4.7316
2 <sup>e</sup>	(1 0 1)	75	-	33.893	-	0.264	3.1842
3 <sup>f</sup>	(1 1 1)	675	0.580	37.265	14.465	0.241	4.1743
4 <sup>f</sup>	(2 0 0)	999	0.611	43.298	13.988	0.209	4.1744
5 <sup>e</sup>	(2 1 1)	57	-	51.781	-	0.176	4.3195
6 <sup>f</sup>	(2 2 0)	434	0.711	62.896	13.089	0.148	4.1744
7 <sup>f</sup>	(3 1 1)	143	0.723	75.437	13.887	0.126	4.1744
8 <sup>f</sup>	(2 2 2)	104	0.792	79.432	13.041	0.121	4.1744

<sup>a</sup> Ancho a media altura, <sup>e</sup> Óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), <sup>f</sup> Óxido de níquel (NiO)

En la Tabla 6.2, se comparan los datos reportados en la literatura para el tamaño de cristal y parámetro de red con los obtenidos en este trabajo; las investigaciones citadas, para Ni-Sn-O reportan un tamaño de cristal en un intervalo de 4-15 nm que depende de la relación atómica Ni/Sn y la cantidad de ácido oxálico usada como agente quelante, inhibiendo el crecimiento del cristal por impedimentos estéricos [9]. El tamaño de cristal obtenido en este trabajo fue similar al reportado por Delgado *et al.*, [11] con similar contenido metálico (Ni/Sn) utilizando 35% menos aditivo. En la referencia [10] Zhu et al., utilizaron menor contenido de estaño y mayor cantidad de aditivo lo que inhibió el crecimiento del cristal favoreciendo diámetros pequeños. Sin embargo, Solsona *et al.*, [8] muestran que un exceso de aditivo puede generar micelas que favorecen el crecimiento cristalino hasta duplicar su tamaño para la misma relación Ni/Sn. También en el caso de NiO se observó el mismo efecto, en este trabajo se obtuvo un tamaño



de cristal menor comparado con la literatura [8,11], quienes no usaron aditivo (Ver Tabla 6.2). Sin embargo, adicionando 18% más de aditivo durante la síntesis se consigue reducir en 29% el tamaño del cristal.

Tabla 6.2. Comparación de los parámetros de cristalinidad del Ni-Sn-O.

Catalizador	Ni/Sn <sup>a</sup>	AO/Ni <sup>b</sup>	D(nm) <sup>c</sup>		$a_0(\text{Å})$ <sup>d</sup>	Ref.
			NiO	SnO <sub>2</sub>		
Ni-Sn-O	10	0.65	13.99	-	4.1744	Este trabajo
NiO		0.65	16.85	-	4.1740	
Ni-Sn-O	20	1.05	7.9	-	4.1842	[8]
NiO	-	-	35.1	-	4.1796	
Ni-Sn-O	12	0.65	11	-	4.1790	[9]
Ni-Sn-O	19.5	0.767	4.1	-	-	[10]
NiO		0.767	12	-		
Ni-Sn-O	11.5	1	15	-	4.1767	[11]
NiO	-	-	30	-	4.1760	

<sup>a</sup> Relación atómica, <sup>b</sup> Relación molar (AO: ácido oxálico), <sup>c</sup> Tamaño de partícula, <sup>d</sup> Parámetro cúbico de red.

#### 6.1.4. Morfología del catalizador.

Las Figura 6.3a-6.3b presentan las micrografías que se observaron mediante SEM, la cuales muestran la morfología de la superficie del catalizador de Ni-Sn-O a diferente escala. En la Figura 6.3a se observa que el catalizador de Ni-Sn-O posee una superficie heterogénea formada por nanopartículas aglomeradas. La aglomeración tiende a formar hojuelas (Figura 6.3b) que producen porosidad debido al contacto entre ellas [7].

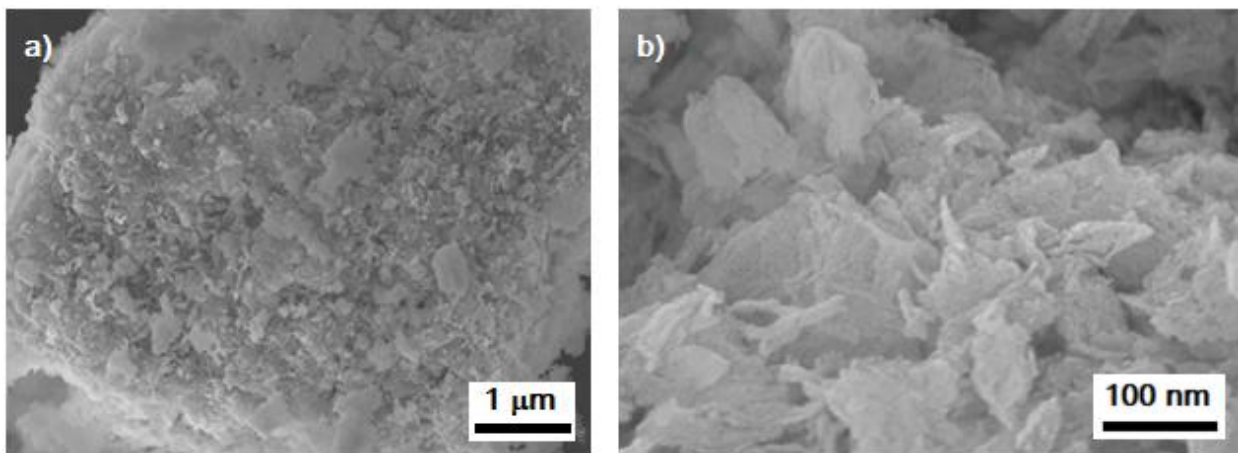


Figura 6.3. Micrografías de la superficie del catalizador de Ni-Sn-O obtenidas mediante SEM.

Por otra parte, micrografías obtenidas por TEM para el catalizador de Ni-Sn-O (Figura 6.4a-6.4d), muestran que las aglomeraciones que se observaron por SEM son nanopartículas aglomeradas más pequeñas. También se observa que las partículas presentan diferentes tamaños y formas, lo que se puede atribuir a la adición de ácido oxálico y estaño en el catalizador, por el contrario, Heracleous *et al.* [7], han reportado que el catalizador puro de NiO consiste en microcristales cúbicos bien definidos (Figura 6.4e) en el rango de nanoescala. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en DRX. Aunque es difícil distinguir las partículas de NiO y SnO<sub>2</sub>, se pueden apreciar la geometría cúbica de las nanopartículas de NiO (Figura 6.4b).

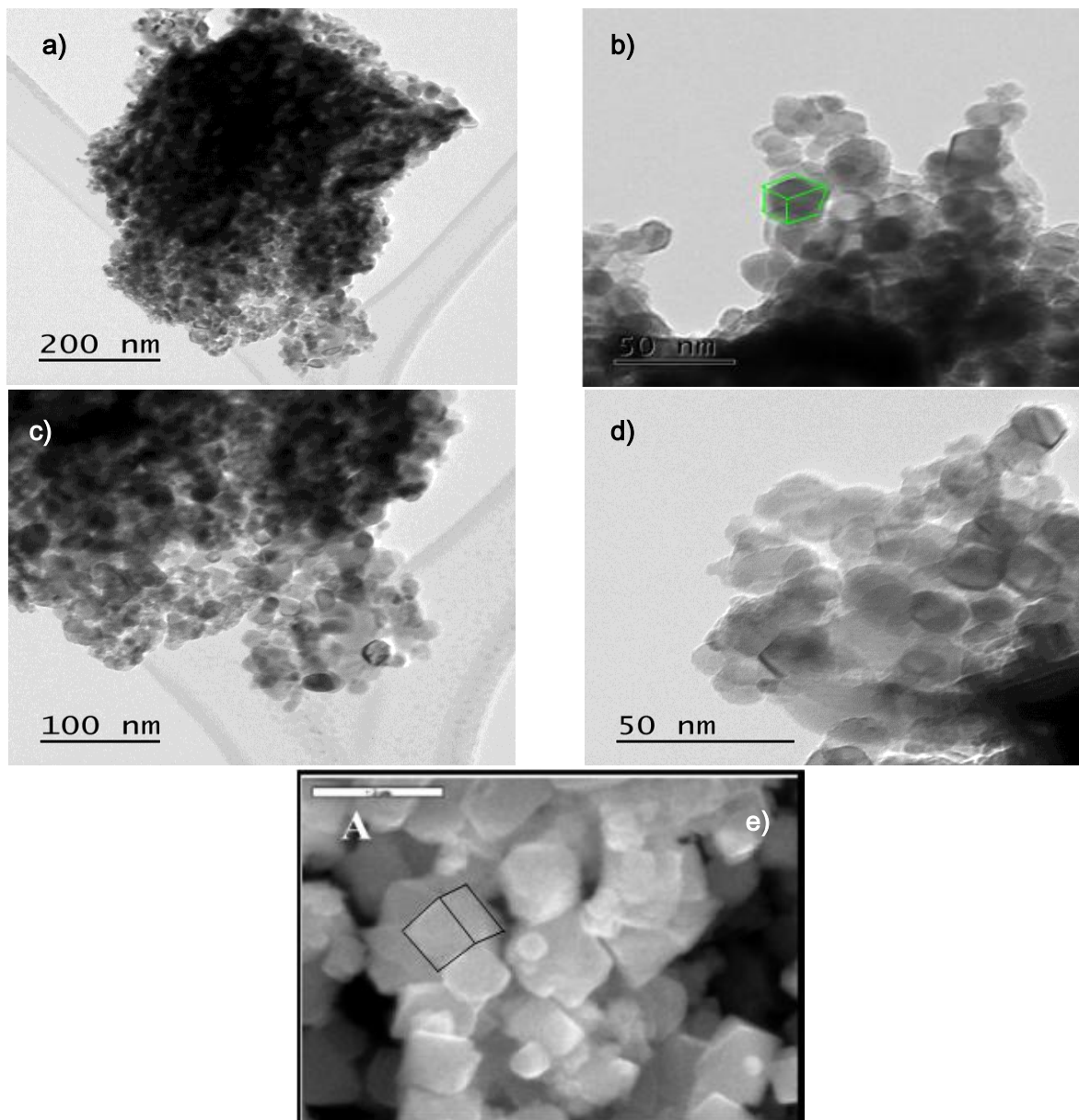


Figura 6.4. Micrografía del catalizador de Ni-Sn-O obtenida mediante TEM (a-d obtenidas en este trabajo y e) de la literatura [7]).

La distribución de tamaño de partícula se presenta en la Figura 6.5, se observa que la distribución tiene una tendencia unimodal hacia la formación de nanopartículas de diámetros alrededor de 20 nm. Esto sugiere, que debido al empleo del ácido oxálico y el alcohol etílico se forma un complejo de coordinación que por impedimentos estéricos favorece la formación de nanopartículas. El proceso de secado (120°C) sirvió para eliminar el alcohol etílico (78.37°C) dejando la plantilla formada. La temperatura de calcinación no propició el sinterizado, sino que se mantuvieron las nanopartículas. Lo anterior, sugiere que gracias al método de síntesis empleado se tiene control sobre el diámetro de los nanocatalizadores, por lo que se espera un buen desempeño de éste ya que Solsona *et al.* [9], han reportado que a menor tamaño se tiene mejor selectividad.

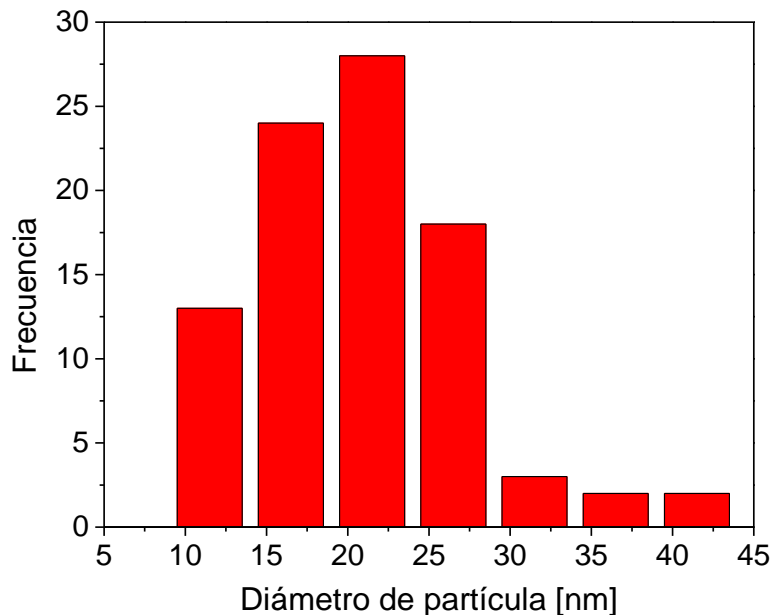


Figura 6.5. Histograma de los tamaños de partícula obtenidos mediante TEM en el catalizador de Ni-Sn-O con una relación real de Ni/Sn = 10.

### 6.1.5. Propiedades texturales.

En la Figura 6.6 se muestra la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del catalizador de Ni-Sn-O. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma sigue un comportamiento tipo II, que se relaciona con sólidos no porosos o macroporosos [113]; ya que a bajas presiones relativas se favorece la formación de la monocapa; sin embargo, el cambio de volumen adsorbido se da principalmente a altas presiones relativas donde tiene lugar la adsorción de multicapas [114]. La pequeña histéresis observada fue tipo H3 la cual está asociada a partículas aglomeradas

formando poros de tamaño no uniforme. Con base en lo anterior, se puede concluir que el catalizador de Ni-Sn-O no presenta porosidad en las nanopartículas, la porosidad observada se debe al contacto entre las partículas que se aglomeran y forman poros entre ellas, este resultado concuerda con los resultados de SEM donde se observaron grandes cavidades.

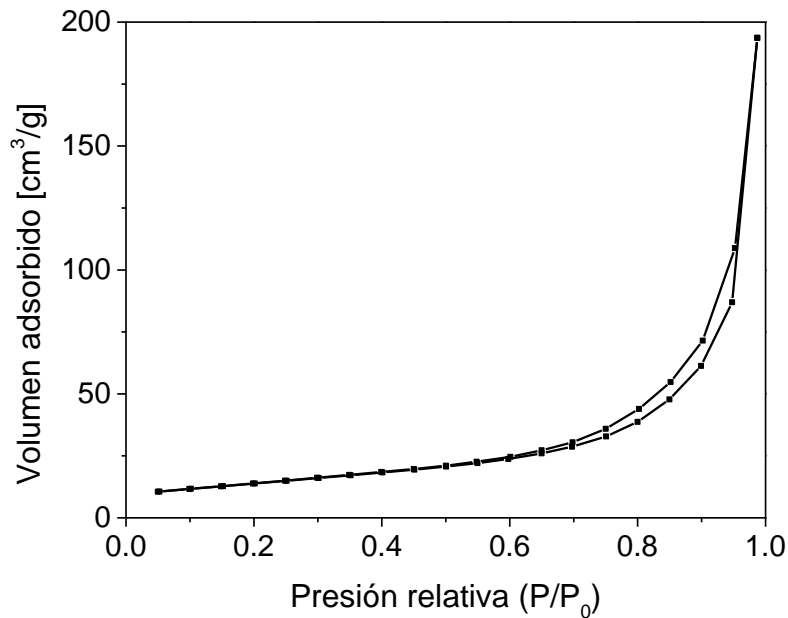


Figura 6.6. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador de Ni-Sn-O.

Los resultados obtenidos de la fisisorción de nitrógeno se ajustaron con la ecuación de BET obteniendo un área superficial de 50 m<sup>2</sup>/g, que es menor que el valor reportado en la literatura para el catalizador de Ni-Sn-O (82.3 m<sup>2</sup>/g), el cual fue sintetizado por el método de evaporación usando una mayor relación de aditivo/níquel igual a 1.05 [8], por lo tanto, la diferencia del área superficial se puede atribuir a la cantidad de ácido oxálico presente en el catalizador y al método de preparación empleado. Sin embargo, el valor obtenido es similar a valores reportados para catalizadores con la misma morfología como el caso de las nanopartículas de titania P25 que tiene 50 m<sup>2</sup>/g [115]. Cabe resaltar que el área obtenida para el catalizador Ni-Sn-O sintetizado fue 3.2 veces superior al catalizador de NiO puro (15.40 m<sup>2</sup>/g) [8].

En general, los resultados de caracterización nos confirman que hemos podido reproducir la síntesis del catalizador Ni-Sn-O reportado por Solsona *et al.*, [8].

## 6.2. Evaluación cinética

### 6.2.1. Efecto de la temperatura en la actividad catalítica del material

La Figura 6.7 presenta el comportamiento del catalizador, en términos de la conversión y de la selectividad, contra la temperatura de reacción, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, tiempo espacial de  $74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar alimentada de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/3/88)\%$ . Los experimentos se realizaron en estado estacionario utilizando una carga fresca de catalizador para cada temperatura. En esta figura se observa que la reacción se activa desde los  $350^\circ\text{C}$ , teniendo una selectividad a etileno de 28.1% con una conversión de etano y oxígeno de 12.6% y 75.4%, respectivamente. Como se esperaba, la conversión de etano y oxígeno incrementó con la temperatura, teniendo valores de 12.6%-34.3% para el etano y de 75.4% a 100% para el oxígeno. En el caso del oxígeno, se consumió totalmente desde los  $400^\circ\text{C}$ . En términos de la selectividad a etileno, contrario a lo que se ha reportado para oxidaciones selectivas [116], se favoreció al incrementar la temperatura. Zhu *et al.* [10], han observado un efecto similar para el catalizador de Ni-Sn-O y lo atribuyen al gran consumo de oxígeno en la reacción. Probablemente, el aumento en la temperatura facilita la movilidad de las moléculas en la superficie del catalizador disminuyendo la posibilidad de que el etano reaccione con varias moléculas de  $\text{O}_2$  y se oxide totalmente hacia  $\text{CO}_2$ , además, ya que hay mayor cantidad de etano alimentado, también se propició el consumo total del oxígeno.

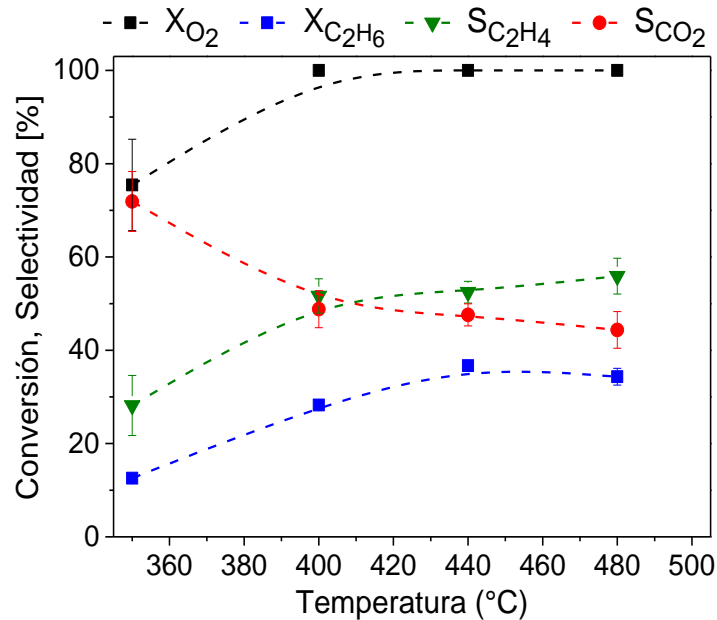


Figura 6.7. Comportamiento del catalizador al variar la temperatura. Condiciones de operación  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $W/F = 74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/3/88)\%$ .

La Figura 6.8 muestra el comportamiento del catalizador al variar la temperatura de reacción y operando el reactor en forma dinámica, es decir, se usó una misma carga de catalizador durante todo el experimento y se mantuvieron fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, tiempo espacial de  $48.39 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar alimentada de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/3/88)\%$ . El catalizador se sometió a condiciones oxidativas y reductoras, es decir, primero se oxidó la superficie del catalizador alimentando flujos constantes de oxígeno y nitrógeno durante un tiempo aproximado de 1 h, posteriormente, se llevó a cabo la reacción alimentando etano durante 30 min aproximadamente, este tiempo corresponde a las secciones de color verde, azul y morado que se observan en cada una de las gráficas. En la Figura 6.8a se observa la variación de las conversiones y selectividades en el tiempo, ante el efecto de la temperatura. La línea sólida morada representa la temperatura de operación del reactor la cual se varió en un ciclo de 400 a 480°C. En las secciones verdes, el catalizador presenta un comportamiento muy similar al variar la temperatura, alcanzando conversiones de etano de 30% y oxígeno del 100%, con selectividades a etileno del 50%. Como se mencionó anteriormente, este efecto es atribuido a que el oxígeno fue consumido totalmente durante la reacción. No obstante, en la sección azul (a 400°C) se observó una disminución en la actividad del catalizador teniendo conversiones de etano de 18% y oxígeno de 63%. En cuanto a la selectividad a etileno, también decreció teniendo valores de 40%. Para este catalizador, en la literatura se ha reportado [8] un ligero decrecimiento del 1% en la conversión de etano durante las primeras 5 h en operación, no obstante, a mayores tiempos no se observó desactivación. En nuestro caso, la pérdida de actividad del catalizador puede deberse a la forma de re-oxidación del catalizador, es decir, después de la reacción a 480°C, se oxidó de nuevo la superficie mientras se disminuyó la temperatura a 440°C y después a 400°C, esto afectó la adsorción de oxígeno, ya que el decaimiento de la temperatura disminuyó la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido y esto reduce la probabilidad de que moléculas de hidrocarburos o  $\text{CO}_2$  se desorban de la superficie del catalizador o que etano reaccione con oxígeno. Con base en lo anterior, la sección morada corresponde a la re-oxidación del catalizador, se alimentó un flujo de nitrógeno y oxígeno en una composición molar del 50% mientras la temperatura se elevaba a 480°C, aproximadamente durante 1 h con el fin de limpiar y quemar reactivos o productos quedados en la superficie del catalizador o en el reactor. Posteriormente, se suministró al reactor un flujo de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  de nitrógeno por 1 h para limpiar el sistema de reacción. Al volver a correr el experimento a 480°C, se notó un incremento en las conversiones y selectividades, parecidas a la de las secciones verdes, es decir el catalizador recuperó su actividad después de que la superficie fue regenerada.

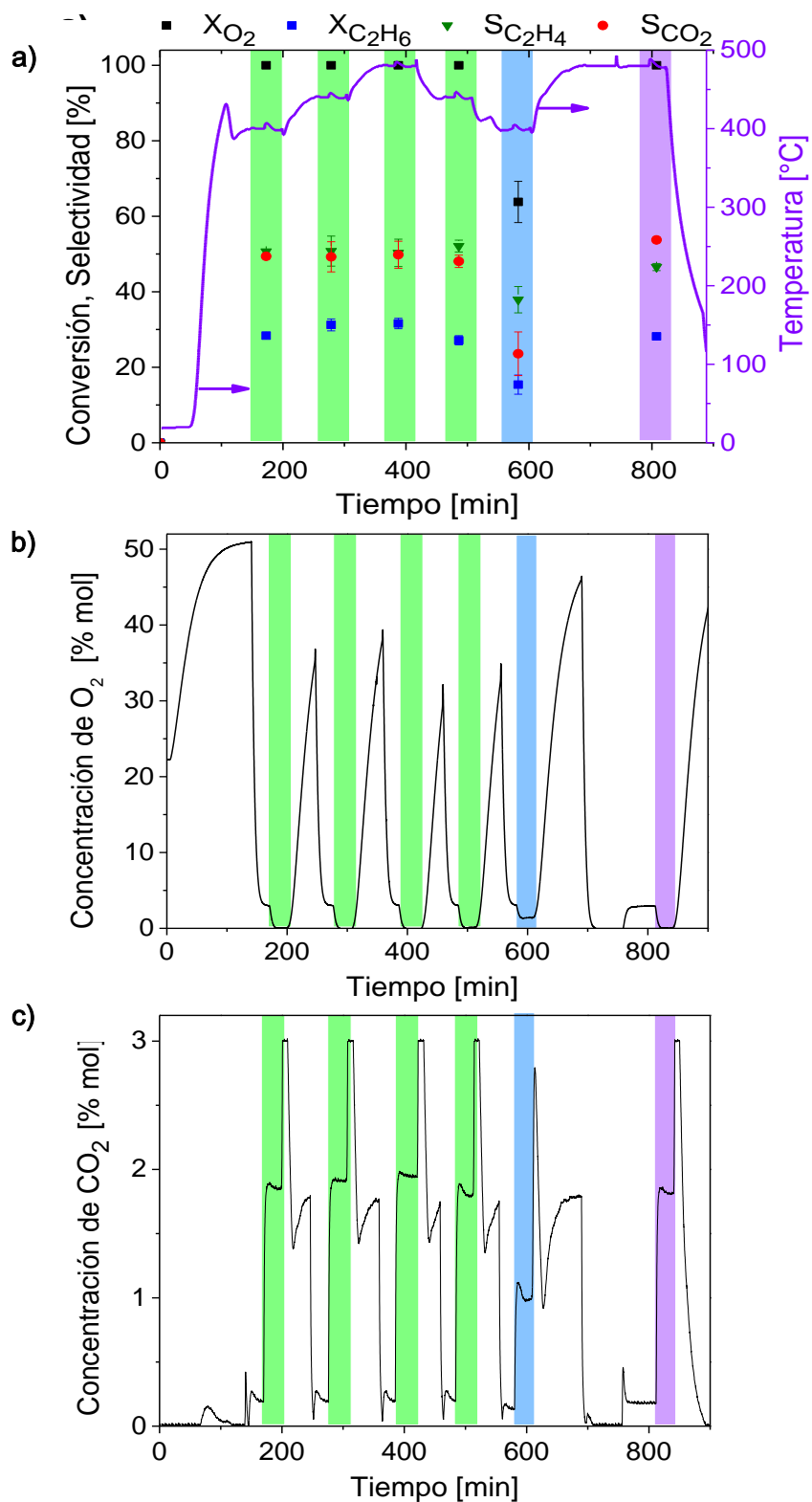


Figura 6.8. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones:  $P = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $W/F = 48.33 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{C_2H_6}^{-1}$ ,  $(C_2H_4/O_2/N_2) = (9/3/88)\%$  y  $W_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ .

El comportamiento descrito, también se puede deducir de las Figura 6.8b y 6.8c, donde se muestran los datos del sensor de  $O_2$  y  $CO_2$ , respectivamente. Se observó que, al oxidar la superficie del catalizador, el sensor de  $O_2$  marco una saturación de oxígeno en el reactor, pero cuando se alimentó etano al sistema y ocurrió la reacción (secciones verdes), el oxígeno se consumió completamente dejando un ambiente castigado, lo que podría propiciar la desoxigenación de la superficie del catalizador y así inactivarlo ligeramente. Sin embargo, en la sección azul (cuando se lleva a cabo la reacción a  $400^\circ C$ ) solo se convirtió el 63% del oxígeno. En cuanto al sensor de  $CO_2$  (Figura 6.8c), se observó que durante la reacción hay un aumento de  $CO_2$ , y esta cantidad permaneció casi igual en las secciones verdes a pesar de que las temperaturas son diferentes. No obstante, en la sección azul se observó una disminución de la actividad ya que el oxígeno no se consumió por completo como ocurrió en otros puntos y en el sensor de  $CO_2$  se observó una menor producción del gas, que también indica menor actividad.

### **6.2.2. Efecto de la concentración de $O_2$ en la actividad catalítica del material.**

En la Figura 6.9 se muestra el comportamiento del catalizador en términos de la conversión y de la selectividad, contra la variación del oxígeno alimentado en el reactor, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, tiempo espacial de  $74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{C_2H_6}^{-1}$ , composición molar de etano del 9% y temperatura de  $440^\circ C$ , que fue elegida de acuerdo con lo observado en la Figura 6.7, puesto que a partir de este valor no hubo un cambio significativo en la selectividad de etileno y conversión de etano. Los experimentos se realizaron en estado estacionario utilizando una carga fresca de catalizador para cada experimento. En esta figura se observa que la reacción ocurrió a bajas concentraciones de oxígeno (2%), teniendo conversiones de etano y oxígeno del 22% y 100%, respectivamente, con selectividades a etileno del 60%. Ante el incremento en la concentración de oxígeno de 2 a 9%, la conversión de etano incrementó hasta 56% mientras que la selectividad a etileno decreció a 47%. En el caso del oxígeno, este compuesto presentó conversiones de 100% sin importar el porcentaje de oxígeno alimentado al reactor. Este efecto puede ser debido a que el número de sitios activos es mayor que el número de moléculas de oxígeno que participan en la reacción, por lo que éstas son consumidas en su totalidad. En la literatura, se observó un comportamiento similar en catalizadores a base de níquel [80], el incremento en la concentración de oxígeno conduce a una sobreoxidación del catalizador, incrementando la producción de  $CO_2$  y disminuyendo la selectividad de etileno.



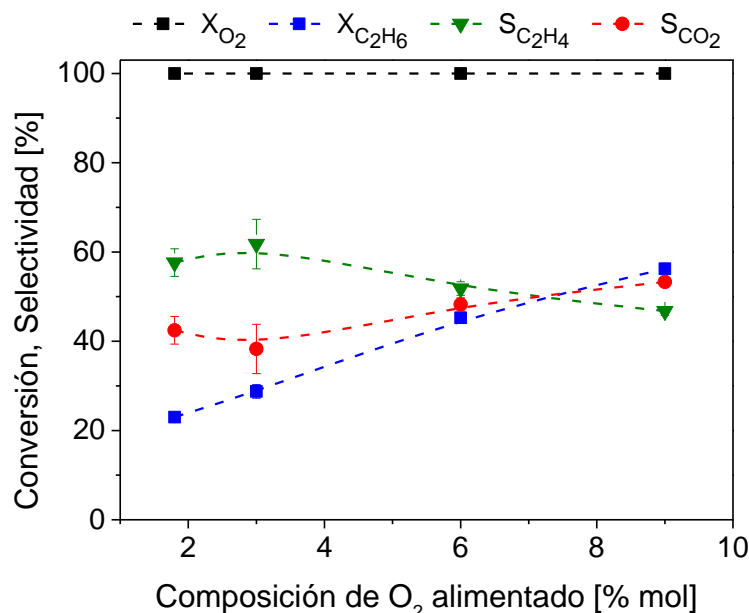


Figura 6.9. Comportamiento del catalizador al variar la composición molar de oxígeno a la entrada del reactor. Condiciones:  $T = 440^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $W/F = 74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ ,  $W_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$  y composición molar de  $\text{C}_2\text{H}_6 = 9\%$ .

La Figura 6.10 presenta el comportamiento del catalizador al variar la composición de oxígeno alimentado, el experimento fue realizado operando el reactor en forma dinámica, usando una sola carga de catalizador y su comportamiento fue monitoreado continuamente desde el encendido, hasta finalizar la última reacción. El experimento se llevó a cabo manteniendo fijas las siguientes condiciones: presión atmosférica, temperatura de  $440^{\circ}\text{C}$ , tiempo espacial de  $12.15 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar de etano alimentado de  $9\%$ , usando nitrógeno como gas de balance. En la Figura 6.10a se muestra el comportamiento dinámico del catalizador en términos de la conversión y selectividad en función del tiempo. La línea sólida morada representa el porcentaje de oxígeno alimentado al reactor, que se varió entre  $2\%$  y  $12\%$ . Se observa que la reacción tiene lugar a bajas concentraciones de oxígeno ( $2\%$ , minuto 100), favoreciéndose la reacción selectiva a la olefina de interés, con alta selectividad a etileno de  $75\%$ , baja conversión de etano de  $11\%$  y conversión de oxígeno de  $90\%$ . Al aumentar la composición de oxígeno alimentado a  $6\%$  (minuto 280), se observa que la conversión de etano aumentó a  $36\%$  y la selectividad a etileno decrece a  $63\%$ . A concentraciones de oxígeno alimentado de  $6\%$  a  $12\%$  estas variables de respuesta tienen un comportamiento constante. En cuanto al oxígeno, al aumentar su composición en la alimentación al reactor de  $2$  a  $12\%$  se observa una disminución en la conversión de oxígeno

llegando a valores de 26%. Para catalizadores basados en níquel Heracleous *et al.* [100], han observado que el aumento en la concentración de oxígeno aumenta las velocidades de consumo/formación de reactivos/productos y aumentos adicionales de la concentración de oxígeno en la alimentación del reactor reduce el efecto del consumo de etano durante la reacción. Por consiguiente, la disminución en la conversión de oxígeno puede indicar dos cosas: primero, para una masa de catalizador (0.075 g) hay un cierto número de sitios activos en los cuales se adsorben las moléculas de  $O_2$ , que son las que reaccionan y que permanecen constantes sin importar la cantidad de oxígeno alimentado que se encuentra en la fase gas, segundo, generalmente en reacciones de oxidación, el exceso de oxígeno favorece las oxidaciones totales hacia  $CO_2$ , sin embargo, el catalizador de Ni-Sn-O es más selectivo hacia etileno lo cual puede indicar la existencia de varias especies de oxígeno, una como la especie que participa en la reacción y otra que sólo ocupa los sitios activos en la superficie del catalizador. De hecho, experimentos de intercambio isotópico de oxígeno reportados en la literatura [8,100], han concluido que la superficie del catalizador de NiO es altamente activa debido a la presencia de especies de oxígeno altamente activas que oxidan completamente etano a  $CO_2$ , sin embargo, la adición de un segundo metal reduce o elimina este tipo de especies de oxígeno mejorando la selectividad de etileno. En la Figura 6.10b se observa el comportamiento cualitativo del oxígeno a la salida del reactor, inicialmente se aprecia un decaimiento en el sensor de oxígeno hasta cero, lo cual es debido a que solo se alimentó un flujo de nitrógeno al reactor, seguido de esto cerca al minuto 50 la concentración de oxígeno comienza a incrementar hasta alcanzar el estado estacionario lo cual corresponde a la oxidación de la superficie del catalizador, finalmente, al alimentar el etano el oxígeno disminuyó hasta alcanzar un comportamiento constante que es debido a la reacción. Un comportamiento similar se observa al variar la concentración de oxígeno de 2 a 12%. En la Figura 6.10c, se presenta el comportamiento cualitativo del  $CO_2$  obtenido mediante el sensor, se observa un incremento del  $CO_2$  en las secciones azules, que corresponden al tiempo en que se alimenta etano y se lleva a cabo la reacción. El incremento en la concentración de oxígeno alimentado favorece la combustión completa del hidrocarburo debido a la alta disponibilidad de oxígeno en el medio y esto se observa como un incremento en la producción de  $CO_2$ .

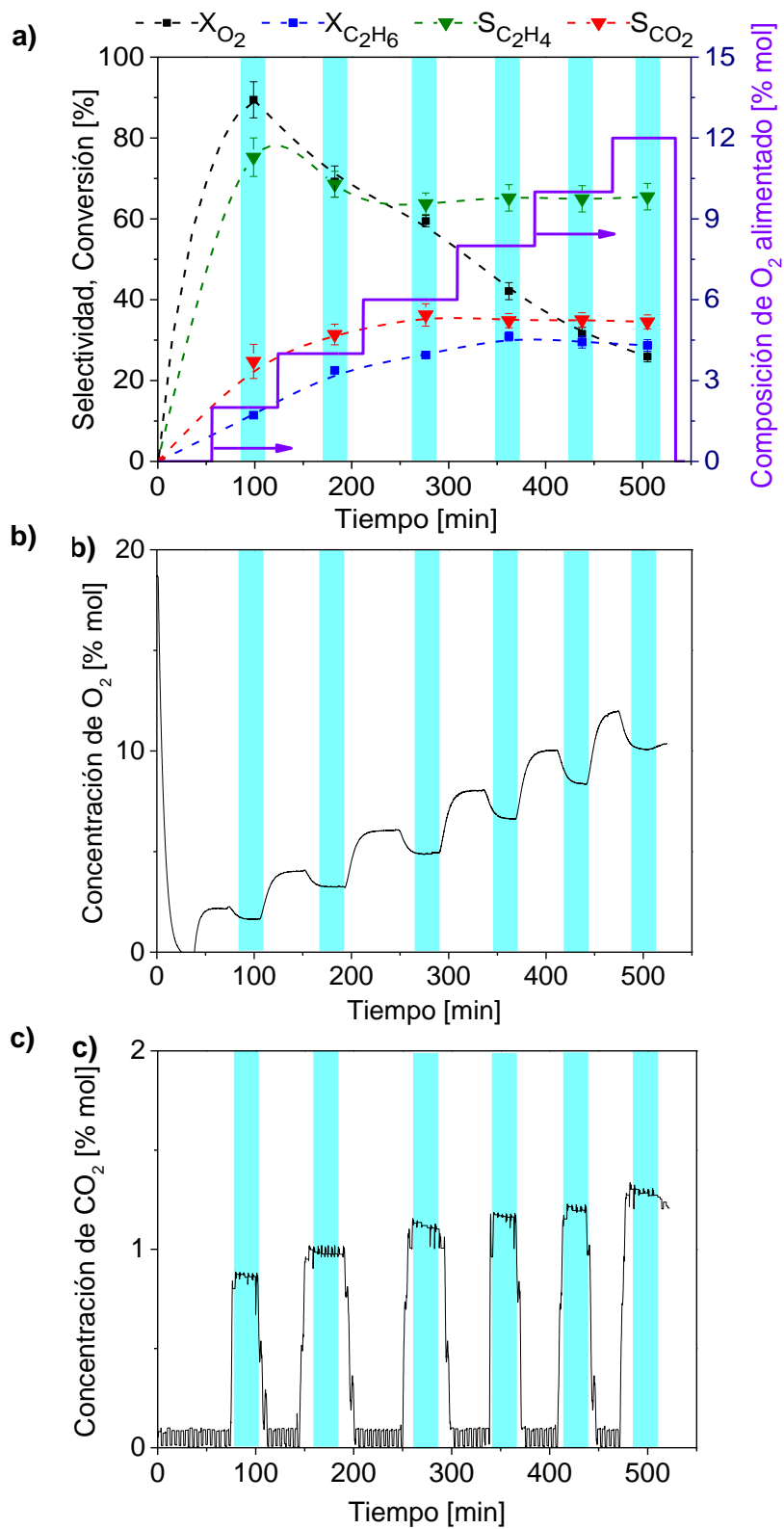


Figura 6.10. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O variando la composición de oxígeno. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $T = 440^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 12.15 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ ,  $W_{\text{cat}} = 0.075 \text{ g}$  y composición molar de  $\text{C}_2\text{H}_4 = 9\%$ .

### 6.2.3. Efecto de W/F sobre la actividad catalítica del material.

En la Figura 6.11 se presenta el comportamiento del catalizador en términos de la conversión y selectividad, al variar la relación del tiempo espacial manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, temperatura de 440°C, masa del catalizador de 0.5 g y composición molar de  $(C_2H_6/O_2/N_2) = (9/4/87)\%$ . Los experimentos se llevaron a cabo en estado estacionario utilizando una carga fresca de catalizador para cada relación W/F. En esta figura se observa que la reacción ocurre a relaciones W/F de 38  $kg_{cat} s mol_{C_2H_6}^{-1}$ , teniendo una selectividad a etileno de 52%, con una conversión de etano y oxígeno de 35% y 100%, respectivamente. Para mayores relaciones W/F de hasta 165  $kg_{cat} s mol_{C_2H_6}^{-1}$ , no se observó un cambio significativo en la conversión de etano. En cuanto al oxígeno, se consumió por completo en cada uno de los experimentos. En el caso de la selectividad a etileno se observó un ligero incremento alcanzando valores de 60% al aumentar la relación W/F, mientras que la selectividad hacia  $CO_2$  decreció ligeramente de 48% a 40%. Nakamura *et al* [79], han observado un comportamiento diferente para catalizadores basados en níquel, mostrando que al aumentar la relación W/F hay un incremento en la conversión de etano y una disminución en la selectividad a etileno, no obstante, la variación de la relación W/F es a valores bajos. Por lo tanto, la masa de catalizador juega un papel importante en la reacción, ya que en altas masas de catalizador la cantidad de sitios activos es mayor que las moléculas de oxígeno en la fase gas, por lo que este compuesto se adsorbe en la superficie del catalizador y reacciona por completo, además, los altos flujos de etano incrementan la probabilidad de que ocurran las oxidaciones totales hacia  $CO_2$ .

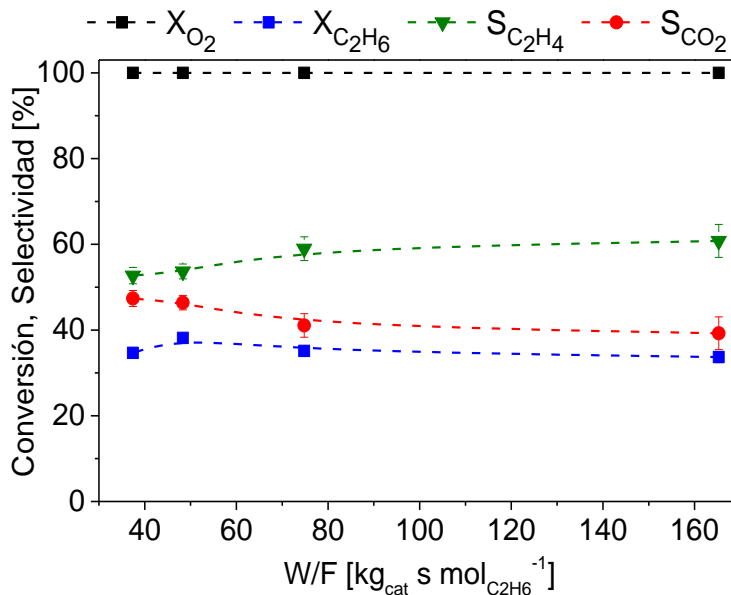


Figura 6.11. Comportamiento del catalizador al variar W/F durante la DHO-Et. Condiciones: P = 101.33 kPa, T = 440°C,  $m_{cat} = 0.5$  g y composición molar de  $(C_2H_6/O_2/N_2) = (9/4/87)\%$ .

En la Figura 6.12 se muestra el comportamiento dinámico del catalizador al variar el tiempo espacial, el experimento fue realizado usando una sola carga de catalizador y su comportamiento fue monitoreado continuamente. El reactor fue operado alimentando primero oxígeno y nitrógeno para oxidar la superficie del catalizador, una vez que el sistema se estabilizó se alimentó etano durante 30 min aproximadamente, para llevar a cabo la reacción, este tiempo corresponde a las barras de color mostradas en cada una de las gráficas. Durante la reacción, se mantuvieron fijas las siguientes condiciones: presión atmosférica, temperatura de 440°C, masa de catalizador de 0.1 g y composición molar alimentada de  $(C_2H_6/O_2/N_2) = (9/4/87)\%$ . El comportamiento del catalizador en términos de la conversión y la selectividad es presentado en la Figura 6.12a, la línea sólida morada representa los valores de la relación W/F que varía de 10 a 30  $kg_{cat} s mol_{C_2H_6}^{-1}$ . A bajos valores de W/F se tienen conversiones de etano de 20%, con selectividades a etileno de 66% y conversiones de oxígeno de 50%. A altos valores de W/F, la conversión de etano y oxígeno aumentan alcanzando valores de 32% y 95%, respectivamente, teniendo un decaimiento en la selectividad a etileno de 50%. En catalizadores basados en níquel se ha observado un comportamiento similar [79,117]. Es decir, de acuerdo con el experimento presentado en la figura, el tiempo espacial juega un papel importante, cuando los reactivos duran más tiempo dentro del reactor (altos W/F) hay más probabilidad de que las moléculas participantes en la reacción se adsorban sobre la superficie del catalizador, así mismo la movilidad de las especies adsorbidas es menor favoreciendo las oxidaciones totales hacia  $CO_2$ . Por el contrario, cuando las moléculas de etano pasan lo suficientemente rápido a través del lecho catalítico, reaccionan favoreciendo la formación de etileno, además, debido a que hay una mayor movilidad en la superficie del catalizador se disminuye la probabilidad de que etano o etileno se oxiden hacia  $CO_2$ . La Figura 6.12b muestra el comportamiento cualitativo del oxígeno durante la reacción. Inicialmente se observa un aumento en el sensor de oxígeno que corresponde a la oxidación de la superficie del catalizador. Posteriormente, en la sección azul al alimentar etano, la concentración de oxígeno disminuye, ya que este es consumido durante la reacción. Un comportamiento similar se observa para las siguientes reacciones. En el caso del sensor de  $CO_2$ , la Figura 6.12c muestra su comportamiento, en las secciones azules que es cuando se lleva a cabo la reacción se observa que la concentración de  $CO_2$  aumenta, teniendo mayores cantidades de este compuesto a altas relaciones W/F.

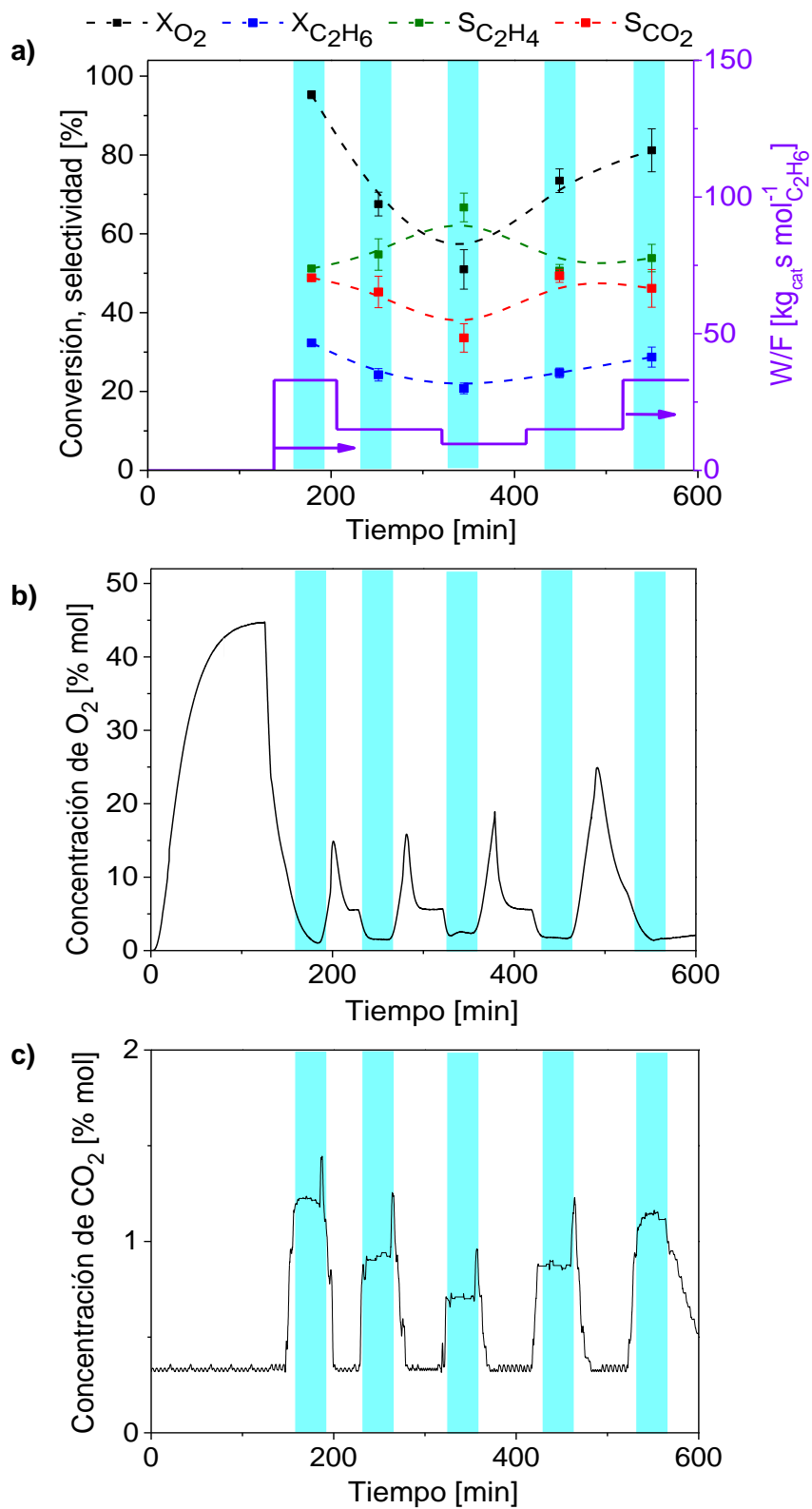


Figura 6.12. Evaluación dinámica del catalizador de Ni-Sn-O al variar la relación W/F. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{cat}} = 0.1 \text{ g}$  y composición molar de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .

### 6.3. Modelo cinético.

La Figura 6.13 muestra el diagrama de paridad de los flujos molares de cada componente a la salida del reactor. Para el ajuste entre el modelo cinético y los datos experimentales, se utilizó un conjunto de 104 experimentos para estimar 18 parámetros cinéticos. Se observa que el modelo cinético puede ajustar la mayoría de las observaciones experimentales con un error del 10%, los parámetros estimados son mostrados con su intervalo de confianza en la Tabla 6.3. Cada valor fue evaluado desde un punto de vista estadístico, para corroborar que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales, y fenomenológico para revisar aspectos cinéticos y termodinámicos de cada parámetro.

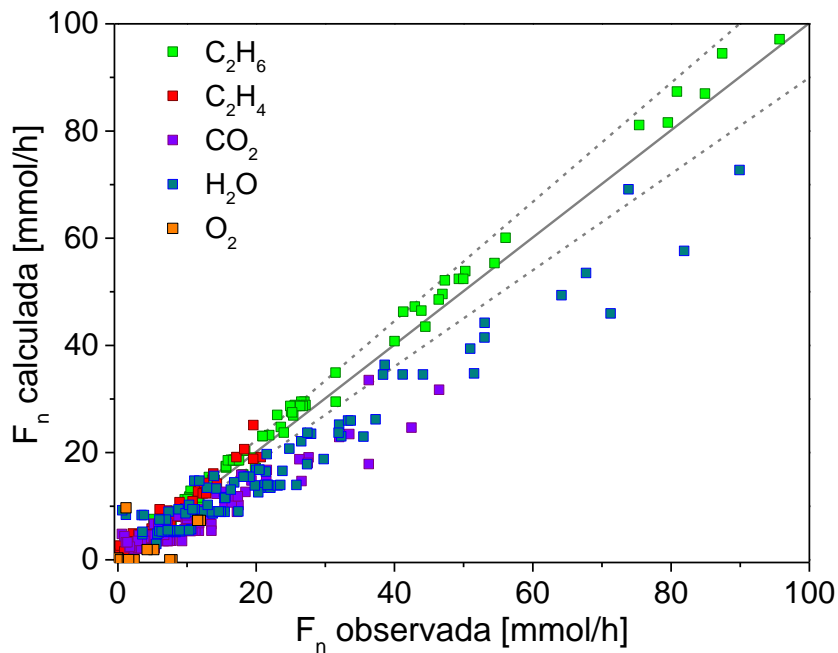


Figura 6.13. Diagrama de paridad para los flujos molares obtenidos experimentalmente vs los calculados por el modelo.

La significancia estadística individual de los parámetros fue evaluada determinando el valor del t-value para cada parámetro, estos valores deben ser mayores al t-value tabulado (1.96). Como puede observarse, este criterio se cumple para los parámetros de la Tabla 6.3. Asimismo, se evaluó la correlación entre los parámetros estimados, para ello se calcularon los coeficientes de correlación lineal binaria ( $\rho_{i,j}$ ) procurando que los valores fueran menores a  $\pm 0.8$ .

Para evaluar la significancia global de la regresión se determinó el valor de F-value (1629), este valor debe de ser alto para garantizar un buen ajuste además de ser mayor que el valor del F-value tabulado (2.79), por lo tanto, se puede decir que el modelo es estadísticamente significativo.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos estimados para el modelo cinético de la DHO-Et.

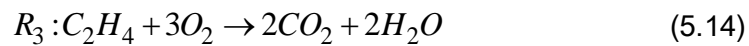
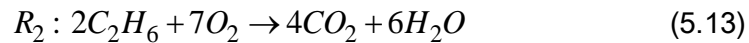
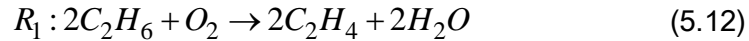
Parámetro	Valor	T-Value	Intervalo de Confianza
$E_{a,1}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	61.9496	12.1	± 10.0566
$E_{a,2}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	132.3672	16.85	± 15.4378
$E_{a,3}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	94.9415	7.997	± 23.3251
$A_1'$ [mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	12.3486	21.38	± 1.1350
$A_2'$ [mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	10.2706	17.42	± 1.1586
$A_3'$ [mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	11.8704	12.04	± 1.9371
$-\Delta H_{O_2}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	58.7555	72.32	± 1.5961
$-\Delta H_{C_2H_6}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	52.0180	19.41	± 5.2664
$-\Delta H_{C_2H_4}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	123.3954	8.828	± 27.4629
$-\Delta H_{OH}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	78.8348	20.5	± 7.55381
$-\Delta H_{CO_2}^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	42.0000	2.626	± 31.42327
$-\Delta H_O^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	62.6316	9.68	± 12.71194
$-\Delta S_{O_2}^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	71.4440	10.05	± 13.9687
$-\Delta S_{C_2H_6}^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	132.7873	27.12	± 9.6203
$-\Delta S_{C_2H_4}^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	121.6839	15.6	± 15.3203
$-\Delta S_{OH}^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	85.0583	5.271	± 31.7066
$-\Delta S_{CO_2}^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	74.7983	3.984	± 36.8854
$-\Delta S_O^\circ$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	51.6110	7.504	± 13.5135

Nota: F-value = 1629, F<sub>tab</sub> = 2.79 y 502 grados de libertad

Adicional al análisis estadístico, se realizó una evaluación fisicoquímica de los parámetros cinéticos estimado, mostrados en la Tabla 6.3. Con respecto a los parámetros de la ecuación de Arrhenius, los valores de las energías de activación siguen el siguiente orden  $E_{a,1} < E_{a,2} < E_{a,3}$ ,



lo cual tiene sentido químico ya que las reacciones de oxidación total en las que se produce  $\text{CO}_2$  (ecuaciones 5.13 y 5.14) son favorecidas a mayores temperaturas y requieren mayor energía que la reacción de etano a etileno (ecuación 5.12). Además, comparado con la literatura [99] las energías de activación están dentro de un intervalo de 52-143  $\text{kJ mol}^{-1}$  para catalizadores a base de níquel. En cuanto a los factores pre-exponenciales, los valores están dentro del intervalo establecido por Dumesic [109] para reacciones superficiales de tipo LH.



Por otra parte, los parámetros de la ecuación de Van't Hoff fueron físicamente consistentes con los criterios establecidos por Boudart [110]. Así los valores de las entalpías de adsorción son negativas y siguen el siguiente orden:  $\text{CO}_2 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{O}_2 < \text{O} < \text{OH} < \text{C}_2\text{H}_4$ , lo que significa que el etileno se adsorbe más fuertemente en la superficie del catalizador ya que su  $\Delta H_{ads}$  es más negativa con respecto a las otras especies, además las entalpías de adsorción estándar del oxígeno, agua y  $\text{CO}_2$  están dentro de los rangos reportados en la literatura [49,99], ( $-98 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ( $-128 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y ( $54 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $95 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), respectivamente.

Con respecto a los valores de entropía de adsorción estándar, siguen el siguiente orden  $\text{O} < \text{O}_2 < \text{CO}_2 < \text{OH} < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_6$ , asimismo cuanto mayor es el coeficiente de adsorción de una especie, mayor es la cobertura superficial esperada [101], por lo que las especies que tienen mayor cobertura sobre la superficie del catalizador son  $^*\text{O}$ ,  $^*\text{O}_2$ ,  $^*\text{CO}_2$  y  $^*\text{OH}$ .

### 6.3.1. Modelo dinámico.

Con base en los parámetros estimados para el modelo en estado estacionario y una vez que sus valores son estadística y físicamente significativos, se ajustó el modelo dinámico y se estimó el tiempo que la reacción tarda en llegar al estado estacionario. La Figura 6.14 presenta el diagrama de paridad el cual es usado como una herramienta estadística para comparar el ajuste entre los flujos molares a la salida del reactor obtenidos experimentalmente en estado estacionario y los calculados por el modelo en estado dinámico (MED). Se observa que el MED puede predecir el comportamiento del catalizador con un error del  $\pm 10\%$ .

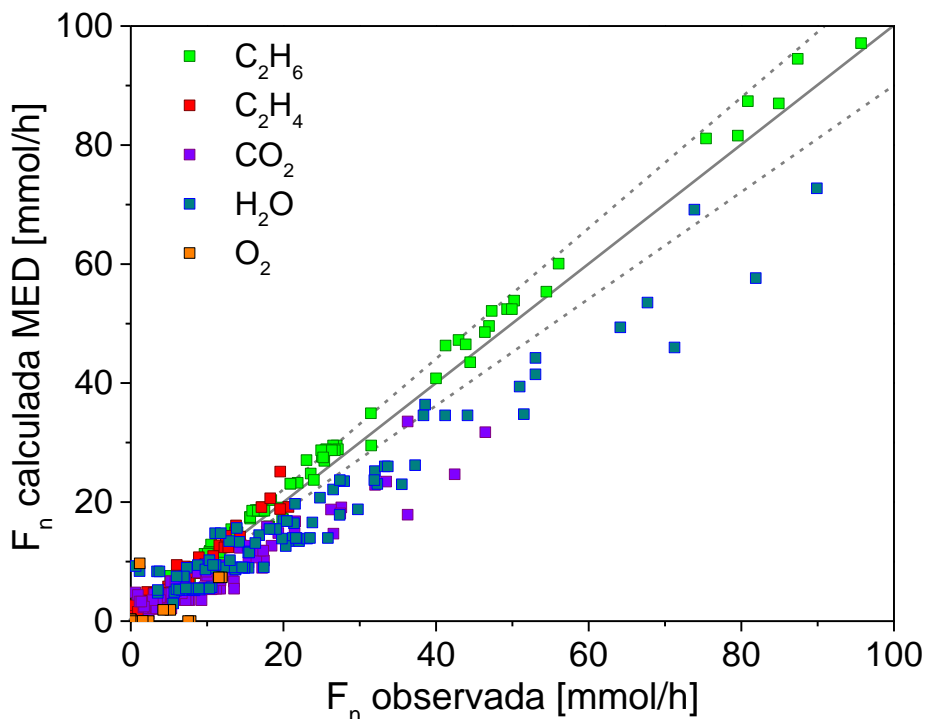


Figura 6.14. Diagrama de paridad para los flujos obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo en estado dinámico para la reacción de DHO-Et, con  $\tau = 1.09$ .

### 6.3.2. Efecto de la temperatura sobre la DHO-Et.

En la Figura 6.15 se presenta el comportamiento del modelo cinético en términos de la conversión y selectividad contra la temperatura de reacción, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica y composición molar alimentada de  $(C_2H_6/O_2/N_2) = (9/3/88)\%$ . Se realizaron simulaciones a diferentes masas de catalizador. En esta figura se observa que la reacción ocurre desde los  $300^\circ C$  hasta los  $500^\circ C$ . En el caso de la conversión de etano (Figura 6.15a), ésta incrementa con la temperatura presentando valores de 1% a 5% para 0.01 g de catalizador y de 29% a 44% para 1 g de catalizador. En cuanto a la conversión de oxígeno (Figura 6.15c), también incrementa con la temperatura teniendo conversiones de 0.5% para bajas masas de catalizador y de 100% para masas de catalizador  $> 0.1$  g. Respecto a la selectividades (Figura 6.15b y Figura 6.15d), se puede apreciar dos comportamientos. Primero, para masas de catalizador  $< 0.1$  g, se tienen selectividades a etileno entre 90% y 96% que decrece al aumentar la temperatura a  $500^\circ C$  teniendo valores entre 65% y 75%, dependiendo de la masa de catalizador, además, en el caso de la selectividad a  $CO_2$  esta incrementa con la temperatura. Segundo, para altas masas de catalizador (por ejemplo 1 g), se tiene un comportamiento opuesto donde se tienen selectividades a etileno de 41% que

incrementa a 56% al aumentar la temperatura, en cuanto a la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  esta decrece con el aumento en la temperatura. En la literatura [78], generalmente se han observado resultados similares al primer comportamiento donde la conversión incrementa con la temperatura, pero la selectividad decrece. El segundo comportamiento se ha atribuido al alto consumo de oxígeno en la reacción [10], por lo cual, al incrementar la temperatura se tiene un aumento en la selectividad a etileno.

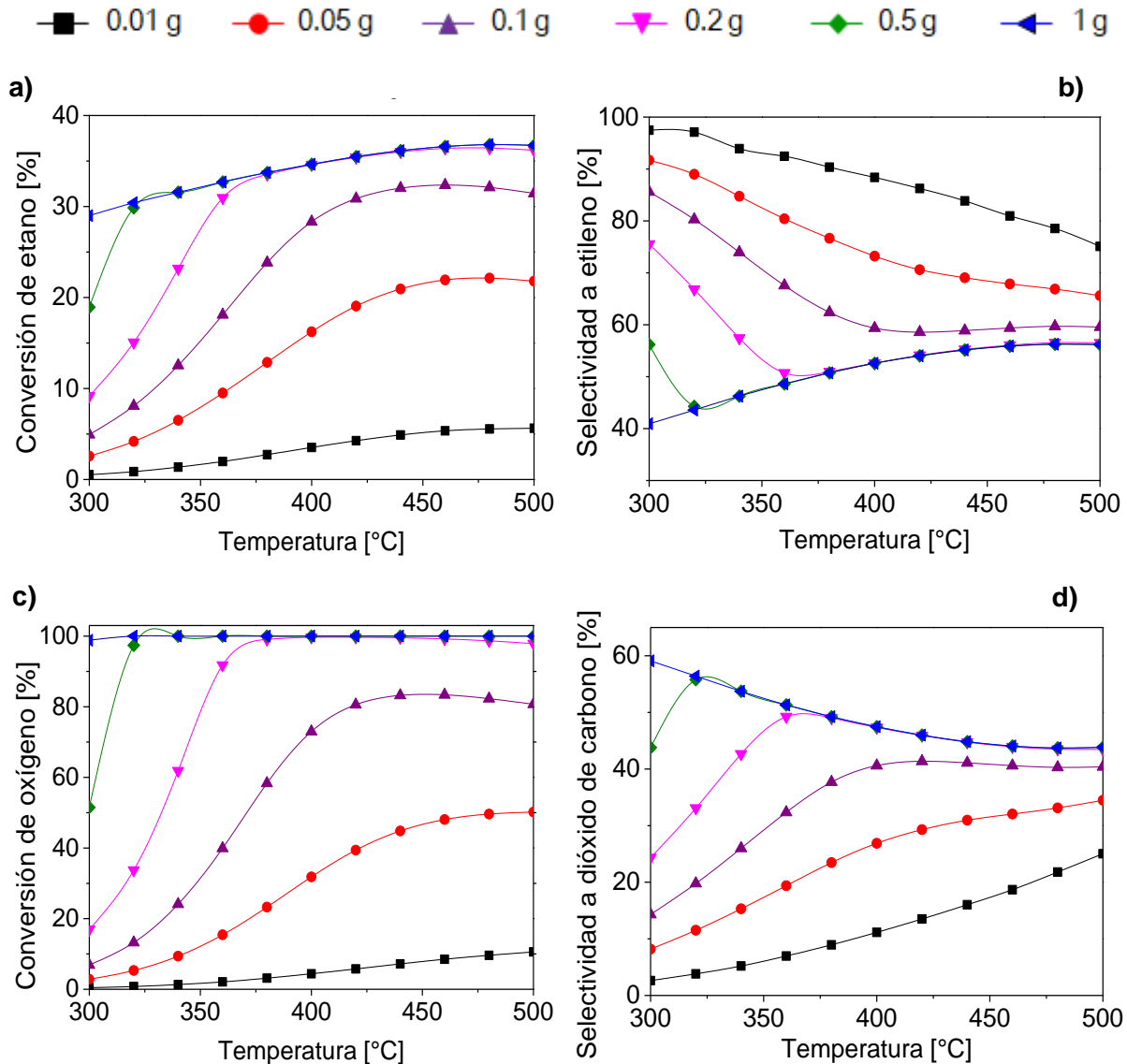


Figura 6.15. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo cinético. a) Conversión de etano, b) Selectividad a etileno, c) Conversión de oxígeno y d) Selectividad a  $\text{CO}_2$ . Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $F_T = 110.5 \text{ mL min}^{-1}$  y composición molar de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/3/88)\%$ .

En la Figura 6.16 se muestra el comportamiento del modelo cinético bajo condiciones dinámicas al variar la temperatura. Durante cada reacción, se mantuvieron fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, tiempo espacial de  $74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar alimentada de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ . El comportamiento dinámico en términos de las velocidades de reacción es presentado en la Figura 6.16a, la línea sólida morada representa la variación de la temperatura en el tiempo, en esta figura se observa que la reacción ocurre desde los  $300^\circ\text{C}$  con velocidades de reacción bajas de  $4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  donde la reacción selectiva hacia etileno y la reacción de etano hacia  $\text{CO}_2$  son las más rápidas y compiten entre sí. El incremento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción, alcanzando valores de  $140 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $480^\circ\text{C}$  cuando se alimenta el etano y que después decrece a  $30 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  cuando se llega al estado estacionario. En este caso las bajas velocidades de reacción son debidas al alto consumo de oxígeno durante la reacción. A nivel de la superficie del catalizador, la Figura 6.16b presenta el comportamiento del catalizador en términos de la fracción adsorbida por cada especie. En la figura se observa que las especies que principalmente se adsorben durante la reacción son  $*\text{O}_2$ ,  $*\text{OH}$ ,  $*\text{CO}_2$  y  $*\text{O}$ . El incremento en la temperatura favorece la desorción de las especies  $*\text{O}_2$ ,  $*\text{OH}$  y  $*\text{O}$ , permitiendo que la cantidad de especies  $*\text{CO}_2$  aumente en la superficie del catalizador. Con base en estos resultados, se puede inferir que a bajas temperaturas la actividad del catalizador se ve afectada por las especies  $*\text{OH}$  que impiden que el  $\text{O}_2$  se adsorba en la superficie del catalizador y reaccione. A altas temperaturas las altas cantidades de  $*\text{CO}_2$  en la superficie del catalizador dificulta la regeneración de sitios activos por parte de la especie  $*\text{O}$ . En cuanto a las especies de  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , se observa que se adsorbe una mínima cantidad de los hidrocarburos, lo cual puede significar que la superficie del catalizador tiene poca afinidad a los hidrocarburos y que éstos reaccionan desde la fase gas o que la reacción entre el oxígeno y los hidrocarburos es tan rápida que solo basta con que el etano se adsorba en la superficie para reaccionar. Probablemente, el estaño juegue un papel importante en este resultado, ya que en la literatura se ha encontrado un comportamiento similar en catalizadores basados en níquel [99], donde se observó que tanto etileno como etano se adsorben en la superficie del catalizador.

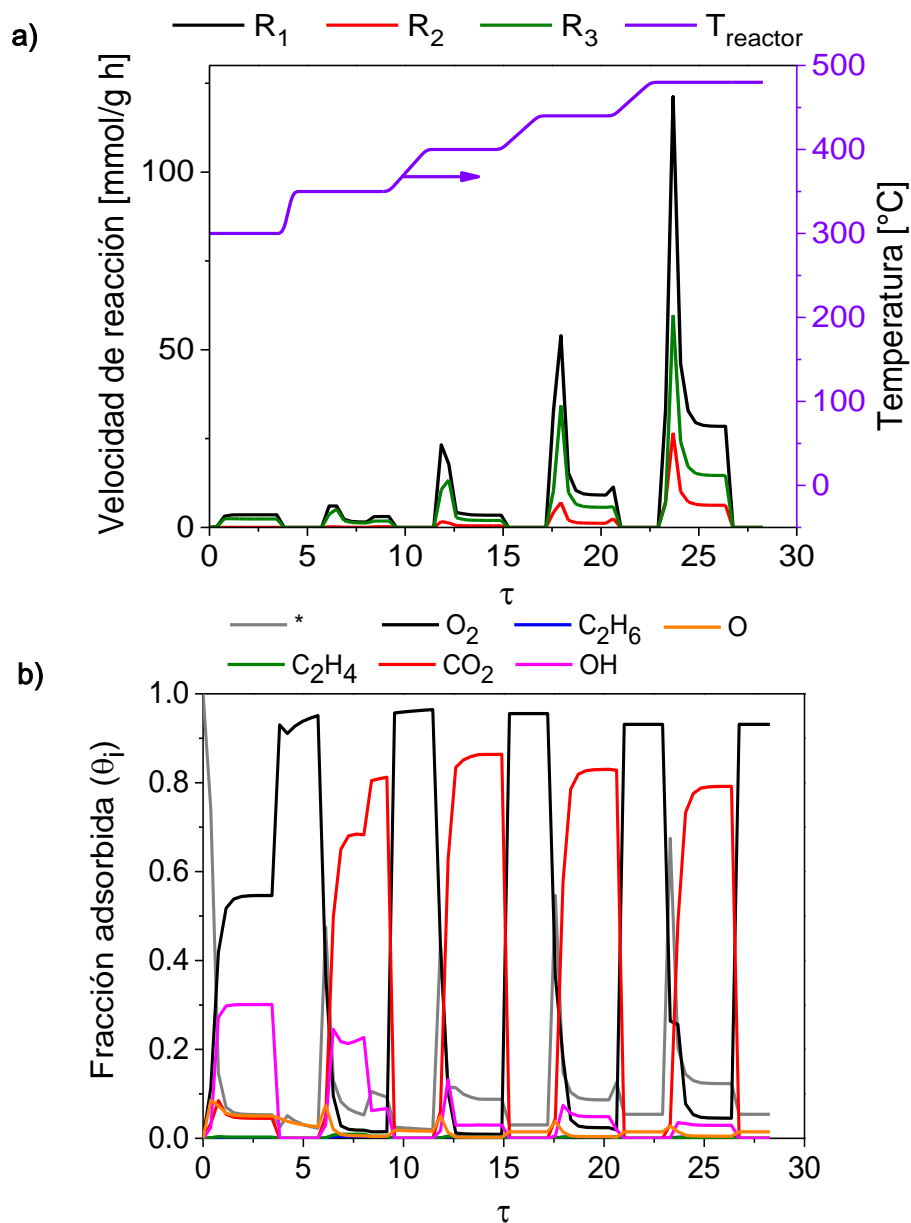


Figura 6.16. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y b) fracción adsorbida. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $W/F = 74.79 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar de  $(\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .

En la Figura 6.17 se muestra el comportamiento del modelo cinético bajo condiciones dinámicas al variar la temperatura, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, composición molar alimentada de  $(\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$  y tiempo espacial de  $11.22 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ , que es menor en comparación al de la Figura 6.16. En términos de la velocidad de reacción, la Figura 6.17a muestra el comportamiento dinámico del catalizador, la línea sólida morada representa la variación de la temperatura en el tiempo

adimensional. En esta figura se observa que la reacción se activa desde los 300°C, las velocidades de reacción incrementan con la temperatura y la reacción selectiva de etano a etileno es la más rápida, teniendo valores de 5 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a 300°C y de 285 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a 480°C. Las altas velocidades de reacción son relacionadas al bajo consumo del oxígeno.

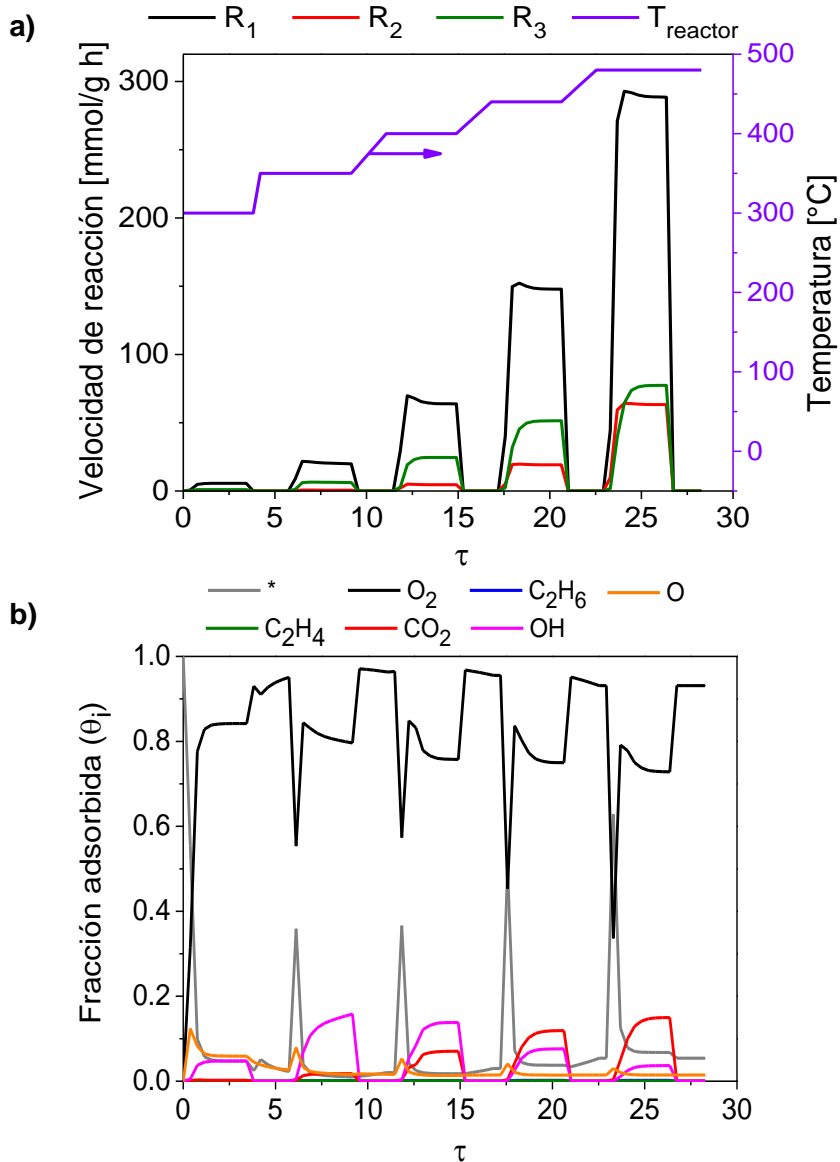


Figura 6.17. Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y (b) fracción adsorbida. Condiciones:  $P = 101.33$  kPa,  $W/F = 11.22$  kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> y composición molar de (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = (9/6/85)%.

En la Figura 6.17b se observa el comportamiento de la superficie del catalizador en términos de la fracción adsorbida por cada especie. La figura muestra que  $*O_2$  es la especie que se adsorbe mayormente en la superficie del catalizador, seguido por  $*OH$ ,  $*CO_2$  y  $*O$ . Al

incrementar la temperatura la fracción adsorbida por  $*O_2$ ,  $*OH$  y  $*O$  disminuye mientras que la fracción adsorbida por  $*CO_2$  aumenta. Por otra parte, hay dos especies de oxígeno que participan en la reacción,  $*O_2$  que se encarga de llevar a cabo la oxidación del etano y  $*O$  como la especie que regenera las especies  $*O_2$ . Así mismo, la especie  $*O$  parece jugar un papel importante en la reacción, a bajas temperaturas ( $300^\circ C$ ) ya que la movilidad en la superficie del catalizador de esta especie disminuye, por lo cual, no hay regeneración de sitios activos resultando en la baja actividad del catalizador. También se puede observar, que el catalizador presenta alta estabilidad a bajas temperaturas ( $<500^\circ C$ ) y es más selectivo hacia el etileno, lo que lo hace atractivo para ser usado en la reacción de DHO-Et.

### 6.3.3. Efecto del $O_2$ alimentado sobre la DHO-Et.

La Figura 6.18 muestra el comportamiento del modelo cinético con respecto a la conversión y selectividad al variar la concentración de oxígeno alimentado, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, temperatura de  $440^\circ C$  y composición molar alimentada de  $C_2H_6 = 9\%$ . Las simulaciones se realizaron usando diferentes masas de catalizador y la composición de oxígeno se varió de 2% a 12%. En términos de la conversión de etano en la Figura 6.18a se observa que ésta aumenta con la concentración de oxígeno, teniendo conversiones de etano de 5 a 56% dependiendo de la masa de catalizador. En el caso del oxígeno en la Figura 6.18c se observa que la conversión de este compuesto disminuye al incrementar su concentración; sin embargo, a altas masas de catalizador se alcanzan conversiones del 100%. Por otra parte, en la Figura 6.18b se muestra el comportamiento del catalizador con respecto a la selectividad a etileno teniendo valores de 85% (a una concentración de oxígeno del 2%) que después decrece a 38% (al incrementar el porcentaje de oxígeno alimentado a 12%). Contrariamente en el caso de la selectividad hacia  $CO_2$ , ésta incrementa a altas concentraciones de oxígeno. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura [49,98,118], de acuerdo a la naturaleza de la reacción la sobreoxidación favorece la formación de  $CO_2$ . Por lo que es recomendable trabajar a bajas concentraciones de oxígeno para favorecer la reacción selectiva hacia etileno. Además, el efecto del oxígeno sobre el comportamiento del catalizador es más afectado a altas masas de catalizador, teniendo máximas conversiones de etano y oxígeno de 56% y 100%, respectivamente, pero baja selectividad a etileno 36%, esto es debido a que el número de sitios activos libres en el catalizador es alto y esto aumenta la probabilidad de que el oxígeno e hidrocarburos reaccionen sobre la superficie del catalizador, favoreciéndose las oxidaciones totales hacia  $CO_2$ .

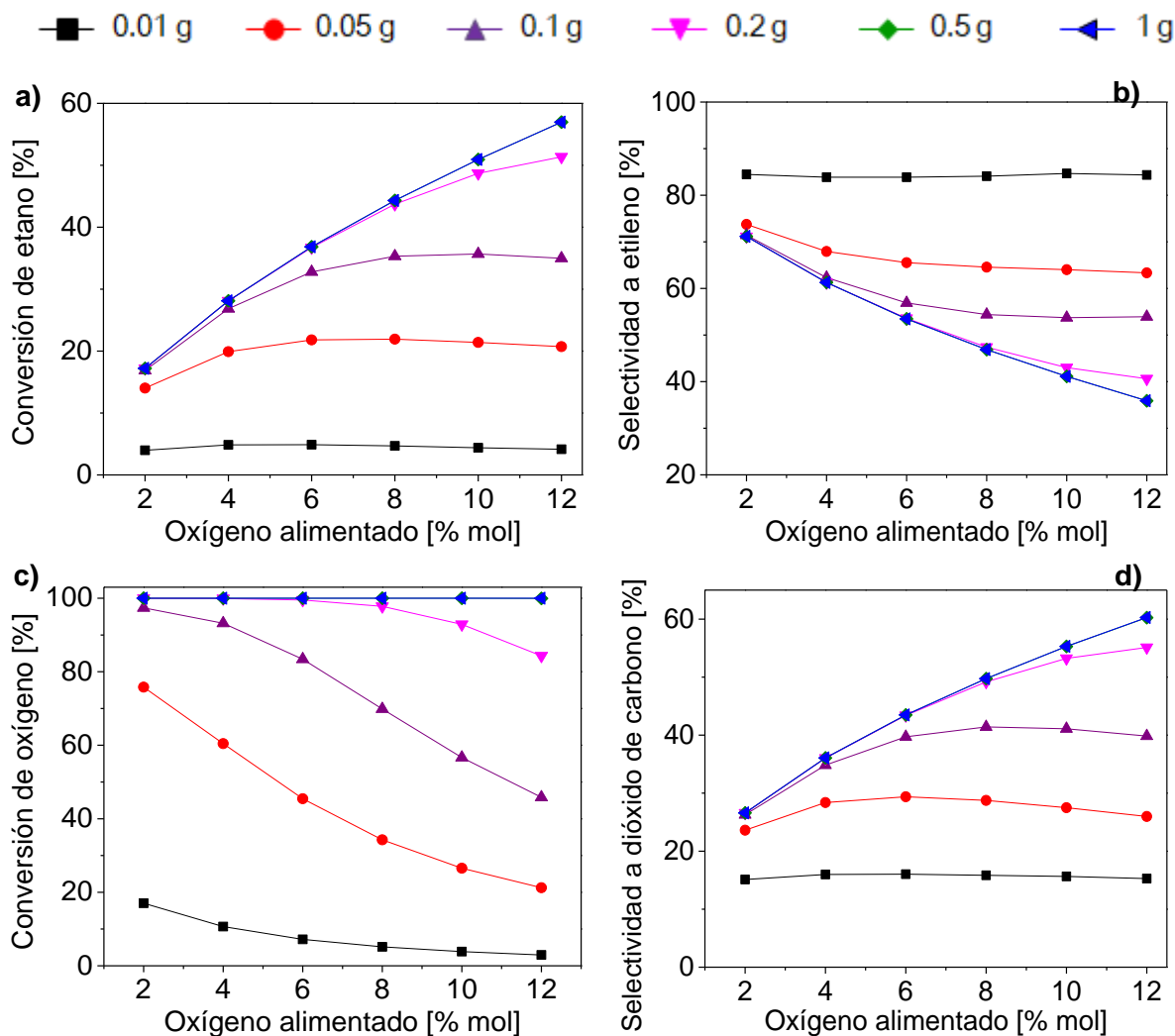


Figura 6.18. Comportamiento del catalizador ante la variación del oxígeno alimentado en el reactor, para distintas masas de catalizador. a) Conversión de etano, b) Selectividad a etileno, c) Conversión de oxígeno y d) Selectividad a CO<sub>2</sub>. Condiciones: P = 101.33 kPa, T = 440°C, F<sub>T</sub> = 110.5 mL min<sup>-1</sup> y composición molar de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 9%.

En la Figura 6.19 se muestra el comportamiento del modelo cinético bajo condiciones dinámicas al variar la concentración de oxígeno alimentado, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, tiempo espacial de 12.15 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> y composición molar alimentada de etano de 9%. La Figura 6.19a muestra el comportamiento dinámico en términos de las velocidades de reacción, la línea sólida morada representa la concentración de oxígeno alimentado que varía de 2% a 12%. Ante el aumento en la composición de oxígeno alimentado se observa un incremento en las velocidades de reacción, donde la reacción de etano a etileno resultó ser la más rápida. Por lo tanto, el catalizador de Ni-



Sn-O es más selectivo a etileno y la formación de  $\text{CO}_2$  ocurre principalmente de la oxidación total del etano. En la Figura 6.19b se presenta el comportamiento dinámico del catalizador a nivel de la superficie, en términos de la fracción adsorbida para cada especie. En esta figura se observa que las principales especies que se adsorben en la superficie del material durante la reacción son  $\ast\text{O}_2$ ,  $\ast\text{CO}_2$  y  $\ast\text{O}$ . De acuerdo con el modelo cinético, la especie  $\ast\text{O}_2$  es la especie reactiva y el aumento en la concentración del oxígeno alimentado favorece su adsorción. En cuanto a la especie  $\ast\text{O}$  el modelo cinético toma en cuenta que esta especie es la responsable de regenerar los sitios activos que fueron modificados por la formación del agua.

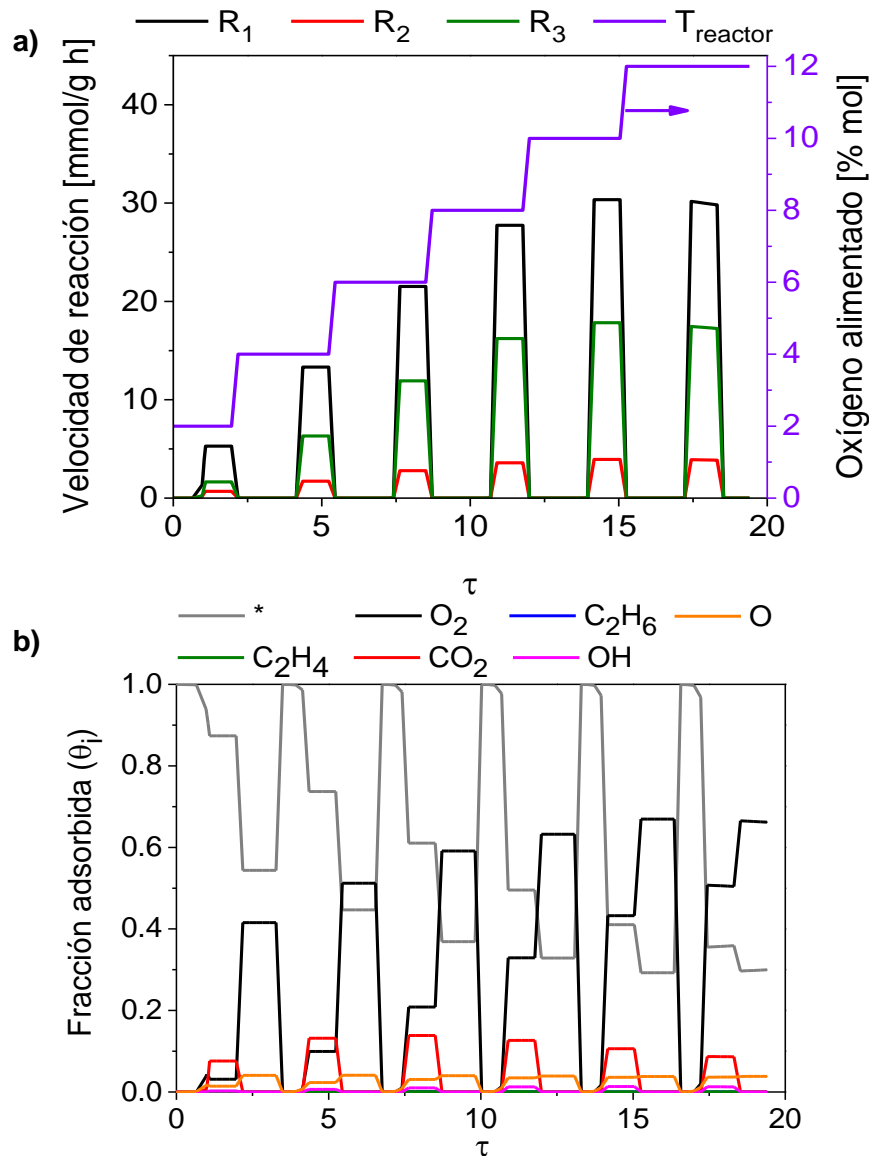


Figura 6.19. Efecto de la composición molar de oxígeno sobre el comportamiento del modelo dinámico del catalizador, a) velocidad de reacción y (b) fracción adsorbida. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $T = 440^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 12.15 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$  y composición molar de  $\text{C}_2\text{H}_6 = 9\%$ .

Este proceso resulta más evidente cuando se corta la alimentación de etano y solo se alimenta oxígeno y nitrógeno al reactor, se observa que hay una disminución de los sitios libres mientras que la adsorción de las especies  $*O_2$  y  $*O$  se ve favorecida, indicando la oxidación y regeneración de la superficie del catalizador. En el caso de la especie  $*CO_2$ , se observa un incremento de su fracción adsorbida de 0.08 a 0.14 a concentraciones de oxígeno de 2 y 6%, respectivamente, a porcentajes de oxígeno mayores a 6% decrece ligeramente la adsorción del  $*CO_2$ .

#### 6.3.4. Efecto de W/F sobre la DHO-Et.

En la Figura 6.20 se presenta el comportamiento del modelo cinético al variar la relación W/F, manteniendo fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, temperatura de 440°C, flujo total de 110.5 mL min<sup>-1</sup> y una composición molar alimentada de (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = (6/9/85)%, por lo que la variación del tiempo espacial está relacionada con el uso de diferentes masas de catalizador. La Figura 6.20a muestra el comportamiento del material en términos de la conversión y selectividad, en la figura se observa que la conversión de etano y oxígeno incrementan con el aumento de la relación W/F mientras que la selectividad a etileno disminuye, este comportamiento ocurre principalmente a W/F menores a 50 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>, donde se favorece la reacción selectiva hacia etileno. A valores de W/F mayores que 50 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> no se aprecia un cambio significativo en las conversiones y selectividades, teniendo conversiones de oxígeno del 100%, con conversiones de etano de 47% y selectividades de etileno del 46%. Así mismo, la Figura 6.20b muestra el comportamiento de las velocidades de reacción al variar el tiempo espacial, la figura muestra que las velocidades de reacción decrecen al aumentar la relación W/F. A valores de W/F menores a 50 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> la reacción de etano a etileno es la más rápida; sin embargo, a valores mayores de 50 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> la oxidación de etano a CO<sub>2</sub> compite con la reacción selectiva hacia etileno. A nivel de la superficie del catalizador, en la Figura 6.20c se observa el comportamiento del catalizador respecto a la fracción adsorbida por cada especie. En esta figura se observa que la adsorción de la especie  $*O_2$  en la superficie del catalizador disminuye al aumentar la relación W/F, mientras que la especie  $*CO_2$  incrementa su fracción adsorbida. Por lo tanto, para asegurar la alta selectividad hacia etileno es preferible trabajar a bajas relaciones W/F. En la literatura [99] se ha reportado para catalizadores basados en níquel un comportamiento similar, donde concluyen que la actividad del catalizador es función de la cobertura superficial de cada especie, siendo O<sub>2</sub> quien determina la distribución de los productos en el lecho catalítico del reactor.

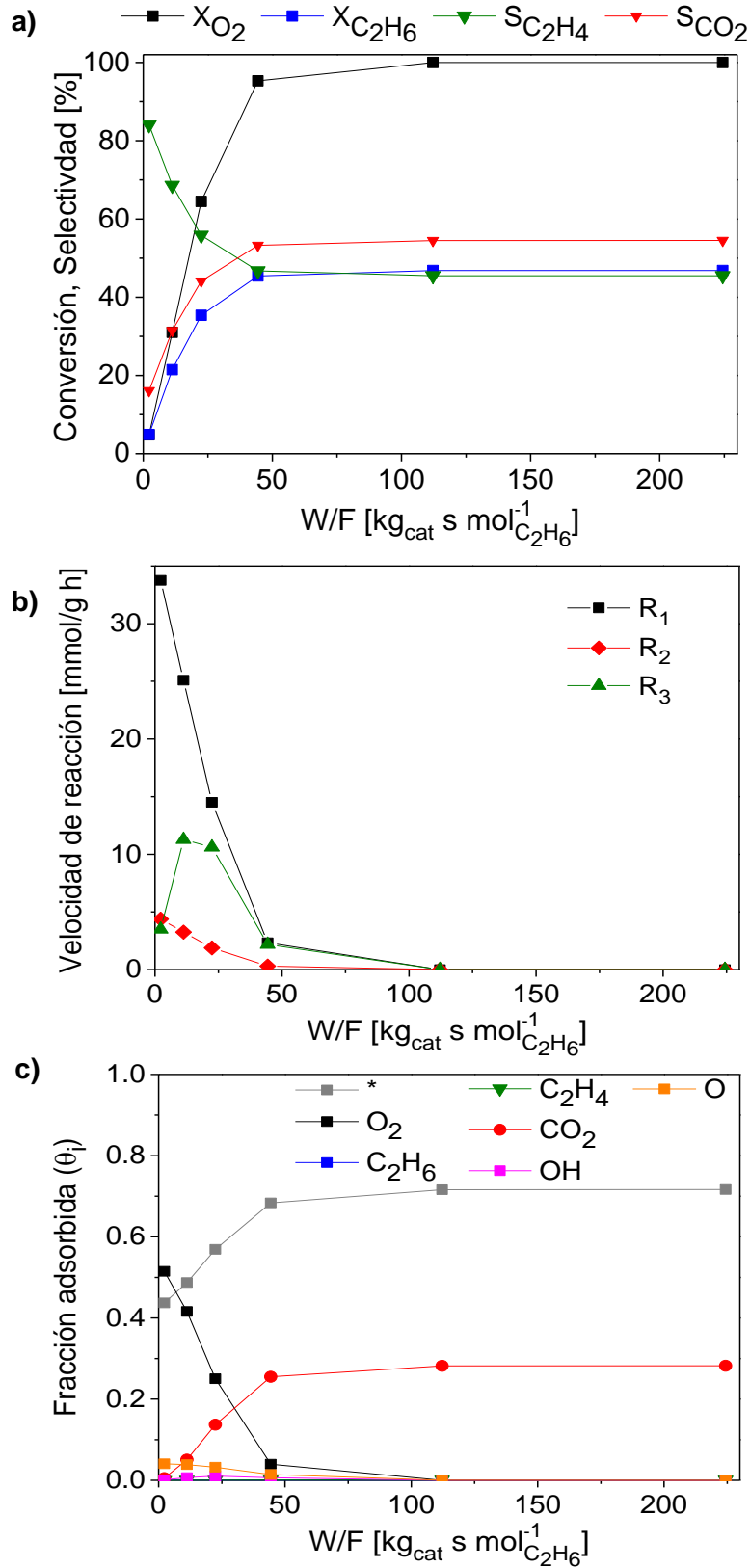


Figura 6.20. Efecto de la relación  $W/F$  sobre la actividad del catalizador. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $F_T = 110.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2) = (9/6/85)\%$ .

En la Figura 6.21 se presenta el comportamiento del modelo cinético bajo condiciones dinámicas al variar la relación W/F de 10 a 50 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>. Durante cada reacción, se mantuvieron fijas las siguientes condiciones de operación: presión atmosférica, temperatura de 440°C, flujo total de 110.5 mL min<sup>-1</sup>, masa de catalizador de 0.075 g y una composición molar alimentada de O<sub>2</sub> = 6%, por lo que la variación del tiempo espacial está relacionada con el uso de diferentes composiciones de etano. En la Figura 6.21a se observa el comportamiento del catalizador en términos de las velocidades de reacción, la línea sólida morada representa la variación de la relación W/F en el tiempo. En esta figura se observa que las mayores velocidades de reacción ocurren a bajas relaciones W/F (<15 kg<sub>cat</sub> s mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup>), siendo la reacción de etano a etileno la más rápida con valores de 25 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Contrariamente, las bajas velocidades de reacción se presentan a altos valores de W/F donde se tienen bajas concentraciones de etano alimentado. Este comportamiento coincide con la literatura [100], [99], donde se ha concluido que las altas concentraciones de etano en la alimentación del reactor benefician la tasa de consumo de reactivos y la tasa de formación de productos, favoreciendo principalmente la reacción selectiva de etano a etileno. A nivel de la superficie del catalizador, en la Figura 6.21b se muestra el comportamiento dinámico del catalizador en términos de la fracción de sitios adsorbidos por cada especie. En la figura se observa que durante la reacción las especies que más se adsorben en la superficie del catalizador son \*O<sub>2</sub>, \*CO<sub>2</sub> y \*O. La adsorción de la especie \*O<sub>2</sub> se favorece a altos valores de W/F donde se tienen composiciones molares de etano de 2%. A bajos valores de W/F se favorece desorción del \*O<sub>2</sub> debido a que es consumido por las altas concentraciones de etano (12%). No obstante, el alto consumo de oxígeno resulta en un incremento en la producción de CO<sub>2</sub>.

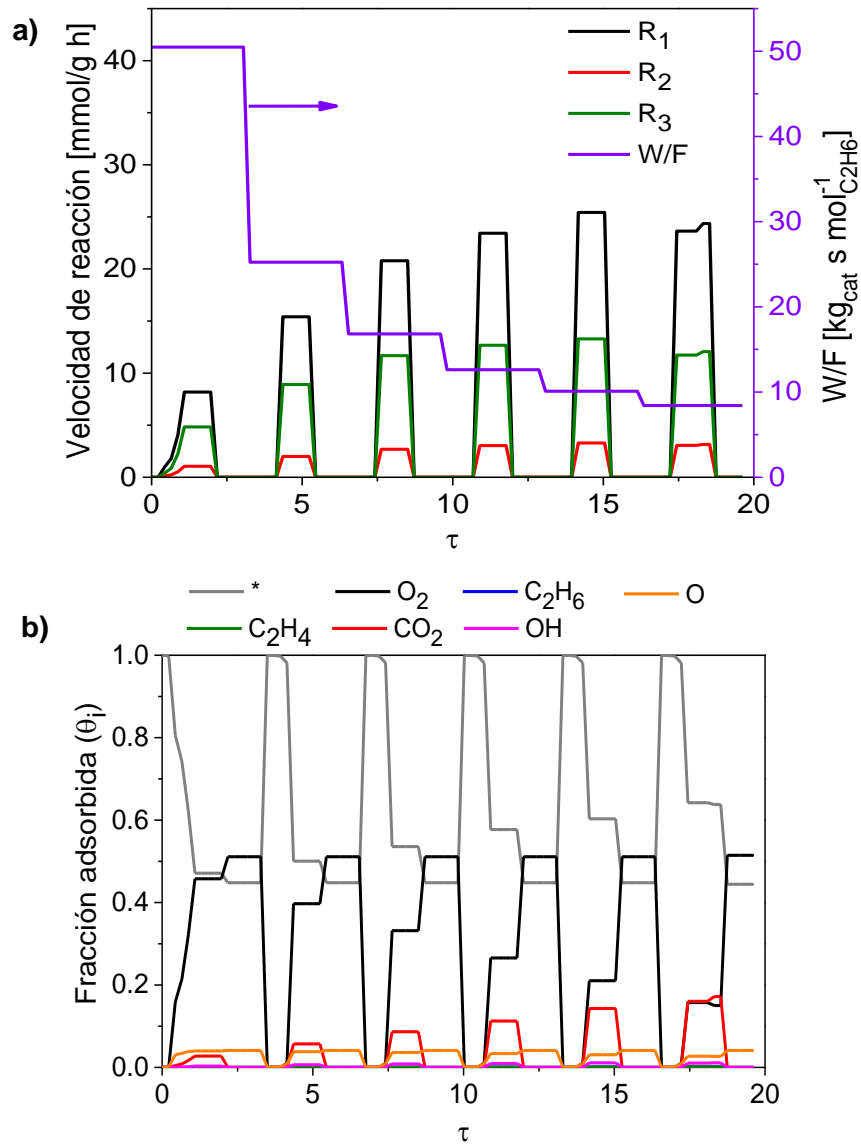


Figura 6.21. Efecto de W/F sobre el comportamiento de catalizador bajo condiciones dinámicas. Condiciones:  $P = 101.33 \text{ kPa}$ ,  $F_T = 110.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $(C_2H_4/O_2/N_2) = (6/6/85)\%$ .

# Capítulo 7

---

## Conclusiones

Se realizó un análisis cinético de un catalizador de Ni-Sn-O con una relación atómica real de Ni/Sn = 10 que mostró características similares al material reportado por Solsona *et al.*, sintetizado por el mismo método. La caracterización del material (DRX, SEM, TEM y fisisorción de N<sub>2</sub>) comprobó que la estructura está compuesta por dos fases: NiO con geometría cúbica que está relacionado con el sitio activo, y el SnO<sub>2</sub> como el promotor de la selectividad hacia el etileno. Además, la morfología del catalizador fue de nanopartículas con diámetros efectivos de aproximadamente 20 nm con área superficial de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Con base en la evaluación cinética bajo condiciones de operación estacionarias y dinámicas del material, se observó que los principales productos de reacción fueron etileno, CO<sub>2</sub> y agua, asimismo la adsorción de oxígeno fue un paso importante debido a que es el reactivo que limita la reacción.

La variación en las condiciones de operación mostró que el aumento en la temperatura beneficia la movilidad de las especies en la superficie del catalizador y aumentan la velocidad de reacción. En el caso de la variación de oxígeno alimentado, a altas concentraciones de O<sub>2</sub> no se observa un efecto apreciable, aun así se observa que la selectividad a etileno disminuye en ambientes donde hay abundancia de oxígeno. En relación con la variación del tiempo espacial, esta afecta la adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador, bajas relaciones W/F disminuye la actividad del catalizador, pero benefician la selectividad a etileno.

De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, se considera que el etileno, el agua y el dióxido de carbono son los principales productos de la ODH-Et, además la formación de agua mediante la especie \*OH, genera otra especie de oxígeno (\*O) la cual es responsable de regenerar los sitios activos y evitar la desactivación del catalizador.

Por otra parte, el modelo cinético propuesto es capaz de describir el comportamiento del catalizador con un error del 10%, además de que los parámetros cinéticos estimados cumplen con los criterios estadísticos y fenomenológicos. Un análisis de la dinámica del catalizador permitió entender el papel que juega cada especie en la reacción de DHO-Et, esto revela que la adsorción de oxígeno es un paso importante para llevar a cabo la DHO-Et, asimismo la adsorción de especies como  $\text{CO}_2$  y agua disminuyen la probabilidad de que la especie O regenere los sitios activos disminuyendo la selectividad a etileno.

# Capítulo 8

---

## Trabajo a futuro

Con base los resultados obtenidos, a continuación se presentan algunas perspectivas que pueden mejorar este trabajo tanto en la parte experimental como teórica.

Experimentalmente hablando, falta el desarrollo de experimentos que ayuden a corroborar el modelo cinético propuesto. En cuanto al mecanismo de reacción, es necesario obtener experimentalmente curvas de adsorción de etano y oxígeno que ayuden a caracterizar la adsorción de ambos reactivos. Por otra parte, también es necesario el diseño de nuevos experimentos dinámicos que ayuden tanto a elucidar mejor los mecanismos de reacción como la estimación de parámetros en el modelo dinámico, ya que en este trabajo los parámetros cinéticos estimados en el estado estacionario fueron usados en el modelo dinámico y aunque arrojan buenos resultados, aún pueden ser refinados.

En el aspecto teórico, aún se debe desarrollar modelos cambiando suposiciones para poder entender mejor el papel de cada especie reactiva que participa en la reacción por ejemplo, se podría considerar que los hidrocarburos reaccionan desde la fase gas, o que la adsorción es el paso que determina la velocidad de reacción o inclusive suponiendo ahora un mecanismo Redox.



# Bibliografía

- [1] A. A. Abedi, "Economic analysis of a new gas to ethylene technology", Austin: University of Texas at Austin, 2007.
- [2] H. Al-Megren, T. Xiao, "Petrochemical catalyst materials, processes, and emerging technologies", Hershey, PA, USA: IGI Global, 2016.
- [3] F. Cavani, N. Ballarini y A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?", *Catalysis Today*, vol. 27, nº 1-4, pp. 113-131, 2007.
- [4] M. M. Bhasin, "Is true ethane oxydehydrogenation feasible?", *Topics in catalysis*, vol. 23 , nº 1-4, pp. 145-149, 2003.
- [5] J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez y J. M. López-Nieto, "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTeNb mixed-oxide catalyst"., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53 , nº 5, pp. 1775-1786, 2014.
- [6] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps y J. M. Basset, "Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", *Catalysis Today*, vol. 228, pp. 58-64, 2014.
- [7] E. Heracleous y A. A. Lemonidou, "Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance", *Journal of Catalysis* , vol. 237, nº 1, pp. 162-174., 2006.
- [8] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J. J. Delgado, J. J. Calvino y J. L. Nieto, "Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO<sub>2</sub>-promoted NiO catalysts., *Journal of catalysis*", vol. 295, pp. 104-114., 2012.
- [9] B. Solsona, J. L. Nieto, S. Agouram, M. D. Soriano, A. Dejoz, M. I. Vázquez y P. Concepción, "Optimizing both catalyst preparation and catalytic behaviour for the oxidative

dehydrogenation of ethane of Ni–Sn–O catalysts”, Topics in Catalysis, vol. 59, nº 17-18, pp. 1564-1572, 2016.

- [10] H. Zhu, D. C. Rosenfeld, M. Harb, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, S. Ould-Chikh y J. M. Basset, “Ni–M–O (M= Sn, Ti, W) catalysts prepared by a dry mixing method for oxidative dehydrogenation of ethane”, ACS Catalysis, vol. 6, nº 5, pp. 2852-2866, 2016.
- [11] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gómez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón y J. M. L. Nieto, “Redox and catalytic properties of promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane”, Journal of Physical Chemistry C , vol. 121, nº 45, pp. 25132-25142, 2017.
- [12] F. B. Abeles, P. W. Morgan y M. E. Saltveit Jr, “Ethylene in Plant Biology”, Segunda edición ed., New York: Academic Press, 2012.
- [13] J. J. Macketta y G. E. Weismantel, “Encyclopedia of chemical processing and desing”, New York: Marcel Dekker, 1984.
- [14] N. C. f. B. Information, “Ethylene”, PubChem Database. Actualizada: 16/09/2004. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylene>. Fecha de consulta: 22/08/2019.
- [15] C. Wood Mackenzie, “Ethylene Global Supply Demand Analytics Service”. Actualizada: 11/03/2018. Disponible en: <https://www.woodmac.com/ja/news/editorial/ethylene-global-supply-demand-analytics-service/>. Fecha de consulta: 24/01/2020.
- [16] Secretaria de Energía, “Prontuario estadístico enero 2020”. Actualizada: 09/02/2020. Disponible en: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/524911/Prontuario\\_enero\\_2020.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/524911/Prontuario_enero_2020.pdf). Fecha de consulta: 20/02/2020.
- [17] U.S. Eneyry Information Administration, “Petroleum and other liquids”, Independent Statistics & Analysis. Actualizada: 02/12/2019. Disponible en: <https://www.eia.gov/international/data/world>. Fecha de consulta: 25/01/2020.

- [18] J. S. Plotkin, "Beyond the Ethylene Steam Cracker", American Chemical Society. Actualizada: 17/10/2016. Disponible en: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/beyond-the-ethylene-steam-cracker.html>. Fecha de consulta: 01/02/2020].
- [19] E. Primo Yúfera, "Química Orgánica Básica y Aplicada: de la molécula a la industria", vol. I, Barcelona: Reverté, 1994.
- [20] M. Arshad y W. T. Frankenberger Jr., "Ethylene: Agricultural Sources and Applications", Primera ed., New York: Springer Science, 2002.
- [21] S. S. Haghghi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi y O. Dehghani, "Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide", Chemical Engineering Journal, vol. 228, pp. 1158-1167, 2013.
- [22] G. C. Reyniers, G. F. Froment, F. D. Kopinke y G. Zimmermann, "Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. 4. Modeling of coke formation in naphtha cracking", Industrial & engineering chemistry research, vol. 33 , nº 11, pp. 2584-2590, 1994.
- [23] E. Joo, S. Park y M. Lee, "Pyrolysis reaction mechanism for industrial naphtha cracking furnaces", Industrial & engineering chemistry research, vol. 40, nº 11, pp. 2409-2415, 2001.
- [24] K. M. Van Geem, M. F. Reyniers y G. B. Marin, "Challenges of modeling steam cracking of heavy feedstocks", Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, vol. 63, nº 1, pp. 79-94, 2008.
- [25] K. M. Sundaram y G. F. Froment, "Modeling of thermal cracking kinetics—I: Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures", Chemical Engineering Science, vol. 32, nº 6, pp. 601-608, 1977.
- [26] M. S. Yancheshmeh, S. S. Haghghi, M. R. Gholipour, O. Dehghani, M. R. Rahimpour y S. Raeissi, "Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions", Chemical engineering journal, vol. 215, pp. 550-560, 2013.

- [27] H. Cai, A. Krzywicki y M. C. Oballa, "Coke formation in steam crackers for ethylene production", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 41, n° 3, pp. 199-214, 2002.
- [28] H. Zimmermann y R. Walzl, "ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry", Weinheim: Wiley, 2000.
- [29] Instituto Mexicano del Petróleo, "Se desarrolla tecnología catalítica de punta para producir etileno". Actualizada: 27/01/2015. Disponible en: <https://www.gob.mx/imp/articulos/se-desarrolla-tecnologia-catalitica-de-punta-para-producir-etileno?idiom=e>. Fecha de consulta: 27/08/2019.
- [30] S. M. Sadrameli, "Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review", *Fuel*, vol. 173, pp. 285-297, 2016.
- [31] J. Ungerer, L. Tao, M. Davis, M. Ghirardi, P. C. Maness y J. Yu, "Sustained photosynthetic conversion of CO<sub>2</sub> to ethylene in recombinant cyanobacterium *Synechocystis* 6803", *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 10, pp. 8998-9006, 2012.
- [32] C. Eckert, W. Xu, W. Xiong, S. Lynch, J. Ungerer, L. Tao, R. Gill, P.-C. Maness y J. Yu, "Ethylene-forming enzyme and bioethylene production", *Biotechnology for biofuels*, vol. 7, n° 1, p. 33, 2014.
- [33] A. Morschbacker, "Bio-ethanol based ethylene", *Journal of Macromolecular Science®*, Part C: Polymer Reviews, vol. 49, n° 2, pp. 79-84, 2009.
- [34] M. L. Rodriguez, D. E. Ardisson, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, E. López, M. N. Pedernera y D. O. Borio, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study", *Catalysis Today*, vol. 157, n° 1-4, pp. 303-309, 2010.
- [35] J. Ouyang, F. Kong, G. Su, Y. Hu y Q. Song, "Catalytic conversion of bio-ethanol to ethylene over La-modified HZSM-5 catalysts in a bioreactor", *Catalysis letters*, vol. 132, n° 1-2, pp. 64-74, 2009.

- [36] F. G. Hashim, "Catalytic Reaction of Ethanol into Light Olefins Over 2wt% CuO/HZSM-5", *Engineering and Technology Journal*, vol. 37, nº 2part (B) Science, pp. 41-44, 2019.
- [37] D. Fan, D. J. Dai y H. S. Wu, "Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations", *Materials*, vol. 6, nº 1, pp. 101-115, 2013.
- [38] P. S. Nigam y A. Singh, "Production of liquid biofuels from renewable resources", *Progress in energy and combustion science*, vol. 37, nº 1, pp. 52-68, 2011.
- [39] J. S. Valente, R. Q. Solórzano y H. Armendáriz, "Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes", *The Catalyst Review*, vol. 31, nº 8, pp. 6-13, 2018.
- [40] J. H. Brophy, K. Jarosch, T. J. Mazanec, M. B. Schmidt, L. J. Silva, A. L. Tonkovich, F. Pesa y D. J. Hesse, "Catalytic oxidative dehydrogenation, and microchannel reactors for catalytic oxidative dehydrogenation". Washington, DC: U.S. Patente 7,402,719, 22 07 2008.
- [41] A. Acevedo B., "Deshidrogenación oxidativa del N-pentano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con Galio y Antimonio", Caracas: Universidad Central de Venezuela, 2011.
- [42] T. Ren, M. Patel y K. Blok, "Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes", *Energy*, vol. 31, nº 4, pp. 425-451, 2006.
- [43] Petroleos Mexicanos, "Petroquímicos básicos". Actualizada:16/12/2019. Disponible en: <https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Precios/Paginas/PQB.aspx>. Fecha de consulta: 02/02/2020.
- [44] A. De la Vega Navarro y J. Ramírez Villegas, "El Gas de Lutitas (Shale Gas) en México: Recursos, explotación, usos, impactos", *Economía UNAM.*, vol. 12, nº 34, pp. 79-105, 2015.
- [45] P. Haro, P. Ollero y F. Trippe, "Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production", *Fuel processing technology*, vol. 114, pp. 35-48, 2013.
- [46] T. Dijkmans, S. P. Pyl, M. F. Reyniers, R. Abhari, K. M. Van Geem y G. B. Marin,

“Production of bio-ethene and propene: alternatives for bulk chemicals and polymers”, Green Chemistry, vol. 15 , n° 11, pp. 3064-3076, 2013.

- [47] I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. Van Geem y G. B. Marin, “New trends in olefin production”, Engineering, vol. 3, n° 2, pp. 171-178, 2017.
- [48] O. Desponds, R. L. Keiski y G. A. Somorjai, “The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum-vanadium-niobium oxide catalysts: the role of catalyst composition”, Catalysis letters, 19(1), 17-32., vol. 19, n° 1, pp. 17-32, 1993.
- [49] G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, J. S. Valente y C. O. Castillo-Araiza, “Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system”, Chemical Engineering Journal, vol. 252, pp. 75-88, 2014.
- [50] C. A. Gärtner, A. C. van Veen y J. A. Lercher, “Oxidative dehydrogenation of ethane: common principles and mechanistic aspects”, ChemCatChem, vol. 5 , n° 11, pp. 3196-3217, 2013.
- [51] I. O. Santos Mendoza, “Modelado del comportamiento de una reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado”, Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2013.
- [52] C. Yokoyama, S. S. Bharadwaj y L. D. Schmidt, “Platinum-tin and platinum-copper catalysts for autothermal oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene”, Catalysis letters, vol. 38, n° 3-4, pp. 181-188, 1996.
- [53] A. Beretta y P. Forzatti, “High-temperature and short-contact-time oxidative dehydrogenation of ethane in the presence of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> catalysts”, Journal of Catalysis, vol. 200, n° 1, pp. 45-58, 2001.
- [54] O. V. Buyevskaya, D. Wolf y M. Baerns, “Ethylene and propene by oxidative dehydrogenation of ethane and propane: Performance of rare-earth oxide-based catalysts and development of redox-type catalytic materials by combinatorial methods”, Catalysis today, vol. 62 , n° 1, pp. 91-99, 2000.

- [55] Z. Wang, L. Chen, G. Zou, X. Luo, R. Gao, L. Chou y X. Wang, "A novel  $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Catalysis Communications*, vol. 25, pp. 45-49, 2010.
- [56] Y. Gao, L. M. Neal y F. Li, "Li-Promoted  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4-\delta}$  Core-Shell Redox Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane under a Cyclic Redox Scheme", *ACS Catalysis*, vol. 6, n° 11, p. 7293-7302, 2016.
- [57] Q. Ge, B. Zhaorigetu, C. Yu, W. Li y H. Xu, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over Mn-based catalysts", *Catalysis letters*, vol. 68 , n° 1-2, pp. 59-62, 2000.
- [58] E. Morales y J. H. Lunsford, "Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst", *Journal of Catalysis*, vol. 118, n° 1, pp. 255-265, 1989.
- [59] L. Ji, J. Liu, X. Chen y M. Li, "Effect of group VIII elements on the behavior of Li/CaO catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethane", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 62, n° 1, pp. 121-128, 1997.
- [60] B. Tope, Y. Zhu y J. A. Lercher, "Oxidative dehydrogenation of ethane over  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  supported LiCl containing eutectic chloride catalysts", *Catalysis today*, vol. 123, n° 1-4, pp. 113-121, 2007.
- [61] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad y F. Bozon-Verduraz, "Titania-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts: characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation", *Journal of catalysis*, vol. 202, n° 1, pp. 118-128, 2001.
- [62] B. Solsona, V. A. Zazhigalov, J. L. Nieto, I. V. Bacherikova y E. A. Diyuk, "Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 249, n° 1, pp. 81-92, 2003.
- [63] M. V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro y M. A. Banares, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity", *Catalysis Today*, vol. 118, n° 3-4, pp. 279-287, 2006.

- [64] P. Botella, A. Dejoz, J. L. Nieto, P. Concepcion y M. I. Vázquez, "Selective oxidative dehydrogenation of ethane over MoVSbO mixed oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 298, pp. 16-23, 2006.
- [65] P. Botella, P. G.-G. E. Botella, A. Dejoz, J. L. Nieto, M. I. Vázquez y J. González-Calbet, "Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 225, nº 2, pp. 428-438, 2004.
- [66] H. Zhu, D. C. Rosenfeld, D. H. Anjum, S. S. Sangaru, Y. Saih, S. Ould-Chikh y J. M. Basset, "Ni-Ta-O mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", *Journal of Catalysis*, vol. 329, pp. 291-306, 2015.
- [67] H. Zhu, S. Ould-Chikh, D. H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J. M. Basset y V. Caps, "Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane", *Journal of catalysis*, vol. 285 , nº 1, pp. 292-303, 2012.
- [68] J. L. Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez y A. Dejoz, "The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts", *Chemical communications*, vol. 17, pp. 1906-1907, 2002.
- [69] J. L. Nieto, P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz y M. I. Vázquez, "Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts", *Catalysis today*, vol. 91, pp. 241-245, 2004.
- [70] J. S. Valente, E. Maya-Flores, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano y J. M. L. Nieto, "Metal solution precursors: their role during the synthesis of MoVTeNb mixed oxide catalysts", *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, nº 12, pp. 3123-3132, 2018.
- [71] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. Del Angel, N. Nava, A. Massó y J. M. L. Nieto, "Chemical, structural, and morphological changes of a MoVTeNb catalyst during oxidative dehydrogenation of ethane", *ACS Catalysis*, vol. 4, nº 5, pp. 1292-1301, 2014.
- [72] T. T. Nguyen, M. Aouine y J. M. M. Millet, "Optimizing the efficiency of MoVTeNbO catalysts for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene", *Catalysis Communications*,



vol. 21, pp. 22-26, 2012.

- [73] B. Solsona, M. I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción y J. M. L. Nieto, "Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo–V–Nb–Te mixed-oxide catalysts", *Journal of catalysis*, vol. 252, nº 2, pp. 271-280, 2007.
- [74] P. Botella, A. Dejoz, M. C. Abello, M. I. Vázquez, L. Arrúa y J. L. Nieto, "Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo–V–X (X= Nb, Sb, Te) mixed oxides", *Catalysis Today*, vol. 142, nº 3-4, pp. 272-277, 2009.
- [75] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova y J. M. M. Millet, "Ni–Nb–O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, vol. 390, nº 1-2, pp. 148-157, 2010.
- [76] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos y G. A. Martin, "Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals", *Applied Catalysis A: General*, vol. 163, nº 1-2, pp. 227-235, 1997.
- [77] D. Delgado, R. Sanchís, J. A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona y J. M. L. Nieto, "Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane", *Catalysis Today*, vol. 333, pp. 10-16, 2019.
- [78] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa y K. Suzuki, "Selective oxidation of ethane and propane over sulfated zirconia-supported nickel oxide catalysts", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 76, nº 3, pp. 265-272, 2001.
- [79] K. I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi y T. Suzuki, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 260, nº 1-2, pp. 144-151, 2006.
- [80] X. Lin, K. R. Poeppelmeier y E. Weitz, "Oxidative dehydrogenation of ethane with oxygen catalyzed by K–Y zeolite supported first-row transition metals", *Applied Catalysis A: General*, vol. 381, nº 1-2, pp. 114-120, 2010.
- [81] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing y Y. Xie, "Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", *Applied Catalysis A: General*, vol. 240, nº 1-2, pp. 143-150, 2003.

- [82] B. Solsona, P. Concepción, J. M. L. Nieto, A. Dejoz, J. Cecilia, S. Agouram, M. D. Soriano, V. Torres, J. Jiménez-Jiménez y E. Rodríguez Castellon, "Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, nº 10, pp. 3419-3429, 2016.
- [83] R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M. D. Soriano, M. I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona y J. M. L. Nieto, "NiO diluted in high surface area TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Applied Catalysis A: General*, vol. 536, pp. 18-26, 2017.
- [84] Y. Wu, J. Gao, Y. He y T. Wu, "Preparation and characterization of Ni-Zr-O nanoparticles and its catalytic behavior for ethane oxidative dehydrogenation", *Applied surface science*, vol. 258, nº 11, pp. 4922-4928, 2012.
- [85] B. Solsona, J. M. L. Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars y M. I. Vázquez, "Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-W-O mixed metal oxide catalysts", *Journal of catalysis*, vol. 280, nº 1, pp. 28-39, 2011.
- [86] Y. Wu, A. Yan, Y. He, B. Wu y T. Wu, "Ni-Ag-O as catalyst for a novel one-step reaction to convert ethane to ethylene oxide", *Catalysis Today*, vol. 158, nº 3-4, pp. 258-262, 2010.
- [87] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol y J. M. L. Nieto, "Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts", *Catalysis today*, vol. 180, nº 1, pp. 51-58, 2012.
- [88] J. M. L. Nieto, B. Solsona, R. K. Grasselli y P. Concepción, "Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane", *Topics in Catalysis*, vol. 57, nº 14-16, pp. 1248-1255, 2014.
- [89] I. Chorkendorff y J. W. Niemantsverdriet, "Concepts of modern catalysis and kinetics", Weinheim: John Wiley & Sons, 2017.
- [90] R. Grabowski y J. Słoczyński, "Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VOx/SiO<sub>2</sub> pure and with potassium additive", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 44, nº 10, pp. 1082-1093, 2005.

- [91] D. Creaser y B. Andersson, "Oxidative dehydrogenation of propane over V· Mg· O: kinetic investigation by nonlinear regression analysis", *Applied Catalysis A: General*, vol. 141, nº 1-2, pp. 131-152, 1996.
- [92] N. Armas, J. M. L. Nieto, J. Papa, B. Solsona y A. Briceño, "Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over a SiO<sub>2</sub>-Supported VMgO Catalyst", *Rev. Téc. Fac. Ing. de LUZ*, vol. 26, nº 2, pp. 117-126, 2003.
- [93] Scopus, "Sources", Disponible en: <https://www.scopus.com/>. Fecha de consulta: 05/02/2020.
- [94] S. A. Al-Ghamdi, M. M. Hossain y H. I. de Lasa, "Kinetic modeling of ethane oxidative dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized-bed riser simulator", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, nº 14, pp. 5235-5244, 2013.
- [95] P. J. Donaubauer, D. M. Melzer, K. Wanninger, G. Mestl, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher y O. Hinrichsen, "Intrinsic kinetic model for oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTNb mixed metal oxides: A mechanistic approach", *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, p. 123195, 2020.
- [96] I. I. Mishanin y V. I. Bogdan, "Advantages of ethane oxidative dehydrogenation on the MoVNbTeO<sub>x</sub> catalyst under elevated pressure", *Mendeleev Communications*, vol. 29, nº 4, pp. 455-457, 2019.
- [97] D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, S. Zeyß y U. Dingerdissen, "Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over Mo<sub>1</sub>V<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.12</sub>Pd<sub>0.0005</sub>O<sub>x</sub>. II Kinetic Modelling", *Journal of Catalysis*, vol. 205, p. 32-43, 2002.
- [98] S. Gaab, T. E. Müller y J. A. Lercher, "Kinetics and mechanism of the oxidative dehydrogenation of ethane over Li/Dy/Mg/O/(Cl) mixed oxide catalysts", *Topics in Catalysis*, vol. 46, nº 1-2, pp. 101-110, 2007.
- [99] G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, D. Rios-Morales, J. A. Ayala-Romero y C. O. Castillo-Araiza, "Kinetic and reactor performance of a Ni-based catalyst during the production of ethene", *Chemical Engineering Communications*, vol. 205, nº 3, pp. 372-386, 2018.

- [100] E. Heracleous y A. A. Lemonidou, "Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling", *Journal of Catalysis*, vol. 237 , nº 1, pp. 175-189, 2006.
- [101] R. Quintana-Solórzano, G. Barragán-Rodríguez, H. Armendáriz-Herrera, J. M. L. Nieto y J. S. Valente, "Understanding the kinetic behavior of a Mo–V–Te–Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane", *Fuel* , vol. 138, pp. 15-26, 2014.
- [102] G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza y C. O. Castillo-Araiza, "Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTaNbO/TiO<sub>2</sub> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor", *Chemical Engineering Journal* , vol. 280, pp. 682-694, 2015.
- [103] C. A. Camacho, "Comportamiento cinético a altas presiones y a temperaturas moderadas de la deshidrogenación oxidativa de etano utilizando un óxido metálico a base de níquel" (Predoctoral), México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2018.
- [104] P. Eng&Tech, "Microactivity-Reference User's Manual V8.2", Madrid.
- [105] P. N. Brown, G. D. Byrne y A. C. Hindmarsh, "VODE: A variable-coefficient ODE solver", *SIAM journal on scientific and statistical computing*, vol. 10, nº 5, pp. 1038-1051, 1989.
- [106] J. Dongarra, L. T. Yang, O. F. Rana y B. Di Martino, *High Performance Computing and Communications: First International Conference*, Sorrento: Springer Science & Business Media, 2005.
- [107] G. Che-Galicia, "Comportamiento de un óxido mixto multimetalico (MoNTaNbO) como catalizador para la deshidrogenacion oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado" (Tesis Doctoral), México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2016.
- [108] P. T. Boggs, P. T. Boggs, J. E. Rogers y R. B. Schnabel, "User's reference guide for odrpack version 2.01: Software for weighted orthogonal distance regression", Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1992.
- [109] J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske y A. A. Treviño, "The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis", Washington DC : American Chemical Society,

1993.

- [110] M. Boudart y G. Djéga-Mariadassou, "Kinetics of heterogeneous catalytic reactions", Princeton University Press, 2014.
- [111] M. Alagiri, S. Ponnusamy y C. Muthamizhchelvan, "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 23, nº 3, pp. 728-732, 2012.
- [112] J. Al Boukhari, A. Khalaf y R. Awad, "Structural and electrical investigations of pure and rare earth (Er and Pr)-doped NiO nanoparticles", Applied Physics A, vol. 126, nº 1, p. 74, 2020.
- [113] L. M. Anovitz y D. R. Cole, "Characterization and analysis of porosity and pore structures", Reviews in Mineralogy and geochemistry, vol. 80, nº 1, pp. 61-164, 2015.
- [114] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", Catalysis Today, vol. 41, nº 1-3, pp. 207-219, 1998.
- [115] K. J. A. Raj y B. Viswanathan, "Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile", Indian Journal of Chemistry, vol. 48A, pp. 1378-1382, 2009.
- [116] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing y Y. Xie, "Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene", Applied Catalysis A: General, vol. 240 , nº 1-2, pp. 143-150, 2003.
- [117] M. M. Barsan y F. C. Thyron, "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Co molybdate catalyst", Catalysis Today, vol. 81, nº 2, pp. 159-170, 2003.
- [118] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel y A. Seidel-Morgenstern, "Selective oxidation of ethane over a VO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst-investigation of the reaction network", Applied Catalysis A: General, vol. 260 , nº 1, pp. 101-110, 2004.
- [119] J. M. Smith, "Introducción a la termodinámica en ingeniería química", Nueva York: McGraw-Hill, 1996.

- [120] O. Levenspiel, "Ingeniería de las reacciones químicas", Tercera edición ed., México: Limusa Wiley, 2004.
- [121] Q. Meyer, "Hoja de datos de seguridad. Nitrato de Níquel". Actualizada: 11/08/2009. Disponible en: [http://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/reactivos/hds\\_1810.pdf](http://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/reactivos/hds_1810.pdf). Fecha de consulta: 29/02/2020.
- [122] Q. Meyer, "Hoja de datos de seguridad. Ácido óxalico dihidratado". Actualizada: 12/10/2018. Disponible en: [http://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/materias/hds\\_5305.pdf](http://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/materias/hds_5305.pdf). Fecha de consulta: 29/02/2020.
- [123] Sigma-Aldrich, "Ficha de datos de seguridad. Oxalato de estaño (II)". Actualizada: 15/01/2020. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/402761?lang=es&region=MX>. Fecha de consulta: 29/02/2020.
- [124] L. Szirtes, J. Megyeri y E. Kuzmann, "Thermal treatment on tin(II/IV) oxalate, EDTA and sodiuminositol-hexaphosphate", Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 107, n° 3, pp. 1225-1230, 2012.

# Apéndice A

---

## Termodinámica de la DHO-Et

La mayoría de los productos que usamos en la actualidad derivan de un proceso químico en el que se ve implicado uno o más reactores y por lo tanto uno o más reacciones. Por ello el estudio de la reacción es un aspecto muy importante en el desarrollo de ingeniería de reactores, para fines comerciales, propiedades como la velocidad de reacción y conversión al equilibrio son importantes en la investigación y aprovechamiento de reacciones químicas. Aunque ambas cantidades dependen de la temperatura, presión y composición de reactantes, proporcionan diferente información, por un lado, la velocidad de reacción sirve para conocer qué cantidad de sustancia que se convierte por unidad de volumen y tiempo, en cambio, la conversión al equilibrio indica hasta qué punto ocurre la reacción bajo ciertas condiciones de operación. Esto también da la pauta para saber si es posible o no iniciar la investigación experimental de un proceso [119]. En el caso de la DHO-Et, se realizó un estudio termodinámico considerando el esquema de reacción presentado en la Figura A.1.

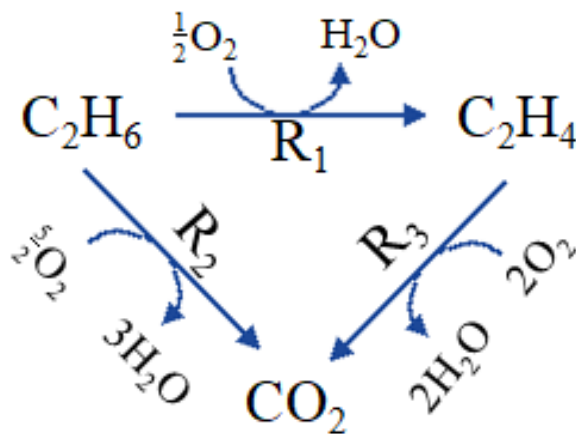


Figura A.1. Esquema de reacción de la DHO-Et.

## A.1. Cálculo de la entalpía de reacción

Como primer paso en el estudio termodinámico se realizó el cálculo de la entalpía de reacción a diferentes temperaturas, para cada una de las reacciones mostradas en la Figura A.1. De manera general se considera la siguiente reacción:



donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son los coeficientes estequiométricos y  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  las especies reaccionantes.

El calor desprendido o absorbido durante una reacción a una temperatura  $T$ , se calcula a partir del calor de reacción ( $\Delta H_{rxn}$ ) y es calculado como:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (\text{A.2})$$

donde,  $\Delta H_{rxn}^{\circ}$  es el calor de reacción estándar a la temperatura de referencia ( $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$ ), calculado como:

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum v_i \Delta H_{fi}^{\circ} \quad (\text{A.3})$$

con  $v_i$  como el coeficiente estequiométrico (positivo para producto y negativo para reactivos) y  $\Delta H_{fi}^{\circ}$  el calor de formación de la especie  $i$ . Para la reacción de la ecuación (A.1)

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = c\Delta H_{fC}^{\circ} + d\Delta H_{fD}^{\circ} - a\Delta H_{fA}^{\circ} - b\Delta H_{fB}^{\circ} \quad (\text{A.4})$$

También en la ecuación (A.2),  $\Delta C_p$  es término de capacidad calorífica a presión constante que incluye a reactivos y productos, es decir:

$$\Delta C_p = cC_{pC} + dC_{pD} - aC_{pA} - bC_{pB} \quad (\text{A.5})$$

Pero  $C_{pi}$ , también es función de la temperatura y se expresa del modo siguiente:

$$\frac{C_{pi}}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \quad (\text{A.6})$$



donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  son constantes características de la sustancia en particular. Aplicando las ecuaciones A.3-A.6 en la ecuación A.2, se obtiene:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^{\circ} + R \left[ \Delta\alpha(T - T_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta\delta}{T - T_0} \right] \quad (\text{A.7})$$

donde, para productos y reactivos  $\Delta\alpha = \sum v_i A_i$ , con definiciones análogas para  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$  y  $\Delta\delta$ .

Aplicando los cálculos anteriores para las reacciones de DHO-Et, en la Figura A.2 se observa la entalpía de reacción contra la temperatura. Se observa que las tres reacciones son exotérmicas, siendo la reacción selectiva de etano a etileno la que presenta menor entalpía de reacción.

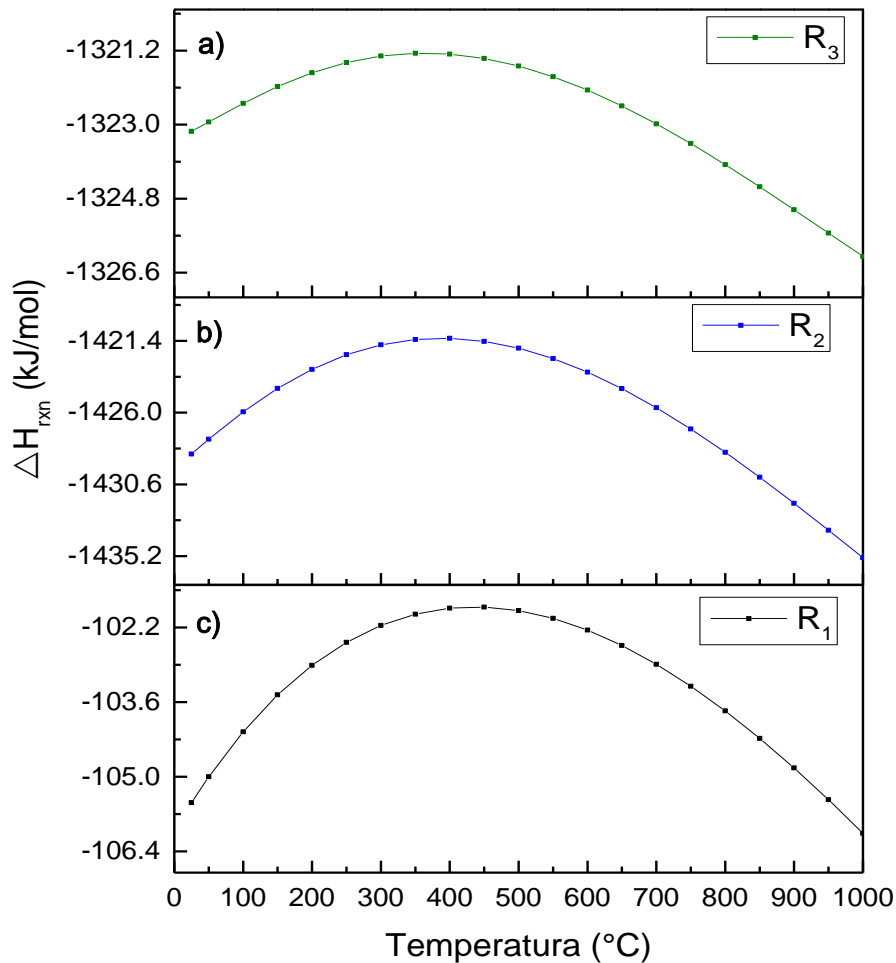


Figura A.2. Entalpías de reacción a diferentes temperaturas, a) reacción de etano a etileno. b) reacción de etileno a CO<sub>2</sub> y c) reacción de etano a CO<sub>2</sub>.

## A.2. Entropía de reacción

La entropía puede ser definida como la medida del desorden de una sustancia y cuanto mayor es el desorden mayor en la entropía. Para calcular la entropía de reacción con dependencia de la temperatura y presión se tiene la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{rxn}(T, P) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta S_{fi}^{\circ} + \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int_{P_{ref}}^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (A.8)$$

donde  $\Delta S_{fi}^{\circ}$  es la entropía estándar de formación de la especie  $i$ . Además las integrales de la Ecuación A.8 están definidas como:

$$\int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta \alpha \ln \frac{T}{T_0} + \left[ \Delta \beta T_0 + \left( \Delta \gamma T_0^2 + \frac{\Delta \delta}{T^2} \right) \left( \frac{T - T_0}{2T_0} \right) \right] \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (A.9)$$

$$\int_{P_{ref}}^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \int_{P_{ref}}^P \frac{R}{P} dP \quad (A.10)$$

En la Figura A.3 se presenta la entropía de reacción para las reacciones de la DHO-Et (Ver Figura A.1), se observa que para las tres reacciones la entropía cambia ligeramente con la temperatura, pero al aumentar la presión la entropía disminuye.

Así mismo también en las Figura A.3a y 3b se observa que la reacción de etano a etileno y la reacción de etileno hacia  $\text{CO}_2$  presentan  $\Delta S_{rxn} > 0$  por lo que los productos están más desordenados que los reactivos. En el caso de la reacción de oxidación total de etano a  $\text{CO}_2$ , los productos presentan menos desorden que los reactivos ya que se tienen valores de  $\Delta S_{rxn} < 0$ .

También se observa que la reacción selectiva hacia etileno presenta  $\Delta H_{rxn}$  negativo y  $\Delta S_{rxn}$  positivo por lo que la reacción es favorecida y tiende a formar productos (etileno y agua).

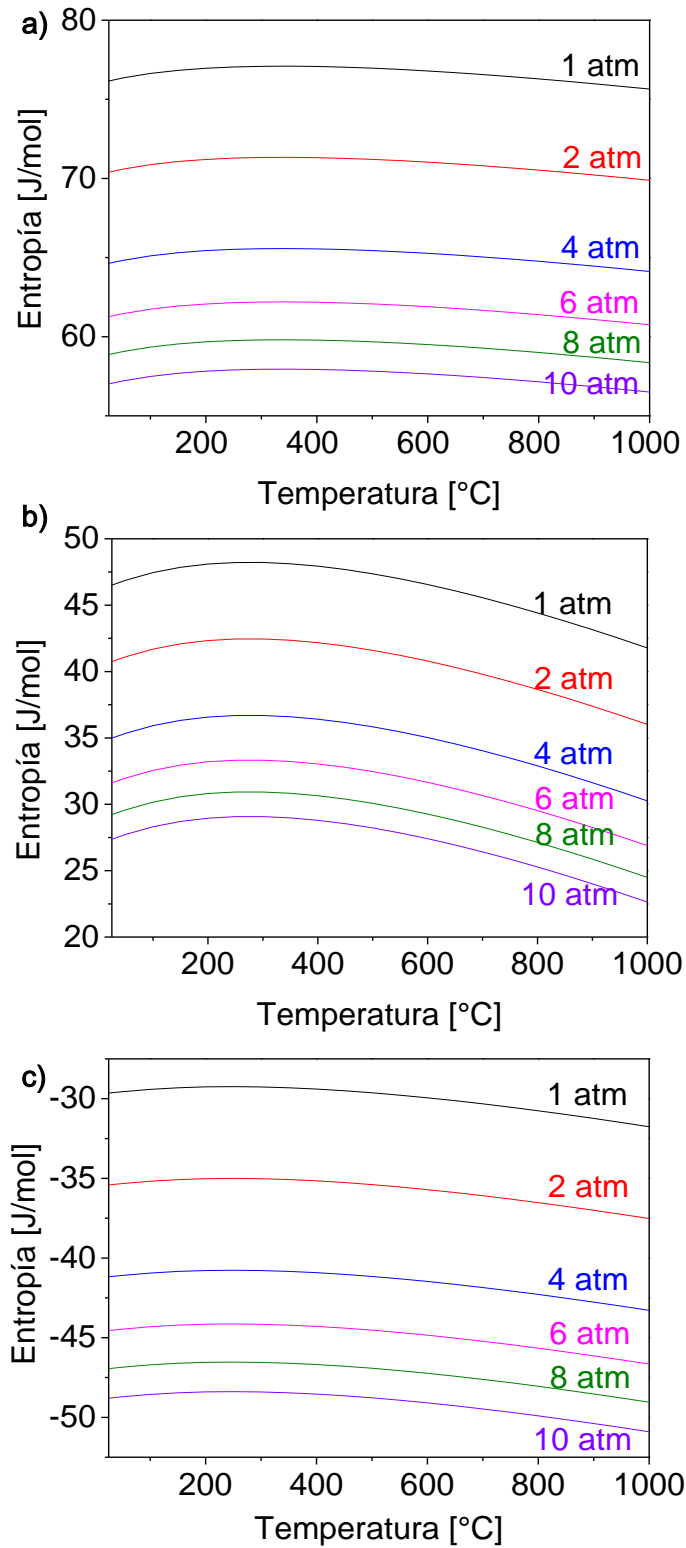


Figura A.3. Entropías de reacción a diferentes presiones y temperaturas, a) reacción de etano a etileno. b) reacción de etileno a CO<sub>2</sub> y c) reacción de etano a CO<sub>2</sub>.

### A.3. Energía libre de Gibbs

Es una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química, de acuerdo al siguiente criterio:

- Si  $\Delta G = 0$ , reacción en equilibrio (reversible)
- Si  $\Delta G < 0$ , reacción espontánea que se desplaza hacia los productos
- Si  $\Delta G > 0$ , la reacción no es espontánea
- 

La energía libre de Gibbs se define como:

$$\Delta G = \Delta H(T, P) - T\Delta S(T, P) \quad (\text{A.11})$$

Para cada especie  $i$  de una reacción química

$$G_i = H_i(T, P) - TS_i(T, P) \quad (\text{A.12})$$

Multiplicando por el coeficiente estequiométrico  $\nu_i$  y aplicando la suma de cada una de las especies

$$\sum \nu_i G_i = \sum \nu_i H_i(T, P) - T \sum \nu_i S_i(T, P) \quad (\text{A.13})$$

Así, de manera general para la reacción A.1, la energía libre de Gibbs estándar de reacción es:

$$\Delta G_{rxn}^T = \sum_j \nu_j \Delta G_{fj} - \sum_i \nu_i \Delta G_{fi} \quad (\text{A.14})$$

En la Figura A.4 se presenta la energía de Gibbs para las reacciones de la DHO-Et (ver Figura A.1), se observa que las tres reacciones tienen  $\Delta G < 0$  por lo que las reacciones son espontáneas y se desplazan hacia los productos. También se observa que la energía de Gibbs disminuye con el aumento en la temperatura pero en el caso de la presión no hay mucha variación de la energía de Gibbs.

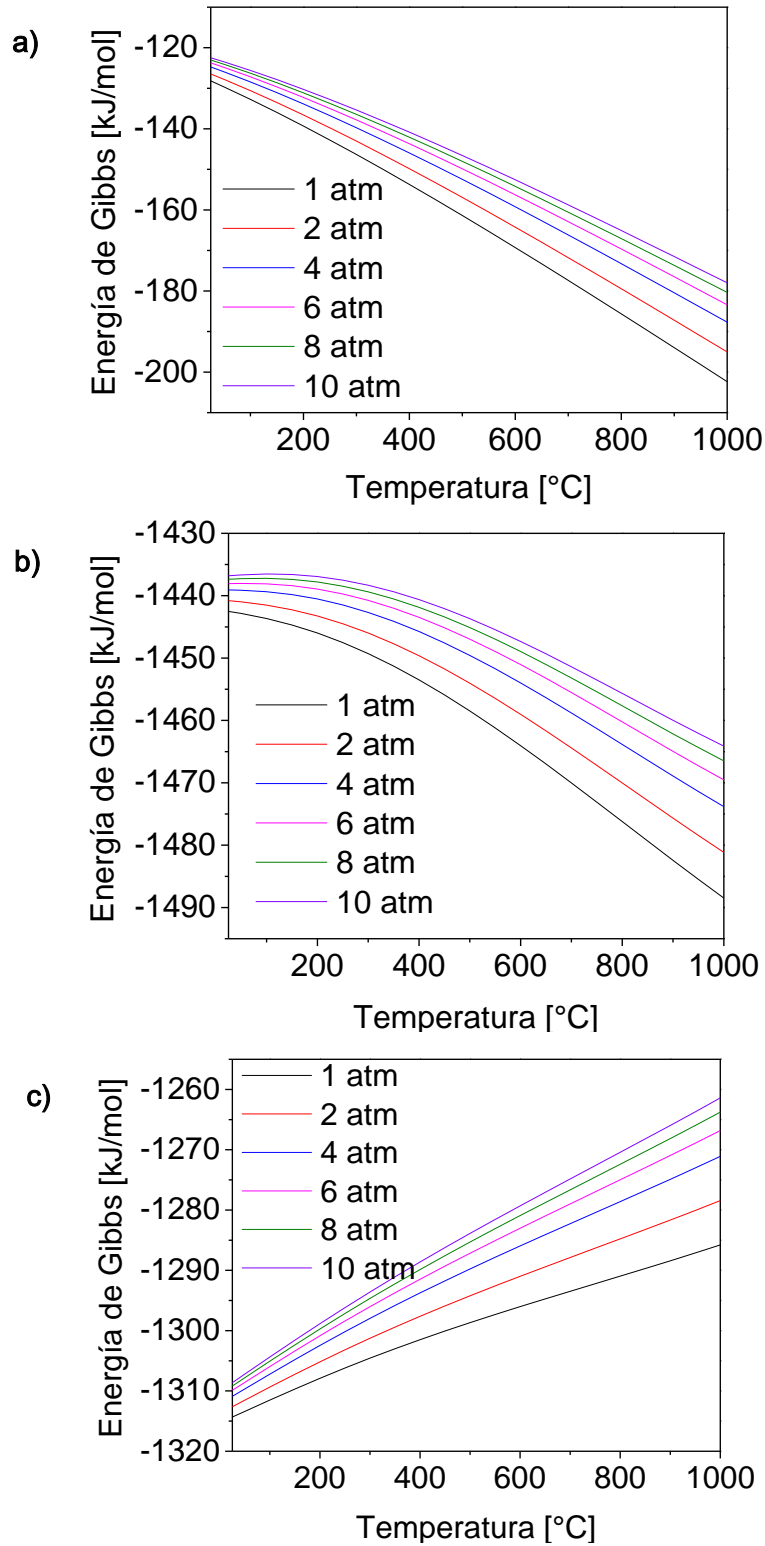


Figura A.4. Energía libre de Gibbs estándar de reacción, a) reacción de etano a etileno, b) reacción de etileno a  $\text{CO}_2$  y c) reacción de etano a  $\text{CO}_2$ .

#### A.4. Constante de equilibrio y conversión al equilibrio

Las constantes de equilibrio, y por lo tanto las composiciones en el equilibrio en sistemas reaccionantes, pueden calcularse a partir de la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, se debe recordar que los sistemas reales no alcanzan necesariamente esta conversión: por lo tanto, las conversiones calculadas a partir de la termodinámica son solamente valores sugeridos alcanzables [120].

En el equilibrio  $\Delta G = 0$ , la constante de equilibrio, en condiciones estándar (298 K y 101.33 kPa) es considerada como:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^o}{RT} \quad (\text{A.15})$$

donde:

$$\Delta G^o = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta G_{T_{ref},i}^f = -RT \ln \left( \frac{\prod_{p=1}^{Np} C_p^k}{\prod_{r=1}^{Nr} C_r^j} \right) \quad (\text{A.16})$$

siendo los subíndices p y r, producto y reactivo, respectivamente.

Para extrapolar el valor de  $K$ , se utiliza la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K}{K_{T_{ref}}} = -\frac{\Delta H^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (\text{A.17})$$

Además,  $K$  es relacionada con la presión mediante la siguiente ecuación:

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (p^o)^{a+b-c-d} \quad (\text{A.18})$$

donde  $P_i$  es la presión parcial de la especie reaccionante (A, B, C y D),  $p^o$  la presión en condiciones estándar (101.33 kPa) y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos (ver Ecuación A.1).

En el equilibrio  $K$ , también puede ser definida como:

$$K = \frac{C_{A0} X_{Aeq}}{C_{A0} (1 - X_{Aeq})} = \frac{X_{Aeq}}{1 - X_{Aeq}} \quad (\text{A.19})$$

Despejando  $X_{Aeq}$ , se tiene que la conversión en el equilibrio es:

$$X_{Aeq} = \frac{K}{K + 1} \quad (\text{A.18})$$

Aplicando estos cálculos para la reacción de DHO-Et, se obtiene la Figura A.5 donde se presenta el efecto de la temperatura y la presión sobre la conversión en el equilibrio. En la figura se observa que la conversión disminuye ligeramente al aumentar la temperatura lo cual es característico de reacciones exotérmicas, además se observa que se alcanzan conversiones cercanas a 1 por lo que la reacción no está limitada termodinámicamente.

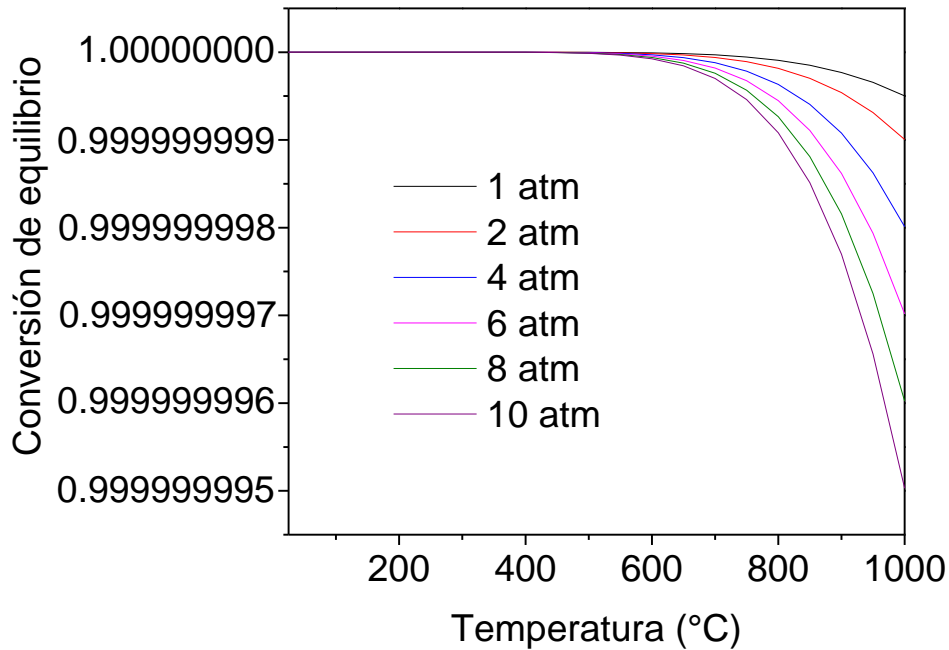


Figura A.5. Conversión al equilibrio a diferentes temperaturas y presiones.

# Apéndice B

## Calibración del cromatógrafo de gases

El aspecto más importante en el análisis cromatográfico de los efluentes en la salida del reactor es la curva de calibración, puesto que la precisión del análisis estará en función de la precisión de la calibración del equipo. La calibración es el proceso de determinar los factores de respuesta que se utilizan para calcular las concentraciones absolutas de componentes mediante la inyección de estándares de calibración especialmente preparados, la presentación gráfica de este proceso es la curva de calibración Figura B.1, la cual debe ser construida para cada compuesto que se requiera analizar y para cada detector que se utilice en el análisis.

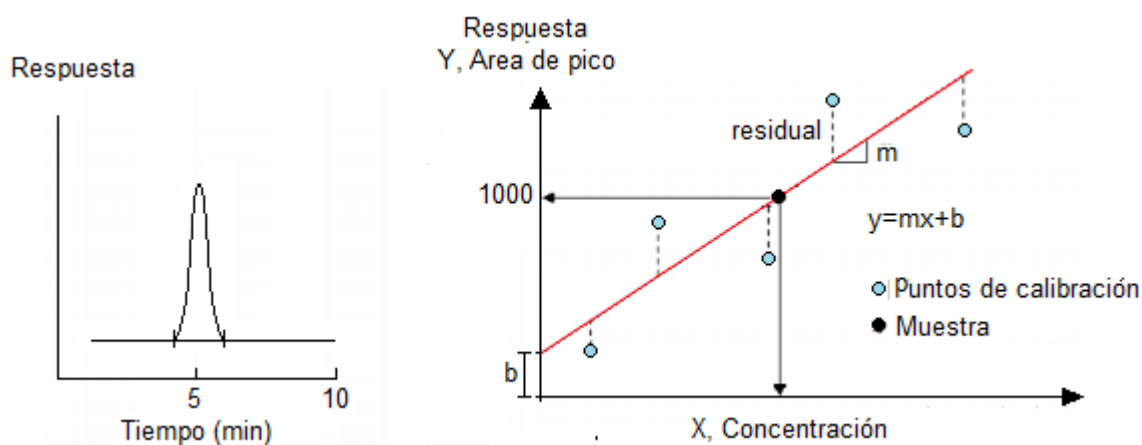


Figura B.1. Cromatograma con la señal del compuesto y curva de calibración.

En el caso de estudio de la DHO-Et, se realizó una calibración multinivel para los compuestos a la salida del reactor (etano, etileno y  $\text{CO}_2$ ), para los detectores FID y TCD. Se inyectaron flujos volumétricos de mezclas diluidas etano-nitrógeno, etileno-nitrógeno y  $\text{CO}_2$ -Nitrógeno, variando las composiciones molares en un rango de 0-12 %. Las curvas de calibración se muestran en la Figura B.2, etano y etileno se calibraron mediante el detector FID y dióxido de carbono con el detector TCD. Para la recta del calibrado se usó el método de



mínimos cuadrados, es decir, se determinó aquella recta que haga que la suma de los cuadrados de las distancias verticales entre cada punto experimental y la recta de calibrado sea mínima o tienda a cero (Figura B.1).

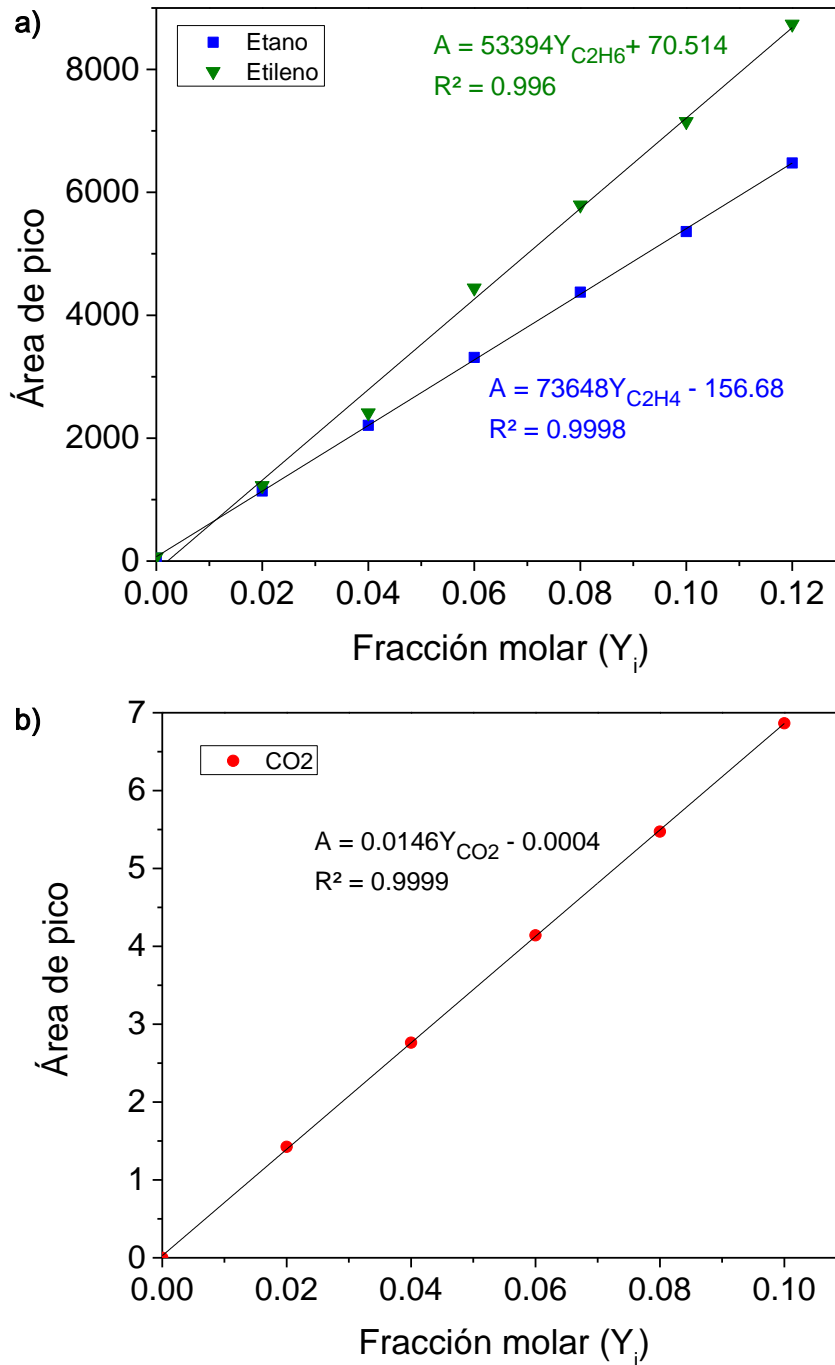


Figura B.2. a) Curva de calibración en el detector de ionización de flama FID. b) Curva de calibración para el detector de conductividad térmica TCD.

# Apéndice C

## Propiedades de las sales precursoras

Tabla C.1. Datos de seguridad de las sales precursoras [121-124].

Propiedad	Nitrato de níquel	Ácido Oxálico	Oxalato de estaño
Fórmula	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnC}_2\text{O}_4$
Masa molar [g mol <sup>-1</sup> ]	290.81	126.07	206.73
Peso específico	2.05	1.65 a 18.5°C	
Temperatura de fusión [°C]	56.7	101.5	280
Temperatura de descomposición [°C]	137	149	247-352
<b>Clasificación de riesgo</b>			
Salud	1	3	N/A
Inflamabilidad	0	1	N/A
Reactividad	0	0	N/A
Equipo de protección personal (EPP)	Anteojos de seguridad, guantes y respirador de vapores	Anteojos de seguridad y guantes	Máscara de filtro para protección contra gases y partículas
Color de almacenaje	Amarrillo	Blanco	N/A

# Apéndice D

---

## Producción científica

27° Congreso Iberoamericano de Catálisis. Puerto Vallarta, México 2020

Modalidad: Oral (7-12 de junio).

E. Moreno-Barrueta, A. A. Morales-Pérez\*, C. Alvarado-Camacho, C. O. Castillo-Araiza. On the Dynamics of the Catalyst Surface during the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene.

3<sup>rd</sup> International Energy Conference. Morelia, México 2019

Modalidad: Poster (9-13 de septiembre) Premiación del 3er lugar

E. Moreno-Barrueta. C. Alvarado-Camacho, A.A. Morales-Pérez, C.O. Castillo- Araiza. "Kinetic Modeling of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene from Dynamic Experiments".

Memorias disponibles en: [https://amexen.org/iec/2019/docs/proceedings\\_iec19.pdf](https://amexen.org/iec/2019/docs/proceedings_iec19.pdf), ISSN: 2448-5624 página-655

3<sup>rd</sup> International Energy Conference. Morelia, México 2019

Modalidad: Oral (9-13 de septiembre).

A. Romero-Limones, E. Moreno Barrueta, A. Hernández-Aguirre, C. Alvarado-Camacho, A.A. Morales-Pérez, C.O. Castillo-Araiza. "Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of ethane to produce ethylene over NiSnO".

Memorias disponibles en: [https://amexen.org/iec/2019/docs/proceedings\\_iec19.pdf](https://amexen.org/iec/2019/docs/proceedings_iec19.pdf). ISSN: 2448-5624 página-409

1<sup>st</sup> CBI Students' Meeting. Ciudad de México 2018

Modalidad: Poster (24-28 de septiembre)

E. Moreno Barrueta. C. Alvarado Camacho, A.A. Morales Pérez, C.O. Castillo Araiza. "Kinetic-experimental study of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in NiOSn catalysts".



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00117

Matrícula: 2173802056

Evaluación del comportamiento cinético de un catalizador de Ni-Sn-O durante la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 5 del mes de junio del año 2020 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA  
DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ  
DR. VICTOR MANUEL RIVERA APREDONDO



EMILY MORENO BARRUETA  
ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: EMILY MORENO BARRUETA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISO

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN  
GUAREGUA

VOCAL

DR. JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ

SECRETARIO

DR. VICTOR MANUEL RIVERA ARREDONDO