



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Ciencias en Energía Renovable**

**OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO PARA LA OBTENCIÓN DE ISO OLEFINAS EN EL  
PROCESO ATJ**

**Tesis que presenta**

**IXCHEL ALEJANDRA QUEVEDO PÉREZ**

**Con opción al título de**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

**Mérida, Yucatán, México, Enero 2018**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca No. 587413, otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. y a la Unidad de Energía Renovable (UER) del CICY por el apoyo brindado para la utilización de sus instalaciones, laboratorios, equipos y por promover el trabajo en equipo y convivencia entre los estudiantes.

Al proyecto Clúster Bioturbosina No. 7016100001, financiado por el Fondo de Sustentabilidad Energética, SENER-CONACyT por la beca otorgada para concluir este trabajo.

Al proyecto de la convocatoria “Apoyos complementarios para la adquisición de equipo científico 2015 CONACYT- Fondo Institucional Ciencia Aplicada” Proyecto: 253986, por el uso del equipo FTIR.

A mis padres por su comprensión y apoyo incondicional en los momentos en que más los necesité, por ser mis ejemplos a seguir y por demostrarme con su amor que cada prueba que nos pone la vida es una oportunidad para seguir luchando y ser mejor persona. Las palabras nunca serán suficientes para expresarles el profundo amor que siento y lo orgullosa que estoy de ellos.

A mi asesor de tesis, el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández que sin su dedicación hacia este trabajo nada de esto hubiera sido posible, por darme la oportunidad de participar en su equipo de trabajo y sobretodo, por la gran calidez humana que lo caracteriza.

A la Dra. Beatriz Escobar Morales no solo por su asesoría para el desarrollo de este trabajo sino por la confianza y apoyo brindado en cada momento. Gracias porque en usted encontré motivación para seguir adelante y mi admiración por el entusiasmo que tiene al ejercer su profesión.

Al Dr. Enrico Martínez Sainz por aceptar la asesoría y dedicar su tiempo para la mejora de esta tesis realizando valiosas observaciones.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa por formar parte de mi comité revisor, por su entrega e interés hacia mi trabajo de tesis.

A los técnicos, a la I.Q. Tanit Toledano Thompson por su apoyo para la realización de micrográficas SEM-EDS, al M.C. Jorge Arturo Domínguez por el apoyo técnico para los análisis de FT-IR, al M.C. José Martín Bass López por su apoyo técnico y la asistencia otorgada en el uso de equipo de laboratorio para la realización de la técnica de Fisisorción de N<sub>2</sub>. Al Ing. Gustavo Martínez Tapia por su apoyo técnico.

Al M.I. Julio Alejandro Lugo Jiménez por su colaboración, soporte técnico y tiempo invertido en el equipo de calcinación utilizado.

A la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas e identificación de fases.

Al Laboratorio de Energía y Medio Ambiente del Instituto Tecnológico de Cancún por el acceso a sus instalaciones para la realización de la difracción de rayos X (DRX).

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por la realización de los análisis de Espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (Py-IR).

A la I.Q. Marisol Gómez por el apoyo en la generación de los cromatogramas obtenidos de la reacción.

A la M.C. Anel Castillo Escobedo por su apoyo técnico en la utilización del reactor y a la M.C. Vianney Rodríguez Lizama por sus observaciones y apoyo en esta tesis.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de Síntesis de la UER, con los que compartí momentos agradables durante este trayecto, gracias por su amistad, por formar parte de mi vida y por dejar un gran recuerdo en mi memoria. Sin duda, fue etapa de mucho crecimiento profesional y sobretodo personal.

## ÍNDICE

|                                                                      |      |
|----------------------------------------------------------------------|------|
| LISTADO DE TABLAS.....                                               | iv   |
| LISTADO DE FIGURAS.....                                              | v    |
| RESUMEN.....                                                         | vii  |
| ABSTRACT .....                                                       | viii |
| INTRODUCCIÓN.....                                                    | 1    |
| CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES .....                                        | 3    |
| 1.1 Biocombustibles .....                                            | 7    |
| 1.2 Bioturbosina .....                                               | 7    |
| 1.2.1 Situación a nivel mundial .....                                | 10   |
| 1.2.2 Situación en México .....                                      | 11   |
| 1.3 Procesos certificados para la producción de bioturbosina .....   | 13   |
| 1.3.1 Fischer Tropsch- Queroseno parafínico sintético (FT-SPK) ..... | 13   |
| 1.3.2 Hidroprocesamiento de ésteres y ácidos grasos (HEFA-SPK) ..... | 13   |
| 1.3.3 Isoparafinas sintetizadas (SIP).....                           | 14   |
| 1.3.4 Alcohol a combustible de aviación (ATJ).....                   | 14   |
| 1.4 Proceso ATJ como ruta para la producción de bioturbosina.....    | 14   |
| 1.4.1 Deshidratación.....                                            | 15   |
| 1.4.2 Oligomerización .....                                          | 16   |
| 1.4.3 Hidrogenación.....                                             | 16   |
| 1.5 Oligomerización de etileno .....                                 | 17   |
| 1.6 Cinética de la reacción .....                                    | 19   |
| 1.7 Catalizadores .....                                              | 20   |
| 1.7.1 MCM-41.....                                                    | 20   |
| 1.7.2 Material Al-MCM-41 .....                                       | 21   |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7.3 Óxido de níquel.....                                                                       | 22 |
| 1.8 Níquel soportado sobre Al-MCM-41 .....                                                       | 22 |
| 1.9 Hipótesis.....                                                                               | 24 |
| 1.10 Objetivos.....                                                                              | 24 |
| 1.10.1 Objetivo general .....                                                                    | 24 |
| 1.10.2 Objetivos específicos.....                                                                | 24 |
| CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA .....                                                                     | 25 |
| 2.1 Síntesis del soporte Al MCM-41 .....                                                         | 25 |
| 2.2 Impregnación del metal .....                                                                 | 27 |
| 2.3 Técnicas de caracterización del soporte y catalizador .....                                  | 28 |
| 2.3.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....                                                        | 29 |
| 2.3.2 Dispersión de rayos X en ángulo bajo (SAXS).....                                           | 29 |
| 2.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....                                                           | 29 |
| 2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)- Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) ..... | 30 |
| 2.3.5 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....                         | 30 |
| 2.3.6 Espectroscopia Infrarroja de Piridina adsorbida (Py-IR) .....                              | 30 |
| 2.4 Reacción de Oligomerización de etileno.....                                                  | 31 |
| 2.5 Análisis de los productos de reacción.....                                                   | 33 |
| CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                          | 36 |
| 3.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....                                                          | 36 |
| 3.1.1 Propiedades texturales.....                                                                | 36 |
| 3.1.2 Isotermas de adsorción .....                                                               | 37 |
| 3.2 Dispersión de rayos X en ángulo bajo (SAXS) .....                                            | 39 |
| 3.3 Difracción de rayos X (DRX).....                                                             | 40 |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4 Microscopía electrónica de barrido- Espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) ..... | 42 |
| 3.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....                      | 45 |
| 3.6 Espectroscopia Infrarroja de Piridina adsorbida (Py-IR) .....                            | 46 |
| 3.7 Reacción de Oligomerización .....                                                        | 47 |
| 3.7.1 Cinética de la reacción.....                                                           | 48 |
| 3.7.2 Productos de reacción.....                                                             | 50 |
| 3.7.3 Rendimiento de los biocombustibles .....                                               | 57 |
| CONCLUSIONES .....                                                                           | 61 |
| REFERENCIAS .....                                                                            | 63 |

## LISTADO DE TABLAS

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1 Propiedades y especificaciones de la turbosina convencional y la bioturbosina [18]. .....                                                                       | 10 |
| Tabla 1.2 Empresas productoras de bioturbosina a partir del proceso ATJ [31]. .....                                                                                       | 15 |
| Tabla 2.1 Condiciones de WHSV y flujos de etileno a evaluar. ....                                                                                                         | 32 |
| Tabla 3.1 Propiedades texturales del soporte y catalizador sintetizados. ....                                                                                             | 36 |
| Tabla 3.2 Composición química del soporte y catalizador obtenida por EDS. ....                                                                                            | 44 |
| Tabla 3.3 Sitios ácidos del catalizador. ....                                                                                                                             | 46 |
| Tabla 3.4 Productos principales identificados mediante CG-EM en la oligomerización de etileno con el catalizador Ni/Al-MCM-41 a diferentes condiciones de operación. .... | 52 |

## LISTADO DE FIGURAS

|                                                                                                                                 |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 1.1 Matriz energética en México, 2016 [2].....                                                                           | 3      |
| Figura 1.2 Consumo nacional de energía, 2015 [3].....                                                                           | 4      |
| Figura 1.3 Consumo total de energía a nivel mundial por sectores, 2014 [3]. ....                                                | 5      |
| Figura 1.4 Consumo final de energía del sector aéreo en México, 2015 [4]. ....                                                  | 6      |
| Figura 1.5 Línea del tiempo de la turbosina fósil [11]. ....                                                                    | 8      |
| Figura 1.6 Escenarios de la demanda de bioturbosina en México [6].....                                                          | 11     |
| Figura 1.7 Vías de reacción en la oligomerización de etileno [39]. ....                                                         | 18     |
| Figura 1.8 Formación del material MCM-41 [49]. ....                                                                             | 21     |
| <br>Figura 2.1 Esquema metodológico para el desarrollo de este trabajo. ....                                                    | <br>25 |
| Figura 2.2 Síntesis del soporte Al-MCM-41.....                                                                                  | 27     |
| Figura 2.3 Impregnación del metal a) solución de $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ , b) soporte impregnado y<br>c) catalizador. .... | 28     |
| Figura 2.4 Reactor continuo de lecho fijo PID Eng & Tech modelo Microactivity<br>Reference. ....                                | 32     |
| Figura 2.5 CG-EM YL Instrument empleado para analizar los productos de reacción. ....                                           | 34     |
| <br>Figura 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ del soporte y catalizador. ....                                 | <br>38 |
| Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro del soporte y catalizador. ....                                                       | 39     |
| Figura 3.3 Patrón de difracción de rayos X en ángulo bajo del soporte.....                                                      | 40     |
| Figura 3.4 Difractograma de rayos X, a) del soporte b) indicando los picos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y Al<br>metálico. ....    | 41     |
| Figura 3. 5 Difractograma de rayos X del soporte y catalizador sintetizados.....                                                | 42     |
| Figura 3.6 Micrografía del soporte y catalizador sintetizados. ....                                                             | 43     |
| Figura 3.7 Mapeo EDS de la presencia del níquel en el catalizador.....                                                          | 44     |
| Figura 3.8 FT-IR del soporte y catalizador. ....                                                                                | 45     |
| Figura 3.9 Espectro de Py- IR del catalizador con diferentes tratamientos.....                                                  | 47     |
| Figura 3.10 Gráfica con valores de $\ln C_{\text{et}}$ contra $\ln r_{\text{et}}$ para temperatura de 130 °C. ....              | 48     |
| Figura 3.11 Gráfica con valores de $\ln C_{\text{et}}$ contra $\ln r_{\text{et}}$ para temperatura de 170 °C. ....              | 49     |
| Figura 3.12 Gráfica con valores de $\ln C_{\text{et}}$ contra $\ln r_{\text{et}}$ para temperatura de 210 °C.....               | 49     |
| Figura 3.13 Gráfico de Arrhenius. ....                                                                                          | 50     |

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.14 Conversión de etileno en función del WHSV a diferentes temperaturas.....                   | 51 |
| Figura 3.15 Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 130 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar. .... | 54 |
| Figura 3.16 Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 170 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar. .... | 55 |
| Figura 3.17 Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 210 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar. .... | 56 |
| Figura 3.18 Rendimientos por biocombustible con WHSV 1.1 h <sup>-1</sup> a 130 °C y 24 bar. ....       | 58 |
| Figura 3.19 Rendimientos por biocombustible con WHSV 2.2 h <sup>-1</sup> a 130 °C y 24 bar. ....       | 59 |
| Figura 3.20 Rendimientos por biocombustible con WHSV 3.4 h <sup>-1</sup> a 210 °C y 24 bar. ....       | 60 |
| Figura 3.21 Rendimientos por biocombustible con WHSV 4.5 h <sup>-1</sup> a 210 °C y 24 bar. ....       | 60 |

## RESUMEN

La crisis energética de los últimos años y la alta demanda de los combustibles fósiles han generado problemas derivados del calentamiento global a causa de las emisiones de GEI. Esta situación ha dado un mayor impulso a la producción de biocombustibles para transporte, como es el caso de la bioturbosina; la cual permitirá una mayor estabilidad en los precios del combustible para aviación, para asegurar el suministro del energético de una manera sustentable. Cuando el proceso de producción se lleva a cabo a partir de un alcohol es referido como ATJ (Alcohol to jet), el cual consta de tres etapas de reacción: deshidratación, oligomerización e hidrogenación. Este trabajo está enfocado en la segunda etapa del proceso: la oligomerización de etileno como producto principal formado en la primera etapa de reacción. Para ello se sintetizó un catalizador: Ni/Al-MCM-41 y se evaluó su actividad en un reactor de lecho fijo a diferentes condiciones de reacción. El catalizador se caracterizó mediante Fisisorción de nitrógeno, SAXS, DRX, SEM-EDS, FT-IR y PY-IR. Los productos gaseosos y líquidos se analizaron por CG-EM. Con el catalizador se lograron conversiones de ~ 85 %; se determinó la cinética de la reacción, obteniéndose el orden de la reacción ( $n$ ), energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre exponencial ( $K_0$ ). Los productos formados se agruparon en dos fracciones: biogasolina y bioturbosina. El mayor rendimiento de bioturbosina se obtuvo con un WHSV de  $1.14 \text{ h}^{-1}$  y temperatura de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . La incorporación del aluminio al catalizador (Ni/Al-MCM-41) permitió la formación de alquenos ramificados, lo cual beneficia a la fracción de hidrocarburos útiles para la producción de bioturbosina.

## ABSTRACT

The energy crisis of the last years has generated global warming problems due to greenhouse gas emissions. This situation has motivated the production of transport biofuels, such as the biojet fuel. This will allow greater stability in the prices of aviation fuel, to ensure the energy supply in a sustainable way. The production process can be carried out from an alcohol known as ATJ (Alcohol to Jet), composed of three stages: dehydration, oligomerization and hydrogenation. In this work, the second stage of the process was carried out: ethylene oligomerization. One catalyst, Ni/Al-MCM-41 was synthesized and their activity was evaluated in a fixed bed reactor. The catalyst was characterized by Nitrogen physisorption, SAXS, DRX, SEM-EDS, FT-IR y PY-IR. Gaseous and liquid products were analyzed by GC-MS. Conversions of around 85% were obtained for the catalyst; the kinetics of ethylene oligomerization was determined, as well as reaction order ( $n$ ), activation energy ( $E_a$ ) and pre exponential factor ( $K_0$ ). The products were classified into two fractions: gasoline and biojet fuel. The highest biojet fuel yield was obtained with a  $1.1353 \text{ h}^{-1}$  WHSV at  $130^\circ\text{C}$ . The incorporation of aluminum to the catalyst (Ni/Al-MCM.41) allowed the formation of branched alkenes, which benefits the hydrocarbon compounds useful for the production of bio-jet fuel.

## INTRODUCCIÓN

El alto consumo de los combustibles fósiles ha generado problemas derivados del calentamiento global a causa de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), siendo el CO<sub>2</sub> el gas más abundante y el de mayor contribución al calentamiento. Esto ha fomentado la introducción de nuevas tecnologías a partir de fuentes renovables más limpias y eficientes, como son los biocombustibles, con el fin de mitigar los efectos del cambio climático, reducir la huella ambiental y disminuir la dependencia de los combustibles derivados del petróleo.

Cabe mencionar que el consumo de combustibles en el sector transporte ha tenido un crecimiento considerable a través de los años, incrementando las emisiones GEI; dentro de éste se engloba al transporte aéreo, el cual es responsable del 2 % del total de las emisiones antropogénicas de carbono. Debido a esto; con el fin de disminuir el consumo de turbosina a base de hidrocarburos fósiles, se han implementado diversos procesos para la producción de bioturbosina a partir de la biomasa, la cual debe cumplir con los estándares de calidad de acuerdo a la norma ASTM D-7566 con componentes y propiedades similares a las del combustible de aviación convencional.

Algunos de los procesos utilizados para llevar a cabo dicha producción son: Fischer Tropsch-Queroseno parafínico sintético (FT-SPK), Hidroprocesamiento de ésteres y ácidos grasos (HEFA), Isoparafinas sintetizadas (SIP) y Alcohol a combustible de aviación (ATJ).

El proceso ATJ es el más reciente, pues fue certificado en abril del 2016 y tiene como precursores alcoholes como el bioetanol o isobutanol. Consta de tres etapas de reacción: deshidratación de alcoholes, oligomerización e hidrogenación. Sin embargo, es en la etapa de oligomerización en donde se lleva a cabo la formación de olefinas ramificadas, las cuales se utilizan en el proceso de producción de bioturbosina.

Este trabajo se centra en la etapa de oligomerización para obtención de hidrocarburos insaturados en el intervalo de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>. Los soportes más utilizados para esta reacción son las zeolitas y materiales mesoporosos como los aluminosilicatos, por sus características de acidez, selectividad, área superficial, estabilidad térmica y buena conversión hacia los productos deseados.

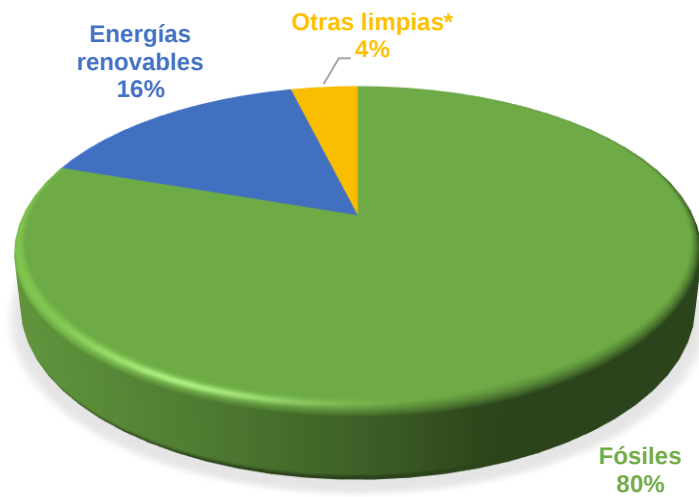
La utilización de los metales sobre los soportes depende de cada proceso, en este caso, se ha visto que el Ni soportado sobre la Al-MCM-41 permite obtener resultados alentadores. Por esta razón, este trabajo tiene como objetivo principal la evaluación de la actividad del catalizador Ni soportado sobre el material Al-MCM-41 sintetizado en el laboratorio. Se estudia el efecto de la temperatura sobre su actividad en la oligomerización, así como sobre la selectividad de los productos de reacción formados, para su utilización en la producción de bioturbosina.

## CAPÍTULO 1

### ANTECEDENTES

A nivel mundial, la matriz energética se ha basado en fuentes de energía fósil con una participación destacada del gas natural. En el 2008, los recursos fósiles en México representaron el 90 % de la producción total de energía primaria, destacando el petróleo con un 62 % y el gas natural con un 28 %, contribuyendo solo con el 10 % las fuentes renovables [1].

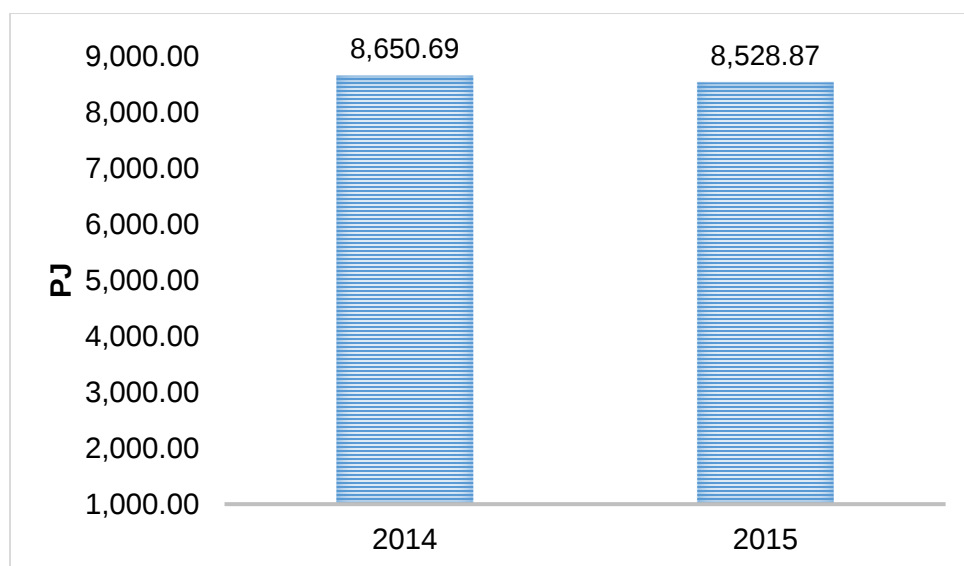
En el 2016, el consumo de energía renovable a nivel nacional registró un importante incremento, ya que el 16 % de la producción total de energía se generó a base de fuentes limpias. Ante la dependencia significativa de petróleo, se han introducido fuentes renovables que permitan la disminución de combustibles fósiles; sin embargo, su uso sigue siendo muy reducido con respecto a la producción total de energía (Figura 1.1) [1, 2].



\* Nuclear, cogeneración eficiente, licor negro

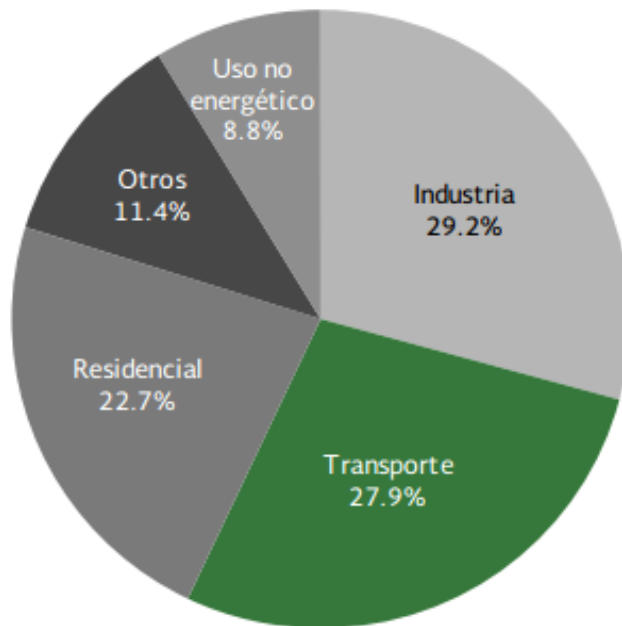
**Figura 1.1** Matriz energética en México, 2016 [2].

En el 2015 de acuerdo a la Secretaría de Energía (SENER), el consumo de energía en México disminuyó 1.4 % con respecto al 2014, generando 8,528.87 Petajoules (PJ) (Figura 1.2). A nivel mundial, México ocupó el décimo quinto lugar en el consumo de energía, lo cual representó 1.3 % del total registrado en 2014 [3].



**Figura 1.2** Consumo nacional de energía, 2015 [3].

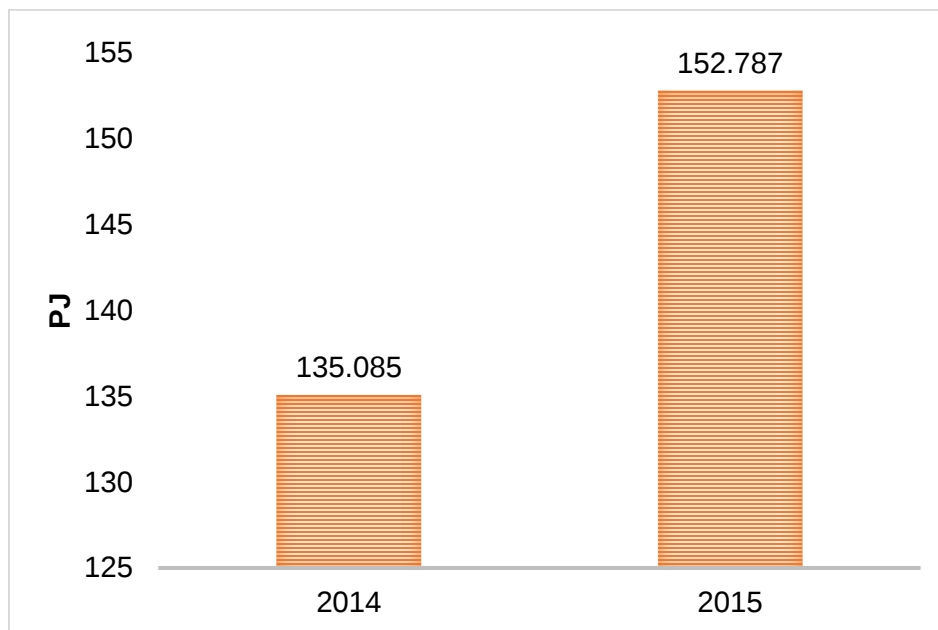
En cuanto a los sectores de consumo, la industria es el principal consumidor de energía con 2,751.17 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), representando un 29.2 % del total generado, seguido por el sector transporte con 2,627.02 Mtep, reflejando el 27.9 % y el residencial con 2,142.13 Mtep otorgándole el 22.7 % (Figura 1.3) [3].



**Figura 1.3** Consumo total de energía a nivel mundial por sectores, 2014 [3].

El sector transporte, ubicado en segundo lugar dentro de los sectores con mayor consumo de energía, tuvo un crecimiento significativo en el consumo de combustibles fósiles para el transporte aéreo durante el 2015, con un consumo de 2,361.75 PJ, incrementándose un 5.1 % respecto al 2014. Lo que representa un 6.5 % del total de consumo de energía dentro del sector transporte [3].

En cuanto al transporte aéreo, se tuvo un crecimiento de 17.702 PJ con respecto al año 2014, registrándose un consumo de 152.787 PJ en el 2015 como se observa en la Figura 1.4 [4].



**Figura 1.4** Consumo final de energía del sector aéreo en México, 2015 [4].

Lo anterior muestra como el sector energético se ha posicionado como pieza clave para el crecimiento del país, ya que el aumento en el nivel de vida de la población ha generado un crecimiento en la demanda energética. Por lo tanto, las energías renovables han significado una respuesta importante a dicha demanda, de manera sustentable y no afectando a las futuras generaciones. Asimismo, su aprovechamiento óptimo ayuda a la conservación y uso eficiente de los recursos no renovables [5, 6].

En México, para poder fomentar el uso de las energías renovables se han desarrollado políticas, leyes y reglamentos aplicables para su implementación. Un ejemplo es la Ley para el aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE), publicada el 28 de noviembre del 2008 en el Diario Oficial de la Federación, cuyo objetivo es regular el aprovechamiento de fuentes de energía renovables y las tecnologías limpias para la generación de electricidad [6].

De acuerdo con la SENER, la introducción de tecnologías a partir de energías renovables, será un factor clave para la Seguridad Energética y Sustentabilidad Ambiental, que permita aprovechar las fuentes de energía, disminuir la dependencia hacia los combustibles derivados del petróleo y reducir las emisiones de GEI [3].

## **1.1 Biocombustibles**

Los biocombustibles, también conocidos como combustibles no convencionales o alternativos, son aquellos que derivan de fuentes biológicas sostenibles y renovables; entre los que destacan el biodiesel, bioetanol, bioturbosina, biogás, biogasolina, entre otros [7]. Tienen el propósito de disminuir el consumo de combustibles derivados del petróleo tales como la gasolina, diésel y turbosina y al mismo tiempo, lograr un mejor balance energético en comparación con éstos. Por lo tanto, los convierte en una alternativa para alcanzar los objetivos nacionales e internacionales de desarrollo ambiental [8, 9].

De acuerdo a la materia prima, se han clasificado en: de primera, de segunda y de tercera generación. La primera generación hace referencia a los biocombustibles que derivan de la biomasa y que a menudo forman parte de la cadena alimentaria (maíz, caña de azúcar, etc.). En la segunda generación se engloban los combustibles que son producidos a partir de biomasa lignocelulósica procedente de la paja, hierba, tallos cañas, cáscaras, etc. Y finalmente los de tercera generación, que provienen de algas y microalgas [7, 10].

En la actualidad, existen varios procesos para la obtención de biocombustibles y diversas tecnologías son empleadas a nivel comercial. Su destacada importancia ha logrado un crecimiento en el desarrollo de la investigación. Por lo que respecta a la industria de la aviación, se ha requerido la producción de biocombustibles que contribuyan al cuidado del medio ambiente y representen una viabilidad comercial; por lo tanto, el fomento hacia la utilización de bioturbosina será fundamental para solventar la demanda energética futura [6].

## **1.2 Bioturbosina**

Históricamente, el crecimiento de la industria de la aviación ha sido totalmente abastecida con combustible derivado del petróleo, el cual se caracteriza por su alta densidad de energía comparado con otros combustibles líquidos [11].

En 1939, el alemán Hans Von Ohain utilizó por primera vez la gasolina como combustible para despegar un avión, ya que era con lo único que contaba en aquel entonces. En 1944, la Fuerza Aérea Americana realizó las especificaciones para el primer combustible de

aviación denominado “Jet Propellant #1 o JP-1” en turbinas de gas. Por lo tanto, los JP-1, JP-2 y JP-3 fueron intentos de combustible para equilibrar los requerimientos de volatilidad, punto de congelación y disponibilidad de costos. Para el año de 1951, surge una nueva especificación para el combustible JP-4, la cual incluía una mezcla de gasolina y queroseno. En la década de los sesenta, la organización internacional de estándares denominada ASTM desarrolló un combustible de queroseno designado como Jet A para Estados Unidos y Jet A-1 para el resto del mundo, teniendo como principal diferencia el contenido de azufre; ya que el Jet A-1 contiene una baja cantidad de azufre y un menor punto de congelación en comparación con el Jet-A. Ante la preocupación por los efectos del cambio climático vistos en esa época, el Departamento de Energía de los Estados Unidos se interesó por el desarrollo en la investigación de combustibles sustentables y fue hasta el año 2000 cuando el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPPC) realizó la primera evaluación del sector y publicó “La aviación y la atmósfera global”. En el 2008, el consumo de turbosina en E.U.A rebasaba los 190 millones de galones por día, razón por la cual la Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA) y la Organización de Aviación Civil Internacional (ICAO) establecieron los cuatro pilares para combatir el problema del cambio climático en el sector de la aviación (Figura 1.5).



**Figura 1.5** Línea del tiempo de la turbosina fósil [11].

Por lo tanto, son varios los factores que han motivado la búsqueda para sustituir paulatinamente el consumo de turbosina fósil [12, 13].

A nivel global, la industria de la aviación produce el 2 % de las emisiones generadas por el hombre, lo que representó 689 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> al año en 2010. Por esta razón, las aeronáuticas mundiales han establecido el uso de combustibles alternativos para reducir la huella de carbono [14].

El origen de la bioturbosina depende del proceso a través del cual sea obtenida. En el caso del proceso ATJ (Alcohol To Jet) se trata de un biocombustible sintético compuesto de hidrocarburos lineales y ramificados de 8 a 16 átomos de carbono; donde su densidad energética y propiedades físicas se rigen de acuerdo a las características de la turbosina convencional. Esto es necesario por las condiciones de temperatura y presión que se requieren durante el vuelo; ya que se debe cumplir entre otros parámetros con la temperatura de congelamiento de máximo de -47 °C y estabilidad térmica [11, 15, 16].

La diferencia que más sobresale al comparar la turbosina convencional con la bioturbosina es la ausencia de compuestos aromáticos, lo que hace que su densidad esté por debajo del mínimo descrito en las especificaciones, ocasionando una gran desventaja con respecto a la turbosina. Esta situación puede provocar un derrame en las líneas de instalación al momento de ser transportada; para contrarrestarlo, la norma D7566-16 establece el uso de mezclas de turbosina fósil con un máximo de hasta 50 % de bioturbosina dependiendo del origen de la misma [11]. Por otra parte, los diferentes procesos en desarrollo para la producción de bioturbosina incluyen modalidades en las cuales el producto ya tiene cierto porcentaje de compuestos aromáticos [17].

Además de la densidad y el peso molecular, existen otras especificaciones dentro de la norma que regulan al combustible para asegurar una operación segura. Estas se describen en la Tabla 1.1, la cual hace una comparación entre las propiedades del combustible de aviación convencional de origen fósil (turbosina) y la bioturbosina, en donde se pueda apreciar una similitud entre ambos [18-20].

**Tabla 1.1** Propiedades y especificaciones de la turbosina convencional y la bioturbosina [18].

| <b>Propiedades</b>                       | <b>Turbosina convencional<br/>(ASTM D1655-13)</b> | <b>Bioturbosina<br/>(ASTM D7566-16)</b> |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Contenido de oxígeno (wt-%)</b>       | 0                                                 | 0                                       |
| <b>Gravedad específica (kg/L)</b>        | 0.75-0.84                                         | 0.73-0.77                               |
| <b>Punto de nube</b>                     | >40                                               | >40                                     |
| <b>Número de cetano</b>                  | -                                                 | -                                       |
| <b>Azufre (ppm)</b>                      | <3000                                             | <15                                     |
| <b>Energía específica (MJ/kg)</b>        | >42.8                                             | 44.1                                    |
| <b>Compuestos aromáticos<br/>(vol-%)</b> | <25                                               | <0.5                                    |

### 1.2.1 Situación a nivel mundial

Existen diversos organismos internacionales encargados de regular las actividades de industria de la aviación, como son la OACI y la IATA; las cuales, en el año 2008 definieron diversos mecanismos conocidos como la “Estrategia de los cuatro pilares” que consisten en [21]:

1. Mejoras tecnológicas: motores y estructura de las aeronaves.
2. Mejoras operacionales: rutas de vuelo más eficientes y mejoras en la infraestructura.
3. Medidas basadas en el mercado: esquemas de intercambio de emisiones o impuestos para generar recursos que se empleen en medidas de mitigación.
4. Combustibles alternativos: producción de combustibles que ayuden a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

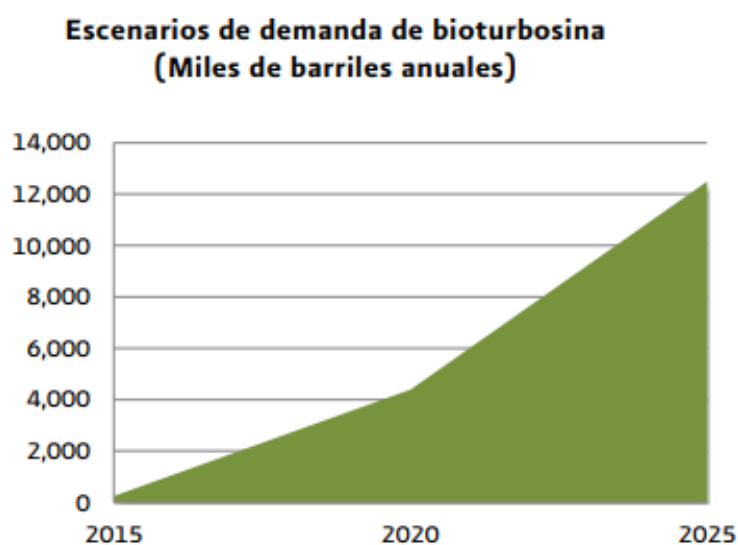
En la actualidad, existen alrededor de 300 iniciativas a nivel mundial en la producción de combustibles alternativos para su uso en la aviación. Su importancia es tal, que ya se emplea en vuelos comerciales. El reto más importante que se ha propuesto, es lograr la disponibilidad de dichos combustibles de manera oportuna para abastecer a la industria, garantizar su viabilidad comercial e inversión de capital. Además se pretende estabilizar las

emisiones a partir del año 2020 y reducir las para el 2050 al 50 % del valor de las emisiones emitidas en el 2005 [22].

### 1.2.2 Situación en México

A nivel nacional se consumen alrededor de 3500 millones de litros anuales de combustible de aviación, siendo hasta ahora ASA el único prestador del servicio de suministro de turbosina en 61 aeropuertos [23]. A pesar de que esto ha generado un mayor impulso en el suministro de bioturbosina, su producción en México aún se encuentra en etapa de desarrollo [11].

Sin embargo, ASA ha planteado el escenario mostrado en la Figura 1.6, en donde se muestra que la demanda de bioturbosina irá aumentando significativamente a través de los años, habiendo estimado para el 2025 una demanda de 12,100 barriles anuales de bioturbosina; sin embargo a la fecha no se emplea de manera regular bioturbosina en México.



**Figura 1.6** Escenarios de la demanda de bioturbosina en México [6].

ASA ha hecho esfuerzos por impulsar la viabilidad comercial y la sustentabilidad ambiental de la producción de los biocombustibles de aviación en México, proponiendo innovadores esquemas de colaboración entre los distintos niveles de gobierno y la sociedad en general.

Por medio de su línea de negocio de combustibles, se dio a la tarea de identificar y analizar los elementos existentes y faltantes en la cadena de suministro de la producción de bioturbosina, a través del proyecto “Plan de Vuelo hacia los Biocombustibles Sustentables de Aviación en México” en el 2011. Con esta iniciativa, la Secretaría de Comunicaciones y Transporte (SCT) refrendó su pleno compromiso en favor del medio ambiente y del desarrollo sustentable, para lograr que se produzcan y aprovechen los biocombustibles de uso aeronáutico en México [1]. El primero de abril del año 2011, se realizó el primer vuelo de demostración de un avión comercial con bioturbosina con ruta Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (AICM) con destino al Aeropuerto Internacional “Ángel Albino Corzo” de la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; siendo el séptimo a nivel mundial en su categoría. En Latinoamérica, México fue el segundo país que llevó a cabo una prueba de vuelo utilizando un biocombustible después de Brasil. En este vuelo demostrativo, la bioturbosina se utilizó solamente en uno de los motores y los 4.500 litros de bioturbosina que se necesitaron fueron suministrados por ASA [1]. Ante tal situación, el impulso a la vinculación y consolidación de capacidades resulta un elemento fundamental que permitirá al sector contar con las condiciones científicas, tecnológicas y de innovación suficientes para desarrollar las soluciones que el país necesita. [24].

Aunado a esto, se crearon los Centros Mexicanos de Innovación en Energía (CEMIE), los cuales son una iniciativa de la Secretaría de Energía (SENER) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del Fondo de Sustentabilidad Energética, alineada a estas necesidades. En general, los CEMIE son proyectos nacionales, integrales e incluyentes que comprenden la conformación de consorcios en donde se conjuntan y alinean las capacidades nacionales existentes [24].

Para el caso de CEMIE-Bio, lo conforman cinco clústeres, cada uno enfocado a un combustible, considerando biocombustibles sólidos, bioalcoholes, biodiesel, biogás y bioturbosina [25].

El clúster de bioturbosina, integrado por varios centros CONACYT y liderado por el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), firmó un convenio de entendimiento con Boeing y Aeroméxico, constituyendo una red colaborativa para detonar la investigación científica y la innovación tecnológica en materia de producción de biocombustible para el sector de la aviación en nuestro país [25, 26].

La operación del clúster bioturbosina está centrada en cuatro puntos estratégicos: biomasa, transformación, sustentabilidad y análisis de ciclo de vida, y mercado. Entre sus objetivos destaca el posicionar a México entre los líderes mundiales en la producción de biocombustibles de aviación [26].

### **1.3 Procesos certificados para la producción de bioturbosina**

La bioturbosina puede producirse mediante distintas tecnologías, las cuales varían en función de las materias primas y métodos de conversión, sin dejar atrás las especificaciones requeridas para su uso. Estas son: Fischer Tropsch-Queroseno parafínico sintético (FT-SPK), Hidroprocesamiento de ésteres y ácidos grasos (HEFA-SPK), Isoparafinas sintetizadas (SIP) y Alcohol a combustible de aviación (ATJ).

#### **1.3.1 Fischer Tropsch- Queroseno parafínico sintético (FT-SPK)**

Su certificación como proceso de producción de bioturbosina fue aprobada en septiembre del 2009 (ASTM D7566), en donde se regula una mezcla con turbosina de hasta 50 % con bioturbosina. En el proceso FT-SPK se lleva a cabo inicialmente una gasificación de la biomasa lignocelulósica para convertirla de manera eficiente en un gas de alta densidad. Los catalizadores empleados en este proceso son los de hierro, níquel, cobalto y cobre soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  [27].

#### **1.3.2 Hidroprocesamiento de ésteres y ácidos grasos (HEFA-SPK)**

Su certificación fue aprobada en julio del 2011 por la norma ASTM D7655, la cual permite una mezcla de hasta 50 % con turbosina convencional. Es realizado a partir de aceites y grasas, constituido por triglicéridos y ácidos grasos libres, mediante un hidrotratamiento catalítico. Dicho proceso engloba reacciones de desoxigenación, isomerización y rompimiento en presencia de catalizadores, generalmente bimetálicos como Ni-Mo, Co-Mo, Pt-Pd soportados en alúmina y zeolitas, para dar como resultado hidrocarburos líquidos en el rango de  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$  [28, 29].

### **1.3.3 Isoparafinas sintetizadas (SIP)**

En junio del 2014, la ASTM certificó el tercer proceso de producción de bioturbosina, a partir de la fermentación de azúcares hidroprocesados. El hidrocarburo obtenido tiene 15 átomos de carbono y presenta varios grupos metilo en su estructura. La mezcla permitida con la turbosina fósil está limitada a un 10 % [30].

### **1.3.4 Alcohol a combustible de aviación (ATJ)**

Aprobado en abril del 2016 por la ASTM, para producir bioturbosina a partir de alcoholes que pueden proceder de diferentes rutas tecnológicas. Puede utilizarse en vuelos comerciales con una mezcla de hasta 30 % de bioturbosina obtenida con turbosina fósil [31].

## **1.4 Proceso ATJ como ruta para la producción de bioturbosina**

La bioturbosina obtenida mediante el proceso ATJ, es un combustible de aviación producido a partir de la conversión de alcoholes de cadena corta tales como el metanol, etanol y butanol procedentes de diversas materias primas [16, 32].

Los alcoholes producidos son sometidos a un proceso de mejora de cuatro pasos para obtener hidrocarburos en el rango de combustible para aviones. En primer lugar, son deshidratados catalíticamente para generar olefinas; después, son oligomerizados generalmente en presencia de catalizadores para producir un destilado con fracciones de diésel y queroseno. Finalmente, los destilados se hidrogenan y destilan [33]. Este proceso es uno de los más importantes, ya que diversas empresas se han involucrado en la producción de combustibles ATJ variando la materia prima como se observa en la Tabla 1.2. A continuación se describen con más detalle las etapas que constituyen al proceso ATJ.

**Tabla 1.2** Empresas productoras de bioturbosina a partir del proceso ATJ [31].

| Empresa                                                                             | Ubicación      | Producto                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | Estados Unidos | Producción de bioturbosina a partir del isobutanol [31].                                                                                                                                                                                                          |
|    | Estados Unidos | Produce biocombustibles avanzados, principalmente combustible de aviación y gasolina provenientes de alguna fuente de bioetanol [34].                                                                                                                             |
|    | Suecia         | Producción de gasolina, diésel y combustible sintético de aviación a través de la formación de una mezcla intermedia de alcohol ( $C_2-C_5$ ) proveniente de la fermentación de materias primas no alimentarias (cultivos, residuos agrícolas y forestales) [31]. |
|  | Nueva Zelanda  | Produce combustible de aviación derivado de etanol. Éste se obtiene de una planta piloto que tiene en operación desde el 2008 [31].                                                                                                                               |
|  | Estados Unidos | Produce bioturbosina de alta calidad a partir de materias primas sostenibles, como aceites vegetales y grasas animales [35].                                                                                                                                      |

#### 1.4.1 Deshidratación

Implica la deshidratación catalítica del alcohol para lograr la formación de olefinas a través de la eliminación de agua [31]. Las olefinas son hidrocarburos insaturados formados por hidrógeno y tienen al menos un doble enlace [36].

En esta etapa, el alcohol inicial se hace reaccionar en presencia de un catalizador a temperaturas que oscilan entre los 300-500 °C. La reacción de deshidratación también

conduce a la formación de éteres, que compiten con la formación de las olefinas. Por lo tanto, es esencial optimizar las condiciones de reacción con el fin de maximizar la selectividad hacia la formación de olefinas [31].

Los catalizadores que han sido reportados en la literatura para este propósito son la arcilla activada, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, alúmina activada, óxido de metal de transición, óxido compuesto de metal de transición, heteropoliácido y zeolitas [31].

Con el fin de eliminar el agua presente en el reactor, la corriente del efluente se condensa por el enfriamiento del gas formando un rocío. Esto permite la separación de los productos no deseados, como el agua, impurezas y el alcohol. En esta etapa, las olefinas contienen pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> que necesitan ser removidas antes del secado de las olefinas y de este modo obtener un gas que no contenga agua. Una vez que se lleva a cabo este paso, las impurezas restantes se eliminan en una columna de destilación criogénica [31].

#### **1.4.2 Oligomerización**

Una vez que se forman las olefinas a través de la deshidratación del alcohol, estos compuestos intermedios son convertidos a condiciones de temperaturas y presiones moderadas (150-250 °C, 30-40 bar) en un destilado que contiene hidrocarburos insaturados en el intervalo del diésel y queroseno a través de la oligomerización, con un rango de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> las cuales son propias de los combustibles de aviación [31].

Generalmente se emplean catalizadores ácidos heterogéneos tales como zeolitas, catalizador sólido de ácido fosfórico (SPA), materiales mesoporosos y compuestos heteropoliácidos (HPA) [31, 37].

#### **1.4.3 Hidrogenación**

Los intermediarios destilados producidos son sometidos como paso final a una hidrogenación y destilación con el fin de obtener la gama de parafinas que cumplan con las especificaciones estándar para la bioturbosina [31].

## 1.5 Oligomerización de etileno

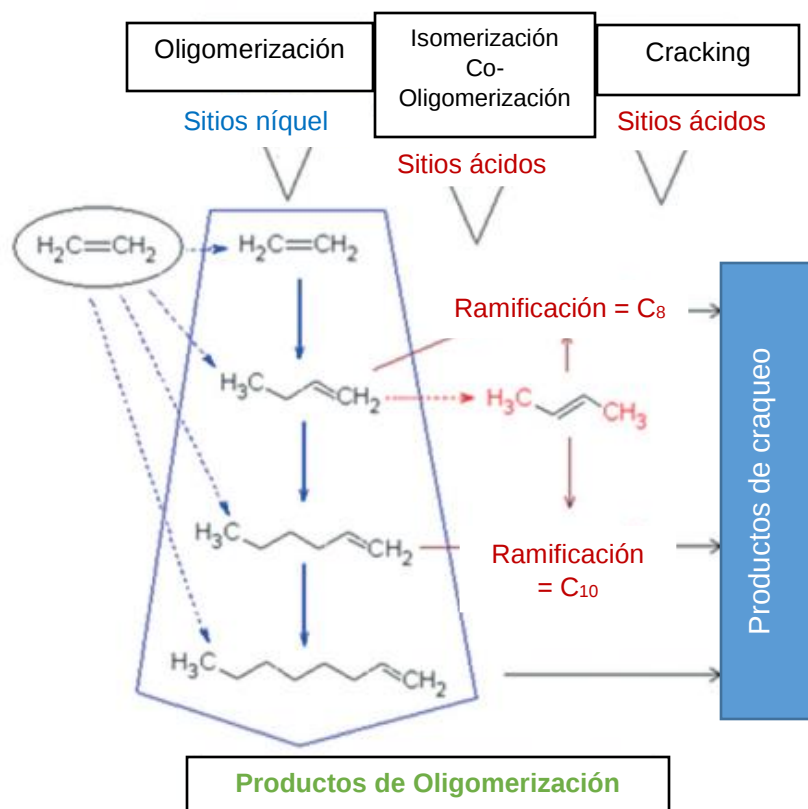
Hablando del etileno como materia prima, puede obtenerse como producto principal a partir de la deshidratación de etanol. Los precios del mismo así como el interés de los consumidores hacia los materiales renovables han impulsado la búsqueda de nuevos recursos capaces de establecer un equilibrio entre los combustibles tradicionales y los biocombustibles. Uno de ellos es el bioetanol obtenido a partir de la biomasa, el cual se ha utilizado para producir plásticos renovables con las mismas propiedades y reciclabilidad que el polietileno [38].

La oligomerización de etileno es una reacción exotérmica, importante desde el punto de vista industrial ya que representa la fuente principal de  $\alpha$ -olefinas, las cuales son productos químicos intermedios para un gran número de productos útiles (polímeros, detergentes, productos petroquímicos, aditivos de aceite) y combustibles limpios [16].

En cuanto a la obtención de combustibles líquidos, esta es una ruta muy versátil debido a que se pueden controlar las condiciones de reacción como son la temperatura, presión, tipo de catalizador, velocidad de reacción, por mencionar solo algunos para orientarlas hacia la obtención de los productos deseados (fracción diésel, gasolina o turbosina) [38].

El proceso se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos los cuales pueden ser heterogéneos (en el caso de la industria de los combustibles) u homogéneos (para la obtención de productos químicos con valor agregado) [38].

El proceso puede seguir algunas vías de reacción, tal como se muestra en la Figura 1.7. De acuerdo a la literatura, se pueden presentar distintas vías de reacción dependiendo de los productos que se deseen obtener. La primera reacción se basa en la coordinación química de los sitios de níquel. Estos actúan como sitios activos para la oligomerización inicial de etileno, así como para reacciones adicionales que implican el acoplamiento de buteno – etileno para dar lugar a olefinas lineales con una longitud de cadena media.



**Figura 1.7** Vías de reacción en la oligomerización de etileno [39].

La segunda ruta se basa en la catálisis ácida; en los sitios ácidos, las olefinas  $C_4$  y  $C_6$  pueden ser consumidas en las reacciones de co-oligomerización (donde se involucran iones carbenio) favoreciendo la formación de octenos u olefinas ramificadas superiores. Estas reacciones son favorecidas por la acidez, alta concentración de sitios ácidos y temperaturas de reacción altas. Dichos factores son responsables de la isomerización de los productos (1-buteno, 1-hexeno). Los oligómeros  $C_4$ - $C_{10}$  pueden estar implicados en reacciones adicionales catalizadas por ácidos, lo que conlleva a la formación de hidrocarburos pesados que son responsables del bloqueo de poros. El tercer tipo de reacción ocurre bajo condiciones severas y que involucran a los sitios ácidos y consiste en el craqueo de los oligómeros primarios y secundarios [39].

Se ha reportado que con una temperatura de 90-110 °C y una presión de 89 bar sobre un catalizador de tipo Ziegler Natta, se produce 96-97 % de rendimiento de  $\alpha$ -olefinas lineales con una gama de carbono de  $C_4$ - $C_{20}$ . En los procesos industriales de oligomerización, se producen distribuciones más amplias con respecto al número de carbono, por ejemplo, 5%  $C_4$ ; 50%  $C_6$ - $C_{10}$ ; 30%  $C_{12}$  y  $C_{14}$ ; 12%  $C_{16}$  y  $C_{18}$ ; y 3%  $C_{20}$  y  $C_{20+}$  [63], a 200 °C y 250 bar. Las

olefinas resultantes son destiladas para diésel, combustibles de aviación y olefinas ligeras [16].

Las olefinas ligeras ( $C_4$ - $C_8$ ) separadas por destilación se reciclan de nuevo a la etapa de oligomerización. Los productos de la gama del queroseno de aviación ( $C_8$ - $C_{16}$ ) pueden ser sometidos a hidrogenación a temperaturas de 370 °C y WHSV de aproximadamente 3 h<sup>-1</sup>, con alimentación de hidrógeno sobre un 5% en peso de paladio o platino sobre carbón activado. Los alcanos  $C_8$ - $C_{16}$  producidos a partir de la etapa de hidrogenación son apropiados para combustibles de aviación [16].

Dentro de la oligomerización también se pueden obtener olefinas ramificadas de seis o más átomos de carbono. Para ello, la temperatura juega un papel importante, ya que a baja temperatura se obtienen oligómeros lineales con un número par de átomos de carbono, denominando a esta etapa como oligomerización verdadera. Incrementando la temperatura se aumenta el peso de los oligómeros y la cantidad de oligómeros ramificados, así como productos con un número impar de átomos de carbono formados a través del mecanismo denominado como “hetero-oligomerización” sobre los centros ácidos del aluminosilicato poroso. Bajo estas condiciones, se obtiene una cantidad significativa de hidrocarburos ramificados. Además, se ha reportado que prolongando el tiempo de reacción se aprecia un incremento en el rendimiento de los oligómeros y en la cantidad de olefinas ramificadas [40].

## **1.6 Cinética de la reacción**

La cinética de reacción hace referencia al estudio de la velocidad y mecanismo a través del cual se lleva a cabo la reacción. Así como también, es útil para seleccionar las condiciones más apropiadas para la formación de los productos deseados [41].

En general, al aumentar la concentración de los reactivos, la velocidad de la reacción también aumenta, asimismo; al elevarse la temperatura en una reacción química, se nota un incremento en su velocidad [42].

Otro punto clave en una reacción es la presencia de catalizadores, ya que estos modifican la cinética de la reacción al aumentar la rapidez y la selectividad de la misma [41].

## 1.7 Catalizadores

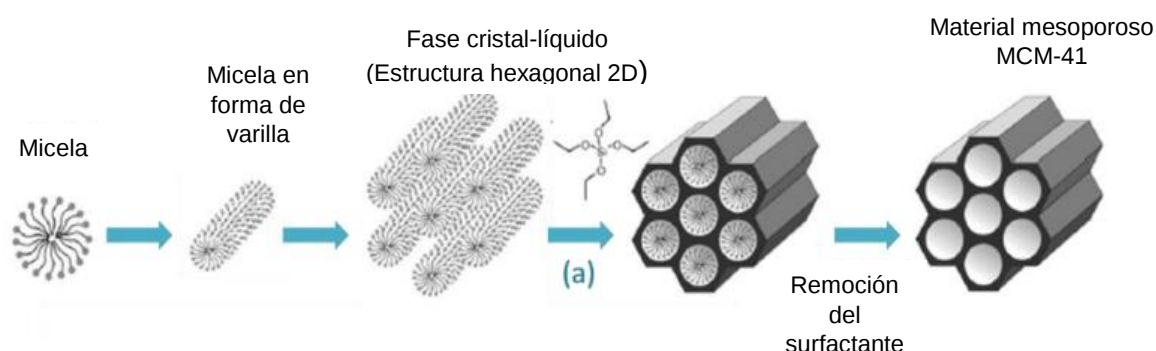
La presencia de catalizadores dentro del proceso es una pieza clave para la realización del mismo. Se han reportado muchos trabajos sobre la oligomerización hacia olefinas, ya que estos sistemas catalíticos son de gran importancia industrial. Los catalizadores se pueden clasificar a través de diferentes familias de ligandos [43]. En el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos, el níquel es el catalizador de oligomerización más descrito y utilizado ampliamente en muchas investigaciones [38].

De los resultados obtenidos, se ha visto que los catalizadores soportados en materiales mesoporosos han reportado una conversión de etileno muy alta, así como un grado considerable de ramificación en los oligómeros. Se ha reportado que el níquel soportado en materiales mesoporosos como los aluminosilicatos y las zeolitas con distintas relaciones Si/Al han tenido resultados favorables en relación a su selectividad para la obtención de biocombustibles [43].

### 1.7.1 MCM-41

En 1992, la empresa *Mobil Oil Corporation*, reportó la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos ordenados (MMO) patentados como M41S. Entre ellos destacan los silicatos y aluminosilicatos; los cuales se caracterizan por su sistema poroso ordenado y un diámetro mesoporoso de  $\approx 20\text{-}500 \text{ \AA}$ , así como un área superficial y volumen de poro elevado [44]. Dentro de esta familia se incluye a la MCM-41 (*Mobile Composition Matter*), material constituido de canales unidireccionales con estructura hexagonal, un área superficial cercana a los  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro superior a  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro que oscila entre los  $15\text{-}100 \text{ \AA}$  [45, 46]. Tiene gran importancia por su elevada superficie específica, alta estabilidad térmica e hidrotérmica y la posibilidad de controlar el tamaño de poro así como de su acidez [47].

La síntesis se realiza en presencia de un surfactante (disolución micelar), en donde se añade el precursor de silicio, ya sea tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrametilortosilicato (TMOS). En pocos minutos se produce una fase de cristal-líquido, la cual indica la formación de estructuras hexagonales ordenadas. Posteriormente se introducen en un autoclave, en donde se somete a un tratamiento hidrotérmico; esto beneficia la condensación del óxido de silicio en las paredes, reduciendo el número de silanoles (Si-OH, especies sin condensar), mejorando su estabilidad hidrotérmica y su grado de ordenamiento. Después se somete a calcinación a temperatura elevada con el objetivo de eliminar el surfactante de su interior y obtener el material mesoporoso formado por cilindros en un ordenamiento hexagonal, tal como se muestra en la Figura 1.8 [48].



**Figura 1.8** Formación del material MCM-41 [49].

### 1.7.2 Material Al-MCM-41

Se ha demostrado que la incorporación de aluminio y otros metales de transición al material MCM-41 incrementan el grado de acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de estos materiales. La adición del aluminio a la estructura MCM-41 modifica las propiedades texturales de estos materiales. Por ejemplo, se han reportado áreas específicas cercanas a los 600 m<sup>2</sup>/g, tamaños de poro de los 15 a los 100 Å y volumen de poro cercano a 0.57 cm<sup>3</sup>/g con relación Si/Al = 25 [50]. Existen diversos reportes de la síntesis y caracterización del material Al-MCM-41 variando la relación Si/Al utilizando diversas fuentes de aluminio y silicio, añadiendo la fuente de aluminio antes de la calcinación. Las fuentes más utilizadas son el aluminato de sodio, sulfato de aluminio,

pseudo bohemita y el isopropóxido de aluminio [51]. La incorporación del aluminio a la composición del mesoporo conlleva a la formación de centros ácidos Lewis y Bronsted [37].

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos, como son la distribución de poro, el tamaño de poro, la estabilidad hidrotérmica y el contenido del grupo silanol dependen mucho del método de síntesis y de otros factores como las fuentes de silicio y aluminio, agitación durante la síntesis del gel, control de espuma, etc. Sin embargo, se ha encontrado que en general la incorporación del aluminio no modifica la estructura hexagonal del material [52].

### **1.7.3 Óxido de níquel**

Es un importante óxido de metal de transición con estructura de red cúbica. Su uso ha ido creciendo a través del tiempo debido al potencial que éste tiene. Posee una variedad de aplicaciones tales como: catálisis, cátodos de batería, sensores, películas electroquímicas, etc. Al ser de bajo costo, se ha convertido en uno de los materiales más implementados en la industria química [53].

Con respecto a la oligomerización, se ha descrito que las especies catiónicas de níquel en posiciones de intercambio catiónico son las encargadas de que el proceso siga un mecanismo de “oligomerización verdadera” produciéndose las olefinas [37].

La “oligomerización verdadera” catalizada por el níquel, es la que se lleva a cabo a bajas temperaturas (~120 °C), formándose oligómeros constituidos por múltiplos de monómeros. Conforme se eleva la temperatura, el modo de reacción cambia y se incrementa la formación de productos ramificados [54].

## **1.8 Níquel soportado sobre Al-MCM-41**

En estudios de oligomerización de etileno utilizando níquel soportado sobre materiales de aluminosilicatos mesoporosos como sílice-alúmina y Al-MCM-41, se ha encontrado que la actividad se debe principalmente a la presencia de níquel. Hartaman *et al.* demostraron que los catalizadores de Ni/MCM-41 y Ni/Al-MCM-41 son catalíticamente activos para la

oligomerización de etileno utilizados en reactores por lotes; sin embargo, en la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron reportes en donde se utilicen materiales mesoporosos que contengan Ni como catalizador para la oligomerización de etileno en reactores de lecho fijo. Por otra parte, se sabe que los iones de níquel y los sitios ácidos influyen en el rendimiento de los oligómeros producidos [55, 56].

Se ha reportado que la actividad por cada sitio del catalizador es más alta a baja concentración de Ni en comparación con una alta concentración por los intercambios selectivos del níquel con los sitios ácidos [55].

Incrementando el contenido de aluminio, se aumenta la acidez. Ésta tiene un efecto determinante en la selectividad de los productos durante la oligomerización de etileno debido a que se eleva la actividad del catalizador y por tanto, favorece la formación de olefinas internas y productos ramificados [55].

En general, los catalizadores soportados en materiales mesoporosos de Al-MCM-41, han mostrado una buena actividad en la oligomerización de etileno bajo condiciones controladas. Hulea *et al.* reportaron la relación de la temperatura de reacción y la acidez de los catalizadores en la actividad catalítica para la oligomerización de etileno, reportando que la máxima actividad se obtiene a temperaturas moderadas, obteniéndose butenos y hexenos como principales productos [57].

## **1.9 HIPÓTESIS**

La oligomerización del etileno con el catalizador de níquel soportado en Al-MCM-41 permitirá obtener rendimientos de olefinas ramificadas de  $C_8$ - $C_{16}$  y de otros hidrocarburos útiles en el proceso de producción de bioturbosina superiores al 50%.

## **1.10 OBJETIVOS**

### **1.10.1 Objetivo general**

Sintetizar y evaluar el catalizador de níquel soportado sobre Al-MCM-41 en la reacción de oligomerización de etileno para la obtención de olefinas ramificadas como parte del proceso ATJ para la producción de bioturbosina.

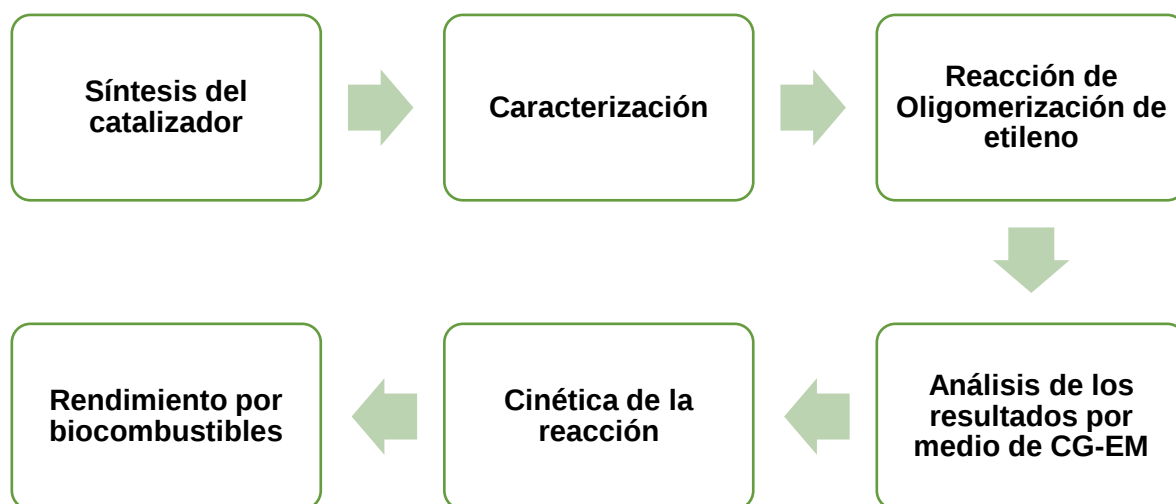
### **1.10.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar y caracterizar el catalizador de níquel soportado en Al-MCM-41.
- Establecer diferentes condiciones de reacción, evaluar la conversión de etileno y el rendimiento de los productos formados a partir de dicho catalizador.
- Identificar los productos de reacción obtenidos y estimar el rendimiento potencial de bioturbosina.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se muestra el procedimiento general que se siguió durante este trabajo. La metodología de síntesis del catalizador, la selección del metal y el % en peso a impregnar así como la relación molar de Si/Al fueron seleccionadas de la literatura que se consultó con anterioridad, se optó por materiales que reportaron una mayor actividad durante la etapa de reacción y una mayor selectividad hacia los productos que se desea obtener. Los estudios que se consultaron sobre la síntesis del soporte Al-MCM-41 fueron de Bajenaru *et al* [58], González *et al* [59], Eimer *et al* [60], Hernández *et al* [61], Cesteros *et al* [52], Moussa *et al* [62].



**Figura 2.1** Esquema metodológico para el desarrollo de este trabajo.

#### 2.1 Síntesis del soporte Al MCM-41

La síntesis del soporte se realizó en un frasco de vidrio de 1 L dentro de una estufa a temperatura controlada. La metodología utilizada se basó en el procedimiento reportado por Hernández *et al.* [61]. Para ello se emplearon las tres soluciones descritas a

continuación. Previamente se realizaron los cálculos para obtener la relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ .

- En la primera solución (Solución A) se colocaron 4 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma Aldrich alta pureza) como agente templante, en 60 mL de agua y se dejó en agitación vigorosa por 15 min a 90 rpm.
- Se preparó una segunda solución (solución B) que consistió de 5 g de hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH, Sigma Aldrich) como sal de amonio y 5.78 gramos de tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, 99 %) como fuente de silicio en 20 mL de agua. Se agitó vigorosamente por 15 min a 90 rpm.

Las soluciones A y B se mezclaron y fueron agitadas por 25 min a 90 rpm hasta alcanzar su homogenización y formar un hidrogel.

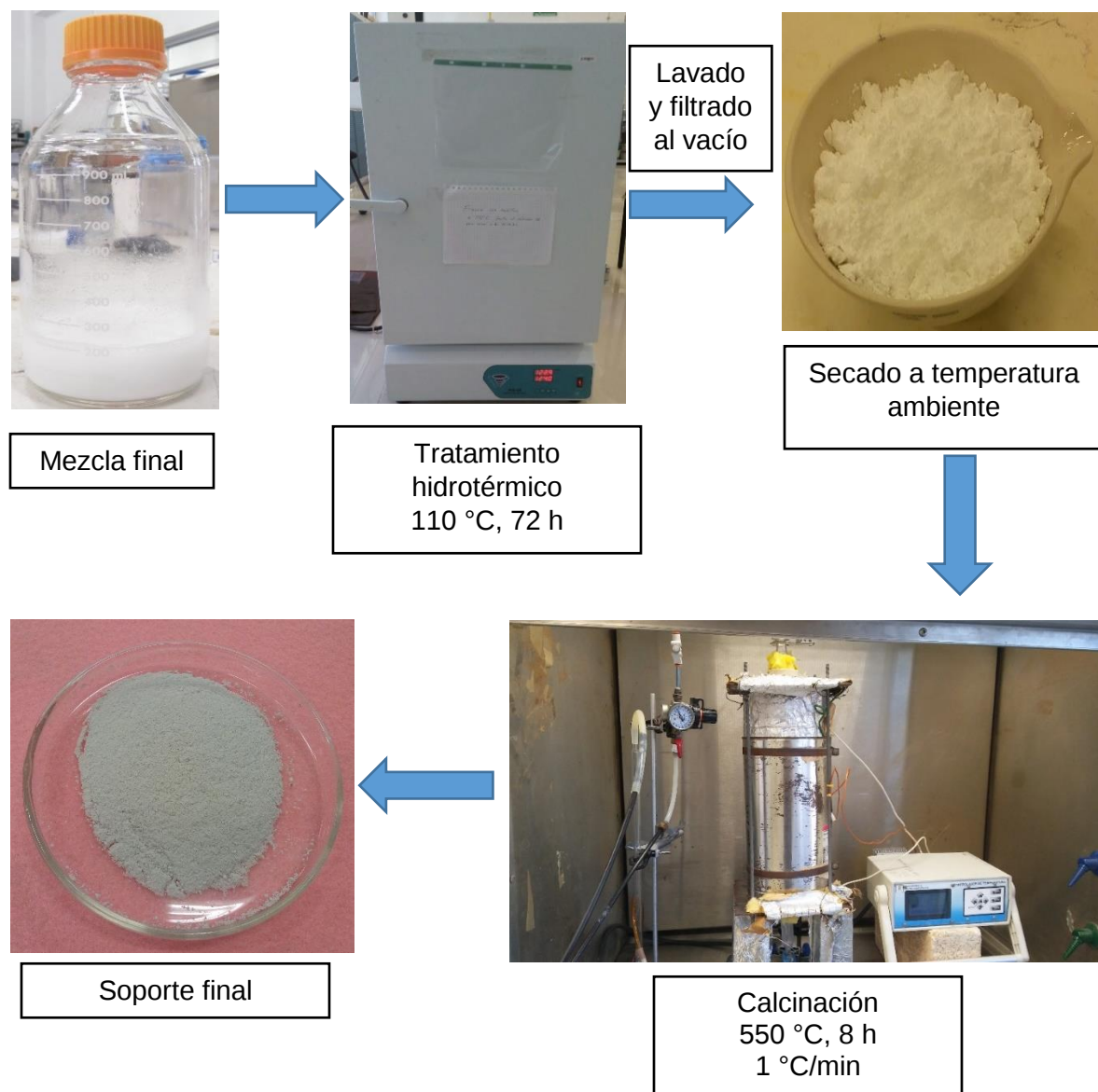
- Finalizado este proceso, se preparó una tercera solución de 0.83 g de sulfato de aluminio hidratado ( $(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich, 98% de pureza) como fuente de aluminio, y 14.54 g de TEOS en 20 mL de agua. Las condiciones de agitación y tiempo fueron las mismas que las soluciones anteriores. Esta solución se agregó al hidrogel.

La solución final se dejó en agitación por 45 min a 90 rpm para permitir la formación de la fase cristal-líquido con consistencia espesa.

La mezcla final se colocó en un frasco de vidrio de 1 L y se puso en la estufa a 110 °C durante tres días para su maduración y cristalización. El producto obtenido fue filtrado a vacío utilizando un papel filtro de poro mediano y lavado con 3 L de agua desionizada; posteriormente, se secó a temperatura ambiente durante 24 horas para eliminar completamente restos de agua. Finalmente, el sólido resultante se calcinó con flujo de oxígeno (100 mL/min). Para la calcinación, desde temperatura ambiente se utilizó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 550 °C, conservando esta temperatura por 8 horas con el fin de remover el templante y los compuestos orgánicos.

Una vez que se obtuvo el material, pasó por las mallas de 60-100 (250  $\mu\text{m}$ -149  $\mu\text{m}$ , respectivamente), por este procedimiento se obtuvieron 3.62 g de material (Figura 2.2). Esto indica que para sintetizar 20 g de soporte necesarios para las pruebas de actividad catalítica

y para la caracterización de los materiales se requiere preparar al menos 6 lotes de tamaño similar.



**Figura 2.2** Síntesis del soporte Al-MCM-41.

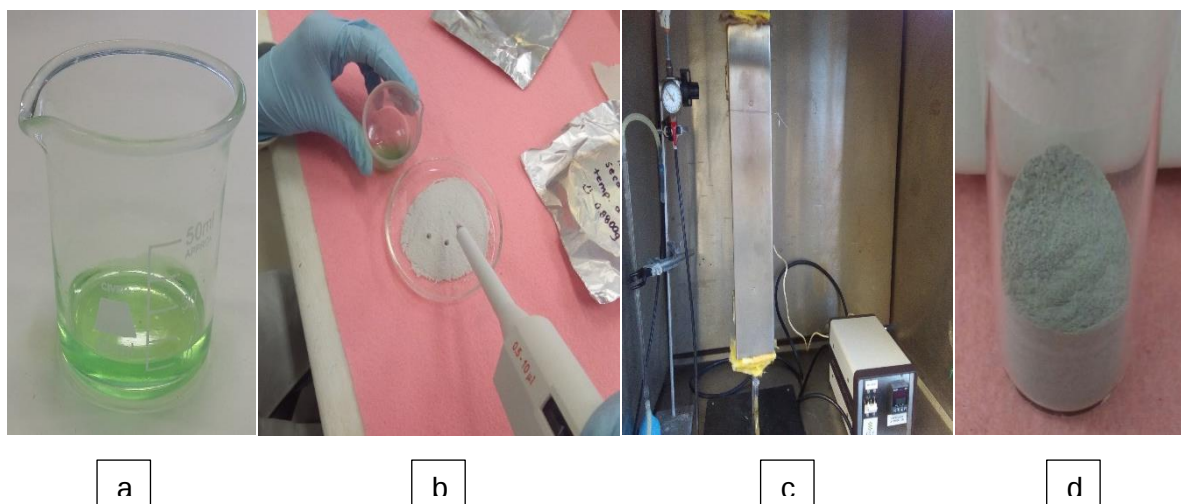
## 2.2 Impregnación del metal

El soporte fue impregnado con una solución de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) en etanol al 5% peso en níquel por el método de mojado incipiente mediante la técnica de

goteo (Figura 2.3a). Para establecer esta técnica, se realizó una prueba para determinar el volumen de etanol que podía absorber la Al-MCM-41 y de esta manera determinar el volumen de solución de nitrato de níquel necesarios para su impregnación (Figura 2.3b).

Una vez impregnado el soporte, se dejó secando durante 24 horas a temperatura ambiente y se calcinó posteriormente con flujo de oxígeno (100 mL/min). Se calentó desde temperatura ambiente hasta 550 °C usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura permaneció por 3 horas (Figura 2.3c).

Finalmente, el catalizador se malló a 60-100 (250  $\mu$ m-149  $\mu$ m, respectivamente) (Figura 2.3d).



**Figura 2.3** Impregnación del metal a) Solución de  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ , b) Soporte impregnado, c) Calcinación y d) Catalizador.

### 2.3 Técnicas de caracterización del soporte y catalizador

Las técnicas utilizadas se describen a continuación, éstas se aplicaron para conocer las propiedades texturales y estructurales del soporte y del catalizador, para posteriormente determinar la actividad del mismo en la reacción de oligomerización de etileno.

### **2.3.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>**

El soporte Al-MCM-41 y el catalizador Ni/Al-MCM-41 fueron caracterizados por esta técnica para determinar el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen de poro ( $V_p$ ), el diámetro de poro ( $D_p$ ) y la distribución de diámetro de poro, así como para obtener las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Las mediciones fueron realizadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo Quantochrome Instruments NOVA 2200 Stand Model Version 11.03. Las muestras se colocaron dentro de unas celdas para pretratamiento de desgasificación a vacío, para el soporte el tiempo fue de 8 horas a 120 °C y para el catalizador de 4 horas a 300 °C. Posteriormente, se realizó el análisis de las mismas.

El cálculo del área específica se realizó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen total de poros ( $V_p$ ) se determinó a una presión relativa ( $P/P_o$ ) de 0.35. El diámetro de poro ( $D_p$ ) y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron de las isothermas de adsorción mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### **2.3.2 Dispersión de rayos X en ángulo bajo (SAXS)**

La realización de esta técnica al soporte Al-MCM-41 permitió establecer sus propiedades estructurales a escala nanométrica. Se utilizó un difractómetro Bruker D8-Advance operando con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA, adjunto a un ánodo de cobre y radiación CuK $\alpha$  con una longitud de onda de 1.54060 Å. Las muestras se analizaron estando completamente secas, con un tiempo de paso: de 0.5 segundos, tamaño de paso: de 0.009 grados en modo ángulo bajo y un rango de 0 a 10° en la escala 2 theta.

### **2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)**

Se utilizó un difractómetro Bruker D8- Advance como el mencionado en el apartado 2.3.2, con un tiempo de paso de 1 segundo, tamaño de paso: 0.020 grados en modo ángulo mayor con un rango de 10 a 80° en la escala 2 theta. La técnica fue importante para determinar de manera cualitativa las fases cristalinas presentes en el catalizador y de manera

cuantitativa para conocer el tamaño de cristal calculado por el equipo mediante la ecuación de Scherrer [63].

#### **2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)- Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

Se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL, modelo JSM-6360 LV de alta resolución acoplado a un Electron Dispersion Scanning X-Ray (EDS). La técnica determina la morfología y composición del material a analizar. Para el análisis las muestras se fijaron en un portaobjetos cubierto con una película auto adherente de carbón y una cinta de cobre sobre la que se coloca el material de manera homogénea. Para obtener imágenes con mayor resolución fue necesario añadir oro como material conductor y así incidir el haz de electrones sobre la muestra. El análisis de la composición elemental en la superficie de soporte se realizó con un sistema de espectrometría de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB.

#### **2.3.5 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para identificar los grupos funcionales presentes en el soporte y el catalizador se utilizó la técnica de FTIR. La medición se llevó a cabo con un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, Bruker modelo Tensor II, utilizando el software OPUS Versión 7.5 Build. La muestra del soporte Al MCM-41 y del catalizador se corrieron en modo de Reflectancia Total Atenuada usando un accesorio ATR con punta de diamante, el cual funciona con fuentes de radiación NIR, MIR, FIR, en un intervalo espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . En este caso no se requirió preparación de la muestra y las muestras se analizaron a temperatura ambiente.

#### **2.3.6 Espectroscopia Infrarroja de Piridina adsorbida (Py-IR)**

Este método indica cuantitativamente el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador. El equipo utilizado fue un Nicolet FT-IR Magna 6700 Thermo Scientific utilizando una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro. La masa de la muestra fue de 12.5 mg y fue colocada en una celda IR para pre tratarla a 450 °C por 2 h en vacío. Se

dejó enfriar a temperatura ambiente para luego introducir un pulso de 20 Torr de piridina. Después se evacuó desgasificando a temperatura ambiente. Los espectros se registraron a temperatura ambiente sin evacuación, con evacuación y luego de desgasificar a 150 °C.

Tomando como referencia lo reportado por Emeis [64], fue posible determinar el número de sitios Brönsted y Lewis presentes en el catalizador.

## **2.4 Reacción de Oligomerización de etileno**

Posterior a la caracterización fisicoquímica del catalizador sintetizado, se evaluó la actividad catalítica durante la reacción de oligomerización, en la cual se cargó el catalizador Ni/Al-MCM-41, alimentando etileno 5.0 de pureza dentro a un reactor continuo de lecho fijo marca PID Eng & Tech, modelo Microactivity Reference (Figura 2.4). El equipo tiene un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable localizado dentro de un gabinete calentado. La alimentación líquida se realiza a través de una bomba Gilson HPLC modelo 307V3.00. Todo el sistema está acoplado a una computadora personal para la transferencia de datos a través de Ethernet. El equipo controla la temperatura del reactor, la temperatura del gabinete calentado, la presión del reactor y el nivel de líquido del condensador-separador, el cual permite la salida del producto líquido de manera continua durante la reacción. Se alimentó etileno como materia prima para la reacción, regulando su flujo mediante un controlador de flujo másico.

Antes de utilizar el catalizador en la reacción, se tamizó con las mallas 60-100 para obtener un tamaño de partícula entre 250  $\mu\text{m}$  y 149  $\mu\text{m}$ . Además, fue necesario activarlo por reducción *in situ* con flujo de  $\text{N}_2$  (100 mL/min) a una temperatura de 200 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y presión de 1 bar. Al realizar las reacciones, se variaron las condiciones de temperatura y velocidad espacial (por sus siglas en inglés, WHSV, Weight hourly space velocity) colocando diferentes masas de catalizador y alimentando diferentes flujos de etileno. Las condiciones mencionadas se presentan en la Tabla 2.1. La WHSV se define como el número de volúmenes equivalentes al del reactor que se alimentan por unidad de tiempo. Es el recíproco del tiempo espacial y está dada por la siguiente ecuación:

$$WHSV = \frac{\text{masa total alimentada al reactor}}{\text{peso total del catalizador}}$$



**Figura 2.4** Reactor continuo de lecho fijo PID Eng & Tech modelo Microactivity Reference.

**Tabla 2.1** Condiciones de WHSV y flujos de etileno a evaluar.

| Masa de catalizador (g) | WHSV (h <sup>-1</sup> ) | Flujo (mL/min) |
|-------------------------|-------------------------|----------------|
| 0.9                     | 1.1354                  | 13.6           |
| 0.8                     | 2.2730                  | 24.2           |
| 0.7                     | 3.3920                  | 31.6           |
| 0.7                     | 4.5191                  | 42.1           |

Para cada WHSV se evaluaron tres temperaturas: 130, 170 y 210 °C. La presión a la que se llevaron a cabo las reacciones fue de 24 bar y la reacción se realizó por 4 horas. Durante la experimentación, se tomaron muestras de los productos gaseosos en las horas 3 y 4 y

de los productos líquidos al final de la reacción para que ambos productos se analizaran posteriormente.

## **2.5 Análisis de los productos de reacción**

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (CG), marca YL Instrument modelo 6500 GC System acoplado a un espectrómetro de masas (EM) YL6900GC/MS con detector selectivo de masas, tal como se observa en la Figura 2.5. En el caso de los productos gaseosos la inyección al CG-EM se hizo a través de una línea que conecta directamente al reactor con el equipo. Para este análisis, se utilizó una columna Agilent GS Carbon Plot de 30 metros de longitud, diámetro de 0.32 mm, y un espesor de película de 1.50  $\mu\text{m}$ . En el método de análisis la temperatura inicial fue de 33 °C; ésta se mantuvo durante 4 min, después con una rampa de calentamiento de 40°C/min se alcanzó una temperatura de 137 °C y se mantuvo durante 8 min. Finalmente, se aplicó una rampa de calentamiento de 20 °C/min para alcanzar una temperatura de 300 °C. El tiempo total del análisis para cada muestra de gas fue de 22.7 min. El gas acarreador fue hidrógeno con flujo de 2.9 mL/min. La temperatura del puerto capilar fue de 300 °C e inyección Split con relación 1:20.

Para el caso de las muestras líquidas, éstas se fueron recolectando en viales de vidrio previamente pesados para su posterior inyección, y mediante una diferencia se determinó la masa de líquido obtenido durante la reacción.



**Figura 2.5** CG-EM YL Instrument empleado para analizar los productos de reacción.

Para el análisis de estas muestras se inyectaron 750  $\mu\text{L}$  de muestra en el CG. Se empleó una columna MEGA modelo 5HT de 30 metros de longitud, diámetro de 0.25 mm y un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ . La temperatura inicial del método fue de 33  $^{\circ}\text{C}$ , ésta se mantuvo durante 4 min; después con una rampa de calentamiento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se alcanzó una temperatura de 52  $^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo durante 6 min. Finalmente, se aplicó una rampa de calentamiento de 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para alcanzar una temperatura de 300  $^{\circ}\text{C}$ . El tiempo total de análisis para cada muestra líquida fue de 19.2 min. El gas acarreador empleado fue hidrógeno con flujo de 1.5 mL/min, la temperatura del puerto capilar fue de 330  $^{\circ}\text{C}$  e inyección Split con relación 1:20.

Los resultados obtenidos de los análisis de CG-EM se procesaron y a partir de ellos se determinó la conversión de etileno ( $X_A$ ) expresada por la siguiente fórmula:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

Y posteriormente, se calculó la cinética de la reacción para un modelo de ley de potencia, obteniendo el orden de la reacción ( $n$ ), energía de activación ( $E_a$ ), así como el factor pre-exponencial o factor de frecuencia ( $k_0$ ), suponiendo el comportamiento descrito por la ecuación de Arrhenius. Asimismo, se determinó el rendimiento de biocombustible ( $\varphi$ ),

obtenido de la clasificación y suma de los productos de reacción de acuerdo a la familia de compuestos a la que pertenecen (parafinas lineales, parafinas ramificadas, cicloparafinas, aromáticos, alquenos lineales y alquenos ramificados) mediante la siguiente ecuación:

$$\varphi = \frac{\text{moles de } R \text{ formados}}{\text{moles de } A \text{ reaccionados}}$$

Los productos se agruparon en las siguientes fracciones: ligeros, biogasolina y bioturbosina. La fracción de ligeros o gases va de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, la fracción de la gasolina por hidrocarburos (saturado o insaturados) con un número de carbonos que va de C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub> y la turbosina en un rango de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>. En este trabajo la cadena más larga obtenida fue de 13 carbonos, por lo que la bioturbosina se acotó a los hidrocarburos de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>. Por otra parte, para la gasolina se consideraron hidrocarburos C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub> a fin de no contabilizar C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> en ambos biocombustibles.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los materiales como son: área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ), diámetro de poro ( $D_p$ ) y distribución del diámetro de poro se calcularon mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> empleando el método BET [65] y BJH [66] respectivamente.

##### 3.1.1 Propiedades texturales

En la Tabla 3.1, se puede observar que el material Al-MCM-41 cuenta con las características propias de los materiales mesoporosos, teniendo un área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de 722 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro ~ 0.4 cm<sup>3</sup>/g y diámetro de poro de 31.4 Å. Comparados con resultados publicados en la literatura, son resultados que se asemejan a lo descrito en síntesis previas [52, 67]. Además se determinó el tamaño de cristal del níquel de 19.85 nm para el caso del catalizador, calculado mediante la ecuación de Scherrer.

**Tabla 3.1** Propiedades texturales del soporte y catalizador sintetizados.

| Material     | $S_{\text{BET}}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $V_p$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $D_p$<br>(Å) | Tamaño de<br>cristal<br>(nm) |
|--------------|-----------------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------|
| Al-MCM-41    | 722.0                                   | 0.4270                        | 31.40        | -                            |
| Ni/Al-MCM-41 | 659.5                                   | 0.4157                        | 31.26        | 19.85                        |

Con el análisis por fisisorción de nitrógeno se logra observar que con la impregnación del níquel (5% peso) al material Al MCM-41, las características texturales de  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_p$  y  $D_p$

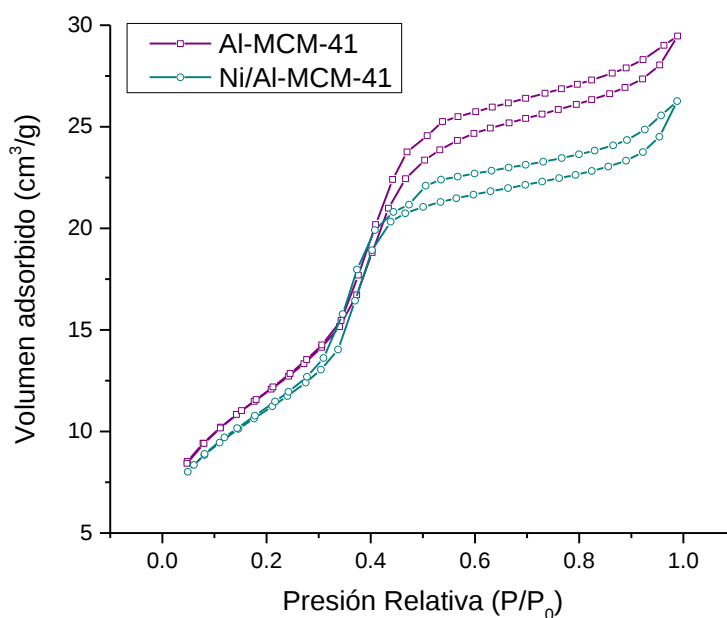
decrecen 8.7, 2.6 y 0.45% respectivamente al ser comparadas con las correspondientes al soporte. Este efecto ha sido reportado en trabajos anteriores al momento de añadir el níquel a la estructura del soporte [68]. La reducción del área específica y volumen de poro del catalizador, son ocasionados posiblemente por el recubrimiento de las paredes de los poros por los óxidos metálicos presentes, ya que estos bloquean gran parte de la superficie del soporte. Además, puede atribuirse a las calcinaciones a las cuales fue sometido el material, originando una contracción en su estructura. También se observa que el diámetro de poro en el catalizador disminuye ligeramente como resultado del depósito del Níquel en la superficie.

### **3.1.2 Isotermas de adsorción**

Como se ilustra en la Figura 3.1, las isotermas de adsorción de nitrógeno en ambos materiales corresponden al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [69], propia de los materiales mesoporosos, teniendo una estructura hexagonal, representativa de la MCM-41 [70]. En la Al-MCM-41 se observa una histéresis H1 formada en un rango de  $P/P_0$  de 0.38 a 0.95, lo que indica distribuciones de poros muy angostos o aglomeración de partículas de tamaños y distribuciones relativamente uniformes [71]. Estos resultados son similares a los reportados previamente para este tipo de materiales [58]. A presiones bajas existe un llenado de poros con un diámetro muy pequeño y se inicia la adsorción de la primera capa en la superficie del material, a medida que aumenta la presión se forma la histéresis, la cual está relacionada con la condensación capilar en la estructura mesoporosa y la adsorción de múltiples capas; a presiones muy altas se presenta una saturación de los poros.

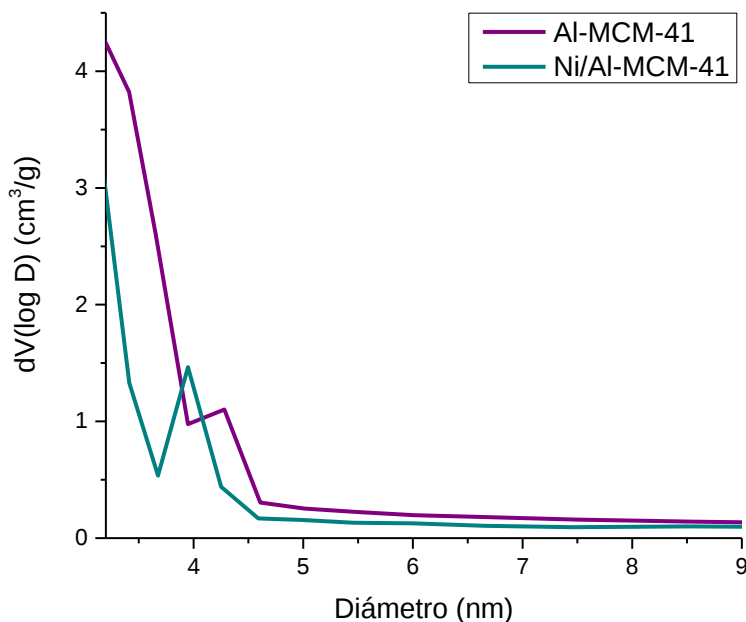
Para el caso del catalizador, se observa un llenado de poros a bajas presiones pero en menor cantidad que en la Al-MCM-41. Se distingue la misma histéresis que hace referencia al tipo I en un rango de  $P/P_0$  de 0.3 a 0.95, en donde se presentan estrechas distribuciones del tamaño de poro; características que también han sido descritas ampliamente en la literatura [68]. Esto muestra que la incorporación del níquel no modifica la estructura ni los poros del material. Cuando la presión relativa oscila entre 0.5 y 0.9 se produce una inflexión mayor, lo que indica la condensación capilar de  $N_2$  en el interior de los mesoporos de tamaño uniforme. Se observa que el volumen adsorbido disminuye en comparación con la

Al-MCM-41, esto puede deberse a que no existen poros disponibles para la adsorción y seguramente se encuentran tapados por las partículas de níquel, ocasionando una reducción en las propiedades texturales.



**Figura 3.1** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del soporte y catalizador.

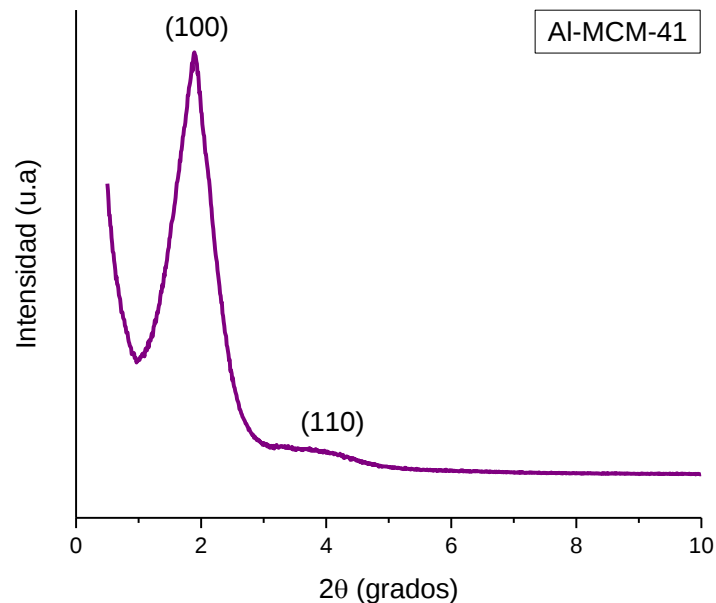
La distribución de diámetro de poro se calculó mediante el método BJH [66]. En la Figura 3.2 se observa que en la Al-MCM-41 prevalecen los poros con diámetros ~3.1 nm, presentándose algunos con diámetros ~4.3 nm. Al añadirse el níquel al soporte, los poros predominantes son similares a los que se presentan en el soporte, ya que sus diámetros oscilan aproximadamente por los 3 nm, sin embargo; se nota como disminuye ligeramente el diámetro de los otros poros presentes, ya que ahora oscilan alrededor de los 4 nm y su intensidad aumenta al compararlos con los de la Al-MCM-41. En ambos casos, se visualiza distribuciones de diámetro de poros similares.



**Figura 3.2** Distribución de tamaño de poro del soporte y catalizador.

### 3.2 Dispersión de rayos X en ángulo bajo (SAXS)

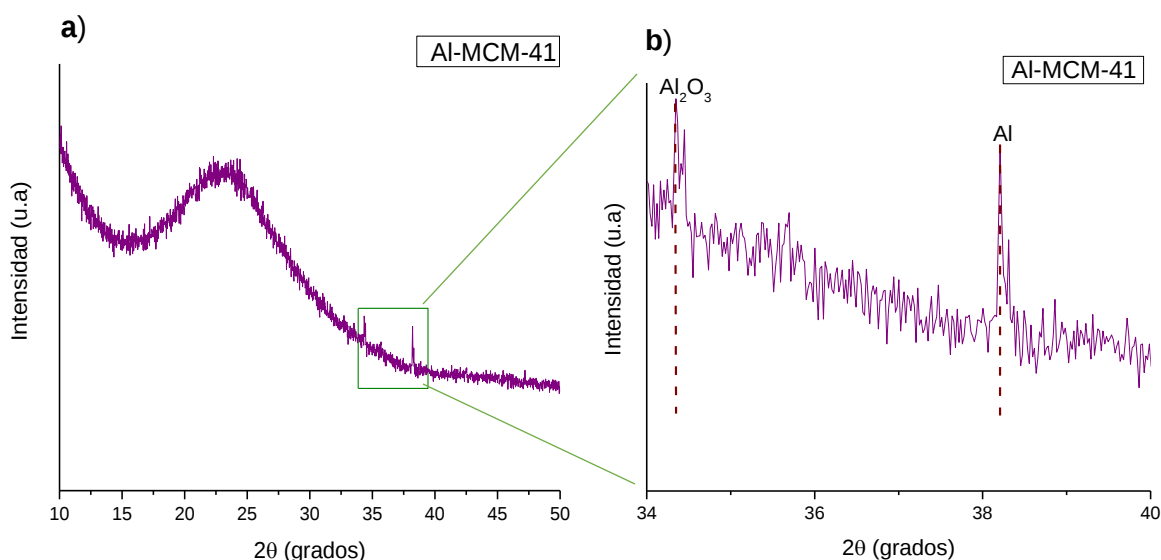
En la Figura 3.3 se muestra el patrón de difracción de rayos X en ángulo bajo del soporte. En él se observa que el pico preferencial se encuentra a  $2^\circ$  indexado en el plano (100), indicando la presencia de una red de mesoporos ordenados que se atribuyen a la estructura hexagonal propia de la Al-MCM-41 de simetría  $P6mm$ , confirmando con esto la síntesis del material. Asimismo, se logra apreciar una pequeña rodilla a  $4^\circ$  que de acuerdo a la literatura, se trata de otro pico característico de la Al-MCM-41 que se encuentra indexado en el plano (110). Pero en el material, ese pico se encuentra muy débil, indicando que la incorporación del aluminio en sus paredes genera una matriz de mesoporos menos ordenados, ocasionando un ligero aumento en el diámetro de los poros pero sin alterar su estructura primaria. Esta observación ha sido previamente reportada cuando se modifica la estructura con contenidos significativos de aluminio [52, 58, 61, 70, 72].



**Figura 3.3** Patrón de difracción de rayos X en ángulo bajo del soporte.

### 3.3 Difracción de rayos X (DRX)

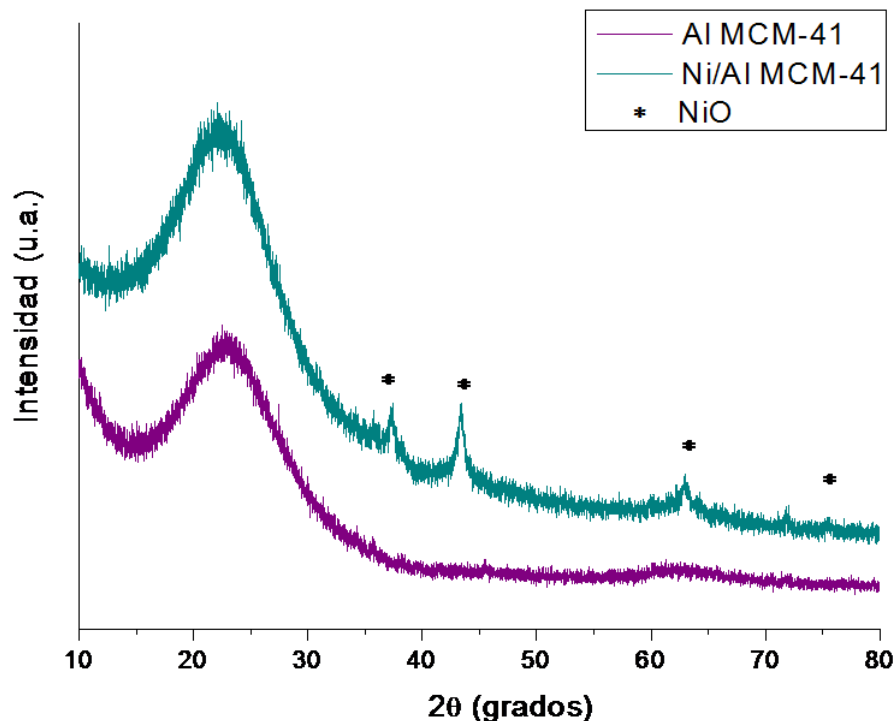
La Figura 3.4 a) muestra el difractograma del soporte a un ángulo mayor. Por una parte, se observa un pico ancho a  $2\theta$  que va de un rango de  $19$  a  $30^\circ$  que hace referencia a la sílice amorfa presente en las paredes de la Al-MCM-41; aunque también se logra identificar dos picos de menor intensidad. En la Figura 3.4 b), se observa que dichas reflexiones a  $2\theta$  se encuentran a  $34.43^\circ$  y  $38.29^\circ$ , lo que puede atribuirse esencialmente al pico del óxido de aluminio (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*-JCPDS: 47-1308) y al del aluminio metálico (JCPDS: 04-0787) respectivamente, con lo cual se hace notar que el aluminio si se incorporó a la estructura del soporte y también se encuentra en la superficie del mismo [62].



**Figura 3.4** Difractograma de rayos X, a) del soporte b) indicando los picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}$  metálico.

En la Figura 3.5 se muestran los patrones de difracción de rayos X del soporte y catalizador (Al-MCM-41 y Ni/Al-MCM-41). De acuerdo a los resultados obtenidos se valida que la incorporación del níquel no afecta significativamente las propiedades texturales del soporte. Con la adición del metal se presenta un pico de mayor intensidad en  $2\theta$  a  $43.34^\circ$  indexado al plano (112) correspondiente al óxido de níquel (COD 1526380); también se presentan tres picos de baja intensidad en  $2\theta$  a  $37.28^\circ$ ,  $62.92^\circ$  y  $75.74^\circ$  indexados a los planos (111), (210) y (221) respectivamente, los cuales también corresponden al óxido de níquel. Estos resultados se asemejan a lo reportado previamente para materiales similares [62].

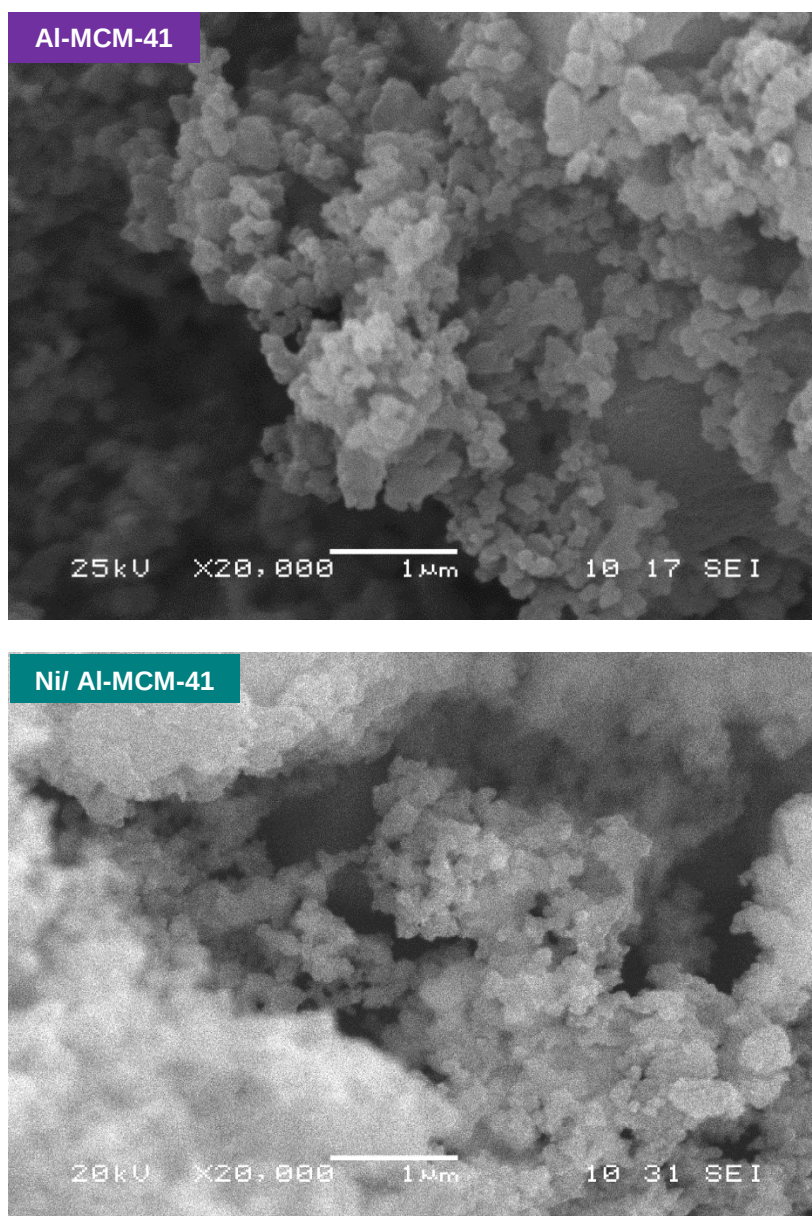
Mediante la ecuación de Scherrer [63] se calculó el tamaño de cristal del níquel, tomando como referencia el pico más alto ( $2\theta$  a  $43.34^\circ$ ), reportado en la Tabla 3.1.



**Figura 3. 5** Difractograma de rayos X del soporte y catalizador sintetizados.

### 3.4 Microscopía electrónica de barrido- Espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS)

Las micrografías electrónicas de barrido para el soporte y catalizador se muestran en la Figura 3.6. En la Al-MCM-41 se observa la presencia de partículas con morfología aglomerada de tipo gusano, aparentemente homogénea; lo cual es característico de este material de acuerdo a lo reportado en trabajos anteriores [73]. En la micrografía del catalizador se pueden apreciar partículas aglomeradas en colonias y con morfología igual a la del soporte, lo que manifiesta que la adición del níquel a los mesoporos de la Al-MCM-41 no modifica apreciablemente su forma.



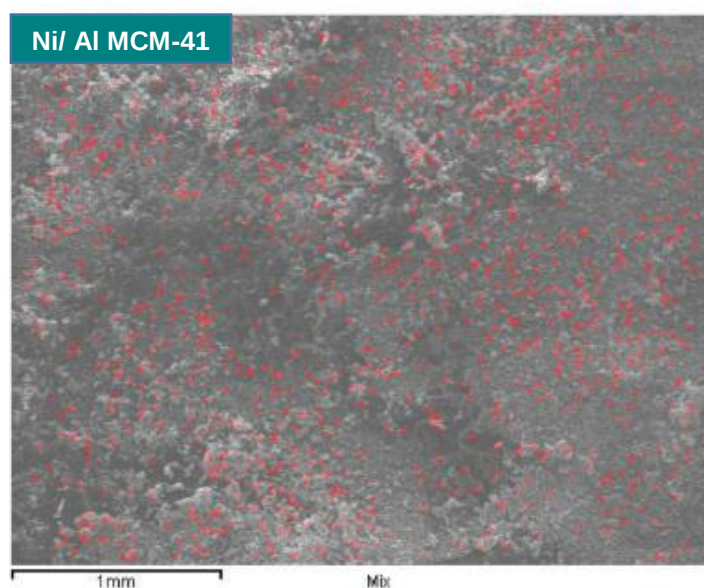
**Figura 3.6** Micrografía del soporte y catalizador sintetizados.

El análisis de composición elemental se obtuvo por EDS, los elementos analizados fueron: carbono (C), oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al) y níquel (Ni). La Tabla 3.2 presenta la composición porcentual de los materiales, donde el C disminuye de 20 a 18 % en peso y la cantidad de Si aumenta del 22 a 23 %; demostrando que con la calcinación se logra eliminar en cierta medida el C, favoreciendo la adición de los átomos de Si durante la síntesis. La incorporación del níquel al soporte por otra parte, modificó levemente las proporciones de los demás elementos. Con esta técnica se pudo conocer el porcentaje en peso de Ni que se incorporó a la Al-MCM-41 mediante la impregnación incipiente; el porcentaje teórico es

de 5% y se cuantificó 1.23% en el catalizador producido. La diferencia puede deberse a diferentes factores tales como; que el análisis solo detecta el material más expuesto o superficial; también puede atribuirse en parte al método utilizado para la síntesis, ya que puede existir pérdida del metal durante la impregnación, así como a los límites de detección del equipo y la incertidumbre de su lectura.

**Tabla 3.2** Composición química del soporte y catalizador obtenida por EDS.

| Elemento  | Al-MCM-41<br>% peso | Al-MCM-41<br>% atómico | Ni/Al-MCM-41<br>% peso | Ni/Al-MCM-41<br>% atómico |
|-----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| <b>C</b>  | 20.19               | 28.19                  | 18.55                  | 26.08                     |
| <b>O</b>  | 56.21               | 58.06                  | 55.77                  | 58.85                     |
| <b>Si</b> | 22.07               | 12.99                  | 23.17                  | 13.93                     |
| <b>Al</b> | 1.24                | 0.76                   | 1.27                   | 0.85                      |
| <b>Ni</b> | -                   | -                      | 1.23                   | 0.35                      |

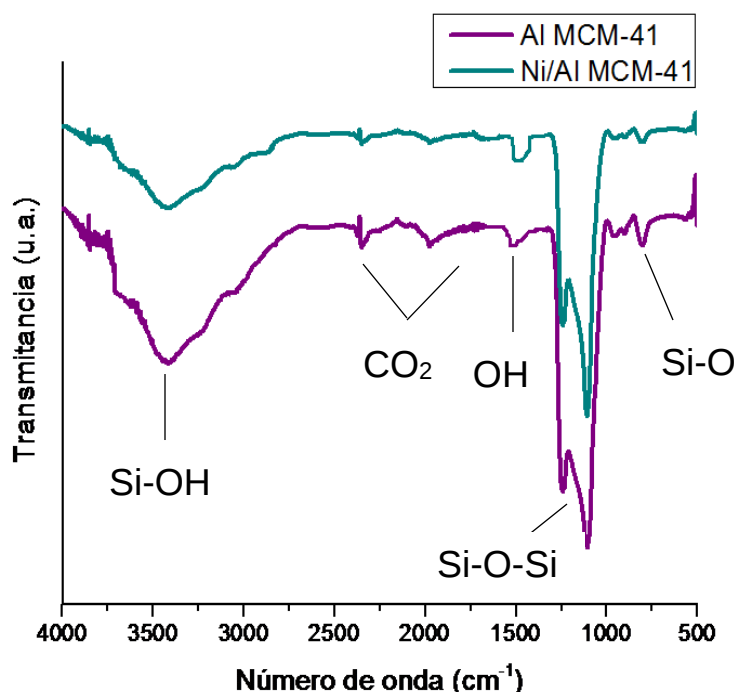


**Figura 3.7** Mapeo EDS de la presencia del níquel en el catalizador.

Al detectar un porcentaje relativamente bajo del Ni, se procedió a realizar un mapeo por EDS para demostrar la existencia del metal y determinar su dispersión sobre el soporte.

Los puntos rojos de la Figura 3.7 hacen referencia a la distribución del níquel presente en el catalizador. Puede apreciarse una distribución bastante homogénea.

### 3.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)



**Figura 3.8** FT-IR del soporte y catalizador.

La Figura 3.8 muestra los espectros FT-IR del soporte y catalizador en el rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En la Al-MCM-41 se observa una banda débil a 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al Si-O, así como también una banda en la región 1104-1242  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si. A los 1615  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que se relaciona con el estiramiento del grupo hidroxilo. Las inflexiones que se logran apreciar a 2000 y 2300  $\text{cm}^{-1}$  son correspondientes al  $\text{CO}_2$  del ambiente que logra detectar el equipo al momento de realizar la medición. Finalmente, se exhibe una banda en la región 2800-3740  $\text{cm}^{-1}$  indicando la concentración de grupos silanol (Si-OH) superficiales y moléculas de agua adsorbidas. Cuando se incorpora el níquel al soporte, las bandas 1104 a 1242  $\text{cm}^{-1}$  y 2800 a 3740  $\text{cm}^{-1}$  decrecen, esto debido a la interacción del silicio con el níquel. Sin embargo; es

evidente que la impregnación con el níquel no modifica significativamente la estructura de la Al-MCM-41, ya que se siguen conservando las cinco bandas características [62, 74, 75].

### 3.6 Espectroscopia Infrarroja de Piridina adsorbida (Py-IR)

Con esta técnica se calculó la cantidad de sitios ácidos presentes en el catalizador a partir de las áreas de los picos del espectro IR tomando como referencia lo reportado por C. Emeis [64, 76]. En el espectro Py-Ir se registraron bandas infrarrojo en el rango de 1750-1350  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la adsorción de piridina. En la Tabla 3.3 se indican la cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted presentes catalizador, teniendo un total de 0.67 mmol/g y 0.18 mmol/g respectivamente. Estos resultados se asemejan a lo reportado en otros trabajos para este tipo de materiales [77].

Se ha reportado que la Al-MCM-41 tiene una acidez tipo Brönsted [77], sin embargo; se observa que el níquel reduce la cantidad de estos sitios ácidos. La reducción de estos sitios puede deberse a un cierto bloqueo de los sitios ácidos por partículas de NiO depositadas en los mesoporos.

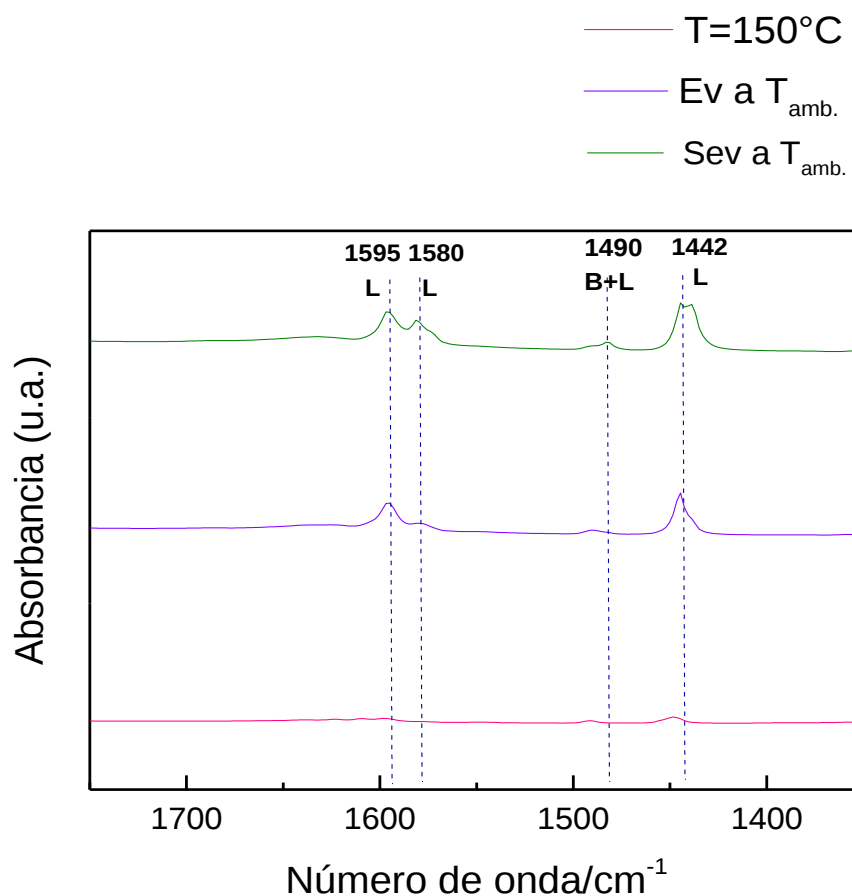
**Tabla 3.3** Sitios ácidos del catalizador.

| Catalizador         | Número de sitios ácidos Lewis (mmol/g) |                                  |       | Número de sitios ácidos Brönsted (mmol/g) |                     |       |
|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-------|-------------------------------------------|---------------------|-------|
|                     | Sev $T_{\text{amb}}$ <sup>a</sup>      | Ev $T_{\text{amb}}$ <sup>b</sup> | 150°C | Sev $T_{\text{amb}}$                      | Ev $T_{\text{amb}}$ | 150°C |
| <b>Ni/Al-MCM-41</b> | 0.92                                   | 0.83                             | 0.67  | 0.17                                      | 0.17                | 0.18  |

<sup>a</sup> Piridina sin evacuar a temperatura ambiente, <sup>b</sup> Piridina evacuada a temperatura ambiente.

Con el catalizador se presenta la banda 1442  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los sitios ácidos Lewis [64]. En la Figura 3.9 se muestra el espectro en el que se observa la banda del sitio ácido Lewis; posteriormente, se logra apreciar una banda muy débil en 1490  $\text{cm}^{-1}$  que hace referencia a la interacción de ambos sitios en donde la unión de la piridina con el hidrógeno es muy débil [78]. A los 1580 y 1595  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas correspondientes a los sitios ácidos Lewis. Para estos sitios se aprecia que permanecen antes de ser evacuadas a temperatura ambiente, mientras que cuando son evacuados a 150 °C, las bandas van

disminuyendo hasta casi desaparecer. Esto nos indica la presencia de sitios ácidos Lewis débiles.



**Figura 3.9** Espectro de Py- IR del catalizador con diferentes tratamientos.

### 3.7 Reacción de Oligomerización

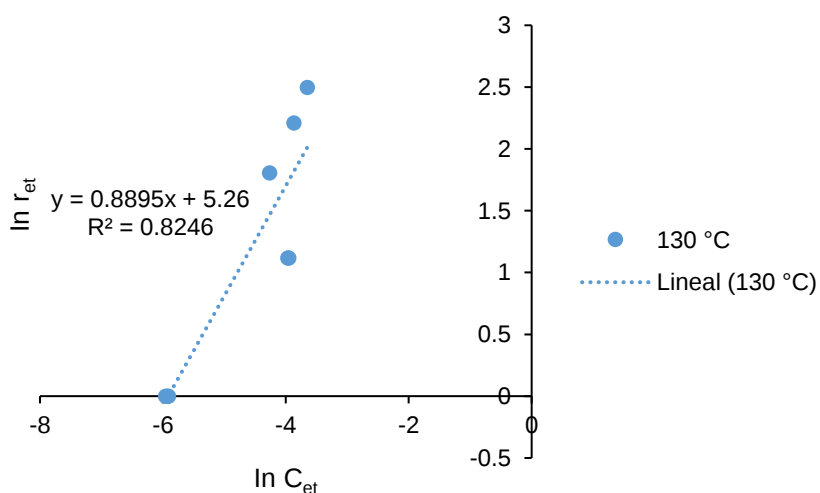
En la Tabla 3.4 se muestran los productos de la oligomerización de etileno con el catalizador Ni/Al-MCM-41. Estos compuestos fueron determinados a través de los cromatogramas de las muestras líquidas y gaseosas. La información generada fue utilizada para estimar el rendimiento porcentual de los diferentes productos, y posteriormente clasificarlos por familias de compuestos en: parafinas lineales, parafinas ramificadas, cicloparafinas, alquenos lineales, alquenos ramificados y compuestos aromáticos. Por otra parte, se

determinó la conversión de etileno ( $X_A$ ) para las diferentes pruebas catalíticas, y a posteriormente la cinética de la reacción obteniendo el orden de la reacción ( $n$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre exponencial ( $K_0$ ). Los productos también se agruparon por tipo de combustible en ligeros; gasolina en el rango de  $C_5$  a  $C_7$  y para bioturbosina de  $C_8$  a  $C_{13}$ . Finalmente se calculó el rendimiento porcentual para estos combustibles.

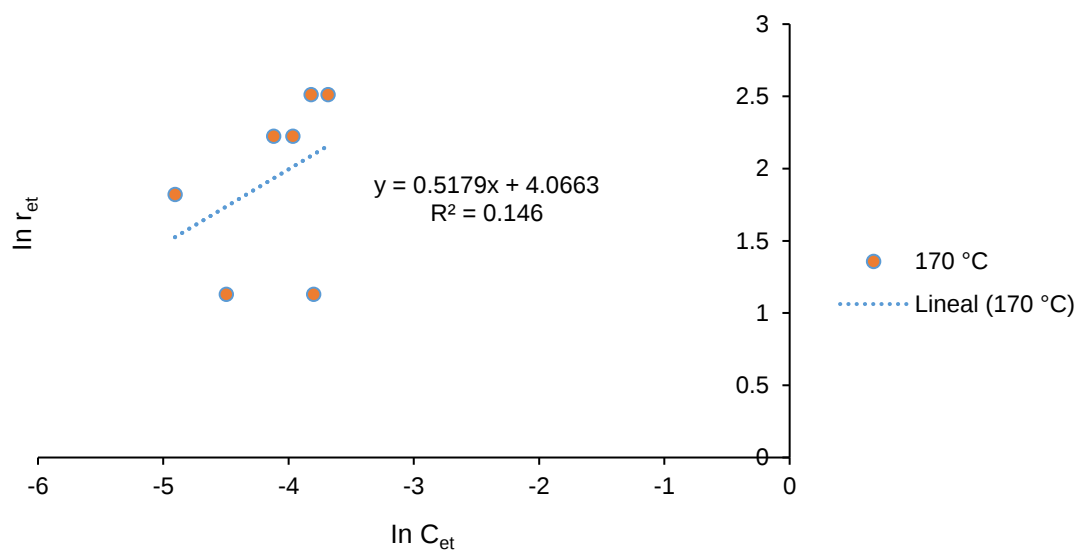
### 3.7.1 Cinética de la reacción

Para un reactor continuo de lecho fijo con el catalizador Ni/Al-MCM-41 y temperaturas de reacción de 130, 170 y 210 °C se observó una cinética de primer orden mediante el método diferencial. Los datos tomados para determinarla de acuerdo a las temperaturas se observan en la Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12, respectivamente. Los datos se obtuvieron graficando  $\ln C_{et}$  contra  $\ln r_{et}$ .

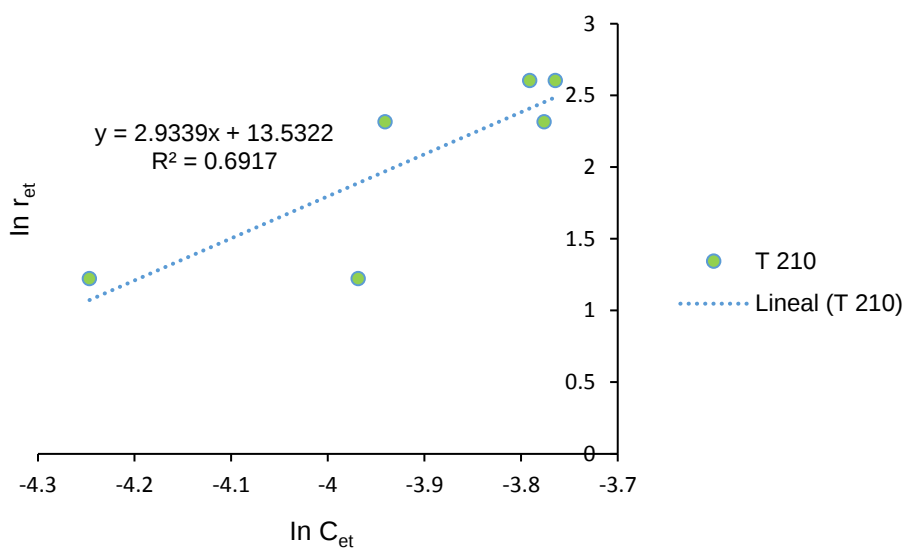
La cinética de primer orden ha sido reportada por Creaser *et al.* y Espinoza *et al.* utilizando catalizadores de níquel soportados sobre zeolita Y y sílice-alúmina respectivamente, para reacciones de oligomerización [39, 79]. Por lo tanto; de acuerdo a lo reportado en la literatura, es un orden característico de esta reacción, lo que indica que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del etileno e independiente de las concentraciones de los productos para el modelo simple utilizado en este trabajo.



**Figura 3.10** Gráfica con valores de  $\ln C_{et}$  contra  $\ln r_{et}$  para temperatura de 130 °C.



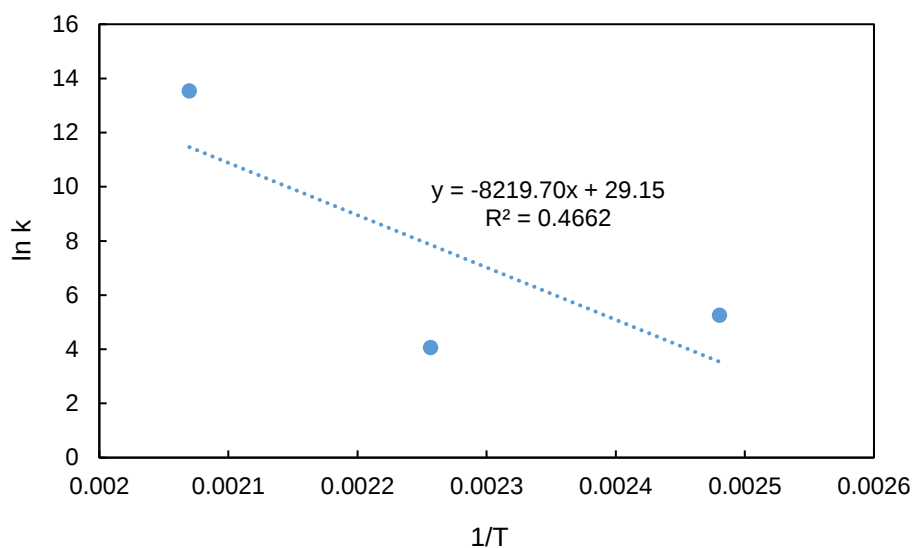
**Figura 3.11** Gráfica con valores de  $\ln C_{et}$  contra  $\ln r_{et}$  para temperatura de 170 °C.



**Figura 3.12** Gráfica con valores de  $\ln C_{et}$  contra  $\ln r_{et}$  para temperatura de 210 °C.

Para determinar los valores de  $E_a$  y  $K_0$  se realizó un gráfico de Arrhenius (Figura 3.13). El valor obtenido para la  $E_a$  fue de 68.33 kJ/ mol y para  $K_0$  de 29.15 (L/kg catalizador h). Otros autores han reportado valores de  $E_a$  en el rango de 58.6 a 88.8 kJ/ mol con distintas condiciones de reacción y variando el catalizador [39]. Comparando estos resultados con

los publicados en la literatura, se concluye que la energía mínima necesaria para realizar la reacción se encuentra en la media y que el catalizador fue adecuado para lograr que este parámetro cinético se mantuviera dentro del intervalo de acuerdo a lo reportado.

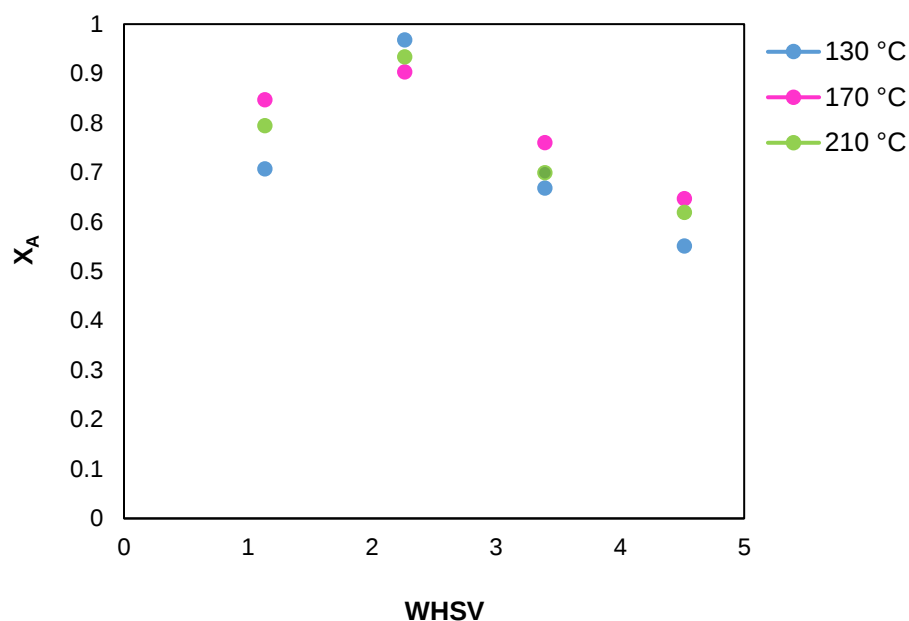


**Figura 3.13** Gráfico de Arrhenius.

La conversión fraccional de etileno más baja durante la reacción fue de 0.55 y se obtuvo para las siguientes condiciones: WHSV de  $4.5 \text{ h}^{-1}$  y temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , mientras que la más alta fue de 0.96 para un WHSV de 2.2 y temperatura de  $130^\circ\text{C}$ .

### 3.7.2 Productos de reacción

La temperatura y la WHSV fueron dos factores importantes para la actividad del catalizador; pues determinaron la conversión de etileno, los tipos de productos y su distribución. La conversión de etileno a diferentes temperaturas y distintos valores de WHSV se presenta en la Figura 3.14.



**Figura 3.14** Conversión de etileno en función del WHSV a diferentes temperaturas.

Como puede observarse, las conversiones fraccionales superiores a 0.9 se alcanzaron mayormente con una WHSV de  $2.2 \text{ h}^{-1}$  (flujo de  $24.2 \text{ mL/min}$ ), la más alta fue de 0.97 a una temperatura de  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las conversiones alcanzadas pueden asociarse al tiempo espacial, ya que en general, con bajos WHSV, el tiempo de contacto entre el gas y el catalizador es mayor, lo que permite una conversión superior en comparación con WHSV mayores. La conversión más baja fue de 0.55 y se obtuvo a  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con una WHSV de  $4.5 \text{ h}^{-1}$ . Estos datos son comparables con los de trabajos reportados previamente, en donde se muestra conversiones cercanas a 0.80 para temperaturas del orden de  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y valores de WHSV del orden de  $2.2 \text{ h}^{-1}$  [62].

**Tabla 3.4** Productos principales identificados mediante CG-EM en la oligomerización de etileno con el catalizador Ni/Al-MCM-41 a diferentes condiciones de operación.

|                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Parafinas lineales</b>    | Etano; Butano; Tridecano.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Parafinas ramificadas</b> | 3-Metileno, pentano; 3-Metil-4-metileno, hexano.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Cicloparafinas</b>        | Ciclopropano; Ciclobutano; 1-Etil-1-metil ciclopropano; 1-Etil-2-metil ciclopropano; 1,1, 2,3-Tetrametil ciclopropano.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Alquenos lineales</b>     | Propeno; 2-Buteno; 2-Buteno (E); 1-Hexeno; 2-Hexeno (Z); 3-Hexeno; 3-Hexeno (E); 2-Octeno; 2-Octeno (E); 3-Octeno (E); 4-Octeno; 4-Octeno (E); 3-Deceno; Trans-4-deceno; 3-Undeceno; 5-Dodeceno; 5-Dodeceno (E).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Alquenos ramificados</b>  | 3-Metil, 2-penteno; 2,3,3-Trimetil, 1-penteno; 3,4-Dimetil, 1-hexeno; 2,3-Dimetil, 2-hexeno; 2,4-Dimetil, 2-hexeno; 4-Etil, 2-hexeno; 2,2-Dimetil, 3-hexeno; 2,2-Dimetil, 3-hexeno (E); 2,2-Dimetil, 3-hexeno (Z); 2,4-Dimetil, 3-hexeno (cis, trans); 2-Metil, 3-hepteno; 3-Metil, 1-hepteno; 5-Metil, 2-hepteno; 5-Metil, 3-hepteno; 2,6-Dimetil, 1-hepteno; 3,4-Dietil, 3-hexeno; 2,3-Dimetil, 4-etil, 2-hexeno; 2,6-Dimetil, 3-octeno; 4-Etil, 2-Octeno; 4-Etil, 3-Octeno; 3-Etil, 4-octeno; 2-Metil, 1-noneno; 3-Metil, 1-noneno; 2-Metil, 3-noneno; 3-Metil, 4-noneno; 5-Metil, 4-noneno; 5-Metil, 1-deceno |
| <b>Aromáticos</b>            | Tolueno                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

Los productos de reacción obtenidos con el catalizador fueron hidrocarburos en el rango de 2 a 13 átomos de carbono con número par e impar de átomos de carbono, siendo las cadenas de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> las más predominantes (butenos, hexenos y octenos) tal como se

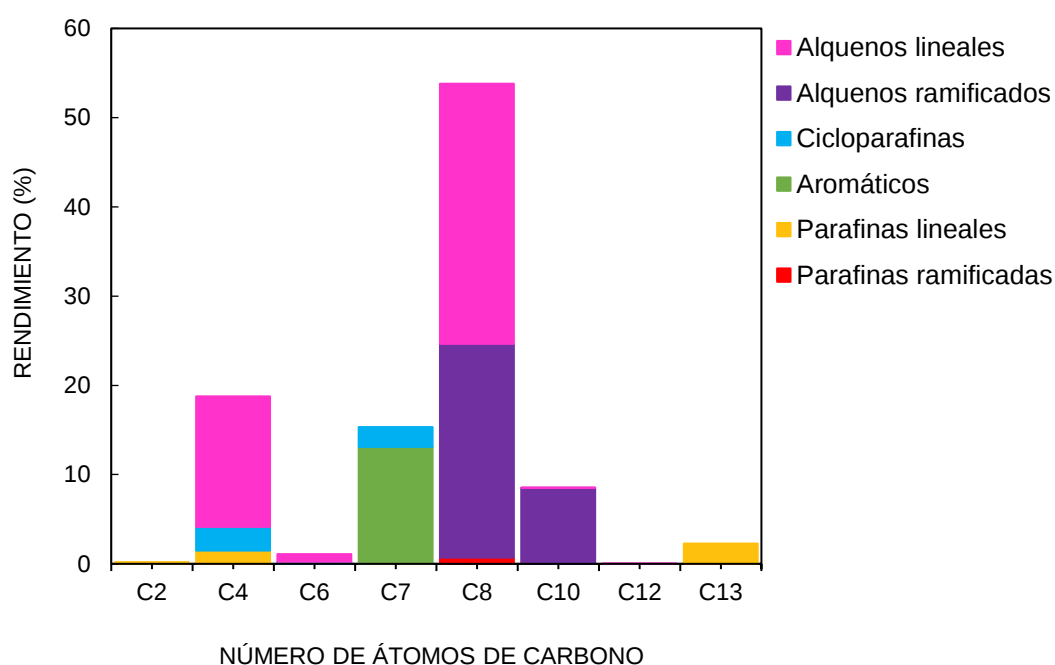
muestra en las Figuras 3.15, 3.16 y 3.17. Estos resultados son comparables a lo reportado por otros autores que mencionan que los alquenos lineales son los productos principales de la oligomerización de etileno [79, 80].

Por otra parte, la distribución de los productos con catalizadores que contienen níquel están relacionados principalmente con la temperatura de reacción y los sitios activos del mismo [39, 81] haciendo que la cantidad de oligómeros varíe en función de la temperatura. Generalmente, a bajas temperaturas la reacción se orienta a oligómeros lineales con un número par de átomos de carbono (oligomerización verdadera), mientras que a altas temperaturas se obtienen productos con un número impar de átomos de carbonos y oligómeros ramificados (hetero-oligomerización) sobre los sitios ácidos presentes en el catalizador.

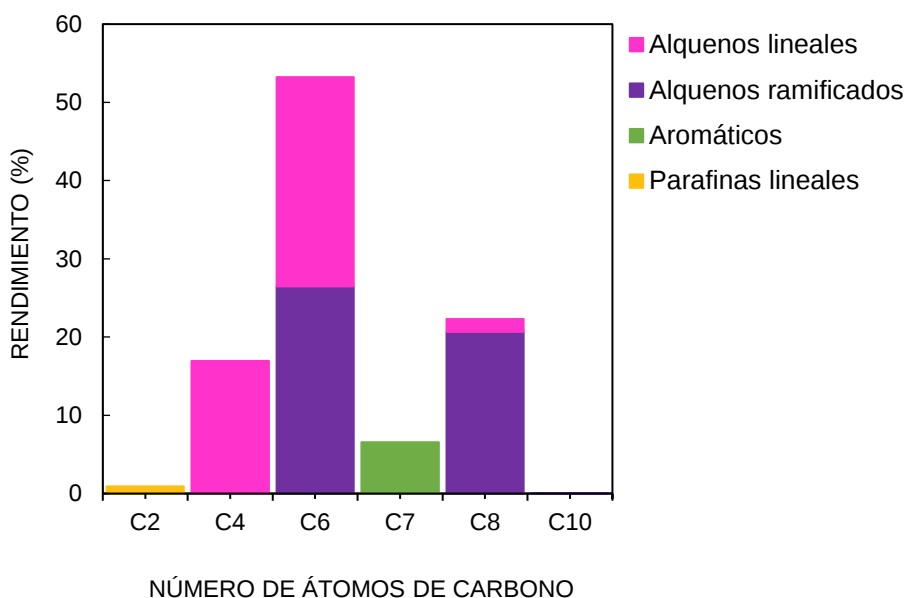
Como se observa en la Figura 3.15, a una temperatura de 130 °C predominan los alquenos lineales de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Los oligómeros de C<sub>8</sub> fueron los más abundantes teniendo un rendimiento de 54%. Sin embargo; se logra observar que con una temperatura de reacción relativamente baja, hay presencia de alquenos ramificados de C<sub>8</sub> con un rendimiento del 24% y de C<sub>10</sub> con un 8.5%. Lo que muestra que la reacción se orientó hacia la segunda vía (Co-oligomerización) tal como se ejemplificó en la Figura 1.7; por lo que los sitios ácidos del catalizador favorecieron satisfactoriamente a la ramificación de productos. Por otra parte, se observó que ocurren otras reacciones a un nivel significativamente bajo como: ciclización, aromatización y craqueo tal como reportan Mohammed y Kobelkova *et al.* [55, 82]. Es importante señalar que las cicloparafinas y los compuestos aromáticos se presentaron en cantidades mínimas y que no en todas las reacciones se registraron. Cuando se presenta el craqueo se atribuye en general a la acidez del soporte en los casos en que se opera a temperaturas relativamente bajas, como las empleadas en este estudio. Por otra parte, no siempre es posible identificar si un hidrocarburo de cadena corta proviene de una hetero/oligomerización o de una reacción de rompimiento.

A 170 °C, predomina la formación de los oligómeros de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> presentados en la Figura 3.16. Es de resaltar que el rendimiento total de alquenos ramificados a esta temperatura es de 47.23 %, 14.73 % más alto que el resultado obtenido a 130 °C; siendo los productos principales para estas condiciones de reacción. Esto sugiere la presencia de reacciones catalizadas por los sitios ácidos del soporte, es decir, denota que hubo la presencia de

reacciones de hetero-oligomerización. Por otra parte, los compuestos aromáticos se formaron en concentraciones por debajo del 10 %, mientras que de parafinas solo hubo trazas. La presencia de aromáticos en los productos de reacción resulta conveniente, siempre que su concentración no sobrepase el 20 %. Esto es así porque los aromáticos evitan que se resequen los sellos en las tuberías y depósitos donde se almacena o transporta la turbosina, que es el combustible deseado. Por otra parte, la formación de parafinas con menos de 8 átomos de carbono no es deseable para este proceso, debido a que difícilmente podrán convertirse en hidrocarburos útiles como bioturbosina. Sin embargo, podrían ser útiles para la fracción de gasolina, principalmente cuando tienen presencia de ramificaciones.



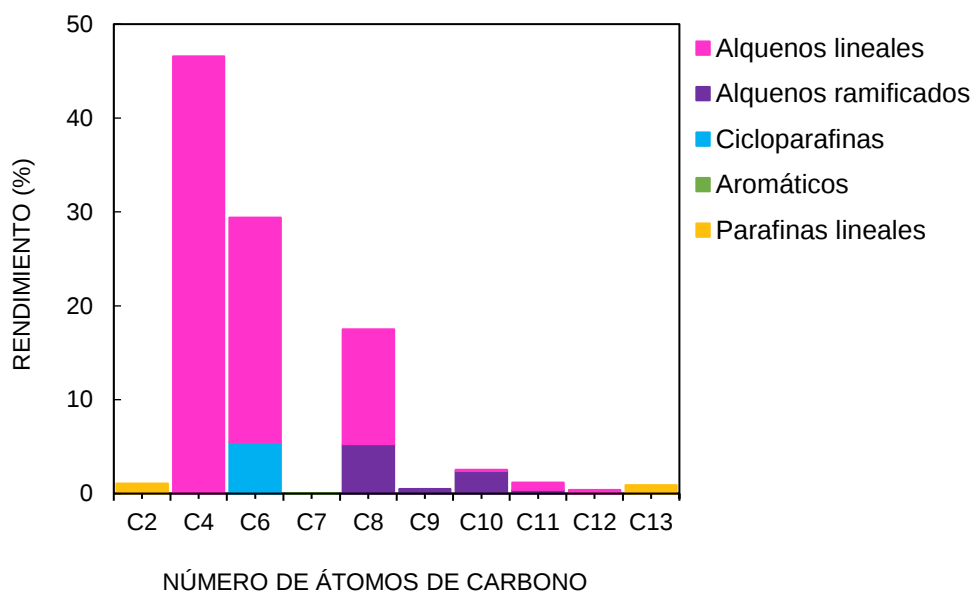
**Figura 3.15** Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 130 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar.



**Figura 3.16** Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 170 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar.

En la Figura 3.17 se aprecia que a una temperatura de 210 °C disminuyó la formación de productos ramificados, pues su rendimiento solo alcanza el 15.2 %, disminuyendo 67.9 % el rendimiento con respecto al resultado obtenido a 170 °C. Los alquenos lineales de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fueron los principales productos formados. Por otra parte, se presentaron trazas de compuestos aromáticos. También se formaron cicloparafinas como resultado de reacciones de ciclización lo que distintos autores también han reportado.

Esto muestra que las rutas de reacción que puede tomar la oligomerización afectan la distribución de los productos, y que la temperatura de la reacción tiene un efecto significativo. El efecto observado fue que la distribución de los alquenos, tanto lineales (principalmente butenos), como ramificados, aumentó conforme se incrementó la temperatura. La temperatura a la cual se obtuvo el mayor rendimiento de alquenos ramificados fue de 170 °C. A diferencia de lo reportado en la literatura para trabajos similares, a mayor temperatura no se favoreció la formación de productos ramificados, y desde la temperatura de 130 °C ya había una cantidad significativa de ese tipo de productos. Por lo que temperaturas mayores a 170 °C no son convenientes para la oligomerización si se desea obtener, principalmente, productos con ramificaciones con el catalizador empleado en este trabajo.



**Figura 3.17** Rendimiento de los productos de reacción obtenidos a 210 °C con WHSV de 1.1 a 24 bar.

En la reacción con el catalizador Ni/Al-MCM-41 se esperaba obtener productos de cadenas de hasta C<sub>16</sub>, debido a la adición del aluminio al soporte; pues con ello se incrementa la acidez y se favorecen las reacciones de hetero-oligomerización que dan lugar a la formación de productos ramificados. Existen varios factores que pueden explicar este resultado. El primero está relacionado con el tiempo de contacto del etileno y productos iniciales de reacción como el buteno con el catalizador. A mayor tiempo de contacto, o menor WHSV normalmente se favorece el avance de reacciones secundarias como la hetero-oligomerización. El balance de sitios ácidos y metálicos es otro factor de gran relevancia para definir las rutas de transformación que seguirán los productos de reacción iniciales. Adicionalmente, el buen contacto entre los gases y el catalizador dentro del reactor es otro factor que tiene un efecto significativo. De acuerdo con esto, no se puede determinar fácilmente el efecto de las variables por separado. Para ello sería necesario hacer más experimentación enfocada a dilucidar sobre el efecto de estos y otros factores sobre la selectividad de la reacción usando catalizadores de Ni/Al-MCM-41.

### 3.7.3 Rendimiento de los biocombustibles

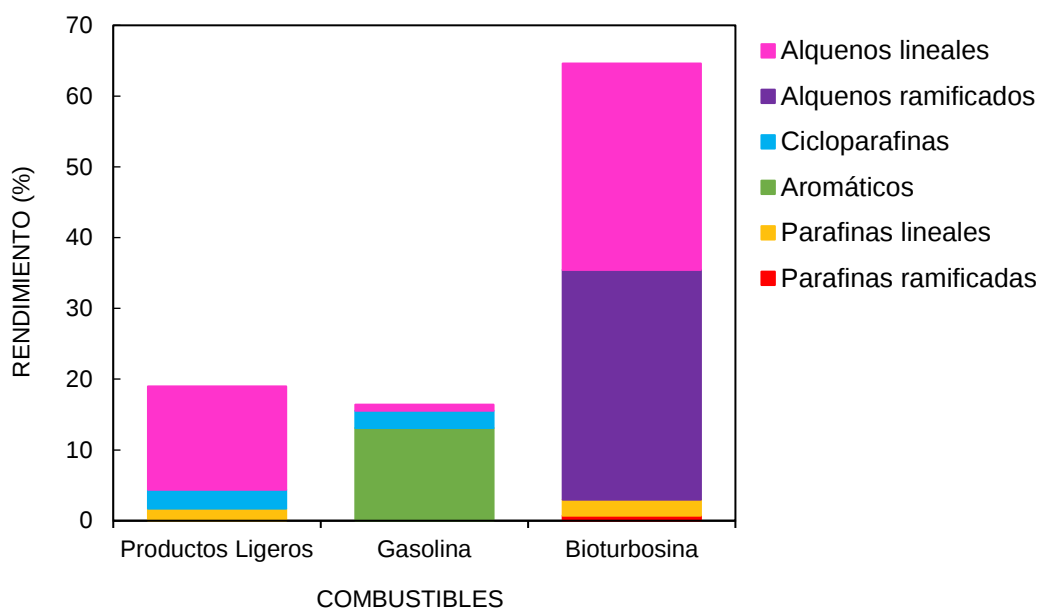
Se calcularon los rendimientos de los diferentes hidrocarburos formados y se agruparon en las siguientes fracciones: ligeros ( $C_2$ - $C_4$ ) gasolina ( $C_5$  - $C_7$ ) y bioturbosina ( $C_8$ - $C_{13}$ ) como se observa en las Figuras 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21. Las fracciones obtenidas en el rango de la bioturbosina serán de gran utilidad para posteriormente someterlas al proceso de hidrogenación y finalmente obtener bioturbosina como parte del proceso ATJ. No obstante, los hidrocarburos ligeros y los correspondientes a la fracción de gasolina pueden ser recirculados al reactor de oligomerización, con la desventaja de incrementar los costos de operación.

En la Figura 3.18 correspondiente al menor WHSV se observa un rendimiento del 64.60 % para la fracción de bioturbosina y un 35.4 % para la fracción de gasolina. Este efecto es esperado debido al mayor tiempo de contacto que tienen los reactivos y productos iniciales para reaccionar y seguir transformándose. Dentro del rango de la bioturbosina predominan los alquenos ramificados con un rendimiento del 32.46 %. Esto es muy importante, ya que los alquenos ramificados proporcionan buenas características de combustión y disminuyen el punto de congelación necesario para la bioturbosina. También destacan los alquenos lineales con un 29.17 %, 0.70 % de parafinas ramificadas y 2.27 % de parafinas lineales. Las parafinas lineales brindan al combustible alta liberación de calor por unidad de peso y las parafinas ramificadas otorgan fluidez a baja temperatura.

Dentro de la fracción de gasolina, se identificaron aromáticos con un 13.08 %, alquenos lineales con un 15.49 %, cicloparafinas con el 5.11 % y parafinas lineales con el 1.71 %. Esta composición no es la más adecuada para ser hidrogenada y convertida en gasolina debido al contenido relativamente alto de aromáticos y estructuras lineales, sin embargo, estos compuestos se pueden aprovechar si son recirculados al reactor de oligomerización en el proceso ATJ para obtener mayor formación de estructuras ramificadas en el intervalo de la turbosina.

En la Figura 3.19 se observa un rendimiento del 15.34 % para la fracción de bioturbosina, favoreciendo a la gasolina con un 84.66 %. Dentro de la bioturbosina destacan los alquenos

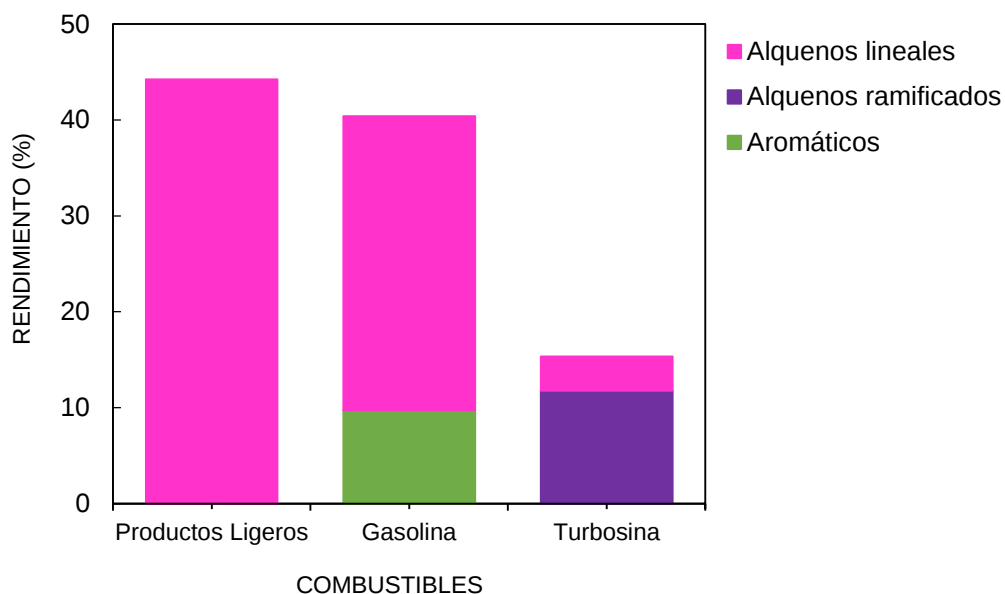
ramificados con un 11.75 % y los alquenos lineales con un 15.34 %. Por su parte, la gasolina muestra rendimientos del 9.72 % de aromáticos y 74.94 % para alquenos lineales.



**Figura 3.18** Rendimientos por biocombustible con WHSV 1.1 h<sup>-1</sup> a 130 °C y 24 bar.

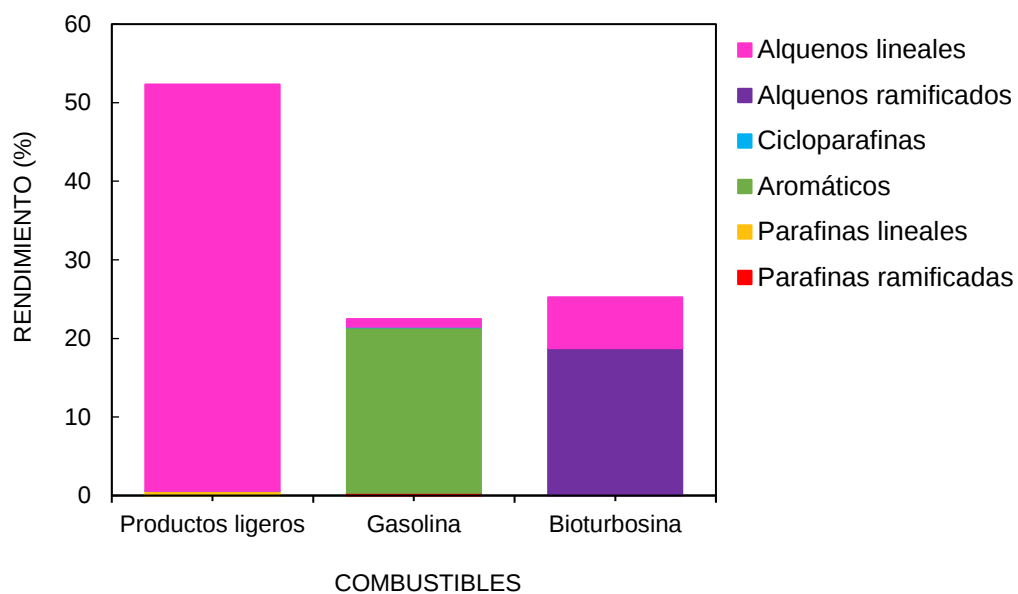
La Figura 3.20 muestra un incremento en el rendimiento de la fracción de bioturbosina en comparación con la WHSV de 2.2 h<sup>-1</sup>, sin embargo; es un porcentaje bajo comparado a lo que se obtuvo de gasolina. Los rendimientos fueron de 25.22 % y 74.78 % respectivamente. En la bioturbosina, 6.45 % correspondió al rendimiento de alquenos lineales y 18.76 % al rendimiento de alquenos ramificados. En la gasolina, 52.69 % correspondieron a alquenos lineales y 21.08 % a compuestos aromáticos.

Finalmente, en la Figura 3.21 se observaron rendimientos de 18.05 % para la bioturbosina y 81.94 % para la gasolina. Dentro de la fracción de bioturbosina se observan rendimientos de 11.47 % para alquenos ramificados y 6.58 % para alquenos lineales. Dentro de la fracción de gasolina se encuentran los alquenos lineales con 63.55 % y los aromáticos con 14.47 %.

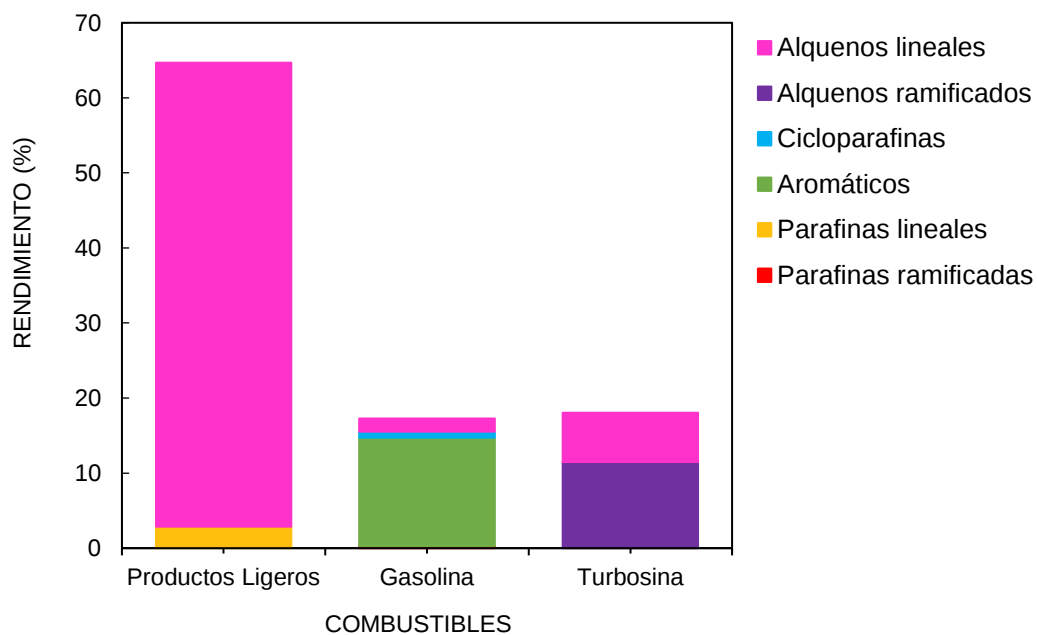


**Figura 3.19** Rendimientos por biocombustible con WHSV  $2.2 \text{ h}^{-1}$  a  $130^\circ\text{C}$  y 24 bar.

En general, con una WHSV de  $1.1 \text{ h}^{-1}$  se obtuvo un mayor porcentaje de rendimiento hacia bioturbosina; para el caso de la gasolina con una WHSV de  $2.2 \text{ h}^{-1}$  se registró el mayor porcentaje de rendimiento de fracción de gasolina. A pesar de tener fracciones de bioturbosina, éstas no pueden utilizarse de forma directa ya que requieren ser sometidas a un proceso de hidrogenación para su aplicación a los motores de aviación. Es importante notar la mayor formación de hidrocarburos en el intervalo de la turbosina se obtuvo para el menor WHSV, confirmando el efecto del mayor tiempo de contacto, el cual corresponde al inverso del WHSV.



**Figura 3.20** Rendimientos por biocombustible con WHSV  $3.4 \text{ h}^{-1}$  a  $210^\circ\text{C}$  y 24 bar.



**Figura 3.21** Rendimientos por biocombustible con WHSV  $4.5 \text{ h}^{-1}$  a  $210^\circ\text{C}$  y 24 bar.

## CONCLUSIONES

- La caracterización del soporte y catalizador evidenció que la síntesis se realizó de manera adecuada, ya que se logró obtener un material mesoporoso con propiedades texturales características de dicho material. La modificación del soporte con aluminio, permitió modificar su acidez y de esta manera favorecer la obtención de alquenos ramificados durante la etapa de oligomerización de etileno; ya que éstos productos son de interés para la obtención de bioturbosina, pues éstas disminuyen el punto de congelación necesario para la bioturbosina. En este trabajo las condiciones de reacción más adecuadas se dieron a una temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$  y WHSV de  $1.1\text{ h}^{-1}$ , con una presión de 24 bar; ya que se obtuvo un rendimiento de alquenos ramificados de 47.23 %. Por otra parte, la conversión fraccional más alta de etileno fue de 0.96 con WHSV de  $2.2\text{ h}^{-1}$  y temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$ .
- En la aplicación de un modelo cinético de ley de potencia para la desaparición del etileno sobre el catalizador sintetizado, y considerando la ecuación de Arrhenius para modelar la dependencia del coeficiente cinético de la temperatura, se obtuvo un orden de reacción de 1, una  $E_a$  de  $68.33\text{ kJ/mol}$  y un  $K_0$  de  $29.15\text{ L/kg catalizador h}$ . La  $E_a$  obtenida está en el intervalo de valores reportados para sistemas catalíticos similares.
- Los principales productos de reacción fueron alquenos lineales, alquenos ramificados, cicloparafinas, parafinas lineales, parafinas ramificadas y compuestos aromáticos. La presencia de dichos productos indican que se presentaron reacciones posteriores a la oligomerización como son: la hetero-oligomerización, la ciclización, aromatización y craqueo. La hetero-oligomerización se presentó en una medida importante y dio origen a estructuras insaturadas y saturadas con presencia de ramificaciones, mismas que son el tipo de compuestos objetivo de este trabajo, principalmente si están en el intervalo de la turbosina. Por otra parte, la formación de estructuras aromáticas se mantuvo en general en valores bajos, lo cual también resulta conveniente para el desarrollo del proceso ATJ. Finalmente, la presencia de estructuras cíclicas se presentó en baja proporción, así como la formación de parafinas. Esto también es conveniente, debido a que en particular las parafinas de menos de 8 átomos de carbono difícilmente pueden ser transformadas a bioturbosina en el proceso ATJ.

- Los productos de reacción se clasificaron en fracciones de ligeros, gasolina y bioturbosina dependiendo del número de átomos de carbono. El rendimiento más alto de bioturbosina se dio a una temperatura de 130 °C y WHSV de 1.1 h<sup>-1</sup>. La calidad de la potencial bioturbosina es aceptable, ya que tiene en su mayoría alquenos ramificados, alquenos lineales y parafinas ramificadas y lineales; Las parafinas lineales brindan al combustible alta liberación de calor por unidad de peso y las parafinas ramificadas otorgan fluidez a baja temperatura.

## REFERENCIAS

- [1] Zamarripa C A; Solís J L, *Estado del arte y novedades de la bioenergía en México*, RLC Ed.; Santiago de Chile, 2013, 277-308.
- [2] Rodríguez L B, *Reporte de avance de energías limpias. Primer semestre 2016*, SENER, México, 2016.
- [3] Beltrán R L, *Balance Nacional de Energía 2015*, Secretaría de Energía, 136, México, D.F, 2016.
- [4] Secretaria de Energía. Fecha de acceso 10 de octubre de 2015 , del Sitio web del Sistema de Información Energética: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C05>
- [5] Roldán F T; Morales E G, *Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México*, Sandoval J C, Ed.; México, D.F.,2006, 91.
- [6] Pereña J A , *Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026*, México, D.F., 2012, 156.
- [7] Singh N R, *Chapter 5 Biofuels*, J. Chem. Soc, 160-198, 2011.
- [8] Mabee W E, *Policy Options to Support Biofuel Production*, Olsson L, Ed.; Springer Vancouver, Canadá, 2007, 329–357.
- [9] Group A T A, *Beginner's Guide to Aviation Biofuels*, Geneva, Switzerland, 2009.
- [10] Guerrero G M; Martínez J M; Puch L A, *La bioenergía como apuesta tecnológica del futuro: Situación actual y oportunidades de futuro para España*, Ideas, Ed.; España, 2010, 14-15.
- [11] Izquierdo A R; Cruz A G D I; Gutiérrez A C, *Bioturbosina: retos y oportunidades*, *Ciencia*, 1-7, 2016.
- [12] Schäfer A W, *Chapter 1 The Prospects for Biofuels in Aviation A2 - Chuck, Christopher J*, Ed.; Elsevier Inc., 2016, 3-16.
- [13] Yildirim U; Abanteriba S, *Manufacture, Qualification and Approval of New Aviation Turbine Fuels and Additives*, *Procedia Eng.* 49, 310-315, 2012.
- [14] ASA. Fecha de acceso 16 de marzo de 2016, del Sitio web de Biocombustibles de Aviación: [http://biocombustibles.asa.gob.mx/es\\_mx/BIOTurbosina/Biocombustibles\\_de\\_aviacion](http://biocombustibles.asa.gob.mx/es_mx/BIOTurbosina/Biocombustibles_de_aviacion).

- [15] Bann S J; Malina R; Staples M D; Suresh P; Pearlson M; Tyner W E; Hileman J I; Barrett S, *The costs of production of alternative jet fuel: A harmonized stochastic assessment*, *Bioresour. Technol.*, 179-187, 2017.
- [16] Wang W-C; Tao L, *Bio-jet fuel conversion technologies*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 801-822, 2016.
- [17] U. Yildirima, New aviation turbine fuels and additives, *Procedia Eng.* 49, 310-317, 2012.
- [18] Pearlson M N, A Techno-Economic and Environmental Assessment of Hydroprocessed Renewable Distillate Fuels, Master thesis, Massachusetts Institute of Technology, EE.UU., 2011.
- [19] Standard Specification for Aviation Turbine Fuels, *ASTM D1655-13*, 2010.
- [20] Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons, *ASTM D7566-16*, 2010.
- [21] ASA. Fecha de acceso 7 de mayo de 2016, del Sitio web Estrategia de los Cuatro Pilares: [http://biocombustibles.asa.gob.mx/es\\_mx/BIOturbosina/Estrategia\\_de\\_los\\_cuatro\\_pilares](http://biocombustibles.asa.gob.mx/es_mx/BIOturbosina/Estrategia_de_los_cuatro_pilares).
- [22] ASA. Fecha de acceso 7 de mayo de 2016, del Sitio web ¿Por qué usarlos?: [http://biocombustibles.asa.gob.mx/es\\_mx/BIOturbosina/Biokeroseno](http://biocombustibles.asa.gob.mx/es_mx/BIOturbosina/Biokeroseno).
- [23] Domínguez T B, *Biocombustibles Sustentables de Aviación en México*, 2014, 1-21.
- [24] SENER. *Centros Mexicanos de Innovación en Energía*, D.F., 2016, 1-2.
- [25] Flores M. CEMIE-Bio: los frutos de la biomasa. Fecha de acceso 25 de mayo de 2016, del Sitio web: <http://proyectofose.mx/2016/02/03/cemie-bio-los-frutos-la-biomasa/>.
- [26] Flores M. CEMIE-BIO Clúster de Bioturbosina: misión y objetivos estratégicos. Fecha de acceso 4 de junio de 2016, del Sitio web: <http://proyectofose.mx/2016/03/16/cemie-bio-cluster-bioturbosina-mision-objetivos-estrategicos/>.
- [27] Hernández J J; Aranda A; Bula A, Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier: Effect of the particle size and the residence time, *Fuel Process. Technol.*, 681-692, 2010.
- [28] McCall M M; Kalnes T N; Shonnard D R, Renewable Diesel and Jet Fuel Production from fats and oils, *RSC Adv.*, 468-495, 2010.

- [29] Fan J; Shonnard D R; Kalnes T N; Johnsen P B; Rao S, A life cycle assessment of pennycress (*Thlaspi arvense* L.) -derived jet fuel and diesel, *Biomass Bioenergy*, 87-100, 2013.
- [30] Kurth T, Pase de los combustibles fósiles al siguiente nivel., *ASTM International Helping our world work better*, 2013.
- [31] Matas G B; Bugge M; Kempegowda R; M. Paap S, Benchmark of conversion and production technologies for synthetic biofuels for aviation, *SINTEF Energy*. 93, 1-93, 2012.
- [32] Allieri M A ; Villegas J C ; Anell J A , Combustibles avanzados de aviación, Fecha de acceso: 2 de julio de 2016, del Sitio web de la Red temática de bioenergía: [http://rtbioenergia.org.mx/wp-content/uploads/2016/12/Divulgacion\\_Biojetfuel-booklet-vf.pdf](http://rtbioenergia.org.mx/wp-content/uploads/2016/12/Divulgacion_Biojetfuel-booklet-vf.pdf)
- [33] Mawhood R; Cobas A R; Slade R, Establishing a European renewable jet fuel supply chain: the techno-economic potential of biomass conversion technologies, *Ren. Jet.*, 1-48, 2015.
- [34] Byogy Renewables, Inc. Fecha de acceso 28 de julio de 2016, del Sitio web: <http://www.byogy.com/abt/index.html>.
- [35] Honeywell Green Jet Fuel™. Fecha de acceso 17 de agosto de 2016, del Sitio web: <https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-jet-fuel/>.
- [36] Olefin, in *Encyclopedia britannica*, E. Britannica, Ed; 2015.
- [37] Rey M D, Oligomerización de olefinas ligeras con catalizadores zeolíticos, tesis de maestría, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2016.
- [38] Breuil P-A R; Magna L; Olivier-Bourbigou H, Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes, *Catal Lett*, 2014.
- [39] Finiels A; Fajula F; Hulea V, Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review, *Cat. Sci. Technol.* 2014.
- [40] Uglea C V, *Oligomer technology and applications*, CRC Ed.; 1998, 1025.
- [41] Smith J M, *Ingeniería de la Cinética Química*, Mc. Graw-Hill, Ed.; México, D.F, 1991, 62-77.
- [42] Levenspiel O, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Limusa Wiley, Ed.; México, D.F., 2004, 13-32.

- [43] McGuinness D S, Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond, *Chem. Rev.* 3, 2321-2341, 2011.
- [44] Kresge C T; Leonowicz M E; Roth W J; Vartuli J C; Beck J S, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid cristal template mechanism, *Nature.* 6397, 657-754, 1992.
- [45] Chen C-Y; Xiao S-Q; Davis M E, Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite, *Microporous mater.* 4, 1-20, 1994.
- [46] Eimer G A; Pierella L B; Monti G A; Anunziata O A, Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials, *Catal. Lett.* 78, 65-72, 2002.
- [47] Melo R A; Giotto M V; Rochab J; Urquieta E A, MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization, *Mater. Res.* 2, 1-7, 1999.
- [48] Bartol E S, Inmovilización de enzimas en materiales mesoporosos ordenados, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2011.
- [49] Merino M E, Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos, tesis de doctorado, Universidad de Córdoba, España, 2011.
- [50] Store A M. Al-MCM-41 Material. Fecha de acceso 15 de noviembre de 2016, del Sitio web: <https://www.acsmaterial.com/al-mcm-41.html>.
- [51] Haller G, Al MCM-41 synthesis, *Mesoporous Mater.* 171-179, 2001.
- [52] Cesteros Y; Haller G L, Several factors affecting Al MCM-41 synthesis, *Microporous Mesoporous Mater.* 43, 171-179, 2001.
- [53] El-Kemary M; Nagy N; El-Mehasseb I, Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6, 1747-1752, 2013.
- [54] Heveling J; Nicolaidis C P; Scurrrell M S, True Nickel-Catalyzed Oligomerization versus Hetero-Oligomerization: Development of Indicators for Determining the Mode of Oligomerization as a Function of Reaction Temperature, *Catal. Lett.* 95, 87-91, 2004.
- [55] Sani A M A, Ethylene oligomerization to olefins on supported nickel catalyst, Master thesis, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, 1995.

- [56] Vasile F F, Ni-exchanged AlMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization, *J. Cat.* 225, 213-222, 2004.
- [57] Martí S M, Oligomerización de etileno sobre catalizadores heterogéneos Ni-Beta. Estudio Cinético Preeliminar, tesis de maestría, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia, España, 2013.
- [58] Băjenaru L; Nastase S; Matei C; Berger D, Studies on the synthesis of mesoporous aluminosilicates as carries for drug delivery systems, *U.P.B. Sci. Bull.* 73, 1-7, 2011.
- [59] González O; Pérez H; Navarro P; Almeida L C; Pacheco J G; Montes M, Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today*, 1, 140-147, 2009.
- [60] Griselda A. Eimer L B P, Gustavo A. Monti, and Oscar A. Anunziata, Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials, *Catal. Lett*, 65-76, 2001.
- [61] Agileo Hernández J E, José G. Pacheco, José A. de los Reyes, María C. Barrera, Synthesis and Characterization of Simultaneously-Impregnated Co-Mo-P on Al-MCM41. Effect of Support Precursors, *Rev. Soc. Quím* 2004.
- [62] Moussa S; Arribas M A; Concepción P; Martínez A, Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance, *Catal. Today*. Part 1, 78-88, 2016.
- [63] Monshi A; Foroughi M R; Reza M, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *WJNSE.2*, 154-160, 2012.
- [64] Emeis C A, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *J. Catal.* 2, 347-354, 1993.
- [65] Haul R; Gregg S J; Sing K S, Adsorption, Surface Area and Porosity, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 10, 957-957, 1982.
- [66] Barrett E P; Joyner L G; Halenda P P, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am Chem. Soc.* 1, 373-380, 1951.
- [67] Adjdir M; Ali-Dahmane T; Friedrich F; Scherer T; Weidler P G, The synthesis of Al-MCM-41 from volclay — A low-cost Al and Si source, *Appl. Clay. Sci.* 2, 185-189, 2009.

- [68] Nares R; Ramírez J; Gutiérrez A A; Cuevas R, Characterization and Hydrogenation Activity of Ni/Si(Al)- MCM-41 Catalysts Prepared by Deposition–Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 3, 1154-1162, 2009.
- [69] Sing K S W, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619, 1985.
- [70] Reddy K M; Song C, Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41, *Catal. Lett.* 36, 103-109, 1996.
- [71] López R H, Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte, tesis de doctorado, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2004.
- [72] Badamali S; Sakthivel A; Selvam P, Influence of aluminum sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous AlMCM-41 molecular sieves, *Catal. Today.* 63, 291-295, 2000.
- [73] Qisheng S L, Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 Composites with Coal-Measure Kaolin and Performance in Its Photocatalysis, *Mater. Sci. Appl.* 2, 14-19, 2011.
- [74] Stuart B H, *Spectral Analysis*, in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ed.; Ltd, 2005, 45-70.
- [75] McMurry J, *Determinación de la estructura: espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo*, González, Ed.; México, D.F., 2008.
- [76] Parry E P, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *J. Catal.* 5, 371-379, 1963.
- [77] Martínez A; Arribas M; Moussa S, *Development of Bifunctional Ni-Based Catalysts for the Heterogeneous Oligomerization of Ethylene to Liquids*, Taylor & Francis, New York, 2015, 377-399.
- [78] Fripiat J J; Léonard A; Uytterhoeven J B, Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. II. Lewis and Brønsted Acid Sites, *J. Phys. Chem.* 10, 3274-3279, 1965.
- [79] Espinoza R L; Snel R; Korf C J; Nicolaidis C P, Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-aluminas; effect of the acid strength of the support, *Appl. Catal.* 2, 295-303, 1987.

- [80] Keim W, Oligomerization of Ethylene to  $\alpha$ -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP), *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 12492-12496, 2013.
- [81] Lavrenov A V; Buluchevskii E A; Moiseenko M A; Drozdov V A; Arbuzov A B; Gulyaeva T I; Likholobov V A; Duplyakin V K, Chemical composition optimization and characterization of the NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as a catalyst for ethylene oligomerization, *Kinet. Catal.* 3, 404-409, 2010.
- [82] Ng F T; Creaser D C, Ethylene Dimerization: Kinetics and Selectivity for 1-Butene, *Prog. Catal.* 73, 123-131, 1992.