



Ciencia y Tecnología

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

**OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLE SOSTENIBLE PARA AVIACIÓN A
PARTIR DE BIOETANOL DE MELAZA.**

Tesis que presenta

JESSICA NOEMÍ BARRERA CABRERA

En opción al título de

MAESTRA EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida Yucatan, 2025

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:



Nombre: Jessica Noemí Barrera Cabrera

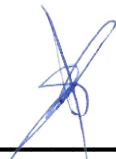
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN ENERGÍA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Jessica Noemí Barrera Cabrera titulado **Obtención de combustible sostenible para aviación a partir de bioetanol de melaza**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación de Bioenergía, en el laboratorio de Síntesis del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, perteneciente al Programa de Posgrado en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dr. José Luis Hernández Stefanoni
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 4 de septiembre de 2025

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por el apoyo económico brindado a través de la beca de posgrado, otorgada mediante la Convocatoria Becas Nacionales para Estudios de Posgrado 2023-2.

A Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA) que, a través del proyecto “Caracterizaciones para el desarrollo de la tecnología ATJ a escala laboratorio para la obtención de muestras de SAF a partir de etanol 1G y 2G, utilizando como biomasa melaza, gabazo de caña y agave” con el número de convenio 003-023-DTCGC03-3S, brindó recursos económicos para el desarrollo del presente trabajo.

Extiendo mi reconocimiento al Laboratorio de Síntesis de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), así como al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por facilitar el desarrollo experimental y analítico de este trabajo.

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, por su liderazgo, guía académica y apoyo incondicional durante toda mi trayectoria en el posgrado. Asimismo, expreso mi gratitud a los miembros del comité académico, el Dr. Luis Carlos Ordóñez López, el Dr. Julio César Morales Ortuño, el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y el Dr. José Roberto Contreras Bárbara por sus valiosos comentarios, sugerencias y el tiempo dedicado, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Gilver Rosero Chasoy por su colaboración técnica en la caracterización por DRX, el análisis de muestras por CG/EM y su constante retroalimentación. También agradezco al Dr. Franklin Méndez por su contribución en la síntesis y caracterización del material Al-MCM-41, a la Dr. Elda Isaura España Gamboa por el prestamo de equipos, al Ing. Miguel III Hernández por su asistencia en el manejo y operación de los equipos del laboratorio, a la Ing. Andrea Pech por su participación en la etapa experimental de síntesis de catalizadores y al M.C. José Martín Baas López por su apoyo en la caracterización mediante fisisorción de nitrógeno.

Índice

LISTA DE SÍMBOLOS	III
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABLAS	IX
RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 MARCO TEÓRICO	3
1.1 Turbosina convencional	3
1.2 Combustible Sostenible para Aviación SAF.	4
1.3 Proceso Alcohol a turbosina (ATJ).	6
1.3.1 Materia prima.	7
1.3.2 Bioetanol de melaza.	7
1.3.3 Deshidratación.	9
1.3.4 Oligomerización.	9
1.3.5 Hidrogenación.	11
1.3.6 Destilación.	11
1.4 Justificación	11
1.5 Hipótesis	12
1.6 Objetivos.	12
1.6.1 Objetivo general	12
1.6.2 Objetivos específicos.	12
CAPITULO 2 METODOLOGÍA	14
2.1 Síntesis de catalizadores.	14
2.2 Caracterización.	16
2.3 Reacción de deshidratación.	17
2.4 Reacción de oligomerización.	17
2.5 Reacción de hidrogenación.	18

2.6	Destilación.	19
2.7	Recolección de muestras	19
2.8	Caracterización CG/EM	20
2.9	Proceso ATJ.	20
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		22
3.1	Caracterización de catalizadores	22
3.1.1	Ni-Al-MCM-41	22
3.1.2	P-ZSM-5-A	24
3.1.3	M-P-ZSM-5-A	26
3.2	Reacción de deshidratación	30
3.3	Reacción de oligomerización	34
3.3.1	Ni-Al-MCM-41-IMP	34
3.3.2	Ni-Al-MCM-41-INT	36
3.3.3	P-ZSM-5-A	40
3.3.4	M-P-ZSM-5-A	42
3.3.5	M-P-ZSM-5-A Reacción con etileno	45
3.4	Reacción de hidrogenación	47
3.5	Destilación	51
3.6	Balance global	62
CONCLUSIONES		65
PERSPECTIVAS		67
REFERENCIAS		69
ANEXOS		75
ANEXO I		75
ANEXO II		77
ANEXO III		81

LISTA DE SÍMBOLOS

- **GWP:** Potencial de Calentamiento Global (Global Warming Potential).
- **SAF:** Combustible Sostenible para Aviación (Sustainable Aviation Fuel).
- **ASTM:** Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials).
- **SIP:** Iso-parafinas sintetizadas (Synthesized Iso-Paraffins).
- **ATJ:** Alcohol a turbosina (Alcohol To Jet).
- **HEFA:** Ácidos grasos y ésteres hidroprocesados (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids).
- **CH:** Hidrotermólisis Catalítica (Catalytic Hydrothermolysis).
- **HC:** Hidrocarburos.
- **FOG:** Grasas y aceites lubricantes (Fats, Oils, and Greases).
- **SPK:** Queroseno Parafínico Sintético (Synthetic Paraffinic Kerosene).
- **SKA:** Queroseno Parafínico Sintético con Aromáticos (Synthesized Kerosene with Aromatics).
- **ZSM-5:** Zeolite Socony Mobil-5.
- **MCM-41:** Mobil Composition of Matter No. 41.
- **OACI:** Organización de Aviación Civil Internacional.
- **ASA:** Aeropuertos y Servicios Auxiliares.
- **CORSIA:** Esquema de Reducción y Compensación de Emisiones (Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation).
- **EM:** Espectrometría de masas.
- **CCG:** Cromatografía de gases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Emisiones de CO ₂ de la industria de aviación. Esta figura fue adaptada de IEA. [3]	1
Figura 1.1	Diagrama del proceso ATJ. Esta figura fue adaptada de Romero et al. [15]. .	7
Figura 1.2	Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de melaza. Esta figura fue tomada de Amid et al.[17].	8
Figura 1.3	Mecanismo de deshidratación del etanol a etileno. Esta figura fue tomada de Arvidsson et al. [21].	9
Figura 1.4	Reacciones presentes en la oligomerización del etileno. Esta figura fue tomada de Geleynse et al. [22].	10
Figura 2.1	Equipos para destilación.	19
Figura 2.2	Configuración a) del proceso ATJ.	20
Figura 2.3	Configuración b) del proceso ATJ.	21
Figura 3.1	Patrón de DRX de ángulo bajo de las muestras de Al-MCM-41 y Ni-Al-MCM-41.	22
Figura 3.2	a) Isoterma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).	23
Figura 3.3	Patrón de DRX de polvos de ángulo alto de H-ZSM-5, H-ZM-5-A y P-ZSM-5-A	25
Figura 3.4	a) Isoterma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).	26
Figura 3.5	Patrón de DRX de polvos de ángulo alto de las muestras de M-P-ZSM-5. . .	28
Figura 3.6	a) Isoterma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).	29
Figura 3.7	Cromatograma de la fase acuosa de la reacción de deshidratación.	31
Figura 3.8	Cromatograma de la fase orgánica de la reacción de deshidratación.	31
Figura 3.9	Clasificación del producto líquido de deshidratación.	33
Figura 3.10	Cromatograma de la fase gaseosa de la reacción de deshidratación.	33
Figura 3.11	Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerizacion sobre Ni-Al-MCM-41-IMP	35
Figura 3.12	Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerizacion sobre Ni-Al-MCM-41-IMP	35

Figura 3.13	Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP	36
Figura 3.14	Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT	37
Figura 3.15	Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT	38
Figura 3.16	Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT	39
Figura 3.17	Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A	41
Figura 3.18	Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A	41
Figura 3.19	Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre P-ZSM-5-A	42
Figura 3.20	Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A	43
Figura 3.21	Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A	44
Figura 3.22	Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A	44
Figura 3.23	Cromatograma del producto gaseoso de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A	45
Figura 3.24	Cromatograma del producto líquido de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A	46
Figura 3.25	Clasificación del producto líquido de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A.	46
Figura 3.26	Cromatograma del producto de hidrogenación del proceso a).	48
Figura 3.27	Clasificación del producto de hidrogenación del proceso a).	48
Figura 3.28	Cromatograma de la alimentación a la reacción de hidrogenación del proceso b)	49
Figura 3.29	Cromatograma del producto de la reacción de hidrogenación del proceso b) .	50

Figura 3.30 Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de la reacción de hidrogenación del proceso b)	50
Figura 3.31 Cromatograma de turbosina fósil.	51
Figura 3.32 Clasificación de compuestos en turbosina fósil.	53
Figura 3.33 Cromatograma de gasolina.	54
Figura 3.34 Clasificación de compuestos en gasolina magna.	55
Figura 3.35 Cromatograma de la muestra de SAF proveniente del proceso a).	57
Figura 3.36 Clasificación de compuestos en la muestra de SAF proveniente del proceso a).	58
Figura 3.37 Cromatograma de la muestra de SAF proveniente del proceso b).	58
Figura 3.38 Clasificación de compuestos en la muestra de SAF proveniente del proceso b).	60
Figura 3.39 Comparacion entre las muestras de turbosina (T) y las muestras provenientes del proceso a) y b).	61
Figura 3.40 Muestras de SAF.	62
Figura 3.41 Balance de masa del proceso ATJ alternativa a).	63
Figura 3.42 Balance de masa del proceso ATJ alternativa b).	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Especificaciones de la turbosina (JET A1) Y JET A. Datos tomados de la NOM-016-CRE2016 [10].	3
Tabla 1.2	Especificaciones para el Combustible sostenible para la aviación. Datos tomados de Wang et al. [14].	5
Tabla 1.3	Procesos de conversión aprobados para la producción de SAF. Datos tomados de OACI [13].	6
Tabla 2.1	Nomenclatura de catalizadores sintetizados	16
Tabla 2.2	Condiciones del pretratamiento del catalizador y reacción de deshidratación. .	17
Tabla 2.3	Condiciones del pretratamiento del catalizador y reacción de oligomerización	18
Tabla 2.4	Condiciones de activación del catalizador y reacción de hidrogenación. . . .	18
Tabla 3.1	Resultados de la prueba de fisisorción con nitrógeno de las muestras con Al-MCM-41.	24
Tabla 3.2	Resultados de la prueba de fisisorción con nitrógeno de las muestras H-ZSM-5, H-ZM-5-A y P-ZSM-5-A	26
Tabla 3.3	Resultados de la prueba de fisisorción con nitrógeno de las muestras relacionadas con M-P-ZSM-5-A.	30
Tabla 3.4	Balance de masa de la reacción de deshidratación.	30
Tabla 3.5	Clasificación de la fase orgánica de la reacción de deshidratación de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.	32
Tabla 3.6	Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP	34
Tabla 3.7	Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT	37
Tabla 3.8	Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A	40
Tabla 3.9	Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A . . .	43
Tabla 3.10	Balance de masa de la reacción de oligomerización alimentando solo etileno.	45
Tabla 3.11	Comparación de resultados entre catalizadores empleados en la reacción de oligomerización.	47
Tabla 3.12	Clasificación de muestra de turbosina fósil de acuerdo con el número de átomos de carbono y estructura y familia química.	52
Tabla 3.13	Distribución de compuestos presentes en muestra de gasolina por número de átomos de carbono.	54

Tabla 3.14 Resultados de destilación a 150 y 155 °C de la muestra de gasolina.	55
Tabla 3.15 Destilación del producto de hidrogenación de los procesos a) y b)	56
Tabla 3.16 Clasificación de la muestra de SAF del proceso a) de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.	57
Tabla 3.17 Clasificación de la muestra de SAF del proceso b) de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.	59

RESUMEN

El sector transporte es uno de los principales emisores de dióxido de carbono (CO_2) y dentro de este sector, la aviación contribuye con aproximadamente el 2% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero (GEI). Ante este escenario, se han desarrollado diversas estrategias para reducir dichas emisiones, destacando entre ellas el uso de Combustibles Sostenibles para Aviación (SAF). Una de las rutas aprobadas para la producción de SAF es el proceso Alcohol to Jet (ATJ), el cual utiliza bioalcoholes como materia prima y consta de tres etapas catalíticas: deshidratación, oligomerización e hidrogenación.

El presente trabajo se enfocó en la evaluación del rendimiento del proceso ATJ a escala de laboratorio, utilizando bioetanol de melaza como materia prima. Se obtuvieron rendimientos de 0.18 y 0.27 gramos de SAF por gramo de bioetanol alimentado, dependiendo de la configuración del proceso. Se evaluaron dos configuraciones del proceso ATJ: en la primera, se alimentaron etileno e hidrocarburos líquidos (obtenidos en la etapa de deshidratación) a la reacción de oligomerización; en la segunda configuración, únicamente se alimentó etileno a la etapa de oligomerización, y los hidrocarburos líquidos se introdujeron posteriormente en la etapa de hidrogenación.

Durante la etapa de oligomerización con etileno e hidrocarburos líquidos, se probaron cuatro catalizadores: Ni-Al-MCM-41-IMP, Ni-Al-MCM-41-INT, P-ZSM-5-A y M-P-ZSM-5-A. Este último mostró el mejor desempeño y fue empleado también en la segunda configuración, donde solo se alimentó etileno. Los resultados indican que la presencia de hidrocarburos líquidos en la etapa de oligomerización afecta negativamente el rendimiento del proceso, siendo más eficiente alimentar únicamente etileno en esta etapa y reservar los hidrocarburos líquidos para la etapa de hidrogenación.

ABSTRACT

The transportation sector is one of the main contributors to carbon dioxide (CO₂) emissions, with aviation accounting for approximately 2 % of global greenhouse gas (GHG) emissions. In response, various strategies have been developed to reduce these emissions, among which Sustainable Aviation Fuel (SAF) stands out. One of the approved technologies for SAF production is the Alcohol to Jet (ATJ) pathway, which uses bioalcohols as feedstock and consists of three catalytic reactions: dehydration, oligomerization, and hydrogenation.

This study focused on validating the ATJ process at laboratory scale using bioethanol as the feedstock. Yields of 0.18 and 0.27 grams of SAF per gram of bioethanol fed were obtained, depending on the process configuration. Two ATJ configurations were evaluated: in the first, both ethylene and liquid hydrocarbons (obtained in the dehydration stage) were fed into the oligomerization reaction; in the second, only ethylene was introduced into the oligomerization stage, while the liquid hydrocarbons were added later in the hydrogenation stage.

During the oligomerization stage with ethylene and liquid hydrocarbons, four catalysts were tested: Ni-Al-MCM-41-IMP, Ni-Al-MCM-41-INT, P-ZSM-5-A, and M-P-ZSM-5-A. The latter showed the best performance and was also used in the configuration where only ethylene was fed. The results suggest that the presence of liquid hydrocarbons in the oligomerization stage is not favorable, and better yields are achieved when only ethylene is used in this stage, with the liquid hydrocarbons being introduced later in the hydrogenation step.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria de la aviación contribuye con un 2% de las emisiones globales totales. En esta contribución, destacan varios tipos de gases contaminantes, siendo los más comunes el dióxido de carbono (CO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos (HC). El CO_2 es el gas más abundante en esta emisión, con una producción de aproximadamente 3.25 kg por cada kg de combustible quemado. A pesar de que los otros gases se liberan en cantidades menores en comparación con el dióxido de carbono, poseen un potencial de calentamiento global significativo, de esta manera, aunque su emisión no alcance los niveles del CO_2 , ejercen un impacto ambiental considerable [1].

El Potencial de Calentamiento Global (GWP) se creó para comparar cómo diferentes gases contribuyen al calentamiento global. Es una medida de cuánta energía retendrá 1 tonelada de un gas en un período específico, en comparación con 1 tonelada de dióxido de carbono. Un GWP más alto indica que el gas calentará la Tierra más que el CO_2 en ese tiempo. Por ejemplo, los óxidos de nitrógeno tienen un GWP de 273 en un plazo de 100 años [2].

Se estima que, en 2023, la aviación contribuyó con un 2% a las emisiones globales de CO_2 . La Figura 1 presenta la evolución de dichas emisiones generadas por la industria de la aviación entre los años 2000 y 2023, así como la contribución de los vuelos nacionales e internacionales a nivel mundial. Aunque se observa una disminución en 2020 como consecuencia de la pandemia de COVID-19, se prevé que la tendencia ascendente se reanude en los próximos años. [3]

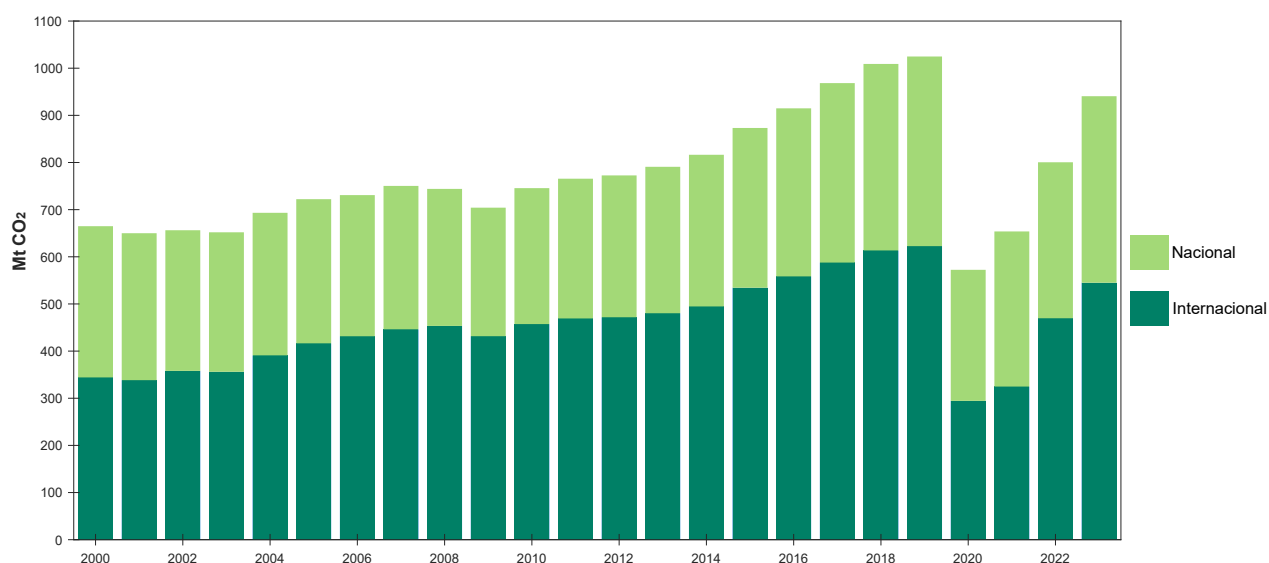


Figura 1: Emisiones de CO_2 de la industria de aviación. Esta figura fue adaptada de IEA. [3]

En función de las consideraciones previamente expuestas, se han promovido diversas tecnologías y procesos orientados al desarrollo de combustibles sostenibles para aviación (SAF, por sus siglas en inglés). El SAF se define como una alternativa al combustible convencional derivado del petróleo, y puede obtenerse a partir de fuentes tanto biológicas como no biológicas. Es fundamental que estos combustibles cumplan con los estándares de calidad y seguridad establecidos por la ASTM (American Society for Testing and Materials), a fin de garantizar su compatibilidad con las aeronaves comerciales existentes. [4].

Un rasgo distintivo del SAF es su capacidad de ser considerado como "drop in", lo que implica que puede mezclarse en proporciones específicas con el combustible fósil sin introducir cambios que puedan dañar la infraestructura de la aeronave que emplea el combustible. En consecuencia, el SAF debe ser equivalente en su desempeño al combustible convencional utilizado en aeronaves [5].

El principal beneficio del SAF es su potencial para reducir hasta en un 80% las emisiones netas de CO₂, ya que el CO₂ emitido durante su uso equivale al que las plantas absorben para producir la biomasa de origen. Además, el SAF mejora la seguridad energética al reducir la dependencia de factores geopolíticos y económicos globales [6]. Aunque ha habido avances importantes desde el primer vuelo con SAF en 2008 y el primer vuelo comercial con pasajeros en 2011, su adopción sigue limitada por su alto costo, que es entre 2 y 8 veces mayor que el de la turbosina fósil. En 2024, la producción global alcanzó 1.25 mil millones de litros, el doble que en 2023, pero aún representa solo el 0.3% de la demanda mundial de combustible para aviación y el 11% de los combustibles renovables producidos globalmente [4, 6, 7].

En el contexto de México, el país está suscrito a los objetivos de la OACI de reducir 5% de las emisiones de CO₂ para 2030 y el 100% para el 2050, actualmente de forma general se están efectuando 4 acciones: obtener materia prima, asegurar la biorefinación, lograr la certificación ISCC y rehabilitar la planta de mezcla del Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México, además se desarrolló un proyecto de planta piloto a pequeña escala de SAF proyectando el uso de etanol de caña de azúcar como materia prima para el proceso Alcohol to Jet (ATJ) [8, 9]. Sin embargo, actualmente no existen plantas de producción de SAF en el país que contribuyan al cumplimiento de las metas establecidas para el sector aéreo. Por ello, resulta fundamental impulsar el desarrollo de proyectos que favorezcan el crecimiento de esta industria a nivel nacional. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es evaluar el rendimiento, a escala de laboratorio, del proceso ATJ utilizando bioetanol de melaza como materia prima.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. Turbosina convencional

La turbosina está compuesta principalmente por cadenas de carbono que varían en longitud de 8 a 16 átomos. Su punto de ebullición inicial, a la presión atmosférica, se sitúa en torno a los 125°C, mientras que el punto de ebullición final alcanza los 290°C. Esta mezcla se compone principalmente de cuatro grupos de hidrocarburos: las n-parafinas (20%), iso-parafinas (40%), ciclo-parafinas (20%) y compuestos aromáticos (20%), se produce principalmente a partir de petróleo [5].

Tabla 1.1: Especificaciones de la turbosina (JET A1) Y JET A. Datos tomados de la NOM-016-CRE2016 [10].

Propiedades	Unidades	Valor límite
Densidad a 20 °C	kg/L	0.7720 a 0.8370
Gravedad	°API	Informar
Apariencia	Adimensional	Brillante y clara
Temperatura de destilación del 10 %	°C	205 máximo
Temperatura de destilación del 10 %	°C	Informar
Temperatura de destilación del 10 %	°C	Informar
Temperatura final de ebullición	°C	300 máximo
Residuo de destilación	% vol.	1.5 máximo
Pérdida de la destilación	% vol.	1.5 máximo
Temperatura de inflamación	°C	38.0 mínimo
Temperatura de congelación	°C	-47 máximo JET A1 -40 máximo JET A
Poder calorífico	MJ/kg	42.8 mínimo
Acidez total	mg KOH/g	0.10 máximo
Aromáticos	% vol.	25.0 máximo
Azufre total	mg/kg	3000 máximo
Azufre mercaptánico	mg/kg	30 máximo
Viscosidad cinemática a -20 °C	cSt	8.0 máximo
Uno de los siguientes requerimientos debe ser cumplido:		
(1) Punto de humo	mm	25 mínimo
(2) Punto de humo y naftalenos	mm y % vol.	18 mínimo y 3 máximo

La turbosina debe cumplir con especificaciones cruciales en términos de densidad de energía, temperatura de congelación y puntos de inflamación. [5, 11, 12]. Estas especificaciones son establecidas por ASTM a través del documento ASTM D1655 donde enlista las propiedades que se

debe evaluar y los valores o rangos que debe cumplir [13].

En México la norma NOM-016-CRE- 2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos, establece los requisitos de calidad para las variantes JET A1 Y JET A, algunas de las propiedades especificadas se presentan en la Tabla 1.1 [10].

1.2. Combustible Sostenible para Aviación SAF.

La Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales ASTM por sus siglas en inglés, definió los pasos para certificar nuevos combustibles para la aviación en ASTM D4054, además cuenta con el documento ASTM D7566 que establece las especificaciones que debe cumplir el SAF. Estas propiedades están reguladas por la norma ASTM D7566 y se detallan en la Tabla 1.2 [14].

Las propiedades que algunos autores consideran de gran importancia se pueden dividir en tres categorías: desempeño, operabilidad y compatibilidad. Las propiedades relacionadas con el desempeño del combustible incluyen la energía específica, la densidad energética, las emisiones y la estabilidad térmica. Estas características añaden valor al combustible, ya que influyen en las emisiones de gases, en el ciclo de vida y en los costos asociados con su uso. Por otro lado, las propiedades vinculadas a la operabilidad contribuyen a garantizar la seguridad en la utilización del combustible, incluso en condiciones extremas. En lo que respecta a la categoría de compatibilidad, se refiere a la proporción de mezcla establecida que no requiere modificaciones de ingeniería en las aeronaves [5].

Tabla 1.2: Especificaciones para el Combustible sostenible para la aviación. Datos tomados de Wang et al. [14].

Propiedades	Unidades	Especificación
Composición		
Acidez total	mg KOH/g	0.1 max.
Aromáticos	% vol.	25, max. (8, min)
Azufre total	% peso	0.3 max.
Volatilidad		
Temperatura de destilación		
Recuperación del 10 %	°C	205, max.
Recuperación del 50 %	°C	(15 min.)
Recuperación del 90 %	°C	(40 min.)
Punto de ebullición final	°C	300, max.
Punto de inflamación	°C	38, min.
Densidad @15 °C	kg/m ³	775-840
Fluidez		
Punto de congelación	°C, max	-40 Jet A -47 Jet A-1
Viscosidad @-20 °C	cSt	8, max.
Combustión		
Calor neto de combustión	MJ/kg	42.8, min.
Punto de humo	mm	25, min.
Punto de humo y naftalenos	mm, % vol.	18, min. 3 max.
Estabilidad térmica		
JFTOT delta P @260 °C	mmHg	25, max.
Índice de depósito en tubo	Visual	<3
Lubricidad		
Diámetro de marca en desgaste de BOCLE	mm	0.85 max.

Los procesos de producción de SAF se pueden categorizar en dos grupos: termoquímicos y bioquímicos. En los procesos bioquímicos, se utilizan microorganismos junto con enzimas para descomponer la biomasa, generando productos intermedios que luego requieren un proceso adicional para transformarse en SAF. Por otro lado, los procesos termoquímicos generalmente involucran técnicas como la pirólisis o la gasificación. Estos métodos permiten la producción de SAF a partir de un gas de síntesis resultante de la transformación de la materia prima [6].

Existen numerosas tecnologías específicas para la producción de Combustible Sostenible para

Aviación. Actualmente, ASTM ha certificado once rutas diferentes, cada una con sus propias ventajas y desventajas, y utilizando materias primas diversas que generan productos intermedios distintos. Estas rutas se presentan en la Tabla 1.3 [6, 13].

Tabla 1.3: Procesos de conversión aprobados para la producción de SAF. Datos tomados de OACI [13].

Método		% de Mezcla
FT	Fischer-Tropsch.	50
HEFA	Ácidos grasos y ésteres hidroprocesados.	50
SIP	Iso-parafinas sintetizadas.	10
FT	Fischer-Tropsch Queroseno parafínico sintético con aromáticos (SKA)*.	50
ATJ	Alcohol (Isobutanol o Etanol) a turbosina (SPK)**.	50
ATJ	Alcohol a turbosina (SKA)*.	—
CH	Hidrotermólisis Catalítica.	50
HC-HEFA	Ésteres y ácidos grasos hidroprocesados de hidrocarburos.	10
FOG	Grasas y aceites lubricantes-Co-procesamiento.	5
FT	Fischer-Tropsch-Co-procesamiento.	5
HEFA	Co-procesamiento HEFA.	10

*SKA: Queroseno Parafínico Sintético con Aromáticos.

**SPK: Queroseno Parafínico Sintético.

Aunque se han realizado numerosas investigaciones en relación con cada una de las rutas certificadas, todavía no se ha identificado una que sobresalga por encima de las demás. Cada una de estas rutas presenta ventajas y desventajas que siguen siendo objeto de consideración, ya que las investigaciones actuales se centran en la optimización de los procesos previamente mencionados. Entre estas rutas, el proceso ATJ destaca notablemente debido a que es una de las rutas que contribuye significativamente a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con otras tecnologías. Además, ofrece la ventaja de requerir una inversión inicial relativamente baja, lo que se traduce en un costo mínimo de venta. No obstante, en algunos casos una de las principales desventajas radica en que la materia prima necesaria para la producción proviene de cultivos destinados a la alimentación [6].

1.3. Proceso Alcohol a turbosina (ATJ).

Uno de los procesos clave en la producción de Combustibles Sostenibles para la Aviación (SAF) se conoce como Alcohol a Turbosina o ATJ, por sus siglas en inglés. Este proceso implica la conversión de alcoholes de cadena corta como etanol e isobutanol, el proceso consta de tres reacciones catalíticas que son: deshidratación, oligomerización, e hidrogenación para finalmente

separar las fracciones obtenidas mediante destilación, la Figura 1.1 muestra el diagrama general de este proceso empleando etanol [4].

Una de las principales ventajas de este proceso es que las etapas de reacción individuales han sido demostradas a escala comercial, por lo que es uno de los procesos que prometen tener pocos riesgos en el escalamiento [15].

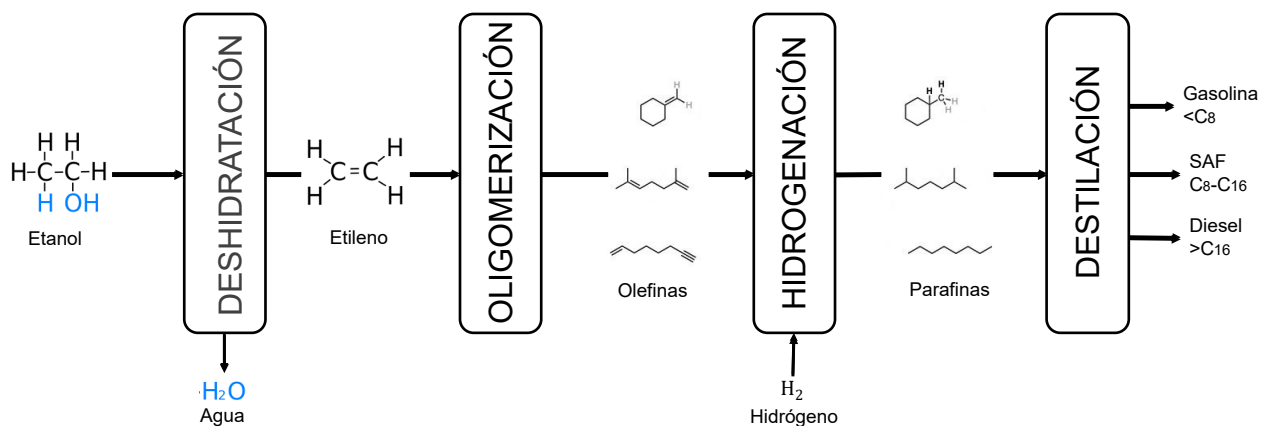


Figura 1.1: Diagrama del proceso ATJ. Esta figura fue adaptada de Romero et al. [15].

1.3.1. Materia prima.

Para el proceso ATJ se emplean alcoholes de cadena corta tales como metanol, isobutanol, etanol, butanol, etc. actualmente los procesos certificados son para isobutanol y etanol [4, 6].

Emplear etanol como materia prima en la producción de combustibles para aviones presenta un inmenso potencial, en gran medida debido a su versatilidad en la elección de fuentes de materia prima. El etanol ofrece una amplia gama de opciones de abastecimiento y producción, lo que lo convierte en un recurso estratégico para el desarrollo de SAF. Esta versatilidad radica en la capacidad de obtener etanol a partir de diversas fuentes, como biomasa, cultivos energéticos, residuos orgánicos, entre otros [6, 14].

La producción de este bio-alcohol es un proceso importante y que puede determinar la calidad del combustible, es importante mencionar que como tal no se encuentra dentro del proceso ATJ [15].

1.3.2. Bioetanol de melaza.

Los bioalcoholes, como el bioetanol, que se producen a partir de materias primas basadas en azúcar, almidón y material celulósico, se utilizan principalmente como biocombustibles. No obstante, también representan un insumo prometedor para la generación de SAF a través del proceso ATJ

descrito. La mayor parte de bioetanol proviene principalmente de insumos de primera generación, es decir de cultivos alimenticios tales como caña de azúcar o maíz [8, 16].

La melaza es el residuo de un proceso de 3 etapas de cristalización del azúcar y es considerada una materia prima de primera generación, de la cual se pueden obtener distintos productos además del bioetanol. Se estima que el 60% de la melaza es sacarosa que posteriormente es hidrolizada en glucosa y fructuosa en el proceso de fermentación, esto debido a que la melaza no requiere una etapa de hidrólisis ya que la sacarosa que la compone está disponible para ser catabolizada por los microorganismos empleados en la fermentación [16].

Una de las principales ventajas de esta ruta de obtención de bioetanol es que ya es una tecnología madura, se estima que alrededor del 40% de la melaza producida en todo el mundo se destina para obtención de bioetanol, además el pretratamiento que necesita es muy simple en comparación con materias primas lignocelulósicas la Figura 1.2 muestra el diagrama de proceso de obtención de bioetanol a partir de melaza [17, 18].

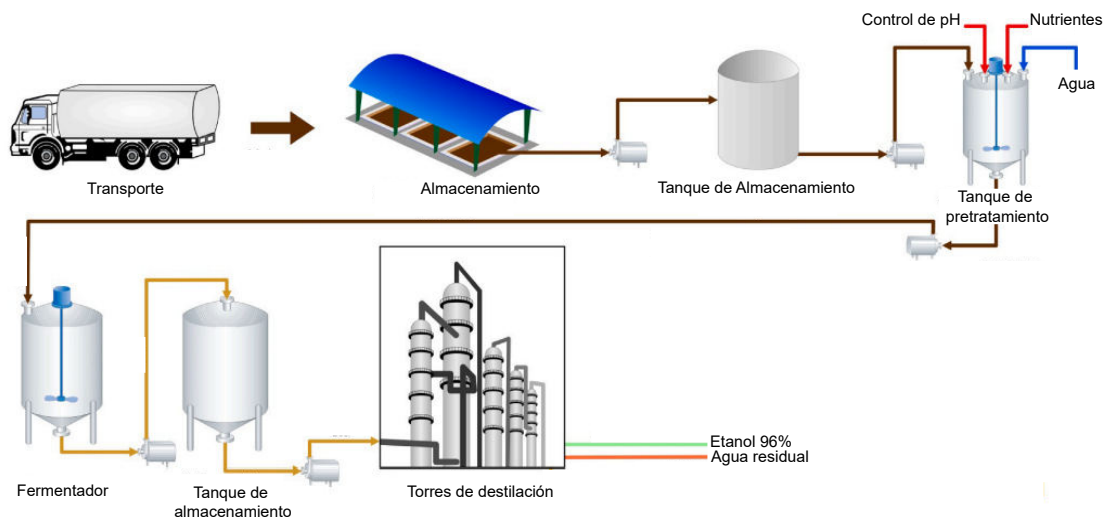


Figura 1.2: Diagrama del proceso de obtención de bioetanol a partir de melaza. Esta figura fue tomada de Amid et al.[17].

Entre el 2021 y 2022 en México se produjeron 2,178,131 toneladas de melaza, de las cuales solo el 2.43% se destinó para la producción de etanol. El uso de melaza para la producción de bioetanol ha comenzado a llamar la atención alrededor del mundo sobre todo cuando se ve desde un enfoque de biorrefinería [18]. Se ha informado que, al adoptar este enfoque de biorrefinería, la producción de SAF a partir de melaza puede reducir las emisiones de CO₂ hasta en un 73% en comparación con las emisiones generadas por la turbosina convencional [19].

1.3.3. Deshidratación.

El primer paso en el proceso ATJ implica la deshidratación del alcohol. En esta reacción, el bio-etanol (C_2H_5OH) se transforma en etileno (C_2H_4) y agua (H_2O) bajo condiciones de presión superiores a 14 bar y temperaturas que oscilan entre 320 y 500 °C, además requiere el uso de catalizadores [20, 21].

En la investigación de este proceso, se han explorado diversas opciones de catalizadores, en general, se prefiere el uso de catalizadores con propiedades ácidas, ya que tienden a ser selectivos en la producción de etileno. El mecanismo de esta reacción implica, en primer lugar, la protonación del grupo hidroxilo del etanol por parte del catalizador, lo que resulta en la formación de una molécula de agua. Luego, la base conjugada del catalizador desprotona el grupo metilo, lo que conduce a la reorganización de la molécula en etileno como se ilustra en la Figura 1.3. Dado que esta reacción libera agua como subproducto, es esencial que el catalizador sea tolerante a la presencia de agua [22, 23].

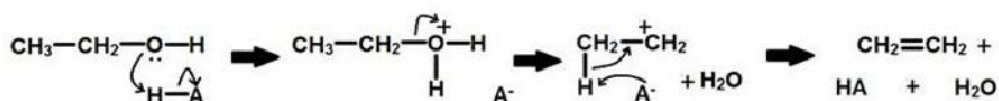


Figura 1.3: Mecanismo de deshidratación del etanol a etileno. Esta figura fue tomada de Arvidsson et al. [21].

Distintos materiales sólido-ácidos han sido estudiados como catalizadores para la reacción de deshidratación de etanol, entre los principales se encuentran las zeolitas, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hetero políácidos y sistemas de ácido fosfórico, siendo las zeolitas las más destacadas y estudiadas [23].

1.3.4. Oligomerización.

Después del proceso de deshidratación, el etileno resultante pasará a un proceso de oligomerización donde las moléculas de alqueno se combinan para formar cadenas largas de hidrocarburos [4].

En este proceso se pueden utilizar catalizadores homogéneos o heterogéneos combinados con metales de transición, la selectividad del producto dependerá de las condiciones de operación y el tipo de catalizador empleado. Por temas ambientales los catalizadores heterogéneos han sido de mayor interés donde destacan los sólidos ácidos como las zeolitas, debido a su estructura cristalina y a la presencia de sitios ácidos, los cuales han sido identificados como sitios activos en

la oligomerización de olefinas. En particular, la zeolita ZSM-5 ha demostrado una baja formación de coque durante la reacción además la adición de alumina ayuda a la estabilidad térmica del catalizador, lo que convierte a este material en una opción prometedora para esta reacción [24, 25, 26], aunque una limitante es que es un material microporoso puede limitar la formación de moléculas de gran tamaño. Otro catalizador ampliamente usado es el níquel soportado en materiales mesoporosos como la MCM-41 con canales hexagonales y que puede ser modificada su acidez añadiendo aluminio a su estructura [27].

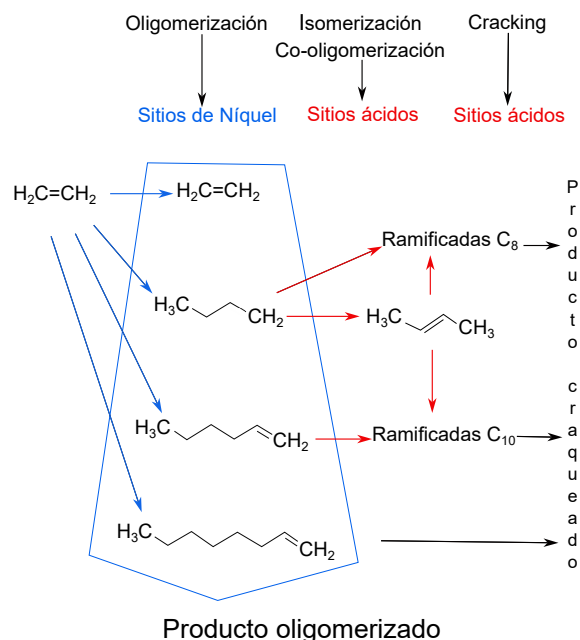


Figura 1.4: Reacciones presentes en la oligomerización del etileno. Esta figura fue tomada de Geleynse et al. [22].

En general, los factores que influyen en la reacción son la temperatura, presión, tipo de metal empleado, condiciones en el tratamiento térmico, tipo de síntesis del catalizador (impregnación, intercambio iónico, etc.), sitios ácidos ya que también actúan como sitios activos, tamaño de poro, etc. Distintos estudios han demostrado, que este proceso tiene buenos resultados empleando temperaturas de entre 100-200 °C, presiones de 30-40 bar, los sitios activos empleando níquel son Ni^+ y Ni^{2+} los cuales se pueden obtener con un tratamiento térmico con temperaturas superiores a 500 °C y el uso de materiales mesoporosos es recomendable para evitar que los poros sean bloqueados por cadenas largas de olefinas [27]. La Figura 1.4 muestra las reacciones que se pueden presentar en la oligomerización del etileno [22].

1.3.5. Hidrogenación.

Finalmente, el producto obtenido en la reacción anterior entrará a la reacción de hidrogenación, en este proceso los enlaces dobles presentes en las olefinas se saturan convirtiéndolas así en parafinas, se alimenta hidrógeno en fase gaseosa, se debe introducir este compuesto en exceso para asegurar una conversión completa o cercana a esto, la saturación del compuesto es fundamental para que el combustible resultante tenga una baja reactividad, en la reacción se emplean temperaturas de alrededor de 370 °C [15, 22].

Uno de los catalizadores mayormente usados es el paladio, ya que absorbe fácilmente grandes cantidades de hidrógeno, esta reacción suele seguir el mecanismo de Horiuti-Polanyi, en el cual la olefina adsorbida es parcialmente hidrogenada para formar un intermediario alquilo en la superficie que posteriormente se convierte en la molécula de alcano mediante una semi-hidrogenación [28].

1.3.6. Destilación.

El SAF está compuesto principalmente por cadenas de 8 a 16 átomos de carbono, por lo que al final del proceso se requiere separar esta fracción de aquellas con menor o mayor cantidad de átomos de carbono mediante destilación, aunque en esencia es el mismo proceso que se lleva a cabo en la industria petrolera, en este caso el tipo de moléculas puede variar dependiendo del método de obtención de SAF por lo que puede haber algunos cambios en la destilación. Se ha reportado que las moléculas con este rango tienen un punto de ebullición inicial de 125 °C y un punto de ebullición final de 290 °C [5] sin embargo, otros estudios han empleado rangos de 150 °C hasta 300 °C [11].

1.4. Justificación

La industria de la aviación se encuentra en constante crecimiento por lo que se están buscando soluciones para mitigar las emisiones de CO₂ en este sector. A nivel internacional, se ha establecido como meta a largo plazo alcanzar emisiones netas cero para el año 2050, conforme a los acuerdos adoptados en la Asamblea de la Organización de Aviación Civil Internacional (OACI) [29, 30].

De acuerdo con la Asociación Internacional de Transporte Aéreo el combustible sostenible para aviación contribuirá en un 65% en alcanzar la meta de cero emisiones netas para el 2050, por lo

que a nivel mundial se ha comenzado a impulsar el desarrollo de la industria de SAF buscando utilizar cada vez menos la turbosina fósil [30].

México está suscrito a los compromisos internacionales de reducir el 5% de emisiones de CO₂ para el 2030 y el 100% para el 2050, teniendo en cuenta que en el 2027 comienza la segunda fase del Esquema de Reducción y Compensación de Emisiones (CORSIA) por lo que solo se tienen dos opciones, usar bonos de carbono para compensar las emisiones o comenzar a usar Combustible sostenible para aviación. Actualmente 15 aerolíneas que operan en el país ya se han comprometido a usar entre 5 y 10% de SAF entre estas solo una aerolínea es nacional [9].

ASA estima que para reducir el 5% de CO₂ para el 2030, las aerolíneas en México van a requerir un total de 340 millones de litros de SAF al año. Sin embargo, actualmente no existen plantas de producción de SAF en el país, y a nivel internacional se estima que el costo es entre 2 y 8 veces el precio de la turbosina de origen fósil. Esta necesidad de importación incrementa aún más su costo, lo que hace imprescindible fortalecer la inversión en esta área a nivel nacional [4, 9].

1.5. Hipótesis

Alimentar las olefinas líquidas obtenidas en la reacción de deshidratación a la reacción de oligomerización permitirá incrementar el rendimiento de SAF en el proceso ATJ que está siendo desarrollado en el CICY, en comparación con el rendimiento obtenido previamente por el grupo de trabajo, el cual fue de 50%.

1.6. Objetivos.

1.6.1. Objetivo general

Evaluar el rendimiento a escala de laboratorio, del proceso de Alcohol a Turbosina (ATJ) desarrollado en el CICY para obtener Combustible Sostenible para la Aviación (SAF) a partir de bioetanol de melaza.

1.6.2. Objetivos específicos.

- Llevar a cabo reacciones de deshidratación de bioetanol de melaza sin alimentar N₂, y caracterizar los productos de la reacción mediante CG/EM.

- Evaluar la reacción de oligomerización alimentando etileno y los hidrocarburos obtenidos en la reacción de deshidratación y caracterizar los productos de la reacción mediante CG/EM.
- Realizar la hidrogenación del producto obtenido en la reacción de oligomerización y caracterizar los productos de la reacción mediante CG/EM.
- Separar mediante destilación batch la mezcla de hidrocarburos obtenidos del proceso ATJ y caracterizar las diferentes fracciones de hidrocarburos mediante CG/EM.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de catalizadores.

Se sintetizaron 4 catalizadores distintos. Los dos primeros utilizaron Al-MCM-41 con una relación Si/Al= 60 como soporte, sintetizado según la metodología propuesta por Méndez, F. J. et al. [31]. Se pesaron 0.3 g de isopropóxido de aluminio y se disolvieron en 14 mL de isopropanol en un baño de glicerol a 70 °C, agitando hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez alcanzada la homogeneidad, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y se denominó Solución 1.

Para preparar la Solución 2, se disolvieron 18.4 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) en 32 mL de etanol absoluto bajo agitación. Posteriormente, se añadió gota a gota la solución 2 sobre la solución 1, manteniendo ambas a temperatura ambiente; la mezcla resultante se denominó Solución 3. Esta fue colocada en un baño de glicerol a 70 °C con agitación constante durante 4 h.

Paralelamente, se preparó la Solución 4 disolviendo 1.8 g de hidróxido de tetrametilamonio en 60 mL de agua desionizada. Una vez homogeneizada, se colocó en un baño de glicerol a 70 °C y se le añadieron 7.3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio bajo agitación constante. Manteniendo esta solución a 70 °C, se añadió gota a gota la Solución 3. Luego, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 9 mediante la adición de una solución al 10% v/v de ácido sulfúrico, bajo agitación vigorosa.

La mezcla se agitó durante 2 h adicionales y posteriormente se transfirió a una autoclave, donde se mantuvo a 104 °C por 24 h. El producto sólido fue filtrado al vacío, lavado con agua destilada, secado a 70 °C durante 24 h y finalmente calcinado a 550 °C durante 8 h.

Al primer catalizador con Al-MCM-41 se le incorporó níquel mediante impregnación (Ni-Al-MCM-41-IMP) al 2% p/p con una solución de nitrato de níquel y se calcinó a 500 °C por 3 h. Al segundo se le introdujo níquel por intercambio iónico (Ni-Al-MCM-41-INT), siguiendo el procedimiento descrito por Lallemand et al. [32]. La muestra de Al-MCM-41 se puso en contacto con una solución 0.25 M de nitrato de níquel, utilizando una relación de 50 mL/g de sólido. La mezcla se calentó a 60 °C bajo agitación y reflujo durante 4 h. Posteriormente, se filtró al vacío y se lavó con agua destilada para recuperar el sólido. Este procedimiento se repitió tres veces. Finalmente, el sólido se secó a 80 °C durante 12 h y se calcinó a 550 °C por 5 h.

El tercer catalizador fue P-ZSM-5-A sintetizado de acuerdo con la metodología reportada por Gil-Horán et. al. (2020) [33]. Se empleó ZSM-5 comercial proporcionada por Zeolyst International en su forma amoniacal con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$. Inicialmente, la muestra de ZSM-5 fue calcinada a 625 °C durante 3 h para obtener su forma protonada. Posteriormente, se pesó la cantidad necesaria de Boehmita Catapal para alcanzar una proporción de 60% alúmina y 40% ZSM-5. Se preparó un gel utilizando el 10% de la Boehmita y ácido fórmico en una relación de 3 mL/g. Una vez obtenida una consistencia homogénea, se añadió el resto de la Boehmita y la ZSM-5, incorporando agua desionizada suficiente para formar una pasta uniforme.

La pasta obtenida se moldeó en forma de extruidos, los cuales se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, los extruidos se pulverizaron y se calcinaron a 625 °C durante 4 h. Finalmente, el material fue impregnado con una solución acuosa al 1% de fosfato de amonio dibásico. Tras la impregnación, se realizó una etapa de secado y calcinación en dos pasos: primero a 120 °C durante 5 h y luego a 550 °C por 5 h.

Para el cuarto catalizador se empleó la ZSM-5 fue sometida a un pretratamiento para ampliar el tamaño de poro, conforme a la metodología de Ogura et al. [34] (M-P-ZSM-5-A). Una solución 0.2 M de hidróxido de sodio fue calentada a 80 °C en un vaso de polietileno. A esta se añadió ZSM-5 en su forma amoniacal, utilizando una relación de 75 mL/g. La mezcla se mantuvo bajo agitación y reflujo durante 5 h. Posteriormente, se centrifugó a 5000 rpm durante 40 min, se recuperó el sólido y se dejó secar a 100 °C durante toda la noche.

El sólido resultante, en forma sódica, fue sometido a un proceso de intercambio iónico para obtener la forma protonada. Para ello, se utilizó una solución 0.1 M de nitrato de amonio con una relación de 50 mL/g, calentada a 80 °C bajo agitación y reflujo durante 2 h. Luego, se filtró al vacío, se lavó con agua desionizada y se repitió el proceso de intercambio cinco veces. El sólido fue secado a 100 °C durante 12 h y posteriormente calcinado a 625 °C durante 3 h. Finalmente, se siguió el mismo procedimiento descrito para la preparación del catalizador 3.

La Tabla 2.1 presenta la nomenclatura utilizada para cada catalizador, así como el soporte empleado, el elemento añadido al soporte y el método de síntesis correspondiente.

Tabla 2.1: Nomenclatura de catalizadores sintetizados

No.	Nomenclatura	Soporte	Elemento añadido	Método de síntesis
1	Ni-Al-MCM-41-IMP	Al-MCM-41	Níquel	Impregnación
2	Ni-Al-MCM-41-INT	Al-MCM-41	Níquel	Intercambio
3	P-ZSM-5-A	ZSM-5/Alúmina	Fósforo	Impregnación
4	M-P-ZSM-5-A	ZSM-5/Alúmina	Fósforo	Impregnación

2.2. Caracterización.

Los catalizadores fueron caracterizados en un equipo Bruker D2-Phaser, operando a un voltaje de 30 kV, una corriente de 10 mA, con ánodo de cobre y radiación Cu-K α de longitud de onda 0.154060 nm. Las muestras de Al-MCM-41 se analizaron mediante la técnica de Dispersión de Rayos X en Ángulo Bajo (SAXS), en un rango de 2θ de 0.6° a 5°, con un paso de tiempo de 0.1°. Se utilizó una rendija de divergencia de 0.1 mm, una rendija secundaria antidispersión de 3 mm y una pantalla contra dispersión por aire de 0.5 mm, colocada directamente sobre la muestra, con el objetivo de corroborar la formación de la estructura típica de este material y evaluar posibles cambios estructurales tras la incorporación de níquel por las dos técnicas descritas en el apartado 2.1.

Con el objetivo de observar los cambios en la cristalinidad de las muestras de ZSM-5 y confirmar la conservación de su estructura tras las distintas modificaciones descritas en el apartado 2.1, se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX) en un rango de 2θ de 5° a 50°, con un paso de tiempo de 0.1°, utilizando una rendija de divergencia de 0.5 mm.

Para obtener el área superficial y el diámetro de poro de los materiales sintetizados se realizó la prueba de fisisorción con nitrógeno empleando el equipo Quantachrome NOVA 2200e, las muestras fueron desgasificadas a 150 °C por 6 horas y las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron a 77 K (Temperatura de ebullición de N₂ líquido) a P/P₀=0.99, para el análisis de resultados se empleó el método Density Functional Theory (DFT) para todas las muestras, para las curvas de distribución de diámetro de poro se emplearon los datos de adsorción.

Para el cálculo de celda unitaria y espesor de pared de las muestras de Al-MCM-41 y Ni-Al-MCM-41 se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (2.1)$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2.2)$$

$$E_p = a_0 - d_p \quad (2.3)$$

Donde:

- λ es la longitud de onda del tubo de rayos X ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$),
- θ es la mitad del ángulo 2θ correspondiente al pico (100),
- a_0 es el valor de celda unitaria (nm),
- d_p es el diámetro de poro obtenido por fisisorción (nm),
- E_p es el espesor de pared (nm),

2.3. Reacción de deshidratación.

A la reacción se alimentó bioetanol de melaza al 94 % v/v con una bomba tipo jeringa serie D marca Teledyne ISCO modelo 500D, se utilizó el catalizador P-ZSM-5-A. Se cargaron 3.3 mL de catalizador en un reactor tubular de lecho fijo, modelo Microactivity-Reference, fabricado en acero inoxidable, con un diámetro interno de 9 mm y una longitud de zona isotérmica efectiva de 5 cm. El reactor está integrado en un sistema que cuenta con una cámara caliente para el precalentamiento, así como con control automático de las variables de proceso y del condensador de líquidos. Antes de iniciar la reacción, el catalizador fue sometido a un pretratamiento bajo las condiciones descritas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Condiciones del pretratamiento del catalizador y reacción de deshidratación.

Parámetro	Pretratamiento	Reacción	Unidades
Presión	15	15	bar
Temperatura	450	350	°C
Tiempo	1	26	h
Flujo de N ₂	60	NA	mL/min
WHSV	NA	6.6	h ⁻¹

2.4. Reacción de oligomerización.

Para la reacción de oligomerización se evaluaron los cuatro catalizadores sintetizados alimentando hidrocarburo y etileno. Para esto se tomaron como base las cantidades obtenidas de cada

producto obtenido en la primera reacción. El hidrocarburo líquido proveniente de la reacción de deshidratación (fase orgánica) representó 37% de la alimentación a la reacción de oligomerización, mientras que el resto correspondió a la fase gaseosa. Para simular esta última (la cual no pudo ser almacenada) se utilizó etileno proporcionado por Grupo Infra que reporta una pureza de 99%. El hidrocarburo líquido fue previamente tratado con sulfato de sodio para eliminar cualquier traza de agua presente. Adicionalmente se realizó una reacción empleando el catalizador M-P-ZSM-5 y alimentando solo etileno.

Para cada reacción se cargaron 3.3 mL de catalizador en el reactor descrito en la reacción de deshidratación, los catalizadores con fósforo se sometieron a un pretratamiento y los catalizadores con níquel se activaron antes de la reacción, las condiciones de estos procesos y de las reacciones se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Condiciones del pretratamiento del catalizador y reacción de oligomerización

Catalizador	Ni-Al-MCM-41-IMP / Ni-Al-MCM-41 INT		P-ZSM-5-A / M-P-ZSM-5-A		Unidades
Parámetro	Activación	Reacción	Pretratamiento	Reacción	
Presión	5	30	15	15	bar
Temperatura	550	200	450	350	°C
Tiempo	8	48	1	24	h
Flujo de N ₂	100	NA	60	NA	ml/min
WHSV	NA	2	NA	2	h ⁻¹

2.5. Reacción de hidrogenación.

El producto resultante de la reacción de oligomerización se alimentó a la reacción de hidrogenación. Se empleó el catalizador comercial de Pd/C del cual se cargaron 3.3 ml empleando el reactor descrito en el apartado de deshidratación. Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Condiciones de activación del catalizador y reacción de hidrogenación.

Parámetro	Activación	Reacción	Unidades
Presión	5	33	bar
Rampa de presión	5	5	bar/min
Temperatura	230	250	°C
Rampa de temperatura	3	3	°C/min
Tiempo	3	16/23	h
Flujo de hidrógeno	100	100	ml/min
WHSV	NA	3	h ⁻¹

2.6. Destilación.

Una muestra de gasolina magna fue sometida a un proceso de destilación a 150 y 155 °C para determinar la temperatura óptima de separación de compuestos en el rango de SAF, posteriormente se destilaron las muestras provenientes de la reacción de hidrogenación empleando una doble destilación, primero se destiló a 155 °C, se recolectó la fracción de destilado y este fue nuevamente destilado a 150 °C para finalmente mezclar las muestras de fondos de ambas destilaciones.

Para el proceso de destilación, se emplearon los siguientes equipos: una canastilla de calentamiento marca EISCO, modelo CH0784CV1; un controlador de temperatura diseñado y fabricado por el Departamento de Instrumentación del CICY; un recirculador marca Cole Parmer Polystat y un condensador de vidrio, estos se muestran en la Figura 2.1.

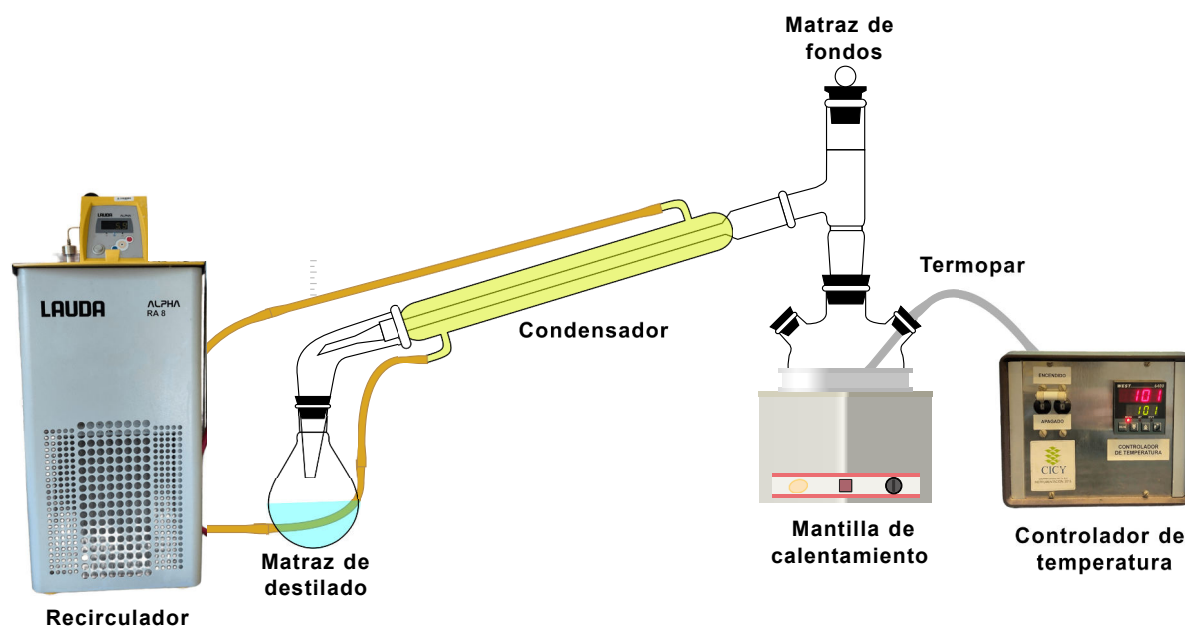


Figura 2.1: Equipos para destilación.

2.7. Recolección de muestras

Para la recolección de producto líquido se empleó un baño recirculante refrigerado a 5 °C Marca Cole Parmer Polystat, esto para evitar su evaporación.

En la reacción de deshidratación, la fase orgánica fue separada de la fase acuosa mediante un embudo de separación. Posteriormente, se analizaron muestras correspondientes a ambas fases, así como de la corriente gaseosa. Para determinar la conversión del etanol alimentado, se prepararon soluciones de etanol con las concentraciones 0.2, 2, 6, 8, 14 y 20 % v/v y fueron analizadas.

En la etapa de oligomerización se analizaron tanto las muestras de la fase gaseosa como del hidrocarburo líquido obtenido. Por su parte, en la reacción de hidrogenación se analizó la muestra del producto líquido.

Durante la etapa de destilación, se analizaron muestras de referencia de turbosina fósil y gasolina magna. Asimismo, se tomaron muestras de los destilados y fondos obtenidos en las pruebas de destilación realizadas a 150 °C y 155 °C. Finalmente, se analizaron las muestras correspondientes al producto final de SAF.

2.8. Caracterización CG/EM

Para las muestras gaseosas se utilizó una columna capilar AGILENT CS-CARBONPLOT de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro y una película interna de 1.5 μm . En el caso de las muestras líquidas, se empleó una columna capilar MEGA-5 HT de 30 m de longitud, 0.250 mm de diámetro interno y una película interna de 1.5 μm . Ambos análisis se realizaron utilizando un cromatógrafo de gases modelo YL Instruments 6500GC, acoplado a un espectrómetro de masas YL6900GC/MS.

2.9. Proceso ATJ.

Se trabajó con dos configuraciones diferentes, en la opción a) los hidrocarburos obtenidos en la reacción de deshidratación fueron recolectados y alimentados a la reacción de oligomerización junto con una corriente de etileno tal como se muestra en la Figura 2.2

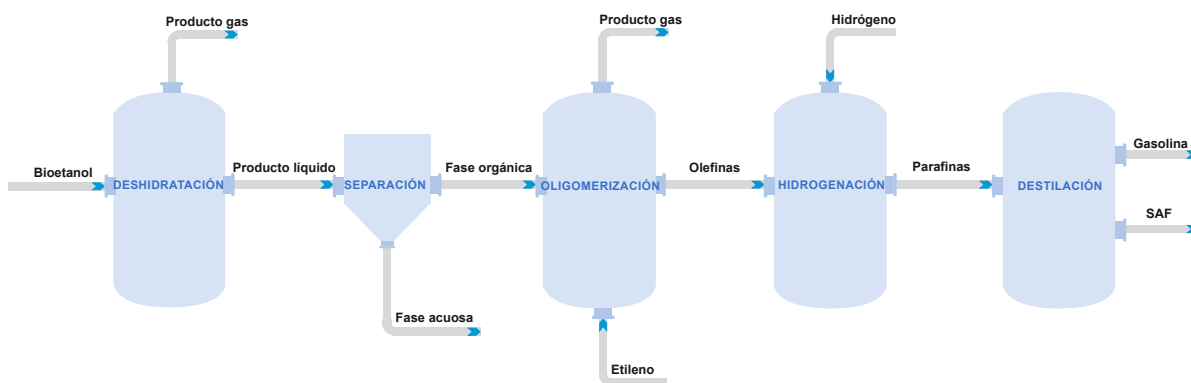


Figura 2.2: Configuración a) del proceso ATJ.

En la configuración b) solo se alimenta etileno a la reacción de oligomerización y los hidrocarburos obtenidos en la primera reacción pasan directamente a la etapa de hidrogenación tal como se

muestra a continuación en la Figura 2.3.

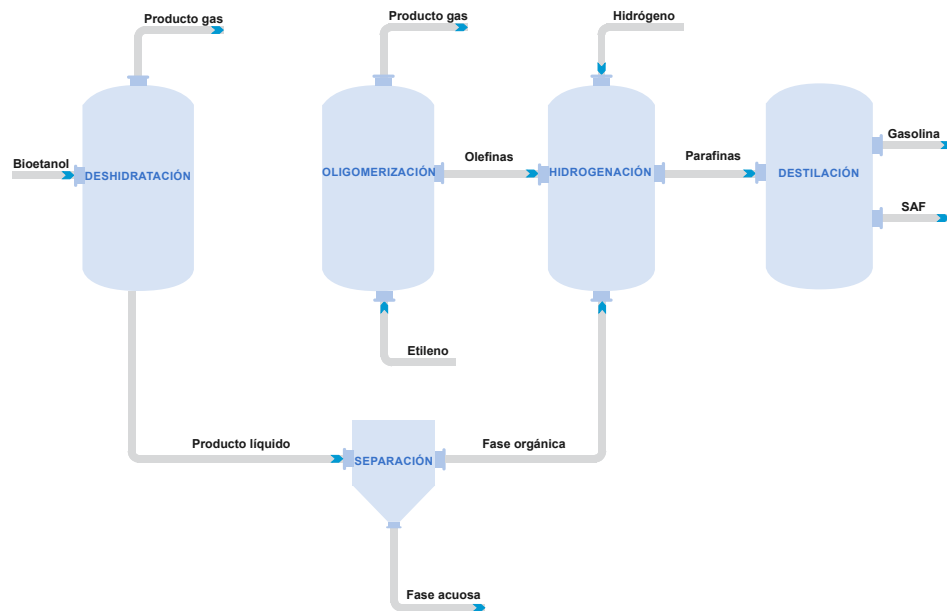


Figura 2.3: Configuración b) del proceso ATJ.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de catalizadores

3.1.1. Ni-Al-MCM-41

La Figura 3.1 muestra el patrón de DRX resultante para las muestras de Al-MCM-41, Ni-Al-MCM-41 sintetizados por impregnación y por intercambio, se observan picos a 2.4, 3.97 y 4.6 en el ángulo 2θ estos son asociados a los planos (100) (110) y (200) característicos de la MCM-41, lo cual confirma la existencia de un ordenamiento hexagonal y una estructura mesoporosa típicos de este material [31]. Adicionalmente, se puede notar que la intensidad de los picos disminuye con la adición de níquel, esto puede indicar una alteración a la estructura de la MCM-41, sin embargo, en el caso de intercambio iónico no es tan notorio como en el caso del material sintetizado por impregnación, esto es debido a que en este último proceso el níquel se deposita sobre la superficie de la Al-MCM-41, lo que puede causar áreas menos uniformes, mientras que en el proceso de intercambio iónico el níquel se incrusta en la estructura de la Al-MCM-41 causando menos modificaciones al arreglo del material.

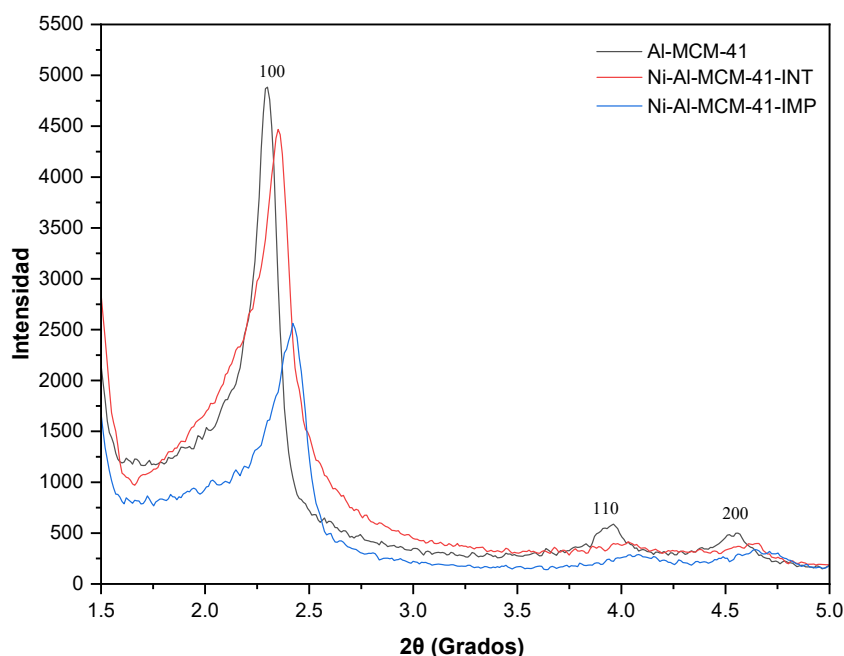


Figura 3.1: Patrón de DRX de ángulo bajo de las muestras de Al-MCM-41 y Ni-Al-MCM-41.

En cuanto a la prueba de fisisorción con nitrógeno, la Figura 3.2 a) muestra las isotermas de adsorción de las muestras Al-MCM-41, Ni-Al-MCM-41-IMP y Ni-Al-MCM-41-INT, de acuerdo con la clasificación IUPAC las tres muestras presentan una isoterma tipo IV y una histéresis tipo H1 que es característica de materiales mesoporosos. La Figura 3.2 b) presenta la distribución de diámetro de poro, se observa que las muestras presentan un diámetro de 3.5 y 3.8 nm, estos resultados son similares a los reportados por otros autores para este tipo de material [31, 35, 36].

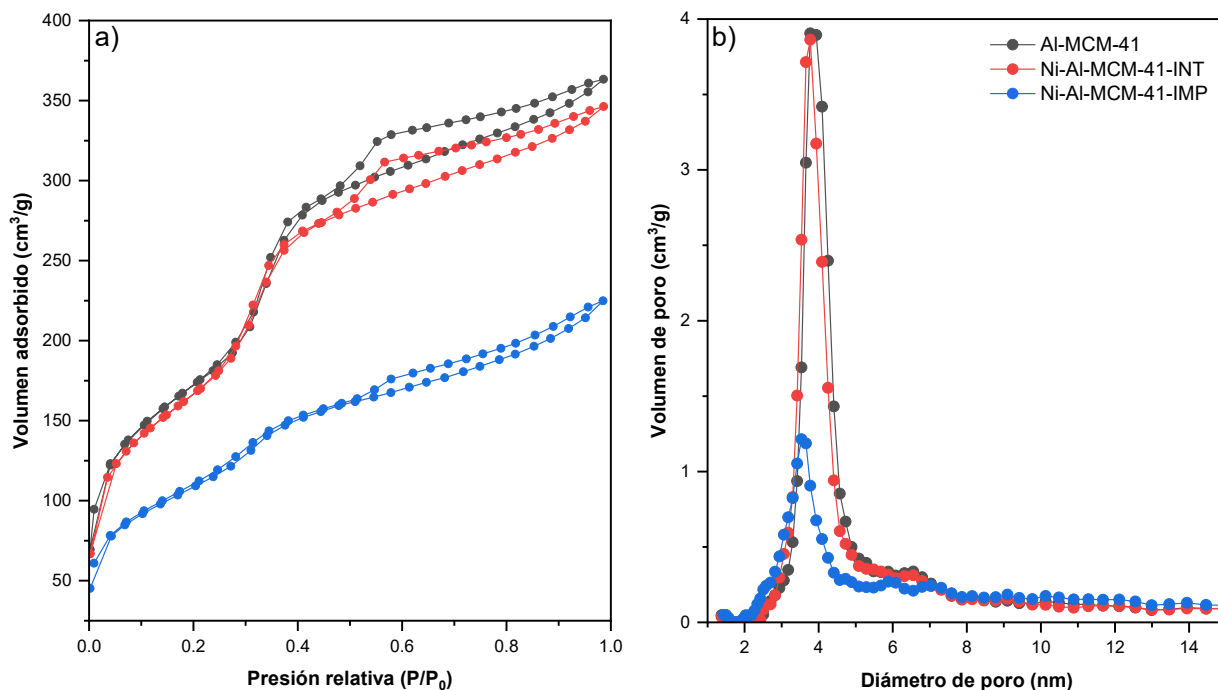


Figura 3.2: a) Isotherma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).

Los valores del área superficial, diámetro de poro (adsorción) y volumen de poro se presentan en la Tabla 3.1 se observa una disminución en el área superficial en la muestra Ni-Al-MCM-41-IMP mientras que las dos muestras restantes tienen valores muy similares. Adicionalmente se calculó el valor de celda unitaria (a_0) y espesor de pared (E_p) para las 3 muestras con las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3), los datos se presentan en la Tabla 3.1. Los valores determinados se encuentran dentro del rango reportado en la literatura. Por ejemplo, Lin et al. informaron valores de a_0 entre 4.24 y 4.69 nm, con espesores de pared entre 0.72 y 1.51 nm [37]. Por su parte, La-Salvia et al. reportaron parámetros de celda unitaria entre 4.02 y 4.19 nm, con espesores de pared de 1.37, 1.51 y 1.63 nm; además, recopilamos valores de diversos autores que oscilan entre 3.5 y 5.44 nm

para a_0 y de 0.76 a 1.57 nm para E_p [38].

En el presente trabajo, la muestra de Al-MCM-41 sin modificar presentó un valor de celda unitaria de 4.45 nm y un espesor de pared de 0.65 nm. Tras la incorporación de níquel por intercambio iónico, ambos parámetros disminuyeron a 4.23 nm y 0.43 nm, respectivamente, en contraste, la muestra modificada por impregnación mostró un valor constante del parámetro de celda (4.23 nm), pero un incremento en el espesor de pared hasta 0.73 nm. Este comportamiento puede atribuirse a la deposición superficial de especies de níquel sobre las paredes internas, lo que aumenta el espesor de pared y disminuye el tamaño de poro. Se ha reportado que el espesor de pared debe encontrarse entre 0.72 y 1.51 nm para que el material tenga una alta resistencia térmica, en este caso los materiales se encuentran por debajo de estos valores [37].

Tabla 3.1: Resultados de la prueba de fisisorción con nitrógeno de las muestras con Al-MCM-41.

Muestra	A_s (m ² /g)	V_p (m ³ /g)	d_p (nm)	a_0 (nm)	E_p (nm)
Al-MCM-41	537	0.5	3.8	4.45	0.65
Ni-Al-MCM-41-IMP	310	0.3	3.5	4.23	0.73
Ni-Al-MCM-41-INT	503	0.2	3.8	4.23	0.43

A_s : Área superficial, V_p : Volumen de poro, d_p : Diámetro de poro, a_0 : Celda unitaria, E_p : Espesor de pared

3.1.2. P-ZSM-5-A

La Figura 3.3 muestra el patrón de DRX de la muestra de la zeolita comercial en su forma protonada y de las muestras después de añadir γ -alúmina H-ZSM-5-A y después de impregnar fósforo P-ZSM-5-A, los patrones de H-ZSM-5 concuerdan con los reportados en la tarjeta cristalográfica de la ZSM-5 (JCPDS, COD. 49-0657) [39, 40], debe presentar picos en 7.94°, 8.9°, 23.1°, 23.3° y 23.42 correspondiendo a los planos 011, 200, 051, -501 y 501 respectivamente. En las muestras después de añadir γ -alúmina se observa una disminución en la intensidad de los picos, lo que indica una pérdida parcial de cristalinidad debido a la adición de γ -alúmina ya que este material no es cristalino, además se observa que el pico a 45° aumenta, lo que se atribuye a la presencia de este material [41].

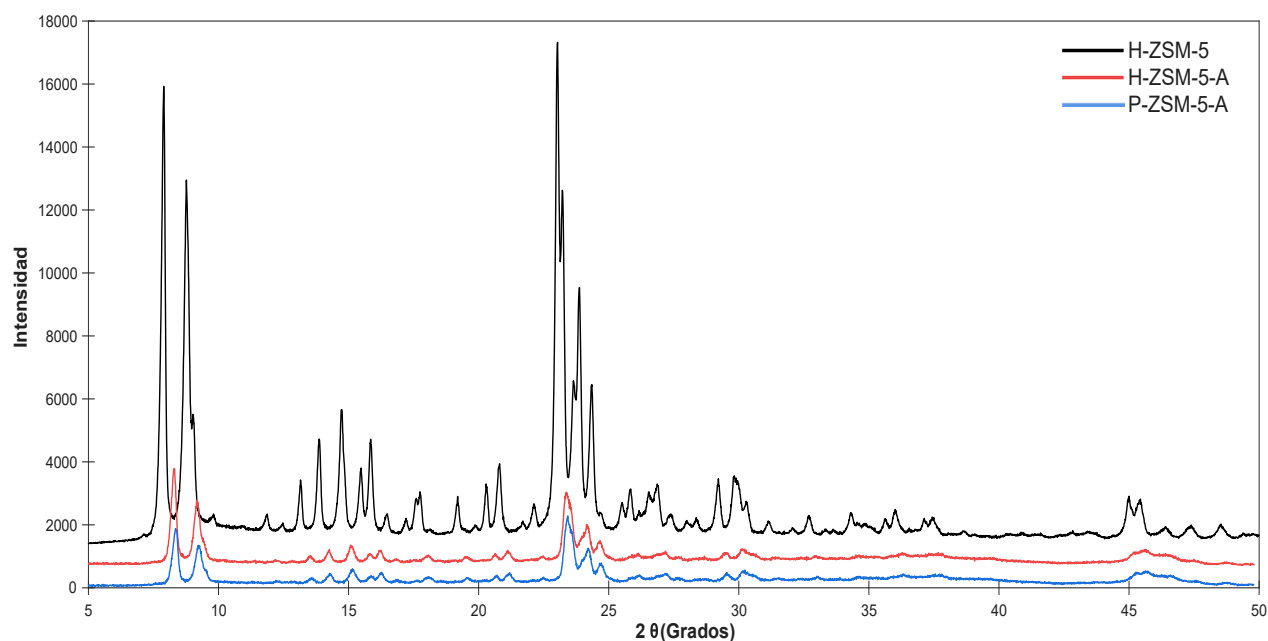


Figura 3.3: Patrón de DRX de polvos de ángulo alto de H-ZSM-5, H-ZM-5-A y P-ZSM-5-A

Para la prueba de fisisorción las isothermas de adsorción y la distribución de diámetro de poro se muestra en la Figura 3.4. La muestra H-ZSM-5 exhibe un comportamiento de adsorción característico de materiales microporosos, correspondiente a una isoterma de Tipo I. No obstante, la presencia de una fracción de mesoporos con diámetros cercanos a 4 nm, como se observa en la distribución del diámetro de poro, justifica la leve histéresis registrada. Por ello, puede considerarse como una isoterma de adsorción Tipo IV con histéresis Tipo H1, asociada a una distribución de poros estrechos. Por otro lado, las muestras H-ZSM-5-A y P-ZSM-5-A presentan isothermas de adsorción Tipo IV con histéresis Tipo H2. La incorporación de alúmina a la ZSM-5 provoca un incremento notable en la amplitud de la histéresis, lo cual evidencia un aumento en la mesoporosidad del material. Además, la distribución del tamaño de poro se vuelve menos uniforme y más amplia en comparación con la muestra H-ZSM-5, lo que explica el cambio de histéresis de tipo H1 a tipo H2. Esto también se refleja en la distribución del diámetro de poro Figura 3.4 b), donde predominan poros de aproximadamente 8 nm, mientras que los poros en el rango de 2 nm se presentan en menor proporción [42, 36, 43].

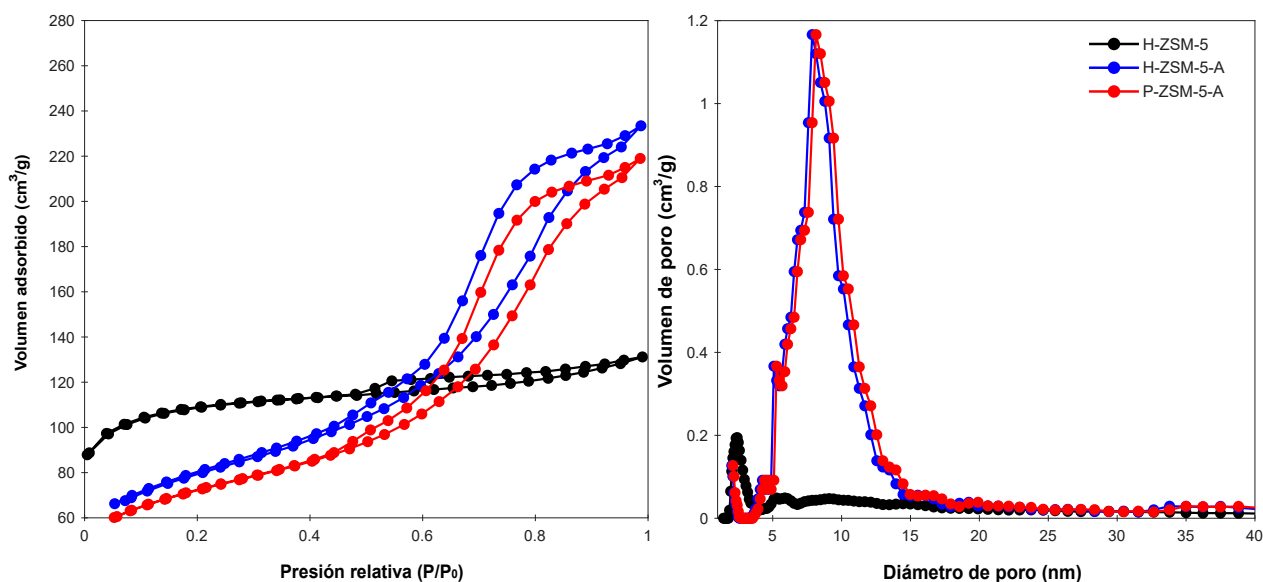


Figura 3.4: a) Isotherma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).

Los valores de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro se presentan en Tabla 3.2, se aprecia una disminución en área superficial al añadir alúmina así como el mencionado cambio en el diámetro de poro de las muestras.

Tabla 3.2: Resultados de la prueba de fisorción con nitrógeno de las muestras H-ZSM-5, H-ZM-5-A y P-ZSM-5-A .

Muestra	A_s (m²/g)	V_p (m³/g)	d_p (nm)
H-ZSM-5	672	0.2	2.4
H-ZM-5-A	265	0.4	8.0
P-ZSM-5-A	265	0.3	8.1

A_s : Área superficial, V_p : Volumen de poro, d_p : Diámetro de poro, a_0

3.1.3. M-P-ZSM-5-A

En la Figura 3.5 se muestra el patrón de DRX de la muestra H-ZSM-5 que corresponde a la zeolita comercial en forma protonada sin ningún tipo de modificación y el de la muestra M-Na-ZSM-5 que corresponde a la zeolita después del pretratamiento para ampliar el poro, ya que se lleva en un medio alcalino la zeolita queda en forma sódica. Como se puede observar, el patrón sigue siendo el mismo antes y después del pretratamiento con una disminución en la intensidad de los picos, lo que indica que se mantiene la forma de la ZSM-5 pero hay una pérdida parcial de cristalinidad.

[34]. Después de este tratamiento la muestra M-Na-ZSM-5 pasa por varios procesos de acuerdo a lo mencionado en el apartado de metodología (2.1. Síntesis de catalizadores), por lo que los patrones de DRX son presentados en la Figura 3.5, se observa que al pasar de la forma sódica (M-Na-ZSM-5) a la forma protonada (M-H-ZSM-5) hay un cambio en los picos que se encuentran en el rango de entre 20 y 25°, se ha reportado que esta zona corresponde a los planos más intensos de la estructura MFI típicos de la ZSM-5, por lo que este cambio puede indicar un cambio en la estructura. Para pasar de la forma sódica a la forma protonada se realiza intercambio iónico con nitrato de amonio, así la ZSM-5 pasa a su forma amoniacal, en la estructura se rempazan los iones Na^+ por los iones NH_4^+ para finalmente en la calcinación pasar a la forma protonada (H^+) y liberar NH_3 . Se ha reportado en la bibliografía que el proceso de intercambio iónico en zeolitas puede ocasionar algunos cambios en la estructura sin comprometer la integridad de los materiales, estos cambios pueden depender de la parte experimental pues parámetros como la temperatura, la cantidad de intercambios y el proceso de lavado deben controlarse correctamente para minimizar las alteraciones en la estructura de la zeolita [44, 45, 46].

La muestra M-H-ZSM-5-A representa el material al que se le agrega γ -alúmina y se observa un incremento en la señal cerca de 45° esto se esperaba ya que la γ -alúmina es un material desordenado y esta señal representa su presencia en la estructura de la zeolita [47, 48].

La muestra M-P-ZSM-5-A es aquella en la que el fósforo fue agregado por impregnación, en este patrón no se observa ningún cambio en las señales más que una disminución en la intensidad que como se menciona anteriormente es debido a una pérdida parcial de cristalinidad.

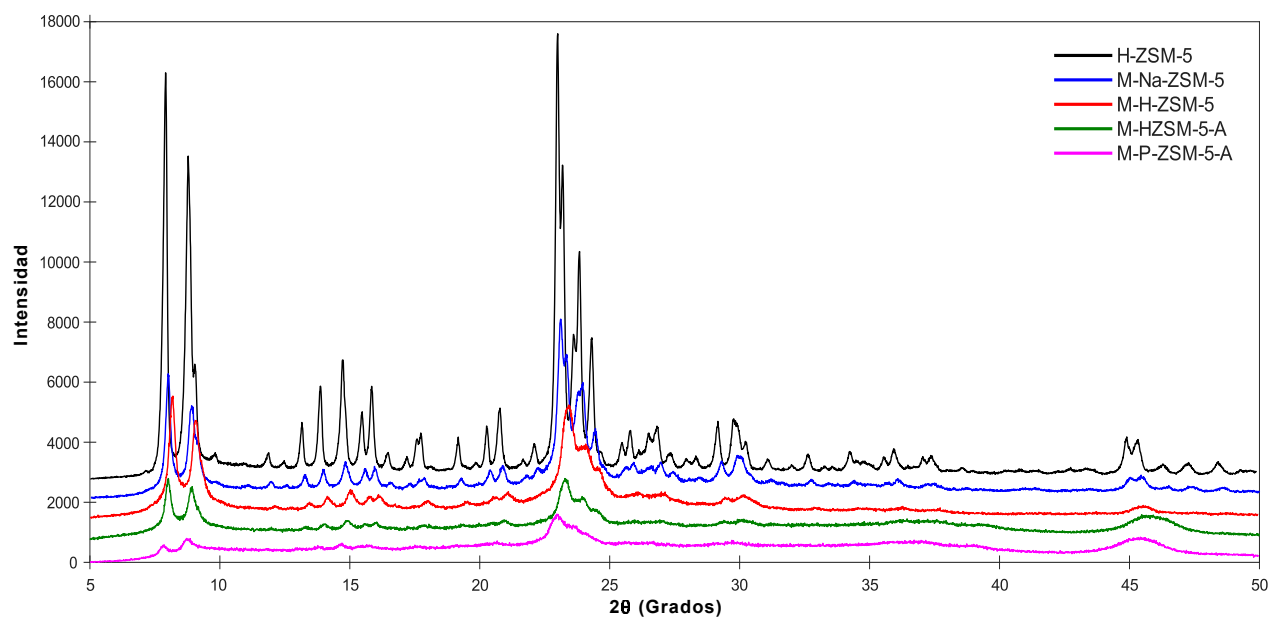


Figura 3.5: Patrón de DRX de polvos de ángulo alto de las muestras de M-P-ZSM-5.

La Figura 3.6 a) muestra las isothermas de adsorción para las muestras antes y después del pretratamiento alcalino, ambas muestras presentan una isoterma tipo IV, con histéresis tipo H1 que aumenta ligeramente después del pretratamiento alcalino indicando la formación de mesoporos, por otro lado, en la Figura 3.6 b) podemos observar cómo la muestra H-ZSM-5 tiene en mayor proporción poros de alrededor de 2 nm con una menor porción de poros cerca de 5 nm, sin embargo después del tratamiento presenta una distribución uniforme con poros de 5 nm confirmando que el pretratamiento para aumentar el diámetro de poro fue exitoso tal como se ha reportado en la bibliografía con la metodología empleada [34].

Adicionalmente en la Figura 3.6 a) se presentan las isothermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro para la muestra al pasar a su forma protonada M-H-ZSM-5, después de añadir γ -alúmina M-H-ZSM-5-A y después de impregnar con fósforo M-P-ZSM-5-A. Todas las muestras presentan una isoterma tipo IV, la muestra M-H-ZSM-5 es similar a la muestra M-Na-ZSM-5 por lo que presenta una histéresis tipo H1. Al añadir γ -alúmina la histéresis cambia a H2, esto se puede relacionar con los resultados presentados en la Figura 3.6 b) pues al añadir γ -alúmina ya no solo hay poros de 5 nm si no también aparecen poros de alrededor de 8 nm por lo que la distribución es menos homogénea; además, la morfología de los poros no está bien definida y existe interconectividad entre ellos tal como se ha reportado en trabajos previos [42, 36, 43].

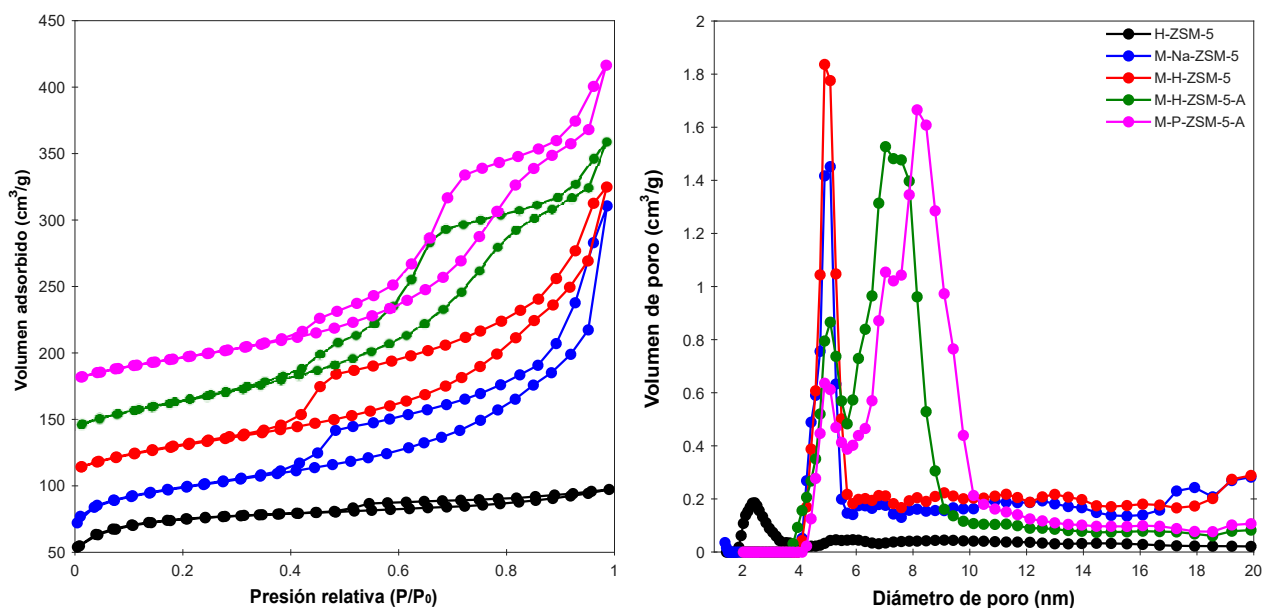


Figura 3.6: a) Isotherma de adsorción-desorción con nitrógeno, b) Curva de distribución de tamaños de poro Density Functional Theory (DFT, adsorción).

Los valores exactos de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro se presentan en la Tabla 3.3. Se observa que la adición de alúmina incrementa el tamaño de los poros, pasando de aproximadamente 5 nm a 8 nm. Por otro lado, el área superficial disminuye progresivamente como consecuencia de los tratamientos aplicados. En particular, la adición de alúmina y el intercambio iónico con nitrato de amonio para obtener la forma protonada son los procesos que generan la mayor pérdida de área superficial. Esto se debe a que, como se muestra en la Figura 3.5, dichos tratamientos provocan una reducción significativa en la cristalinidad y alteran la estructura de la ZSM-5. Además, la incorporación de γ -alúmina promueve el desarrollo de mesoporos de mayor tamaño, lo cual también contribuye a la disminución del área superficial, esto concuerda con lo reportado por Zeng et al. pues los materiales que contenían γ -alúmina presentaron valores de área superficial de entre 164 y 296 m²/g [48].

Tabla 3.3: Resultados de la prueba de fisisorción con nitrógeno de las muestras relacionadas con M-P-ZSM-5-A.

Muestra	A_s (m ² /g)	V_p (m ³ /g)	d_p (nm)
H-ZSM-5	672	0.2	2.4
M-Na-ZSM-5	609	0.4	5.1
M-H-ZSM-5	432	0.4	4.9
M-H-ZSM-5-A	265	0.4	7.0
M-P-ZSM-5-A	223	0.4	8.1

A_s : Área superficial, V_p : Volumen de poro, d_p : Diámetro de poro, a_0

3.2. Reacción de deshidratación

La ecuación (3.1) representa la fórmula general del balance de materia. En este caso, se considera que el reactor utilizado presenta una acumulación de 20 mL, la densidad de etanol es de 0.8 g/mL y la salida del líquido se compone de una fase orgánica y una fase acuosa. Por lo tanto, el balance de materia se describe mediante la ecuación (3.2). Las fases orgánica y acuosa fueron pesadas después de su recolección, mientras que la fase gaseosa fue calculada a partir de la ecuación (3.2). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.4.

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Acumulación} \quad (3.1)$$

$$\text{Etanol} = \text{Fase acuosa} + \text{Fase orgánica} + \text{Fase gaseosa} + \text{Acumulación} \quad (3.2)$$

Tabla 3.4: Balance de masa de la reacción de deshidratación.

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Bioetanol 94 %v/v	235.3	g
Salida		
Fase orgánica	44.5	g
Fase acuosa	99.1	g
Producto gaseoso	75.7	g
Acumulación	16	g

En la Figura 3.7 se muestra el cromatograma de una muestra de la fase acuosa, donde se encontró etanol a un tiempo de retención de 1.03 y algunos hidrocarburos ligeros como hexano al minuto

1.32 y ciclopentano metil al minuto 1.49. En promedio se obtuvo una concentración de etanol de 2.5% v/v, correspondiendo a una conversión del 98%, lo que indica una conversión casi total del etanol.

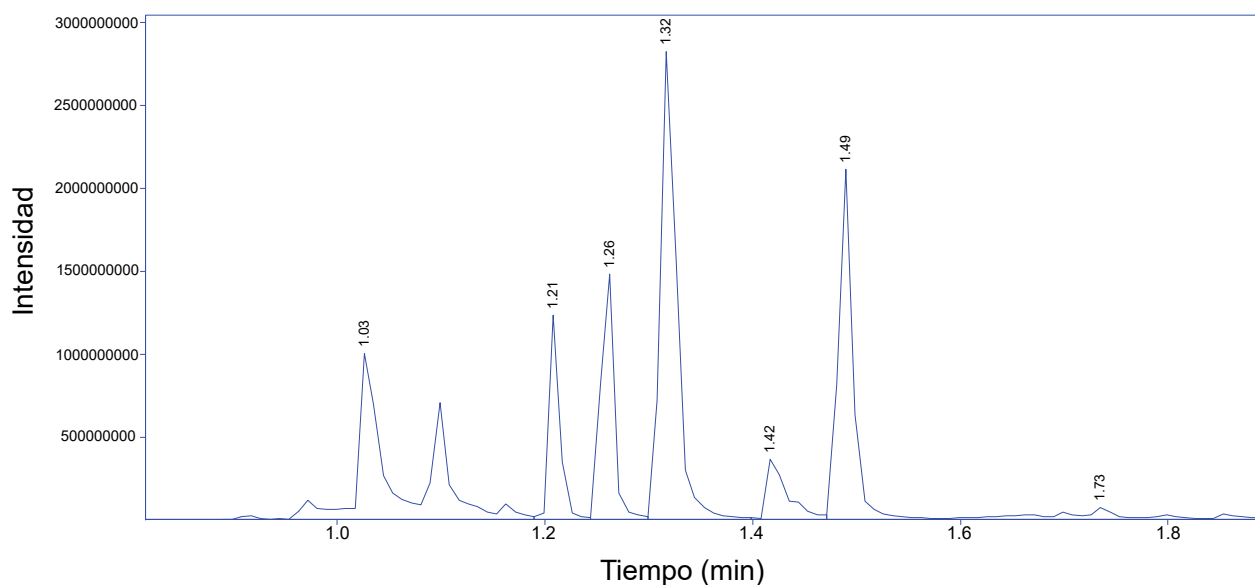


Figura 3.7: Cromatograma de la fase acuosa de la reacción de deshidratación.

En la Figura 3.8 se muestra el cromatograma de la fase orgánica. Se identificaron 62 compuestos distintos con cadenas de entre 4 y 13 átomos de carbono. Entre ellos destacan: 3-metilhexano (1.6 min), 4-metilheptano (2.5 min), tolueno (2.8 min), 1,3-dimetilbenceno (5.0 min) y xileno (5.4 min).

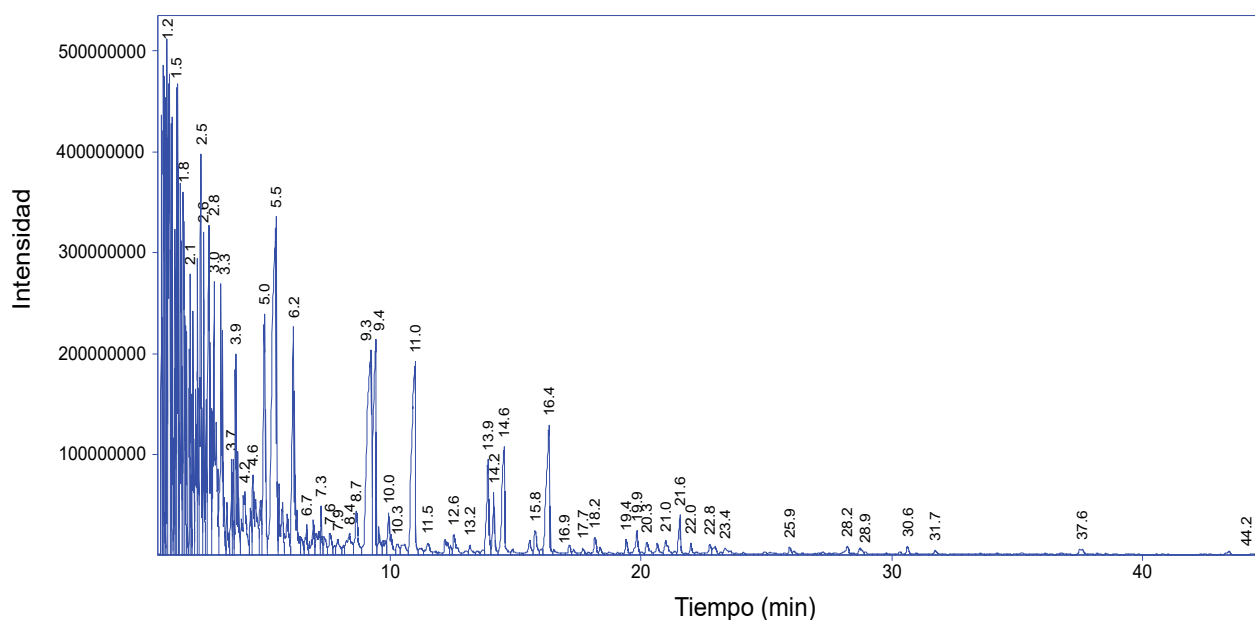


Figura 3.8: Cromatograma de la fase orgánica de la reacción de deshidratación.

Los compuestos identificados se clasificaron por número de carbonos y de acuerdo con su estructura y familia química, los resultados se muestran en la Tabla 3.5. Se encontró que el 45.8% son compuestos aromáticos.

Tabla 3.5: Clasificación de la fase orgánica de la reacción de deshidratación de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.

No. de Carbonos	No.	Área cromatográfica (%)	Tipo de hidrocarburo.	No.	Área cromatográfica (%)
4	1	3.585	Lineal insaturado	1	3.585
5	2	7.052	Ramificado saturado	1	1.966
			Cíclico saturado	1	5.086
6	6	14.428	Lineal insaturado	1	0.940
			Ramificado saturado	2	5.676
			Ramificado insaturado	2	6.003
			Cíclico saturado	1	1.809
7	11	19.391	Lineal saturado	1	0.545
			Ramificado saturado	2	5.878
			Ramificado insaturado	3	3.393
			Cíclico saturado	2	2.609
			Cíclico insaturado	2	2.404
			Aromático	1	4.561
8	12	24.202	Ramificado saturado	2	4.238
			Cíclico saturado	1	0.394
			Cíclico insaturado	6	6.770
			Aromático	3	12.800
9	10	14.467	Ramificado saturado	2	1.260
			Cíclico insaturado	3	1.626
			Aromático	5	11.582
10	6	7.005	Aromático	6	7.005
11	10	7.818	Aromático	10	7.818
12	3	1.666	Aromático	3	1.666
13	1	0.385	Aromático	1	0.385
Total	62	100	Total	62	100

La Figura 3.9 muestra de forma gráfica de la distribución de los productos donde se observa que predominan los hidrocarburos con 8 átomos de carbono y el 55.4% de los productos en la fase orgánica ya entran en el rango de número de carbonos para el SAF (C₈-C₁₆).

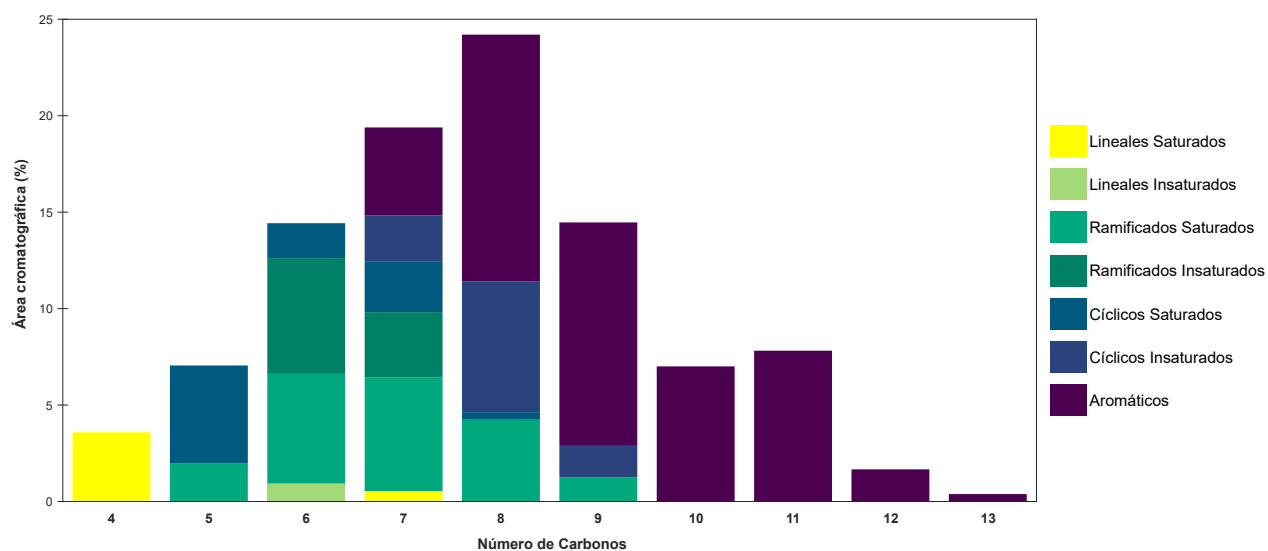


Figura 3.9: Clasificación del producto líquido de deshidratación.

La Figura 3.10 muestra el cromatograma de una de las muestras correspondientes a la fase gaseosa. En dicha muestra se identificaron los siguientes compuestos: 75.9% de etileno (1.0 min), 4.7% de formaldehído (0.5 min), 6.7 etano% (1.5 min), 5.6% propeno (5.2 min) y 7% ciclobutano (10.3 min).

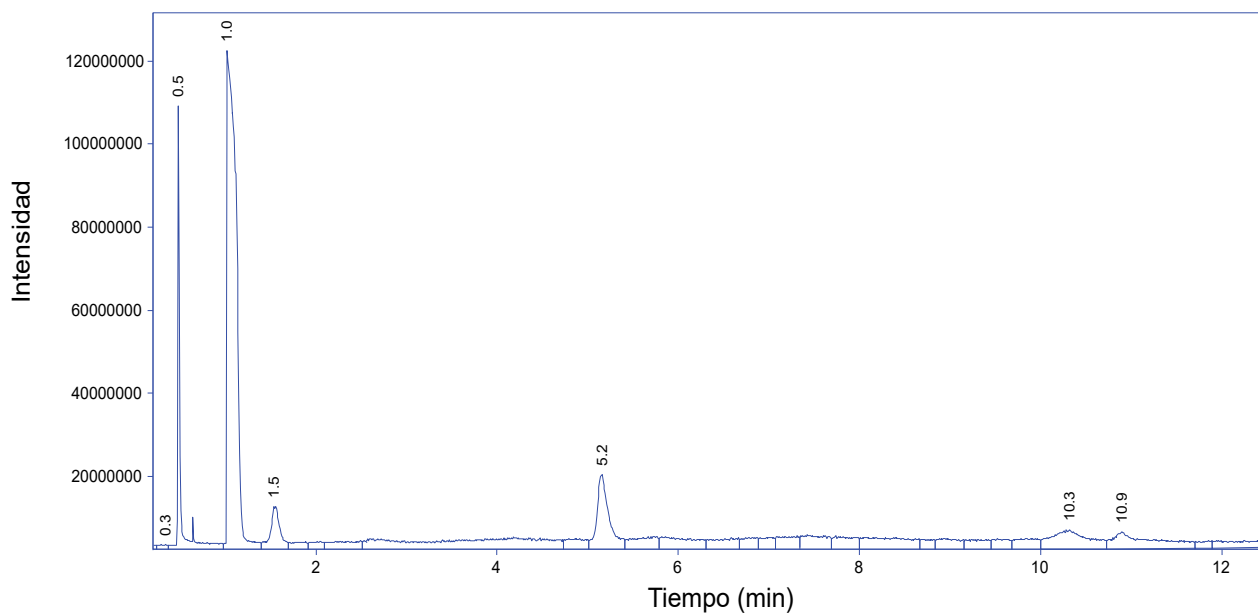


Figura 3.10: Cromatograma de la fase gaseosa de la reacción de deshidratación.

Se observó que al inicio de la reacción la conversión hacia hidrocarburos líquidos es mayor; sin embargo, a medida que la reacción progresa, aumenta la formación de producto gaseoso, lo que

indica un cambio en la selectividad hacia la generación de etileno en lugar de hidrocarburos líquidos. Los resultados obtenidos en esta reacción son similares a los reportados en la literatura pues Moon et.al. reportó conversiones de etanol de 90% con una selectividad de 90% hacia etileno, por su parte Albonetti et.al. reportó valores de conversión 94% con 80% de selectividad a etileno y finalmente Wei Xia et. al. reporta una conversión del 100% de etanol con selectividades de entre 25 y 80% hacia etileno, 20-40% hacia hidrocarburos con 3 átomos de carbono y menos de 20% para compuestos con 4 o mas átomos de carbono [49, 20, 50].

3.3. Reacción de oligomerización

3.3.1. Ni-Al-MCM-41-IMP

Debido a que se empleó el mismo equipo que en la reacción de deshidratación se considera el mismo valor de acumulación (20 mL), la densidad del hidrocarburo alimentado fue medida obteniendo un valor de 0.79 g/ml, por lo que el balance de materia se expresa en la ecuación (3.3).

$$\text{Fase orgánica} + \text{Etileno} = \text{Producto líquido} + \text{Producto gaseoso} + \text{Acumulación} \quad (3.3)$$

El hidrocarburo recolectado como producto líquido fue pesado y la fase gaseosa fue cuantificada a partir del balance antes descrito, por lo que la Tabla 3.6 muestra las cantidades de cada variable.

Tabla 3.6: Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Fase orgánica	56.5	g
Etileno	96.3	g
Salida		
Producto líquido	45.5	g
Producto gaseoso	91.6	g
Acumulación	15.7	g

El cromatograma del producto gaseoso se presenta en la Figura 3.11, el 6.7% es formaldehído (minuto 0.5), el 75.4% es etileno (1.0 min), el 5.7% etano (1.5 min), 2.3% buteno (10.3 min) y el 10% es ciclobutano (10.8 min).

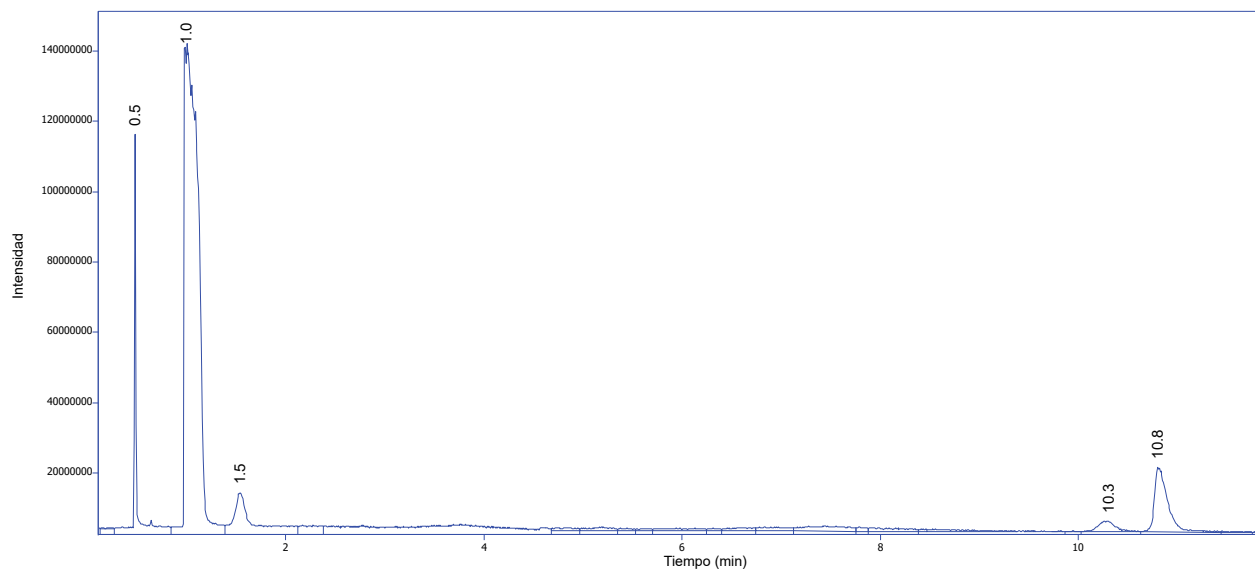


Figura 3.11: Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP

El cromatograma del producto líquido se presenta en la Figura 3.12, se identificaron 65 compuestos de los cuales el 50.3% son compuestos aromáticos. Algunos de los compuestos identificados fueron: 3-metilpentano (1.2 min), heptano (1.7 min), tolueno (2.8 min), propilciclopentano (3.2 min), xileno (6.2 min), 1,2,4-trimetilbenceno (10.8 min) y 1,3-dietil-5-metilbenceno (15.2 min).

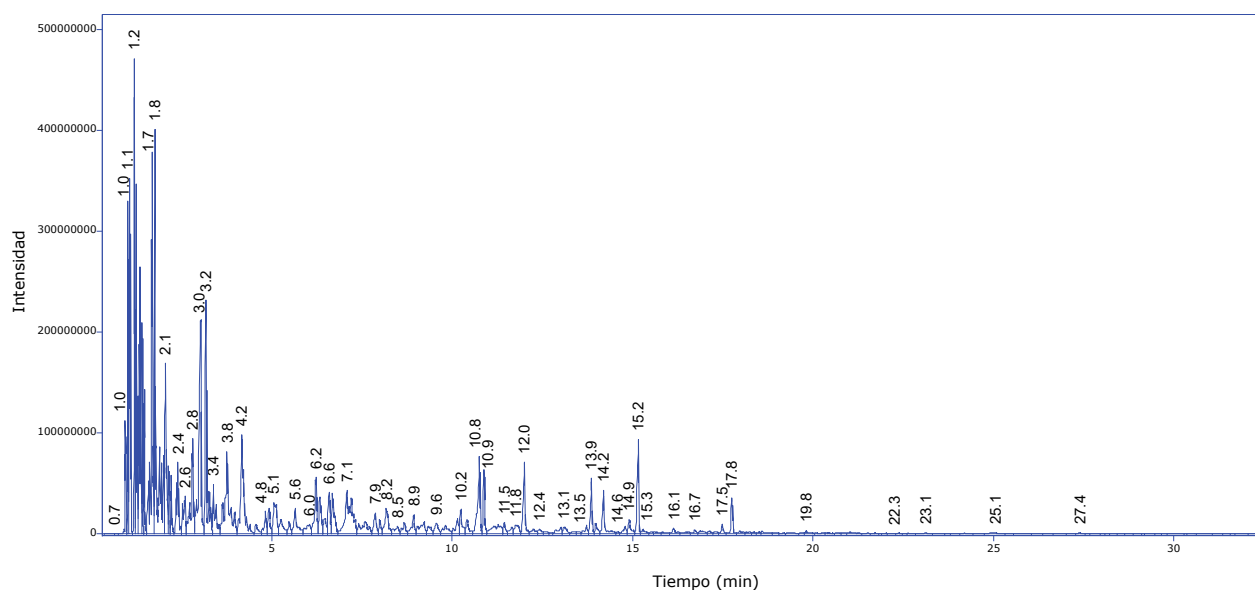


Figura 3.12: Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP

La Figura 3.13 muestra la distribución de la fase orgánica alimentada a la reacción de oligomerización y del producto líquido (Barras con *) empleando el catalizador Ni-Al-MCM-41-IMP. Inicialmente

en la alimentación el 78.6% de los compuestos pertenecían al rango de SAF, recordemos que esta mezcla es producto de la reacción de deshidratación, sin embargo después de la reacción de oligomerización la fracción de compuestos en el rango de SAF disminuye a un 67.2% lo que corresponde a una pérdida de 13.8 g, esto se puede observar en la Figura 3.13 ya que en la alimentación no hay compuestos que contengan 4 átomos de carbono sin embargo después de la oligomerización estos están presentes. Además los compuestos de 9 y 10 átomos de carbono disminuyen en el producto, esto podría indicar que la corriente de etileno alimentada se oligomerizó principalmente en compuestos con menos de 9 átomos de carbono y que algunos de los compuestos en la fase orgánica alimentada pudieron romperse en moléculas mas pequeñas. Por otro lado, los valores del balance de masa para este catalizador presentados en la Tabla 3.6 indican que la corriente del producto gaseoso representó el 67% del producto total y tomando en cuenta que esta corriente gaseosa contiene principalmente etileno, indica que hubo poca conversión de etileno y que lo poco que logra reaccionar se orienta principalmente a hidrocarburos de cadena corta.

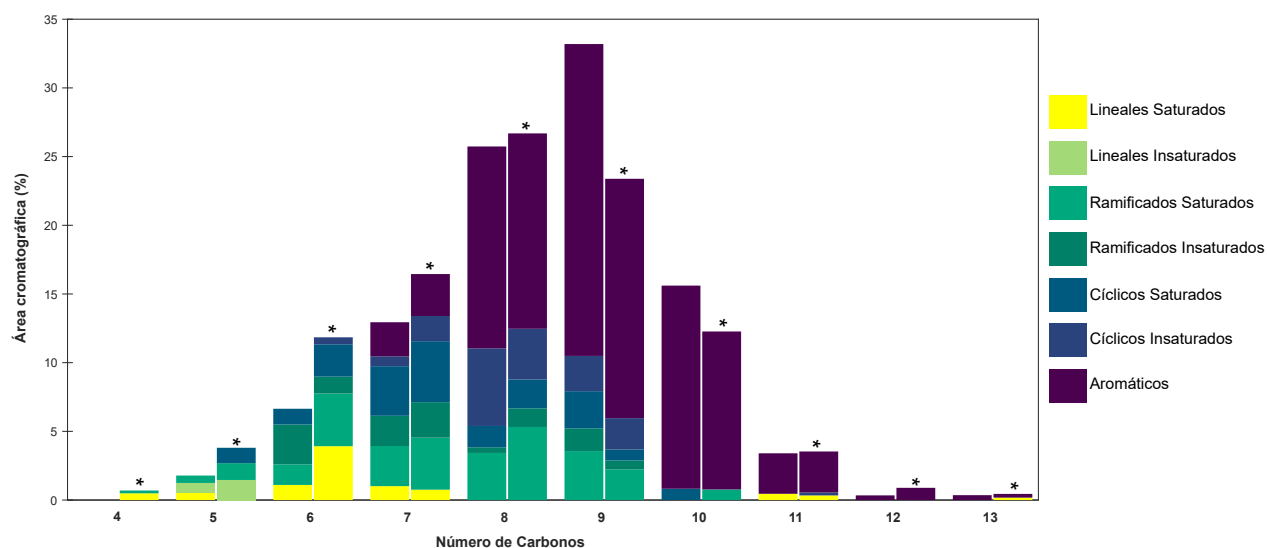


Figura 3.13: Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-IMP

3.3.2. Ni-Al-MCM-41-INT

Se empleó la ecuación (3.3) para el balance de masa, la Tabla 3.7 presenta los valores de cada variable.

Tabla 3.7: Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Fase orgánica	67.4	g
Etileno	114.5	g
Salida		
Producto líquido	65.0	g
Producto gaseoso	101.2	g
Acumulación	15.7	g

El cromatograma del producto gaseoso se muestra en la Figura 3.14, el 81.4% continua siendo etileno (minuto 1.0), el 6.7% formaldehído (0.5 min), 4.6% etano (1.6 min), 2.6% buteno (10.3 min) y el 4.7% ciclobutano (10.9 min).

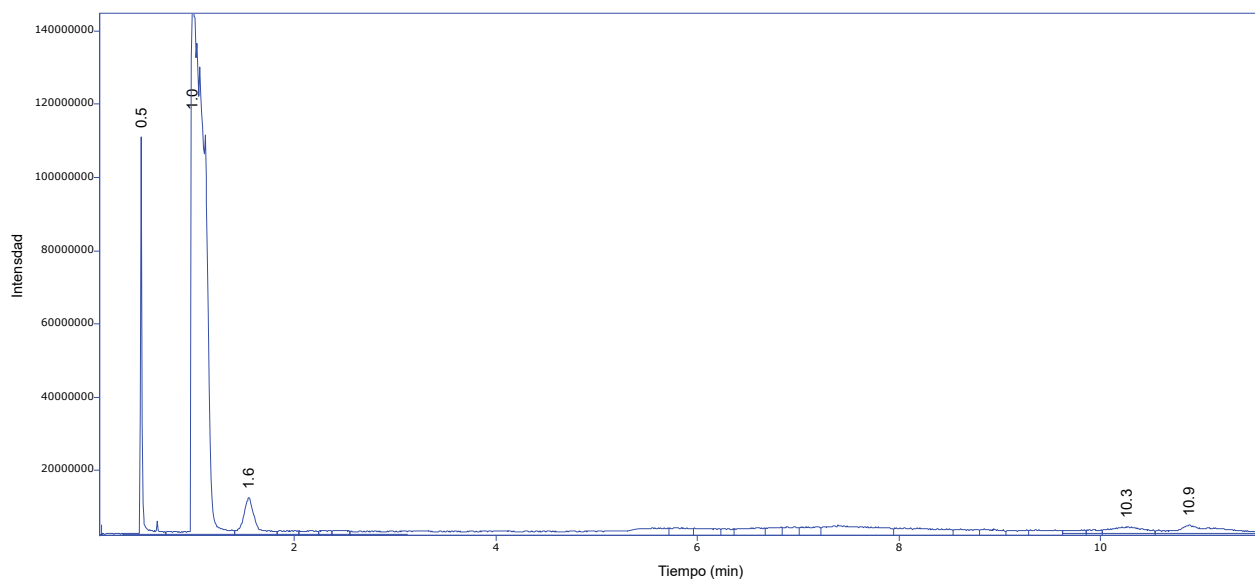


Figura 3.14: Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT

El cromatograma del producto líquido se presenta en Figura 3.15, se identificaron 70 compuestos distintos de los cuales el 43.3% son compuestos aromáticos. Algunos compuestos identificados fueron: 4,4-dimetilciclopentano (1.6 min), 1,3-dimetilciclohexano (2.9 min), 1,2,3-trimetilciclohexano (5.6 min), mesitileno (9.7 min), 1-etil-2,4-dimetilbenceno (16.6 min) y penta-metilbenceno (21.8 min).

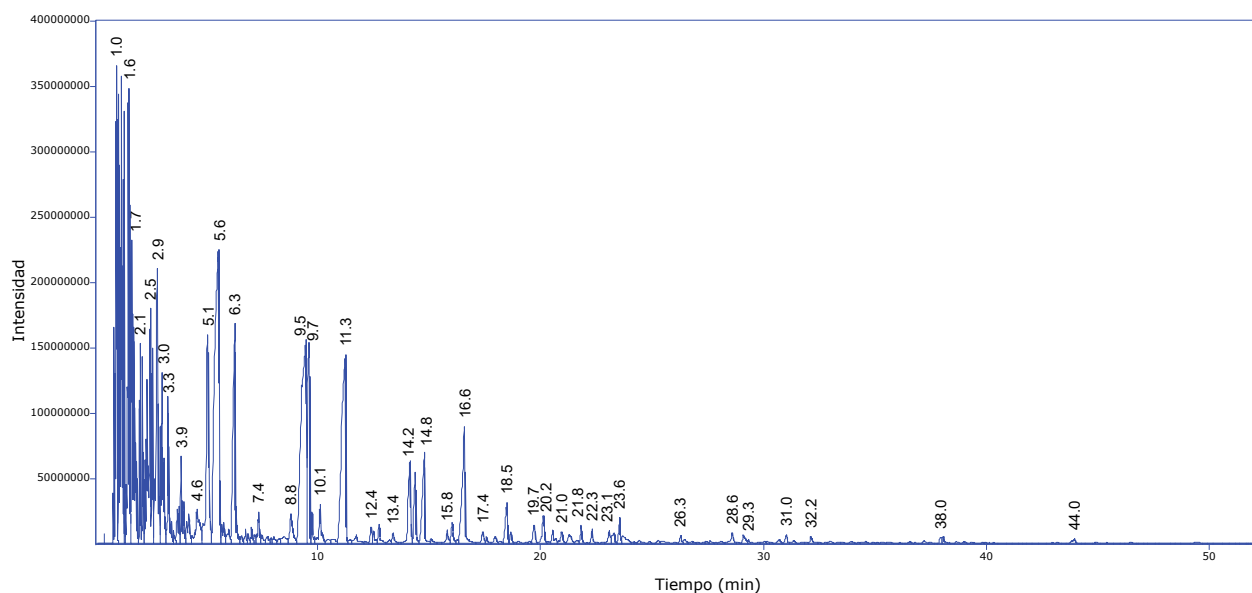


Figura 3.15: Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT

La fase orgánica alimentada a la reacción contenía un 58.7% de compuestos en el rango de SAF. Tras la reacción de oligomerización, esta fracción aumentó a 69.4%, lo que representa un incremento de aproximadamente 5.5g. Los resultados se muestran en la Figura 3.16 se observa como los compuestos con 8 y 9 átomos de carbono aumentan mientras que los de 10 y 11 se mantienen casi igual, además se generaron compuestos con 12 átomos de carbono que no contenía la corriente alimentada, si bien en esta reacción se observa una mejora en comparación con el catalizador Ni-Al-MCM-41-IMP al observar los datos del balance de masa para esta reacción la corriente gaseosa sigue prevaleciendo sobre el producto líquido, lo que indica que la corriente de etileno tiende a oligomerizarse en compuestos ligeros pues el producto gaseoso representó 60.8% del producto total.

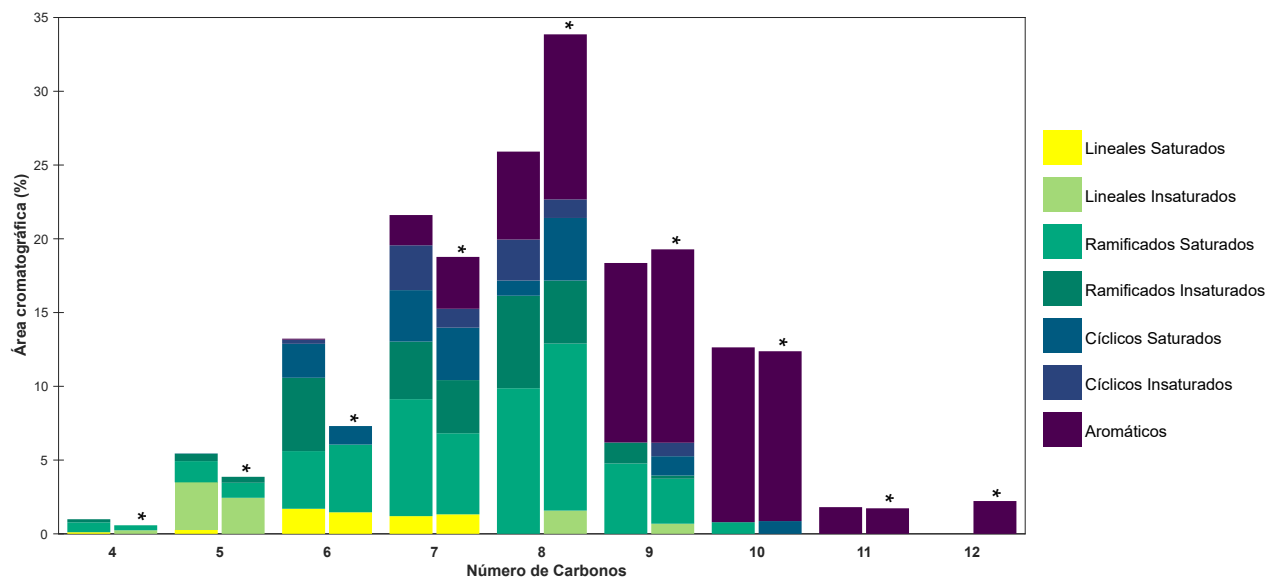


Figura 3.16: Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre Ni-Al-MCM-41-INT

Con base en los resultados obtenidos, se puede confirmar que la incorporación de níquel en la estructura de MCM-41 mediante la técnica de intercambio iónico conduce a un catalizador con un comportamiento superior en la reacción de oligomerización. Esta mejora en la actividad catalítica se atribuye, en gran medida, a la incorporación del níquel como especies metálicas aisladas, principalmente en los estados de oxidación Ni^+ y Ni^{2+} , los cuales han sido reportados en la literatura como los centros activos responsables de la actividad en este tipo de reacciones. En contraste, los catalizadores preparados por impregnación tienden a presentar agregados metálicos menos activos, lo que disminuye su eficiencia [51].

El desempeño catalítico también se correlaciona con las propiedades fisicoquímicas observadas en la caracterización de los materiales. En particular, el material preparado por intercambio iónico mantiene una mayor área superficial en comparación con el sintetizado por impregnación. Además, los análisis realizados mediante difracción de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) muestran que la estructura ordenada de los poros mesoporosos de Al-MCM-41 permanece prácticamente inalterada tras la incorporación del níquel por intercambio iónico, mientras que la técnica de impregnación produce distorsiones estructurales evidentes.

Para fortalecer aún más la interpretación del mejor desempeño catalítico del material sintetizado por intercambio iónico, sería pertinente complementar la caracterización con técnicas como la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS), la cual permitiría confirmar el estado de oxidación del níquel en la superficie del catalizador, y verificar la presencia predominante

de especies activas. Asimismo, el uso de microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS) proporcionaría información sobre la morfología del material y la distribución espacial del níquel en la superficie, permitiendo determinar si la dispersión metálica es homogénea, lo cual tiene un efecto directo en la eficiencia del catalizador.

Aunque la literatura reporta que la MCM-41 es uno de los materiales más eficaces para la oligomerización y se confirmó el efecto que tiene el método de síntesis (Intercambio iónico o impregnación) en la reacción, las pruebas reportadas en otros trabajos generalmente se han realizado con etileno o mezclas de olefinas de cadena corta. En este caso, la alimentación es considerablemente más compleja, ya que se han identificado más de 50 compuestos, en su mayoría aromáticos. Esto es relevante porque podría explicar la baja conversión observada durante la reacción de oligomerización con este material, dado que los compuestos aromáticos se han señalado como precursores de coque o depósitos de carbono que se forman sobre el catalizador, lo cual reduce su actividad y eventualmente conduce a su desactivación además, ambos materiales presentaron valores bajos de espesor de pared que puede resultar en una baja resistencia térmica [27, 52].

3.3.3. P-ZSM-5-A

Con ecuación (3.3) se calculó el balance de masa, la Tabla 3.8 presenta los valores de cada variable.

Tabla 3.8: Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Fase orgánica	33.3	g
Etileno	56.7	g
Salida		
Producto líquido	35.7	g
Producto gaseoso	38.6	g
Acumulación	15.7	g

El cromatograma de la fase gaseosa se presenta en Figura 3.17 en este se identificó 2.6% formaldehído (0.5 min), 71.6% etileno (1.0 min), 4.2% etano (1.6 min), 3.7% buteno (10.3 min) y 17.8% ciclobutano (10.8 min).

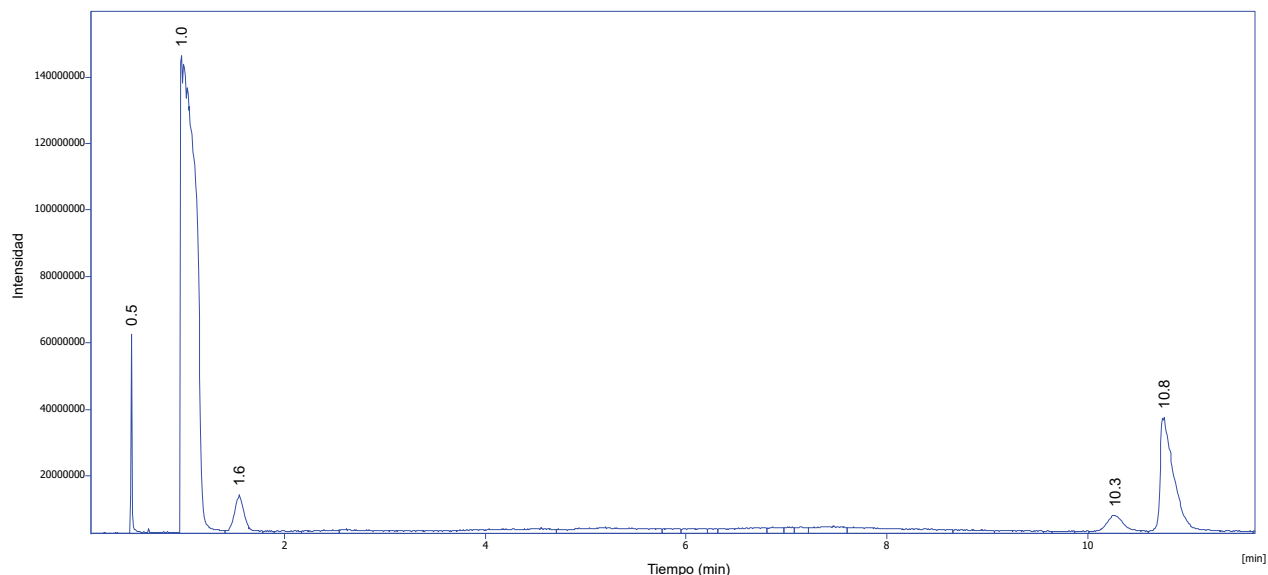


Figura 3.17: Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A

La Figura 3.18 muestra el cromatograma del producto líquido recolectado en el cual se identificaron 77 compuestos de los cuales el 74.9% son compuestos aromáticos. Entre los compuestos identificados se encuentran: metilciclopentano (1.2 min), 2-metilheptano (2.5 min), propilbenceno (7.3 min), 1-etil-2-metilbenceno (10.1 min), 1,3-dietilbenceno (14.7 min) y 2-metilnaftaleno (31.0 min).

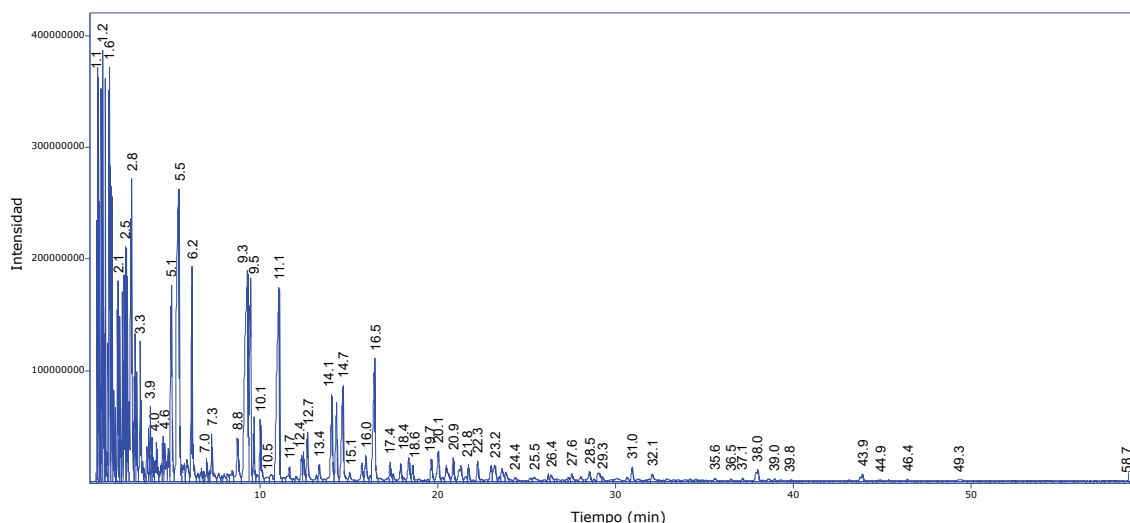


Figura 3.18: Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre P-ZSM-5-A

La distribución de la fase orgánica alimentada y del producto líquido recolectado se presentan en la Figura 3.19, se observa que el producto presenta mas compuestos de 9, 10, 11 y 12 átomos de

carbono llegando a alcanzar los 13 átomos de carbono. Inicialmente el hidrocarburo alimentado contenía un 64.5% de SAF y después de la reacción el producto líquido contenía 76.6% de esta fracción lo que corresponde a un aumento de esta fracción de 5.8 g. Por otro lado, en la Tabla 3.8 se observa que la corriente del producto gaseoso disminuye con respecto a las reacciones con MCM-41 a un 52% esto indica que la reacción se inclina mas hacia el producto líquido que las reacciones anteriores.

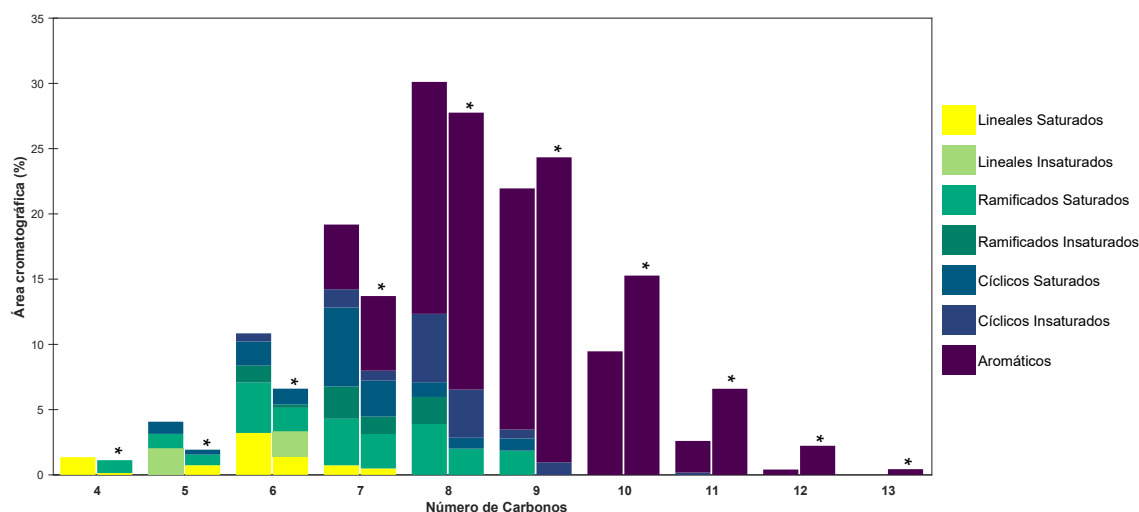


Figura 3.19: Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre P-ZSM-5-A

3.3.4. M-P-ZSM-5-A

Uno de los factores que puede limitar el desempeño del catalizador P-ZSM-5-A en la reacción de oligomerización es el tamaño de poro pues aunque tiene en su mayoría poros de 8 nm por la adición de alumina, hay lugares que aun conservan los microporos propios de la ZSM5. Esto puede generar que los poros sean bloqueados por moléculas grandes [27]. Por este motivo se empleó el catalizador M-P-ZSM-5-A al cual se le realizó un pretratamiento para ampliar el tamaño de poro, el balance de masa para esta reacción se presenta en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Balance de masa de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Fase orgánica	44.5	g
Etileno	75.7	g
Salida		
Producto líquido	52.6	g
Producto gaseoso	51.9	g
Acumulación	15.7	g

La Figura 3.20 muestra el cromatograma del producto gaseoso en el cual se encontró 2.8% de formaldehído (0.6 min), 62% etileno (1.2 min), 7.5% etano (1.8 min), 10.3% propeno (5.5 min) y 17.6% ciclobutano (11.2 min).

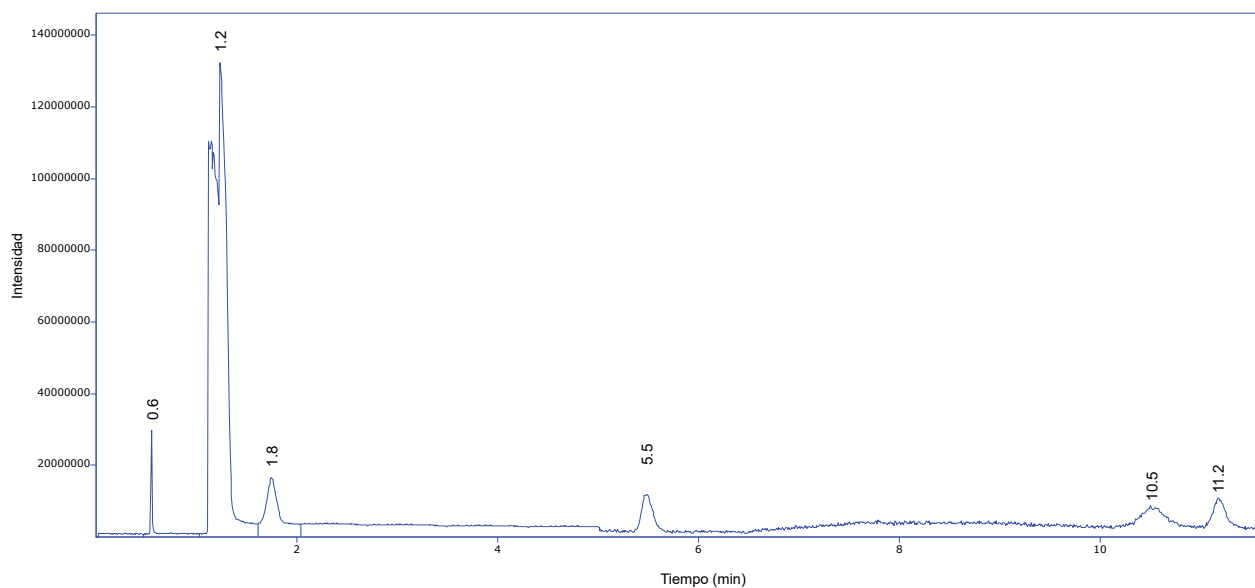


Figura 3.20: Cromatograma del producto gaseoso de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A

El cromatograma del producto líquido se muestra en la Figura 3.21, se identificaron 82 compuestos diferentes y los compuestos aromáticos representaron un 51.6%. Se identificaron compuestos como 2-metilbutano (0.9 min), 3,4-dimetil-2-penteno (1.4 min), 4-metilheptano (2.4 min), 4-metiloctano (4.5 min), 1-etil-4-metilbenceno (9.5 min), 1,3-dietilbenceno (14.7 min) y 2-etilnaftaleno (37.4 min).

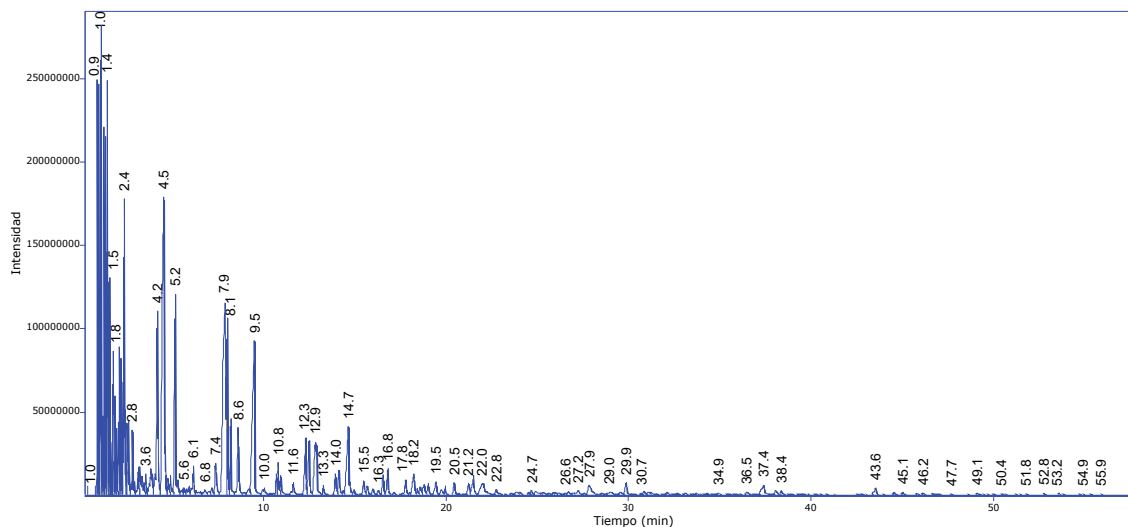


Figura 3.21: Cromatograma del producto líquido de la reacción de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A

La clasificación de los compuestos se muestra en la Figura 3.22. Se observa un incremento en la cantidad de compuestos con más de ocho átomos de carbono después de la reacción. Inicialmente, la alimentación contenía un 55.5% de compuestos dentro de la fracción correspondiente al SAF, mientras que en el producto esta fracción aumentó a un 65.8% lo correspondiente a 9.9 g. En el balance de masa de esta reacción, el producto líquido fue predominante, ya que la fracción gaseosa se redujo a un 49.7%, lo que representa el mejor rendimiento hacia producto líquido entre los materiales evaluados aunque aun no se ha logrado obtener compuestos con mas de 13 átomos de carbono.

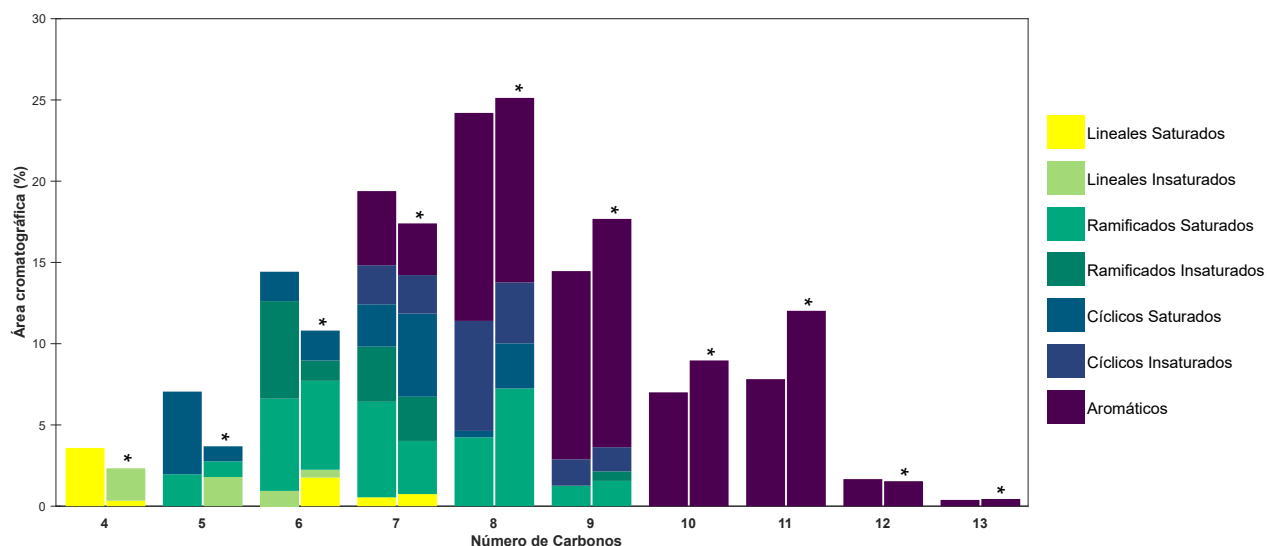


Figura 3.22: Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de oligomerización sobre M-P-ZSM-5-A

3.3.5. M-P-ZSM-5-A Reacción con etileno

Finalmente, se realizó una reacción alimentando solo etileno empleando el catalizador M-P-ZSM-5-A, tal como se muestra en la Figura 2.3, el balance de masa se calculó con la ecuación (3.4).

$$\text{Etileno} = \text{Producto líquido} + \text{Producto gaseoso} + \text{Acumulación} \quad (3.4)$$

El hidrocarburo recolectado de la reacción de deshidratación se pesó y se hizo el cálculo de la cantidad de producto gaseoso para obtener la cantidad de etileno que sería alimentado en la reacción de oligomerización por lo que las cantidades de cada variable se presentan en la ecuación Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Balance de masa de la reacción de oligomerización alimentando solo etileno.

Concepto	Cantidad	Unidades
Entrada		
Etileno	75.7	g
Salida		
Producto líquido	30.8	g
Producto gaseoso	29.2	g
Acumulación	15.7	g

El cromatograma del producto gaseoso se muestra en la Figura 3.23 se encontró 5.4% formaldehído (0.6 min), 76.8% etileno (1.2 min), 3.5% etano (1.8 min), 4.5% propeno (5.6 min), 5.2% buteno (10.7 min) y 4.7% ciclobutano (11.4 min).

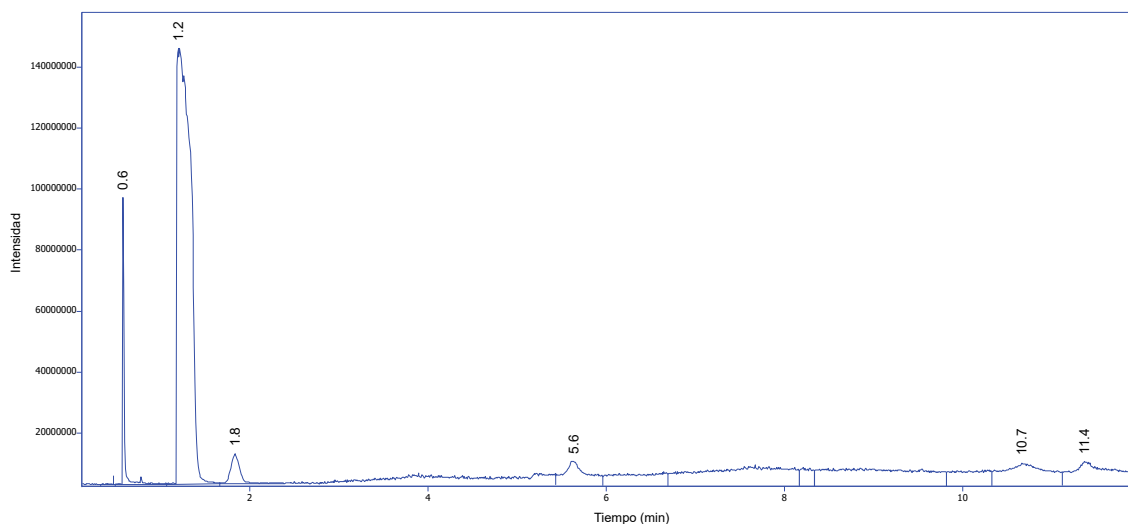


Figura 3.23: Cromatograma del producto gaseoso de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A

El cromatograma del producto líquido se muestra en la Figura 3.24 en el se identificaron 73 compuestos diferentes de los cuales 65.8% son compuestos aromáticos. Entre los compuestos identificados se encuentran: 2-metilbutano (0.9 min), hexano (1.1 min), xileno (4.1 min), 1-etil-2-metilbenceno (7.3 min), 1-etil-3,5-dimetilbenceno (15.9 min), 1,2,4-trietilbenceno (27.8 min) y 2,3,6-trimetilnaftaleno (43.7 min).

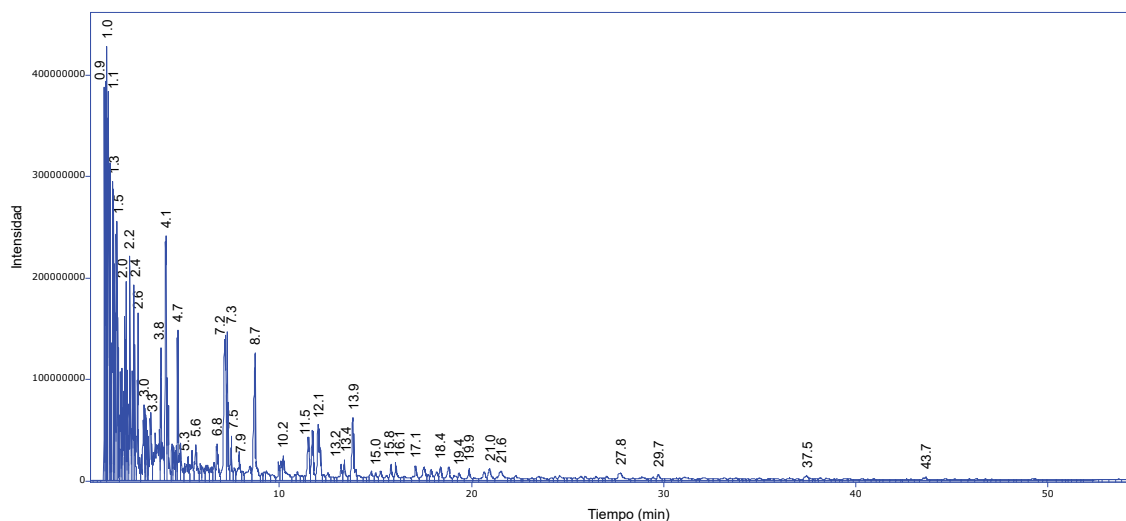


Figura 3.24: Cromatograma del producto líquido de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A

En la Figura 3.25 se presenta la distribución de los compuestos encontrados en el producto líquido de la reacción de los cuales, el 70.9% se encuentra dentro de la fracción de SAF, al igual que en las reacciones anteriores solo se logró oligomerizar hasta 13 átomos de carbono, predominando aquellos con 8 y 9 átomos de carbono. Para esta reacción el producto líquido constituyó el 51.3% del producto total.

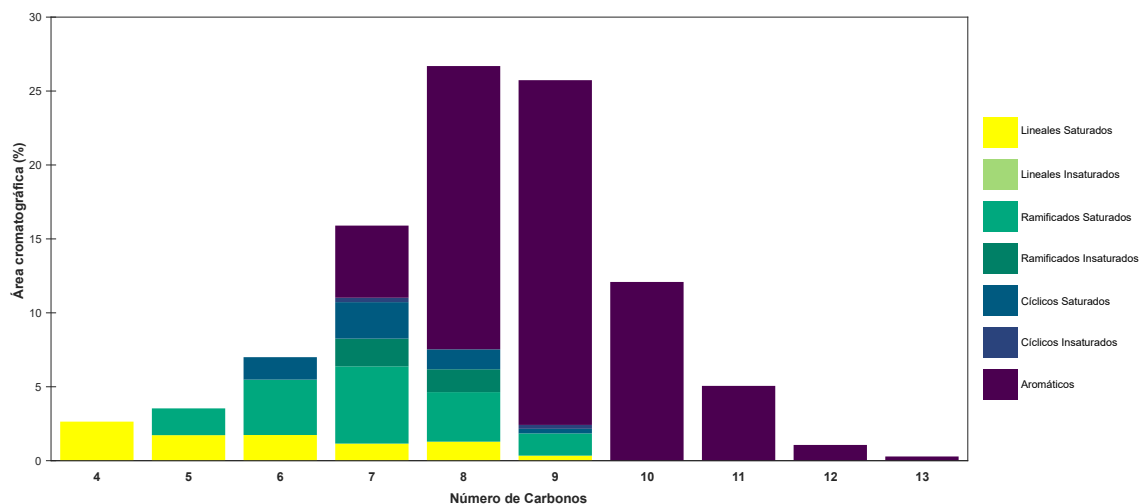


Figura 3.25: Clasificación del producto líquido de oligomerización de etileno sobre M-P-ZSM-5-A.

En la Tabla 3.11 se muestra la comparación de algunas variables relevantes para todas las reacciones de oligomerización presentadas, se puede observar como el% Producto líquido es mayor empleando el catalizador M-P-ZSM-5-A alimentando solamente etileno, dentro de las reacciones donde se alimentó hidrocarburo líquido también obtuvo el mejor resultado este catalizador. De igual forma en esta reacción se observa el valor mas bajo en el porcentaje de etileno encontrado en el producto total, además la cantidad de compuestos dentro de la fracción de SAF presento un mayor aumento en comparación con los demás catalizadores.

Tabla 3.11: Comparación de resultados entre catalizadores empleados en la reacción de oligomerización.

Catalizador	Producto líquido (%)	Etileno en producto (%)	Aumento en fracción SAF (g)	Compuestos aromáticos (%)
Ni-Al-MCM-41-IMP	33.0	50.5	-13.8	50.3
Ni-Al-MCM-41-INT	39.2	49.5	5.5	43.3
P-ZSM-5-A	48.0	37.2	5.8	74.9
M-P-ZSM-5-A	50.3	30.8	9.9	51.6
M-P-ZSM-5-A*	51.3	37.4	21.8	65.8

*Reacción alimentando solo etileno.

Lallemmand et al. reportaron conversiones de etileno superiores al 95%, obteniendo hidrocarburos en el rango de C₄ a C₁₄, con una predominancia de compuestos C₄ y C₆, al emplear el catalizador Ni-Al-MCM-41 y alimentar etileno como único reactivo. Por otro lado, también se han documentado conversiones de etileno en el rango de 20 a 50%, con la formación de productos que alcanzan hasta 18 átomos de carbono. En otro estudio, Moon et al. llevaron a cabo la oligomerización de etileno y hexeno, logrando conversiones entre 25 y 80% para ambos compuestos, así como selectividades superiores al 80% hacia productos con más de 10 átomos de carbono [27, 53, 54]. Estos resultados y lo reportado por otros autores sugieren que aún existe un margen considerable para mejorar la eficiencia de la reacción de oligomerización, tanto en términos de conversión de etileno como en la obtención de productos de mayor peso molecular.

3.4. Reacción de hidrogenación

Se llevaron a cabo dos reacciones de hidrogenación, en la primera se empleo el producto proveniente de la oligomerización de hidrocarburo líquido mas etileno sobre el catalizador M-P-ZSM-5-A, esto para representar el proceso descrito en la Figura 2.2, el cromatograma del producto de esta reacción se muestra en la Figura 3.26, entre los compuestos identificados se encuentran:

metilciclohexano (2.1 min), 1,3-dimetilciclohexano (2.9 min), 1,2,4-trimetilciclohexano (4.6 min), propilciclohexano (7.3 min), 1-metil-2-pentilciclohexano (15.8 min) y decahidro-2-metilnaftalenol (30.2 min).

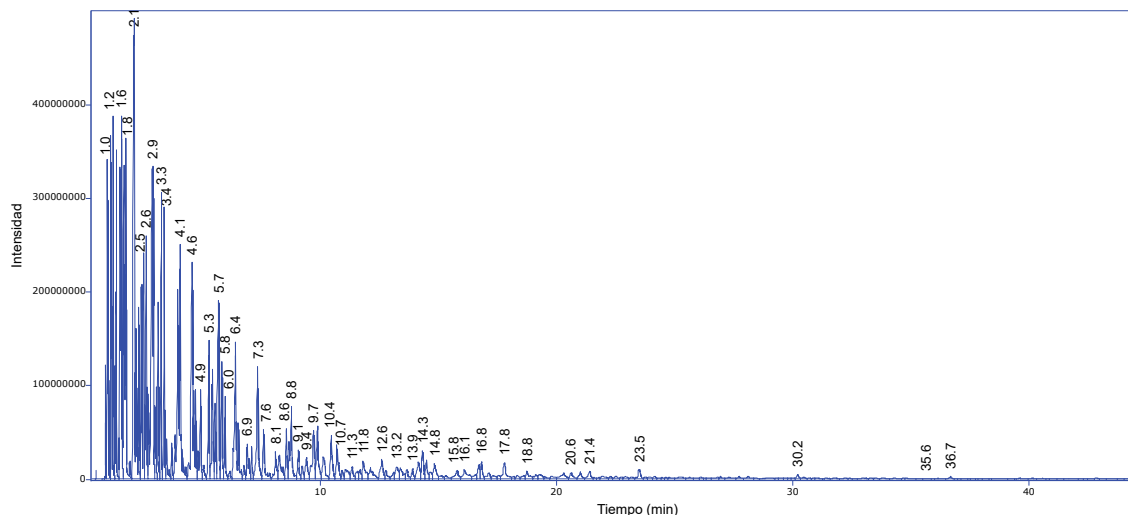


Figura 3.26: Cromatograma del producto de hidrogenación del proceso a).

Después de la reacción se encontró solo 0.13% de compuestos aromáticos, el resto corresponde a moléculas saturadas, por lo que se logró hidrogenar casi todos los compuestos insaturados presentes en la alimentación que representaban el 68%. La distribución del producto de esta reacción se presenta en la Figura 3.27.

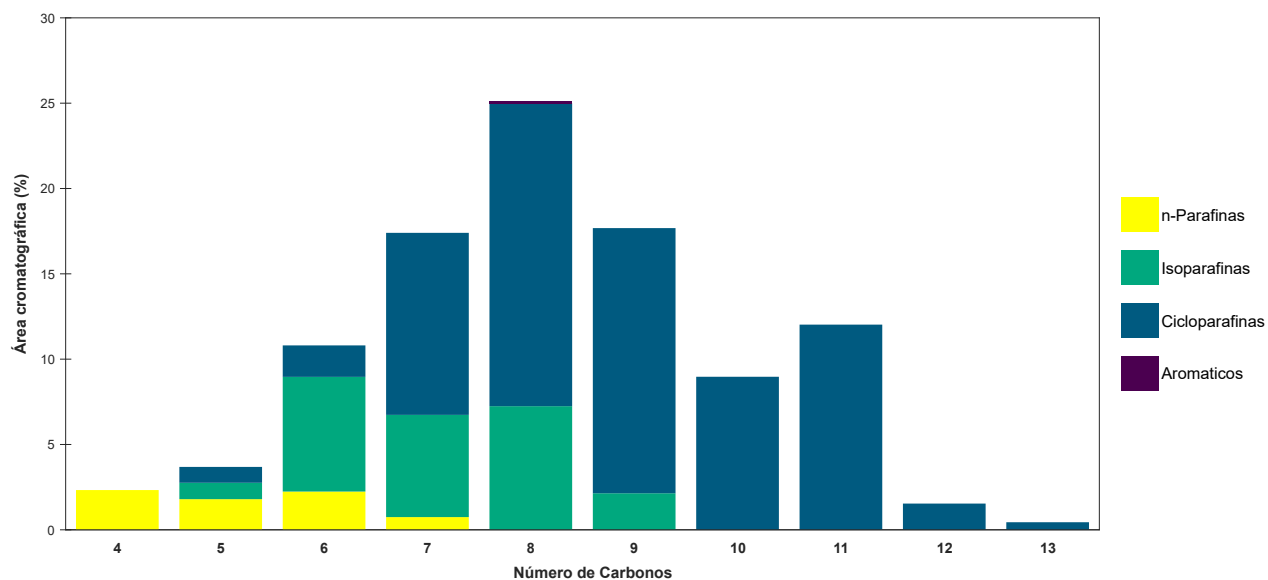


Figura 3.27: Clasificación del producto de hidrogenación del proceso a).

Para la segunda reacción de hidrogenación se mezcló el producto de la reacción de oligomerización de etileno sobre el catalizador M-P-ZSM-5-A y se mezcló con el hidrocarburo líquido obtenido en la reacción de deshidratación (Figura 3.9) para representar el proceso descrito en la Figura 2.3. El cromatograma de esta mezcla que se alimentó a la reacción de hidrogenación se presenta en la Figura 3.28, se identificaron 80 compuestos de los cuales el 61.2% corresponde a la fracción de SAF y el 39% son compuestos aromáticos, entre los compuestos identificados se encuentran: 2-metilpentano (1.1 min), 2-metilheptano (2.5 min), 1-etil-3-metilbenceno (9.3 min), 1-etil-3,5-dimetilbenceno (16.6 min), 1,4-dietil-2-metilbenceno (21.9 min) y 3-etil-1,2,4,5-tetrametilbenceno (29.1 min).

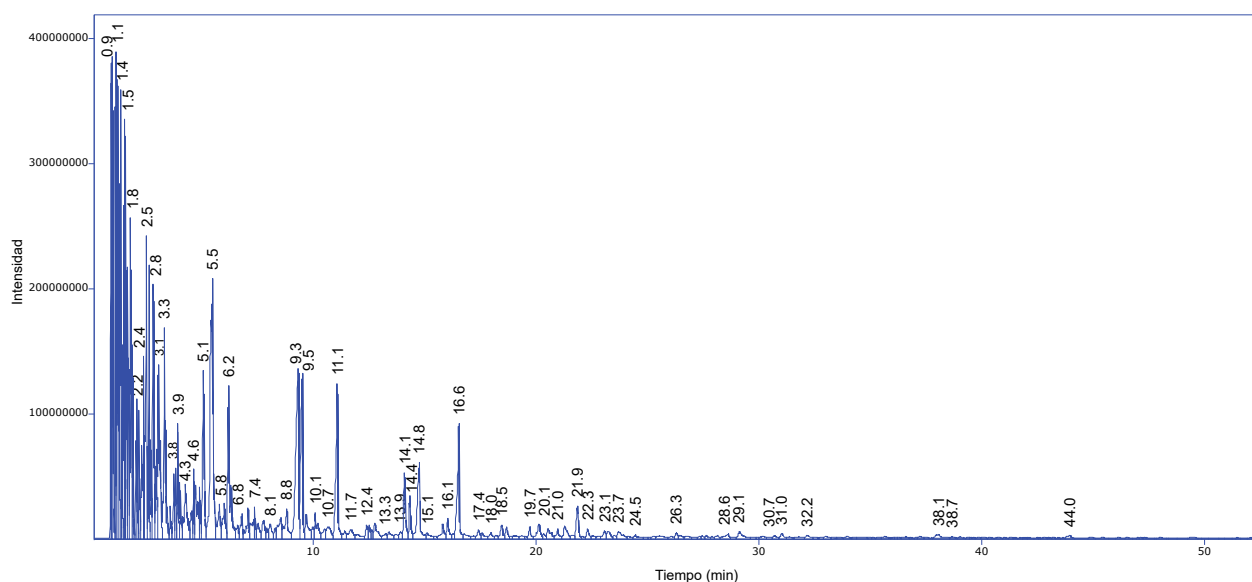


Figura 3.28: Cromatograma de la alimentación a la reacción de hidrogenación del proceso b)

En la Figura 3.29 se presenta el cromatograma del producto hidrogenado, se identificaron 77 compuestos diferentes, entre los cuales destacan: metilciclohexano (2.1 min), 1,4-dimetilciclohexano (2.9 min), 1-etil-2,3-dimetilciclohexano (8.8 min), 1,2-dietil-3-metilciclohexano (14.8 min) y decahidro-2,3-dimetilnaftaleno (21.4 min).

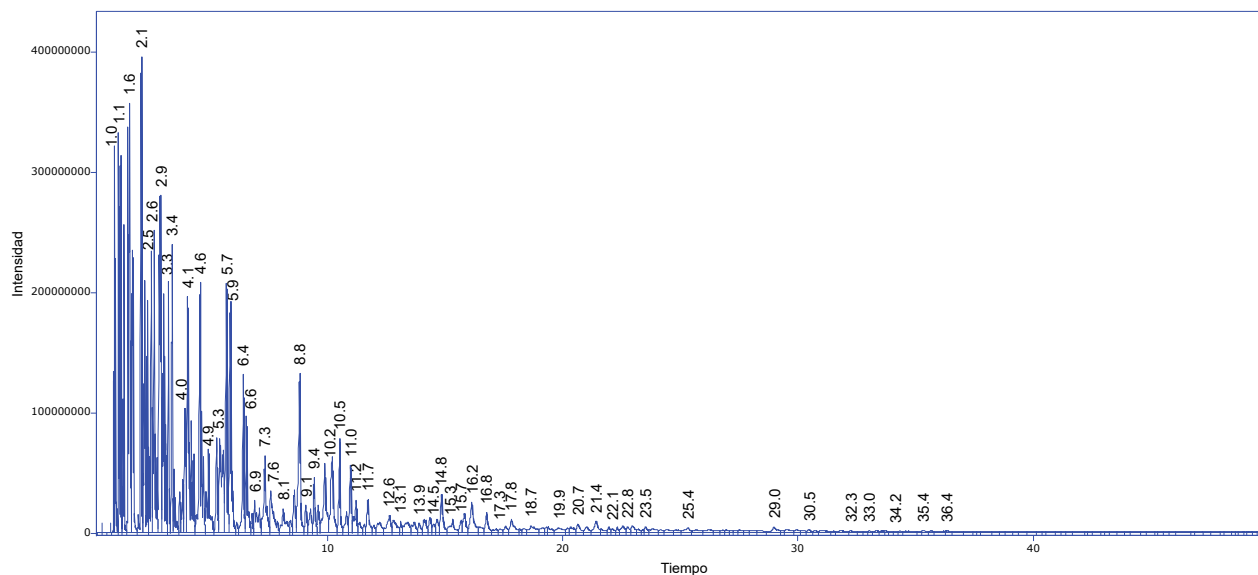


Figura 3.29: Cromatograma del producto de la reacción de hidrogenación del proceso b)

La clasificación y distribución de la alimentación y el producto se presenta en la Figura 3.30, se observa que predominan los compuestos con 8 átomos de carbono y la molécula mas grande es de 13 átomos de carbono, después de la reacción se hidrogenó el 100% de los compuestos por lo que solo se encuentran compuestos saturados en el producto predominando las cicloparafinas y el 61 % de los compuestos se encuentran en el rango de SAF.

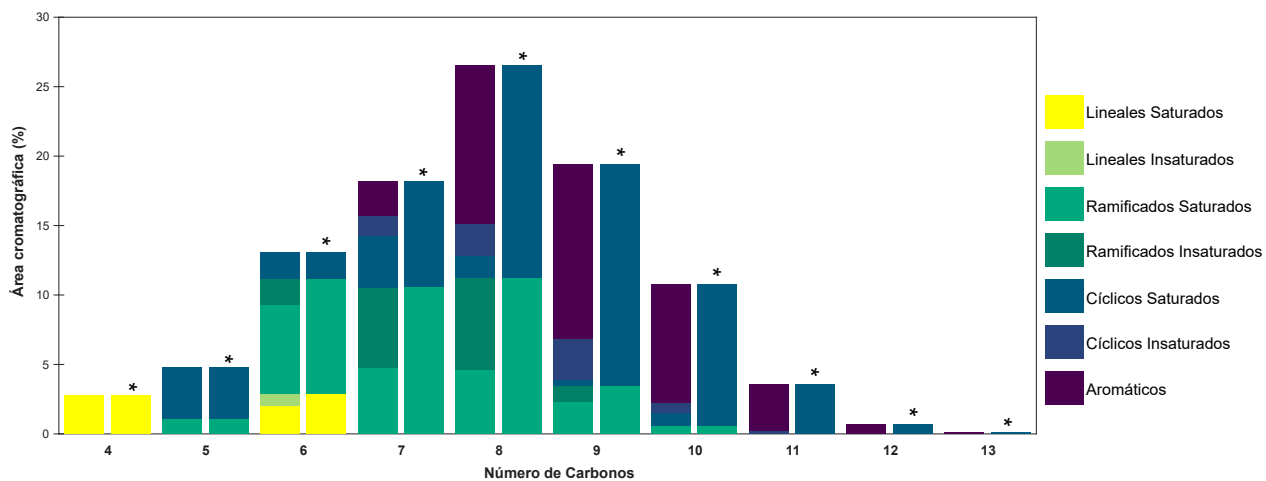


Figura 3.30: Clasificación de la alimentación y el producto (*) líquido de la reacción de hidrogenación del proceso b)

3.5. Destilación

En la Figura 3.31 se muestra el cromatograma correspondiente a la muestra de turbosina inyectada, algunos de los compuestos identificados fueron: hexano (1.1 min), nonano (4.6 min), decano (8.7 min), 2-metildecano (12.2 min), dodecano (21.7 min), tridecano (26.8 min), 2,6,10-trimetildodecano (39.8 min) y octadecano (54.3 min).

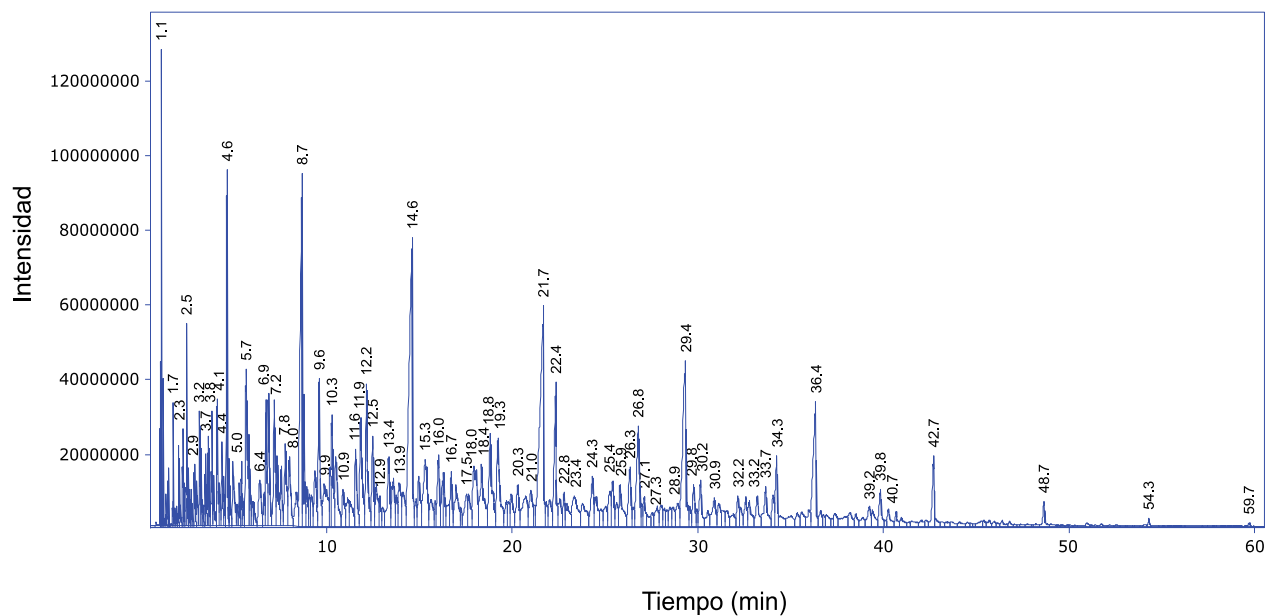


Figura 3.31: Cromatograma de turbosina fósil.

En la muestra se identificaron 84 compuestos distintos, la clasificación según el número de carbonos y de acuerdo con su estructura y familia química se detalla en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12: Clasificación de muestra de turbosina fósil de acuerdo con el número de átomos de carbono y estructura y familia química.

No. de Carbonos	No.	Área cromatográfica (%)	Tipo de hidrocarburo	No.	Área cromatográfica (%)
6	5	1.592	n-Parafinas	1	0.816
			Isoparafinas	2	0.411
			Cicloparafinas	2	0.365
7	3	0.661	n-Parafinas	1	0.160
			Isoparafinas	1	0.322
			Cicloparafinas	1	0.179
8	10	4.676	n-Parafinas	1	0.808
			Isoparafinas	2	0.614
			Cicloparafinas	4	1.361
			Aromáticos	3	1.894
9	17	12.168	n-Parafinas	1	2.350
			Isoparafinas	6	2.455
			Cicloparafinas	5	2.312
			Aromáticos	5	5.052
10	11	17.837	n-Parafinas	1	5.039
			Isoparafinas	7	9.410
			Cicloparafinas	2	2.758
			Aromáticos	1	0.629
11	13	22.493	n-Parafinas	1	6.694
			Isoparafinas	6	10.215
			Cicloparafinas	4	4.298
			Aromáticos	2	1.285
12	8	18.930	n-Parafinas	1	6.463
			Isoparafinas	4	9.303
			Cicloparafinas	3	3.164
13	7	8.918	n-Parafinas	1	2.147
			Isoparafinas	5	6.268
			Cicloparafinas	1	0.502
14	3	6.450	n-Parafinas	1	4.563
			Isoparafinas	2	1.887
15	3	4.016	n-Parafinas	1	2.590
			Isoparafinas	2	1.426
16	2	1.752	n-Parafinas	1	1.039
			Isoparafinas	1	0.714
17	1	0.400	n-Parafinas	1	0.400
18	1	0.108	n-Parafinas	1	0.108
Total	84	100	Total	84	100

De acuerdo con la Tabla 3.12, la muestra de turbosina contiene 9% de compuestos aromáticos. Además, se encontraron moléculas con menos de 8 átomos de carbono (2.3%) y con más de 16 átomos de carbono (0.5%), la representación gráfica de la distribución de los compuestos identificados se presenta en la Figura 3.32, se puede observar que predominan compuestos con 11 y 12 átomos de carbono así como isoparafinas y n-parafinas además, después de los 11 átomos de carbono no se encuentran compuestos aromáticos.

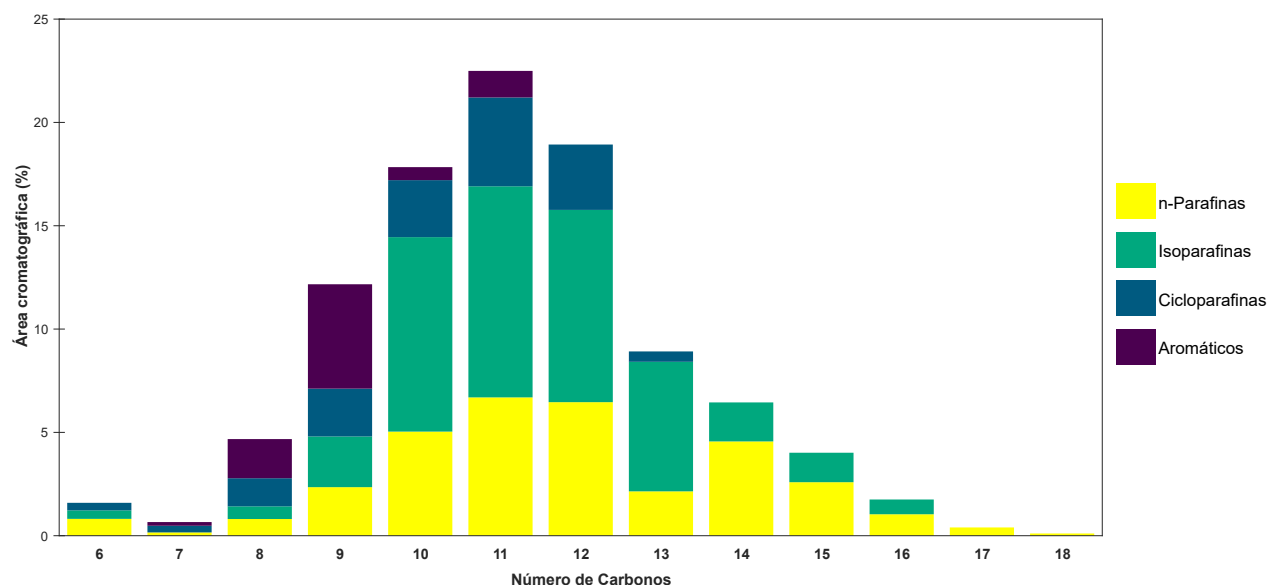


Figura 3.32: Clasificación de compuestos en turbosina fósil.

El cromatograma correspondiente a la muestra de gasolina analizada se presenta en la Figura 3.33. Se identificaron 68 compuestos con cadenas de entre 4 y 12 átomos de carbono, entre los cuales destacan: 3-metil-2-penteno (1.3 min), tolueno (3.3 min), xileno (6.7 min), 1-etil-3-metilbenceno (12.3 min) y 1-etil-2,4-dimetilbenceno (18.9 min).

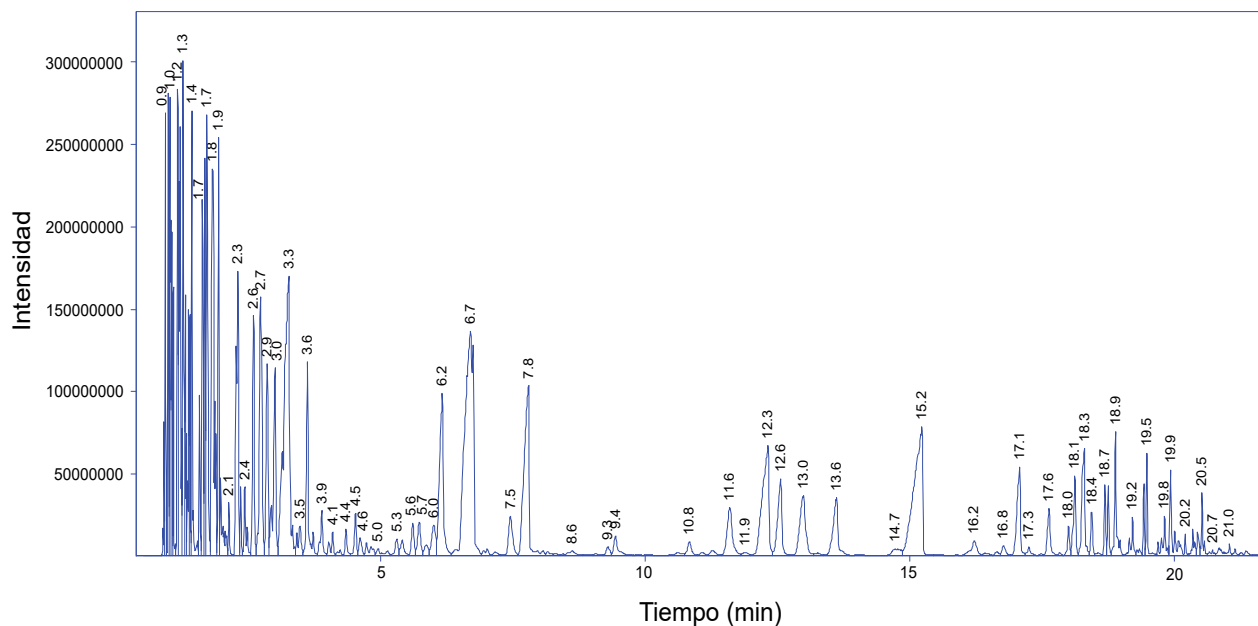


Figura 3.33: Cromatograma de gasolina.

La Tabla 3.13 muestra el porcentaje del área cromatográfica con respecto al número de carbonos. Debido a que el producto de las 3 reacciones se compone de cadenas de entre 4 y 13 átomos de carbono se empleó la muestra de gasolina para realizar las pruebas para encontrar la temperatura más adecuada para separar la fracción de SAF dentro del producto final (C₈-C₁₃).

Tabla 3.13: Distribución de compuestos presentes en muestra de gasolina por número de átomos de carbono.

No. de Carbonos	Área cromatográfica (%)
4	1.611
5	5.440
6	13.413
7	15.775
8	36.130
9	19.325
10	7.766
11	0.297
12	0.243

La Figura 3.34 muestra la clasificación de los compuestos encontrados en la muestra de gasolina magna la cual tiene un 45.8% de compuestos aromáticos.

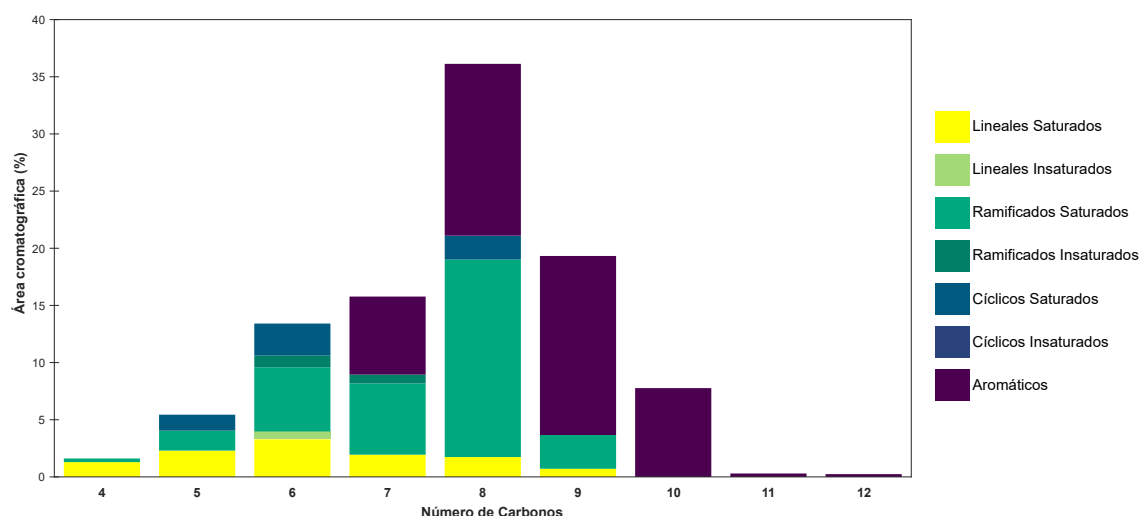


Figura 3.34: Clasificación de compuestos en gasolina magna.

La Tabla 3.14 muestra los resultados de la destilación a dos temperaturas: 150 y 155 °C, tanto para la muestra del destilado como para los fondos de destilación (muestra de interés). Inicialmente la muestra de gasolina contiene un 63.8% de compuestos en el rango de SAF, y a medida que aumenta la temperatura de destilación este porcentaje aumenta tal como muestra la tabla, sin embargo en la muestra de destilado también se encontraron compuestos que están en el rango de SAF lo indica que se están perdiendo compuestos de interés.

Tabla 3.14: Resultados de destilación a 150 y 155°C de la muestra de gasolina.

No. de Carbonos	Área cromatográfica (%)			
	150° C		155° C	
	Destilado	Fondos	Destilado	Fondos
4	0.229	—	0.146	—
5	1.949	—	1.070	—
6	8.417	3.384	4.262	2.278
7	26.939	3.180	26.949	2.295
8	43.578	43.568	40.887	28.095
9	15.948	28.499	21.249	33.073
10	2.940	18.880	5.060	24.831
11	—	2.095	0.377	6.295
12	—	0.394	—	3.134
Fracción SAF (%)	62.466	93.436	67.573	95.427

Con el objetivo de recuperar algunos compuestos que se pierden en el destilado del producto de la reacción de hidrogenación de los procesos a) y b) se realizó una doble destilación. Cada muestra

fue destilada inicialmente a 155 °C y posteriormente, el líquido recolectado en la fracción destilada fue sometido a una segunda destilación a 150 °C, los resultados de cada una se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15: Destilación del producto de hidrogenación de los procesos a) y b)

No. de Carbonos	Proceso a)				Proceso b)			
	155 ° C		150 ° C		155 ° C		150 ° C	
	Destilado	Fondos	Destilado	Fondos	Destilado	Fondos	Destilado	Fondos
4	0.533	-	0.228	-	1.516	-	1.217	-
5	3.436	0.032	1.551	0.077	4.126	0.077	3.653	0.059
6	21.106	0.899	12.116	1.976	10.958	0.633	8.057	0.720
7	22.657	3.272	21.371	12.607	23.535	4.046	20.480	4.874
8	32.736	13.114	45.484	40.544	35.814	21.446	33.844	28.310
9	15.704	25.616	16.723	31.467	17.441	32.996	23.151	42.268
10	3.572	35.392	2.526	12.713	6.610	26.763	9.598	23.769
11	0.256	18.405	-	0.616	-	8.168	-	-
12	-	2.232	-	-	-	5.053	-	-
13	-	1.038	-	-	-	0.817	-	-
Fracción SAF (%)	52.268	95.797	64.734	85.340	59.865	95.244	66.592	94.347

Después de la etapa de destilación, las fracciones correspondientes a los fondos de 155 y 150 °C fueron combinadas para conformar la muestra final de SAF. Cabe destacar que, durante cada destilación, se registraron pérdidas de masa en torno a los 4 g, se estima que fue debido principalmente a pérdida de vapores por pequeñas fugas del sistema de destilación. La Figura 3.35 muestra el cromatograma de la muestra de SAF del proceso a), algunos de los compuestos identificados fueron: 3-metilheptano (2.6 min), 1-etil-3-metilciclohexano (5.7 min), 1-metil-2-propilciclohexano (10.5 min) y ciclododecano (20.3 min).

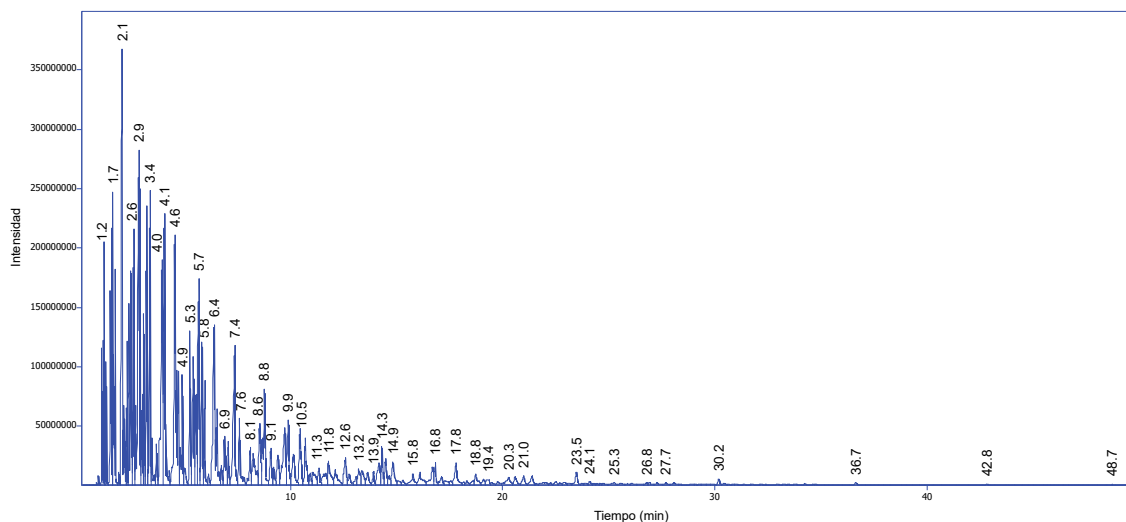


Figura 3.35: Cromatograma de la muestra de SAF proveniente del proceso a).

Los compuestos identificados se clasificaron por número de carbonos y de acuerdo con su estructura y familia química, los resultados se muestran en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16: Clasificación de la muestra de SAF del proceso a) de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.

No. de Carbonos	No.	Área cromatográfica (%)	Tipo de hidrocarburo	No.	Área cromatográfica (%)
5	1	0.083	Ramificado saturado	1	0.083
6	4	2.180	Lineal saturado	1	0.866
			Ramificado saturado	2	0.808
			Cíclico saturado	1	0.506
7	4	7.002	Lineal saturado	1	1.251
			Ramificado saturado	1	2.807
			Cíclico saturado	2	2.944
8	14	29.570	Ramificado saturado	7	11.521
			Cíclico saturado	6	17.889
			Aromático	1	0.160
9	17	35.071	Ramificado saturado	6	6.112
			Cíclico saturado	11	28.959
10	14	10.990	Cíclico saturado	14	10.989
11	13	13.089	Cíclico saturado	13	13.089
12	5	1.520	Cíclico saturado	5	1.520
13	1	0.496	Cíclico saturado	1	0.496
Total	73	100	Total	73	100

La Figura 3.36 muestra de forma gráfica la distribución, se encontraron 73 compuestos diferentes con solo el 0.16% de compuestos aromáticos, predominan moléculas con 8 y 9 átomos de carbono y el 90.7% pertenece a la fracción de SAF, esta se compone de 80.4% cicloparafinas, 19.4% isoparafinas y 0.2% de compuestos aromáticos.

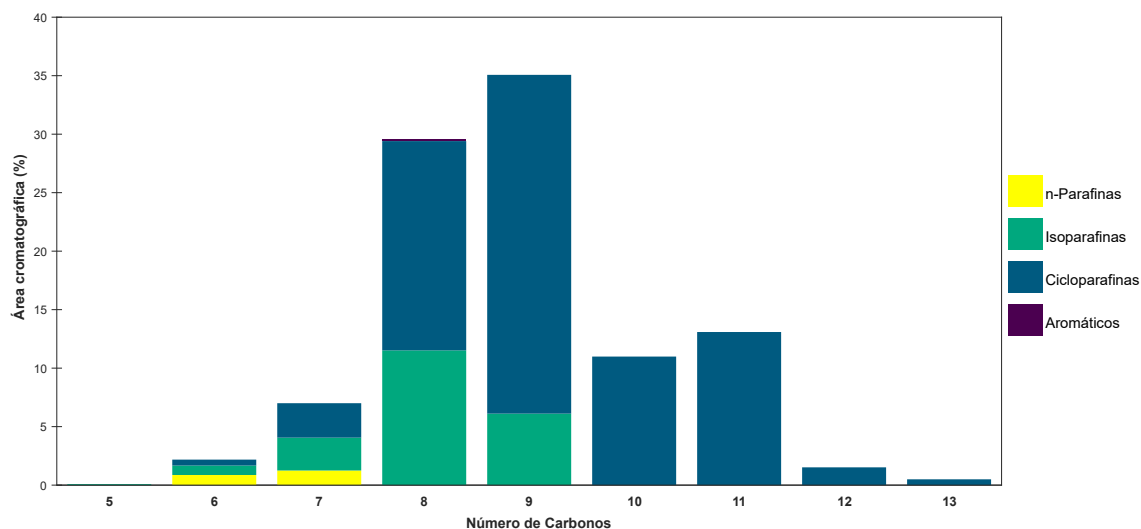


Figura 3.36: Clasificación de compuestos en la muestra de SAF proveniente del proceso a).

La Figura 3.37 muestra el cromatograma de la muestra de SAF del proceso b), se identificaron 75 compuestos diferentes, entre los cuales se encuentran: 1,4-dimetilciclohexano, 1-etil-2,3-dimetilciclohexano (8.9 min), 2,4-dietil-1-metilciclohexano (14.9 min) y ciclododecano (23.6 min).

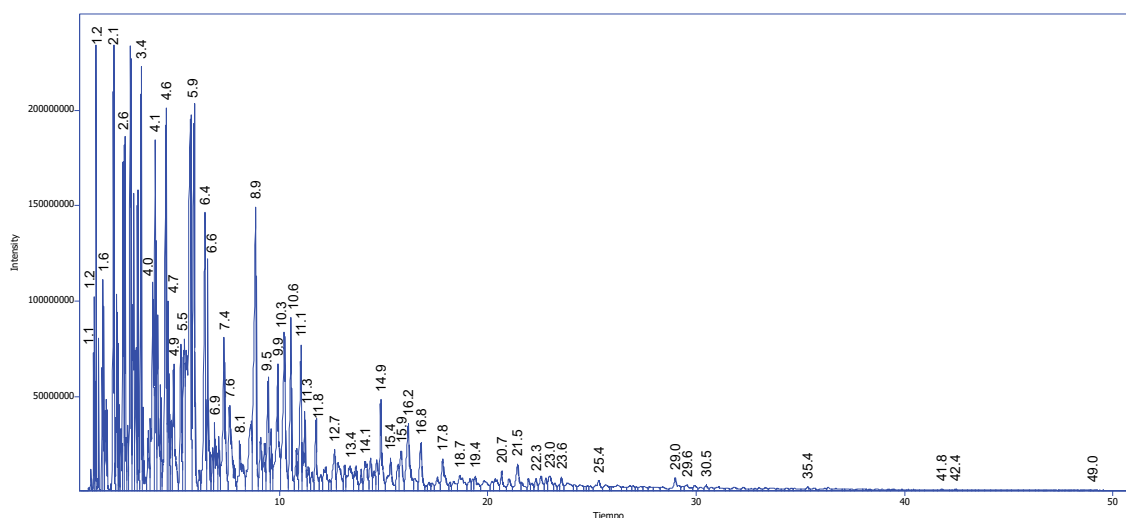


Figura 3.37: Cromatograma de la muestra de SAF proveniente del proceso b).

La clasificaron por número de carbonos y de acuerdo con su estructura y familia química se presenta en la Tabla 3.17

Tabla 3.17: Clasificación de la muestra de SAF del proceso b) de acuerdo con el número de átomos de carbono, estructura y familia química.

No. de Carbonos	No.	Área cromatográfica (%)	Tipo de hidrocarburo	No.	Área cromatográfica (%)
5	1	0.097	Ramificado saturado	1	0.097
6	4	2.064	Lineal saturado	1	1.021
			Ramificado saturado	2	0.667
			Cíclico saturado	1	0.376
7	4	4.889	Ramificado saturado	3	2.382
			Cíclico saturado	1	2.507
8	11	18.776	Ramificado saturado	3	4.737
			Cíclico saturado	8	14.039
9	18	37.331	Ramificado saturado	4	4.105
			Cíclico saturado	14	33.226
10	21	24.870	Ramificado saturado	2	1.044
			Cíclico saturado	19	23.827
11	12	6.763	Ramificado saturado	1	0.282
			Cíclico saturado	11	6.480
12	3	4.501	Cíclico saturado	3	4.501
13	1	0.708	Cíclico saturado	1	0.708
Total	75	100	Total	75	100

La representación gráfica de los datos contenidos en la Tabla 3.17 se muestra en la Figura 3.38. En ella, se observa que la muestra está compuesta principalmente por hidrocarburos con 9 y 10 átomos de carbono, predominando las cicloparafinas. No se detectaron compuestos aromáticos, y el 93% de la mezcla pertenece a la fracción correspondiente a SAF, esta fracción contiene un 89.1% de cicloparafinas y un 10.9% de isoparafinas..

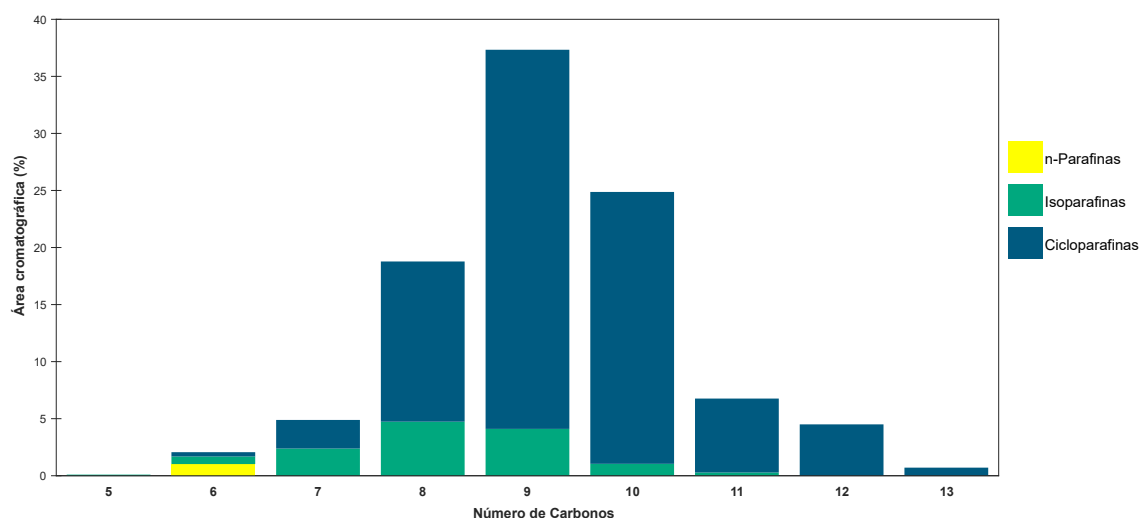


Figura 3.38: Clasificación de compuestos en la muestra de SAF proveniente del proceso b).

Como se mencionó en el apartado 1.1, la turbosina fósil se compone típicamente de n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos. En la muestra de turbosina fósil analizada en este trabajo, se observa un predominio de n-parafinas e isoparafinas, y únicamente un 2.8% de los compuestos identificados no corresponde a la fracción propia de SAF.

La Figura 3.39 compara la distribución de hidrocarburos presentes en una muestra de turbosina fósil (T) y las dos muestras de SAF de los procesos a) y b), en función del número de carbonos y del tipo de compuesto (n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos). Se observa que las muestras SAF presentan una composición significativamente distinta respecto a la turbosina fósil. En particular, las muestras a) y b) exhiben una clara disminución en el contenido de compuestos aromáticos, los cuales están prácticamente ausentes en todo el rango de carbonos analizado. En contraste, las muestras SAF muestran una mayor proporción de cicloparafinas, especialmente en el intervalo de C_8 a C_{12} . Adicionalmente, se aprecia que las muestras SAF están enriquecidas en hidrocarburos con 9 y 10 carbonos, lo cual indica una distribución más concentrada en compuestos de cadena media, a diferencia de la turbosina fósil, cuya distribución es más amplia (C_7 – C_{14}) e incluye trazas de hidrocarburos más pesados (C_{15} – C_{18}).

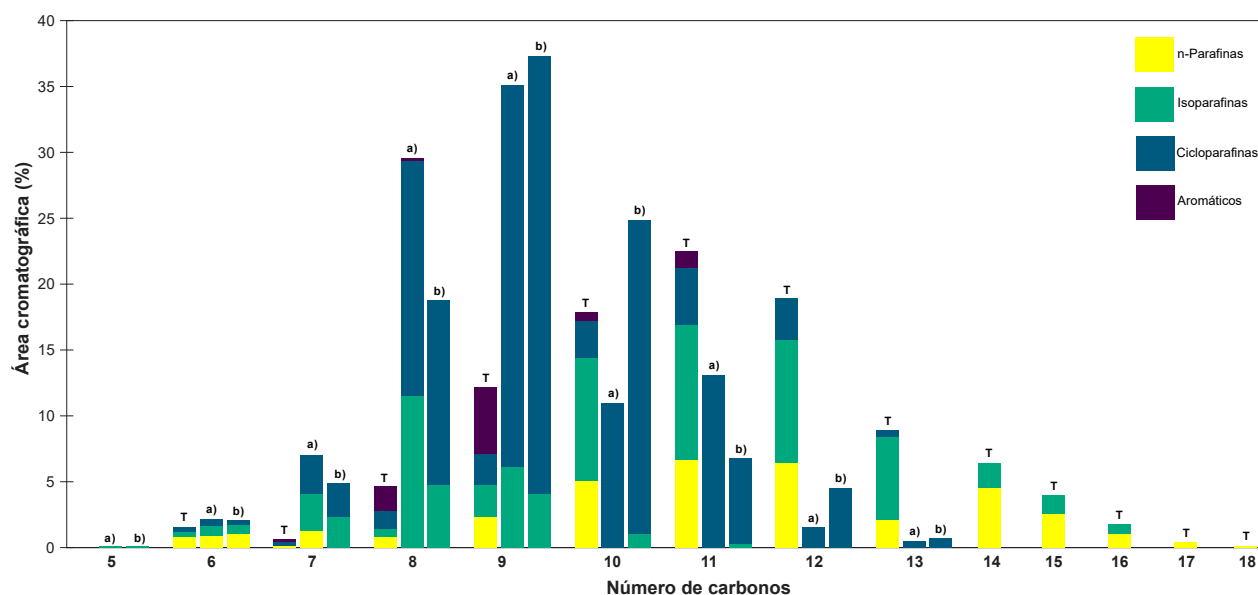


Figura 3.39: Comparación entre las muestras de turbosina (T) y las muestras provenientes del proceso a) y b).

Se ha reportado que en el caso del SAF, la composición puede variar significativamente dependiendo de la tecnología de producción utilizada. Actualmente, no existe un parámetro normativo que especifique una composición exacta para el SAF, con excepción del límite máximo permitido de compuestos aromáticos, que es del 25 %. En este estudio, dicho valor no representa un problema, ya que solo una de las muestras contiene una concentración muy baja de estos compuestos [5].

Cada tipo de hidrocarburo aporta propiedades distintas al combustible, las cuales están relacionadas con los parámetros establecidos en la norma ASTM D7566. Por ejemplo, las n-parafinas presentan una alta energía específica y baja densidad energética, además de una buena estabilidad térmica. Las isoparafinas influyen positivamente en el punto de congelación y en la presión de vapor, pero afectan negativamente el punto de inflamación. En cuanto a los compuestos aromáticos, si bien su concentración está limitada por la norma, su presencia es relevante ya que ayudan a la expansión de los sellos en motores y tanques, garantizando un sellado adecuado. No obstante, también se ha reportado que son los principales responsables de la emisión de partículas [5].

Por su parte, las cicloparafinas son consideradas altamente beneficiosas, ya que contribuyen positivamente a propiedades clave como densidad, punto de congelación, punto de inflamación, energía específica y estabilidad térmica. Estas pueden clasificarse como monocíclicas o bicíclicas, y pueden estar alquiladas o no. Si bien su presencia es favorable, en algunos casos puede

causar que ciertos parámetros excedan los límites establecidos, dependiendo de la naturaleza estructural del compuesto (monocíclico o bicíclico), además se ha estudiado estas pueden cumplir la función de los aromáticos en el sellado de componentes [5].

Las cicloparafinas monocíclicas alquiladas se perfilan como la única subfamilia molecular con el potencial de funcionar como combustible drop-in, siempre que se cumpla con un número de cetano derivado (DCN) aceptable [5]. Este hallazgo es especialmente relevante, ya que la mayoría de los compuestos cíclicos presentes en ambas muestras de SAF de este trabajo pertenecen a esa categoría. Esto podría representar una ventaja, considerando la baja proporción de isoparafinas y la ausencia de n-parafinas.

No obstante, la calidad final del combustible debe ser evaluada mediante las pruebas específicas establecidas por la norma ASTM D7566 [5]. En la Figura 3.40 se presentan las muestras de SAF de ambos procesos.

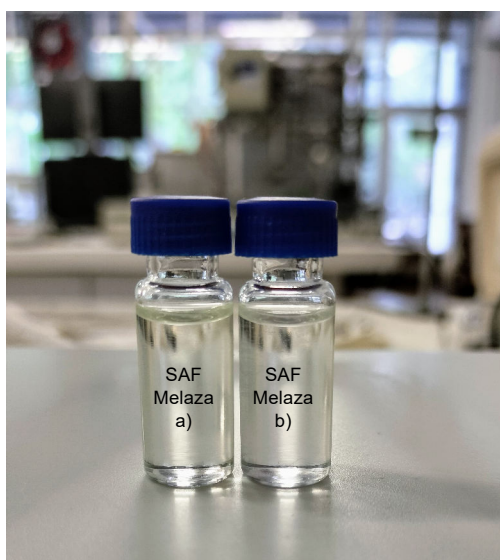


Figura 3.40: Muestras de SAF.

3.6. Balance global

En la Figura 3.41 se muestra el balance de masa global del proceso ATJ donde se observa que, con la configuración a) partiendo de 101.2 g de etanol se obtienen 18.7 g de SAF lo que indica un rendimiento de 0.18 g de SAF por g de etanol.

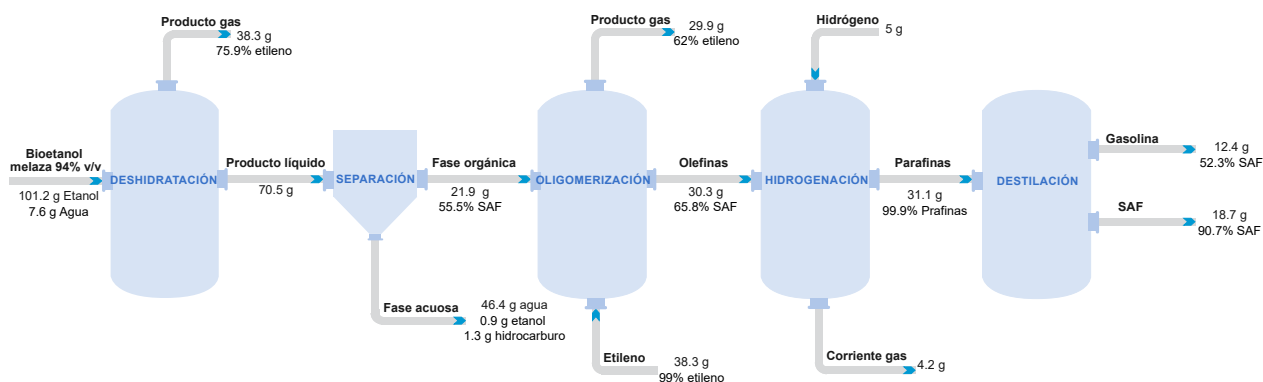


Figura 3.41: Balance de masa del proceso ATJ alternativa a).

Para la opción b) el balance global se presenta en la Figura 3.42 en este caso partiendo de 124.3 g de etanol se obtienen 33.1 g de SAF aumentando el rendimiento a 0.27 g de SAF por g de etanol.

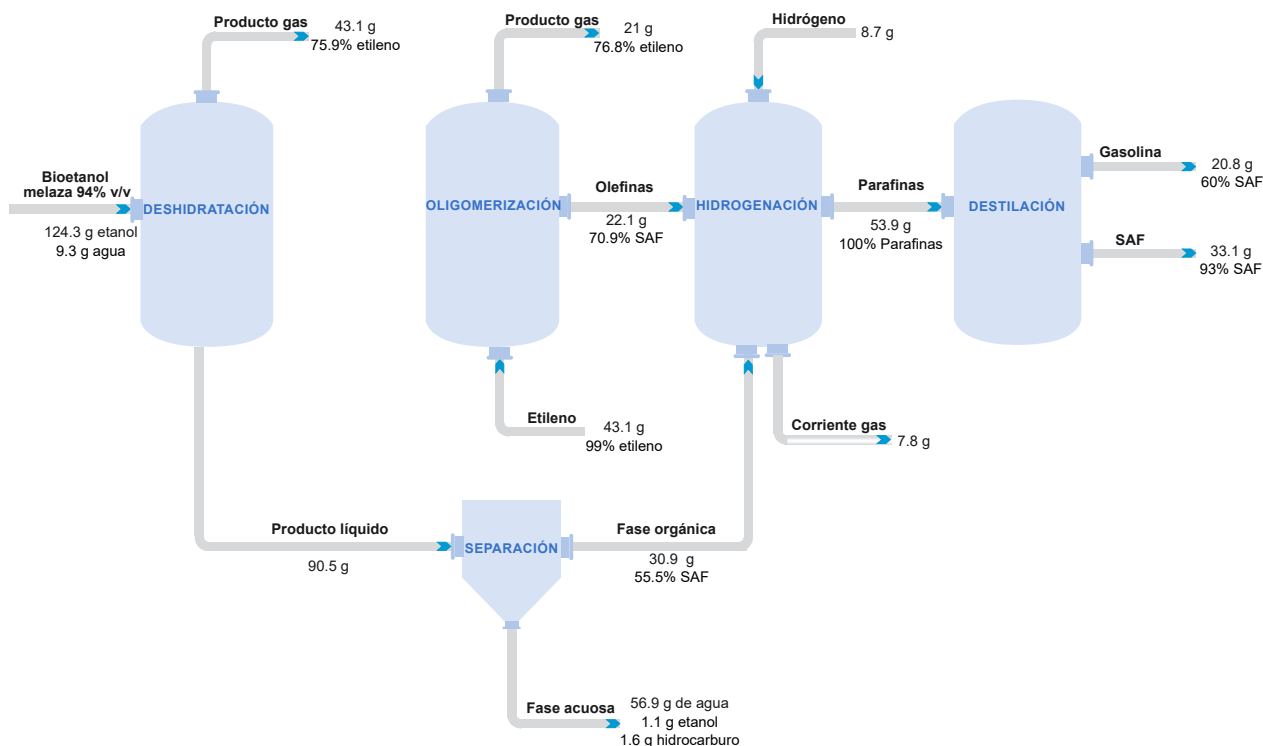


Figura 3.42: Balance de masa del proceso ATJ alternativa b).

Para el proceso ATJ en la literatura se han reportado rendimientos de alrededor de 0.56 ton de SAF por ton de bioetanol [6]. A nivel industrial las principales compañías que producen SAF empleando el proceso ATJ son Byogy, Cobalt, Gevo y LanzaTech, Gevo emplea isobutanol como materia prima y ha reportado un rendimiento de 0.6 ton de SAF por ton de isobutanol, por otro lado LanzaTech reportó que produce 1 L de SAF por cada 1.7 L de etanol, lo que corresponde a

un rendimiento aproximado de 0.57 g de SAF por g de etanol y obtiene compuestos de entre 8 y 22 átomos de carbono teniendo como producto final 90 % SAF y 10 % diesel verde [55, 56].

CONCLUSIONES

Se realizó la reacción de deshidratación, en la cual se logró una conversión de etanol del 98 %. El 43.8% del producto correspondió a una fase gaseosa compuesta principalmente por etileno. Por otro lado, la fase orgánica, separada de la fase acuosa, contenía compuestos con entre 4 y 13 átomos de carbono, de los cuales el 55.4 % pertenecían a la fracción de SAF.

Durante la reacción de oligomerización se observó que, al emplear catalizadores tipo Ni-Al-MCM-41, la forma de incorporación del níquel sobre el soporte influye significativamente en el desempeño catalítico. El material sintetizado por intercambio iónico mostró mejores resultados en comparación con el preparado por impregnación. En este último caso, solo el 33% del producto total fue hidrocarburo líquido, lo que indica una orientación de la reacción hacia la producción de compuestos de cadena corta. Esto se reflejó también en una disminución de la fracción de SAF en la corriente líquida pues la alimentación contenía un 78.6% de compuestos en el rango de SAF, después de la reacción la fracción se redujo a 67.2%. En contraste, el material preparado por intercambio iónico incrementó esta fracción en aproximadamente 10 %, alcanzando un 39.2% de hidrocarburos líquidos en el producto total, ligeramente superior al obtenido con el material impregnado.

Respecto a los materiales P-ZSM-5-A y M-P-ZSM-5-A, ambos mostraron un desempeño superior al de los basados en MCM-41, y un comportamiento muy similar entre sí. No obstante, se observó una ligera mejora al ampliar el tamaño de poro de la zeolita antes de su mezcla con γ -alúmina, ya que el porcentaje de producto líquido aumentó en un 2.3%.

La principal diferencia entre los catalizadores empleados en la reacción de oligomerización alimentada con hidrocarburos líquidos y etileno radica en la cantidad de producto líquido generado. Los materiales con ZSM-5 incrementaron esta corriente en comparación con los basados en Al-MCM-41.

Adicionalmente, se llevó a cabo una reacción de oligomerización alimentando únicamente etileno, la cual arrojó mejores resultados. En este caso, el producto alcanzó un 70% de compuestos en el rango de SAF, y el comportamiento en cuanto a generación de producto líquido fue comparable al de la mejor reacción con alimentación de hidrocarburos y etileno.

En cuanto a la fase gaseosa producida en las reacciones de oligomerización, en todos los casos predominó el etileno, lo que indica una conversión incompleta. Esta baja conversión puede atribuirse a la baja pureza del etileno alimentado, el cual contenía formaldehído en su composición,

un contaminante que podría afectar negativamente la actividad del catalizador.

La etapa de hidrogenación, realizada con un catalizador comercial, arrojó buenos resultados: las muestras fueron hidrogenadas casi en su totalidad dejando solo una muestra con 0.13% de compuestos aromáticos.

Por otro lado, el proceso de destilación no alcanzó el desempeño esperado. A pesar de las dos etapas de separación, los destilados aún contenían un porcentaje significativo de compuestos pertenecientes a la fracción de SAF. Además, se registraron pérdidas de aproximadamente 4 g por destilación, lo cual afecta negativamente la cantidad final de producto recuperado.

La hipótesis planteada en este trabajo fue que alimentar la reacción de oligomerización con los hidrocarburos líquidos generados durante la deshidratación aumentaría el rendimiento en SAF, en comparación con el obtenido previamente por el grupo de trabajo (50%). Este valor se refiere a que, anteriormente, el 50% de la corriente líquida resultante de la oligomerización correspondía a la fracción de SAF. Aunque en las reacciones del presente estudio se obtuvieron fracciones superiores al 50% en esta corriente, esto se debe principalmente a que el hidrocarburo alimentado ya contenía una proporción considerable de SAF. Por otro lado, el catalizador M-P-ZSM-5-A logró un 70% de SAF en el producto líquido, incluso sin la necesidad de alimentar hidrocarburos líquidos, lo que indica que es posible alcanzar altos porcentajes de SAF utilizando solo etileno como alimentación. Además, ninguna de las muestras analizadas superó los 13 átomos de carbono, por lo que se concluye que la hipótesis se rechaza: la presencia de hidrocarburos líquidos en la alimentación no mejoró el desempeño de la reacción de oligomerización, sino que incluso redujo el rendimiento global del proceso ATJ.

En cambio, al realizar la oligomerización únicamente con etileno y mezclar el producto con la fase orgánica generada en la etapa de deshidratación, el rendimiento global del proceso aumentó de 0.18 a 0.27 g SAF por g de etanol.

PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos en el presente trabajo evidencian que, dentro del proceso Alcohol-to-Jet (ATJ), la reacción de oligomerización representa una etapa crítica para alcanzar altos rendimientos de combustible sostenible para aviación (SAF). En este sentido, se concluye que uno de los caminos más prometedores hacia este objetivo es optimizar la conversión de etileno durante la oligomerización.

Para ello, se recomienda implementar sistemas de purificación de etileno previos al reactor de oligomerización, tales como filtros con tamices moleculares, que permitan aumentar la pureza de esta corriente. Asimismo, se sugiere estudiar el efecto de distintas condiciones operativas, incluyendo un aumento en la presión de operación por encima de los 30 bar, la determinación de la temperatura óptima para el catalizador utilizado y una disminución del WHSV. Esta última medida puede favorecer una mayor conversión de etileno y promover la formación de oligómeros con más de 13 átomos de carbono, compuestos que son deseables como fracción del SAF. Adicionalmente, se recomienda la recirculación de compuestos con menos de 8 átomos de carbono hacia la etapa de oligomerización, con el fin de maximizar su aprovechamiento.

En cuanto a los catalizadores, se plantea evaluar si la adición de alúmina al catalizador M-P-ZSM-5-A genera una mejora real en el desempeño de la reacción o si, por el contrario, resulta más conveniente emplear únicamente ZSM-5 con poro ampliado, de igual forma se sugiere optimizar el procedimiento experimental del intercambio iónico con nitrato de amonio, ajustando temperatura, cantidad de intercambios y proceso de lavado. Por otro lado, se propone realizar pruebas adicionales con el catalizador Ni-Al-MCM-41-INT, alimentando exclusivamente etileno con una pureza superior a la utilizada en este trabajo. También se considera fundamental llevar a cabo la caracterización con otras técnicas como espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS) que permitan saber si el proceso de intercambio iónico fue eficiente o si pueden realizarse mejoras a la metodología.

Adicionalmente, se recomienda orientar la etapa de deshidratación hacia la maximización de la producción de etileno, con el objetivo de incrementar el caudal de esta corriente hacia la etapa de oligomerización.

En cuanto al proceso de destilación, se sugiere realizar ensayos utilizando compuestos saturados, lo cual podría contribuir a una separación más eficiente. Asimismo, se propone el uso de una

columna de destilación fraccionada para mejorar la selectividad y pureza de los productos obtenidos. Finalmente, es importante considerar emplear equipos que aseguren un sellado hermético en todas las líneas de salida del sistema, con el fin de minimizar pérdidas por fugas y mantener la integridad del proceso.

REFERENCIAS

- [1] José Francisco Alenza García y Lorenzo Mellado Ruiz (2022). Estudios sobre cambio climático y transición energética: Estudios conmemorativos del XXV aniversario del acceso a la cátedra del Prof. Íñigo del Guayo Castiella. Marcial Pons,
- [2] U.S. Environmental Protection Agency (2024). Greenhouse Gas Emissions. Accessed January 16, 2025. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>.
- [3] International Energy Agency (2023). Greenhouse Gas Emissions from Energy. Accessed January 16, 2025. URL: <https://www.iea.org/energy-system/transport/aviation>.
- [4] Kok Siew Ng, Danial Farooq y Aidong Yang (2021). Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. Vol. 150. Renewable y Sustainable Energy Reviews, pág. 111502.
- [5] Johnathan Holladay, Zia Abdullah y Joshua Heyne (2020). Sustainable aviation fuel: Review of technical pathways. Pacific Northwest National Lab.(PNNL),
- [6] Md Fahim Shahriar y Aaditya Khanal (2022). The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). Vol. 325. Fuel, pág. 124905.
- [7] International Air Transport Association (2024). Net Zero 2050: Sustainable Aviation Fuels. Accedido el 16 de mayo de 2025. IATA. URL: <https://www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/fact-sheets/fact-sheet-sustainable-aviation-fuels/>.
- [8] Secretaría de Energía, Instituto Mexicano del Petróleo (2016). Reporte de Inteligencia Tecnológica en Bioturbosina. Informe técnico.
- [9] International Civil Aviation Organization (2024). Avances para el desarrollo de SAF en México. Regional Seminar on Environment.
- [10] Comisión Reguladora de Energía (2016). Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Diario Oficial de la Federación. Accessed January 16, 2025. URL: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016#gsc.tab=0.
- [11] Chi Zhang, Xin Hui, Yuzhen Lin y Chih-Jen Sung (2016). Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: Progress, challenges, and opportunities. Vol. 54. Renewable y Sustainable Energy Reviews, págs. 120-138.

- [12] Florent Dubray, Vladimir Paunović, Marco Ranocchiari y Jeroen A van Bokhoven (2022). Production of jet-fuel-range olefins via catalytic conversion of pentene and hexene over mesoporous Al-SBA-15 catalyst. Vol. 114. Journal of Industrial y Engineering Chemistry, págs. 409-417.
- [13] International Civil Aviation Organization (ICAO) (2025). SAF Conversion Processes. Accessed January 16, 2025. URL: <https://www.icao.int/environmental-protection/SAF/Pages/Conversion-processes.aspx>.
- [14] Wei-Cheng Wang y Ling Tao (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. Vol. 53. Renewable y Sustainable Energy Reviews, págs. 801-822.
- [15] Araceli Guadalupe Romero-Izquierdo, Fernando Israel Gómez-Castro, Claudia Gutiérrez-Antonio, Salvador Hernández y Massimiliano Errico (2021). Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel. Vol. 160. Chemical Engineering y Processing-Process Intensification, pág. 108270.
- [16] Estifanos Hawaz, Mesfin Tafesse, Anteneh Tesfaye, Solomon Kiros, Dereje Beyene, Gessesse Kebede, Teun Boekhout, Marizeth Groenwald, Bart Theelen, Ayantu Degefe et al. (2024). Bioethanol production from sugarcane molasses by co-fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* isolate TA2 and *Wickerhamomyces anomalus* isolate HCJ2F-19. Vol. 74. 1. Annals of Microbiology, pág. 13.
- [17] Sama Amid, Mortaza Aghbashlo, Meisam Tabatabaei, Keikhosro Karimi, Abdul-Sattar Nizami, Mohammad Rehan, Homa Hosseinzadeh-Bandbafha, Mohamad Mojarab Soufiyan, Wanxi Peng y Su Shiung Lam (2021). Exergetic, exergoeconomic, and exergoenvironmental aspects of an industrial-scale molasses-based ethanol production plant. Vol. 227. Energy Conversion y Management, pág. 113637.
- [18] Agustin Jaime Castro-Montoya, Tania Méndez-Romero, Ana Alejandra Vargas-Tah, Noe Aguilar-Rivera y Pedro Eduardo Lazato-Mixteco (2023). Sugarcane molasses-based bio-refinery: Organic acids and ethanol production. Vol. 5. 1. Renewable energy, biomass & sustainability, págs. 1-9.
- [19] Kelly Cox, Marguerite Renouf, Aidan Dargan, Christopher Turner y Daniel Klein-Marcuschamer (2014). Environmental life cycle assessment (LCA) of aviation biofuel from microalgae, *Pongamia pinnata*, and sugarcane molasses. Vol. 8. 4. Biofuels, Bioproducts y Biorefining, págs. 579-593.

- [20] Martina Battisti, Sara Andreoli, Riccardo Bacile, Claudio Oldani, Simona Ortelli, Anna Luisa Costa, Giuseppe Fornasari y Stefania Albonetti (2023). Aquivion® PFSA-based spray-freeze dried composite materials with SiO₂ and TiO₂ as hybrid catalysts for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions. Vol. 654. Applied Catalysis A: General, pág. 119065.
- [21] M. Arvidsson y B. Lundin (2011). Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster. Master's thesis. Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology,
- [22] Scott Geleynse, Kristin Brandt, Manuel Garcia-Perez, Michael Wolcott y Xiao Zhang (2018). The alcohol-to-jet conversion pathway for drop-in biofuels: techno-economic evaluation. Vol. 11. 21. ChemSusChem, págs. 3728-3741.
- [23] Denise Fan, Der-Jong Dai y Ho-Shing Wu (2012). Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. Vol. 6. 1. Materials, págs. 101-115.
- [24] Yizhi Xiang, Hui Wang, Jihong Cheng y John Matsubu (2018). Progress and prospects in catalytic ethane aromatization. Vol. 8. 6. Catalysis Science & Technology, págs. 1500-1516.
- [25] Hongqi Wang y N Raveendran Shiju (2025). A mini review on aromatization of n-alkanes ().
- [26] Nor Aishah Saidina Amin y Didi Dwi Anggoro (2002). Dealuminated ZSM-5 zeolite catalyst for ethylene oligomerization to liquid fuels. Vol. 11. 1/2. Journal of Natural Gas Chemistry, págs. 79-86.
- [27] Annie Finiels, François Fajula y Vasile Hulea (2014). Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization—a review. Vol. 4. 8. Royal Society of Chemistry, págs. 2412-2426.
- [28] Satoshi Ohno, Markus Wilde, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu y Katsuyuki Fukutani (2016). Mechanism of olefin hydrogenation catalysis driven by palladium-dissolved hydrogen. Vol. 120. 21. The Journal of Physical Chemistry C, págs. 11481-11489.
- [29] Secretaría de Energía (2017). Mapa de Ruta Tecnológica Bioturbosina. Informe técnico.
- [30] International Air Transport Association (2023). Annual Review 2023. Informe anual.
- [31] Franklin J Méndez, Ernesto Bastardo-González, Paulino Betancourt, Luis Paiva y Joaquín L Brito (2013). NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls. Vol. 143. Catalysis letters, págs. 93-100.

- [32] Michael Lallemand, Annie Finiels, François Fajula y Vasile Hulea (2009). Nature of the active sites in ethylene oligomerization catalyzed by Ni-containing molecular sieves: chemical and IR spectral investigation. Vol. 113. 47. The Journal of Physical Chemistry C, págs. 20360-20364.
- [33] Ricardo H Gil-Horán, Juan C Chavarría-Hernández, Patricia Quintana-Owen y Aída Gutiérrez-Alejandre (2020). Ethanol conversion to short-chain olefins over ZSM-5 zeolite catalysts enhanced with P, Fe, and Ni. Vol. 63. 5. Topics in Catalysis, págs. 414-427.
- [34] Masaru Ogura, Shin-ya Shinomiya, Junko Tateno, Yasuto Nara, Mikihiro Nomura, Eiichi Kikuchi y Masahiko Matsukata (2001). Alkali-treatment technique new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. Vol. 219. 1-2. Applied Catalysis A: General, págs. 33-43.
- [35] Hongyun Chen, Siyao Fu, Liangjie Fu, Huaming Yang y Deliang Chen (2019). Simple synthesis and characterization of hexagonal and ordered Al-MCM-41 from natural perlite. Vol. 9. 5. Minerals, pág. 264.
- [36] Kenneth SW Sing (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Vol. 57. 4. Pure y applied chemistry, págs. 603-619.
- [37] Ya-Wen Lin, Wei-Hao Lee, Chiao-Ying Chen, Yan-Jun Liu, Wei-Qing Zhang, Mei-Yu Lin y Kae-Long Lin (2023). Synthesis of aluminum-mesoporous MCM-41 humidity control material from thin-film transistor liquid crystal display waste glass and sandblasting waste and its application. Vol. 62. 4. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, págs. 357-367.
- [38] Nathália La-Salvia, Juan José Lovón-Quintana, Adriana Siviero Pagani Lovón y Gustavo Paim Valença (2017). Influence of aluminum addition in the framework of MCM-41 mesoporous molecular sieve synthesized by non-hydrothermal method in an alkali-free system. Vol. 20. 6. Materials Research, págs. 1461-1469.
- [39] Michael MJ Treacy y John B Higgins (2007). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier,
- [40] Vinícius PS Caldeira, Anne GD Santos, Sibeles BC Pergher, Maria JF Costa y Antonio S Araujo (2016). Use of a low-cost template-free ZSM-5 for atmospheric petroleum residue pyrolysis. Vol. 39. 3. Química Nova, págs. 292-297.

- [41] Janaína Rafaella Scheibler, Everton Ranny Ferreira Santos, Antusia Santos Barbosa y Meiry Gláucia Freire Rodrigues (2015). Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process. Vol. 56. 13. Desalination y Water Treatment, págs. 3561-3567.
- [42] Raoof Bardestani, Gregory S Patience y Serge Kaliaguine (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. Vol. 97. 11. The Canadian Journal of Chemical Engineering, págs. 2781-2791.
- [43] András Sápi, Upendar Kashaboina, Kornélia B Ábrahámné, Juan Fernando Gómez-Pérez, Imre Szentí, Gyula Halasi, János Kiss, Balázs Nagy, Tamás Varga, Ákos Kukovecz et al. (2019). Synergetic of Pt nanoparticles and H-ZSM-5 zeolites for efficient CO₂ activation: Role of interfacial sites in high activity. Vol. 6. Frontiers Media SA, pág. 127.
- [44] Avelino Corma (1995). Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. Vol. 95. 3. ACS Publications, págs. 559-614.
- [45] Jens Weitkamp (2000). Zeolites and catalysis. Vol. 131. 1-2. Solid state ionics, págs. 175-188.
- [46] Eduardo Pérez-Botella, Susana Valencia y Fernando Rey (2022). Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects. Vol. 122. 24. ACS Publications, págs. 17647-17695.
- [47] John Regalbuto y John Robert Regalbuto (2006). Catalyst preparation. CRC press Boca Raton,
- [48] Liying Zeng, Fei Liu, Tianxiang Zhao y Jianxin Cao (2021). Superior ZSM-5@ γ -Al₂O₃ composite catalyst for methanol and ethanol coconversion to light olefins. Vol. 6. 29. ACS Publications, págs. 19067-19075.
- [49] Sanggil Moon, Ho-Jeong Chae y Min Bum Park (2019). Dehydration of bioethanol to ethylene over H-ZSM-5 catalysts: A scale-up study. Vol. 9. 2. Catalysts, pág. 186.
- [50] Wei Xia, Yaxin Huang, Chao Ma, Shuangshuang Li, Xue Wang, Kun Chen y Dong Liu (2023). Multiple important roles of phosphorus modification on the ZSM-5 in ethanol to olefin reaction: Acidity adjustment, hydrothermal stability and anti-coking. Vol. 341. Fuel, pág. 127675.
- [51] Josef Heveling y Christakis P Nicolaidis (2006). Chain-length distributions obtained over nickel (II)-exchanged or impregnated silica–alumina catalysts for the oligomerization of lower alkenes. Vol. 107. Catalysis letters, págs. 117-121.

- [52] M Rozwadowski, M Lezanska, J Wloch, K Erdmann, R Golembiewski y J Kornatowski (2001). Investigation of coke deposits on Al-MCM-41. Vol. 13. 5. ACS Publications, págs. 1609-1616.
- [53] Sanggil Moon, Ho-Jeong Chae y Min Bum Park (2018). Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. Vol. 553. Applied Catalysis A: General, págs. 15-23.
- [54] Michael Lallemand, Annie Finiels, François Fajula y Vasile Hulea (2011). Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41. Vol. 172. 2-3. Chemical engineering journal, págs. 1078-1082.
- [55] Cat Hofacker (2023). Jet Fuel from Smokestacks. Accessed: 2025-06-06. Aerospace America, AIAA. URL: https://aerospaceamerica.aiaa.org/features/jet-fuel-from-smokestacks/?utm_source=chatgpt.com.
- [56] Renewable Fuels Association (2023). Ethanol's Flight Plan to Sustainable Aviation Fuel. Accessed: 2025-06-06. Ethanol Today. URL: https://ethanol.org/ethanol-today/ethanols-flight-plan-to-sustainable-aviation-fuel?utm_source=chatgpt.com.

ANEXOS

ANEXO I: Cálculos de espesor de pared

- Al-MCM-41

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = \frac{2(2,299)}{2} = 1,15$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} = \frac{0,15406nm}{2 \sin(1,15)} = 3,85nm$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2(3,85)}{1,73} = 4,45nm$$

$$E_p = a_0 - d_p = 4,45 - 3,8 = 0,65nm$$

- Ni-Al-MCM-41-IMP

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = \frac{2(2,42)}{2} = 1,21$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} = \frac{0,15406nm}{2 \sin(1,21)} = 3,67nm$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2(3,67)}{1,73} = 4,23nm$$

$$E_p = a_0 - d_p = 4,23 - 3,5 = 0,73nm$$

- Ni-Al-MCM-41-INT

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = \frac{2(2,35)}{2} = 1,18$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} = \frac{0,15406nm}{2 \sin(1,18)} = 3,67nm$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2(3,67)}{1,73} = 4,23nm$$

$$E_p = a_0 - d_p = 4,23 - 3,8 = 0,43nm$$

ANEXO II: Tarjeta cristalográfica de ZSM-5

MFI

ZSM-5, Calcined

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{H}_{0.32}][\text{Si}_{95.68}\text{Al}_{0.32}\text{O}_{192}]$

REFINED COMPOSITION: $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$

CRYSTAL DATA: $P1\ 2_1/n\ 1$ (No. 14) unique axis **b**, cell choice 2
 $a = 19.879\ \text{\AA}$ $b = 20.107\ \text{\AA}$ $c = 13.369\ \text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$

REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites **10** 235–242 (1990).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	5	4	2	31.78	2.816	4	0.4
0	1	1	7.94	11.132	4	100.0	5	0	1	23.42	3.798	2	18.2	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
0	2	0	8.80	10.054	2	47.8	5	1	1	23.84	3.732	4	10.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
-1	1	1	9.07	9.753	4	13.9	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	5	2	0	24.07	3.697	4	0.9	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	5	2	34.34	2.612	4	1.6
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	5	5	2	34.55	2.596	4	1.1
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	-3	7	1	34.66	2.588	4	0.9
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	-5	1	4	35.16	2.552	4	0.6
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	3	3	25.54	3.488	4	1.5	-1	5	4	35.17	2.552	4	0.9
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	8	0	35.72	2.513	2	1.6
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	8	0	0	36.15	2.485	2	1.1
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	0	3	5	36.17	2.483	4	1.4
-3	0	1	14.85	5.964	2	2.7	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	7	4	0	36.34	2.472	4	0.7
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-3	1	5	36.36	2.471	4	0.6
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	3	0	5	36.38	2.469	2	0.4
3	1	1	15.63	5.669	4	5.0	-5	1	2	26.32	3.385	4	0.4	2	8	0	36.89	2.437	4	0.4
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	5	1	2	26.59	3.352	4	0.7	0	7	3	37.24	2.414	4	1.3
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	-5	3	4	37.44	2.402	4	0.5
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	6	0	0	26.91	3.313	2	2.7	-5	6	2	37.50	2.399	4	0.8
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-7	1	3	37.63	2.390	4	0.9
-2	1	2	16.50	5.374	4	1.5	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	3	5	4	37.65	2.389	4	0.7
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1	5	3	4	37.83	2.378	4	0.9
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8	-7	4	2	38.70	2.327	4	0.4
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	5	2	2	27.70	3.220	4	0.7	8	4	1	41.15	2.193	4	0.4
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6	0	7	4	41.45	2.178	4	0.7
4	0	0	17.85	4.969	2	5.4	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1	0	10	0	45.09	2.011	2	3.2
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4	0	8	4	45.14	2.009	4	3.4
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0	-8	0	4	45.22	2.005	2	0.9
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	5	3	2	29.46	3.032	4	3.3	-8	4	3	45.32	2.001	4	1.1
1	3	2	19.31	4.596	4	1.5	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7	10	0	0	45.64	1.988	2	4.6
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6	8	4	3	45.73	1.984	4	0.8
0	1	3	20.41	4.350	4	1.9	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0	8	0	4	45.76	1.983	2	1.4
1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8	-3	4	6	46.50	1.953	4	1.4
-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	6	2	30.19	2.960	4	0.4	8	2	4	46.69	1.945	4	0.5
-2	4	1	20.85	4.259	4	2.6	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6	3	4	6	46.80	1.941	4	0.8
2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	5	0	3	30.30	2.949	2	1.9	-5	8	3	47.28	1.922	4	0.8
3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	5	1	3	30.64	2.918	4	0.9	-3	9	3	47.48	1.915	4	0.6
0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0	5	8	3	47.53	1.913	4	0.6
3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4	3	9	3	47.62	1.909	4	0.8
0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6	-5	3	6	48.54	1.875	4	1.4
3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6	5	3	6	49.02	1.858	4	1.0

REFINED COMPOSITION: [Si₉₆O₁₉₂]

CRYSTAL DATA: $P1\ 2_1/n\ 1$ (No. 14) unique axis **b**, cell choice 2
 $a = 19.879\ \text{\AA}$ $b = 20.107\ \text{\AA}$ $c = 13.369\ \text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$

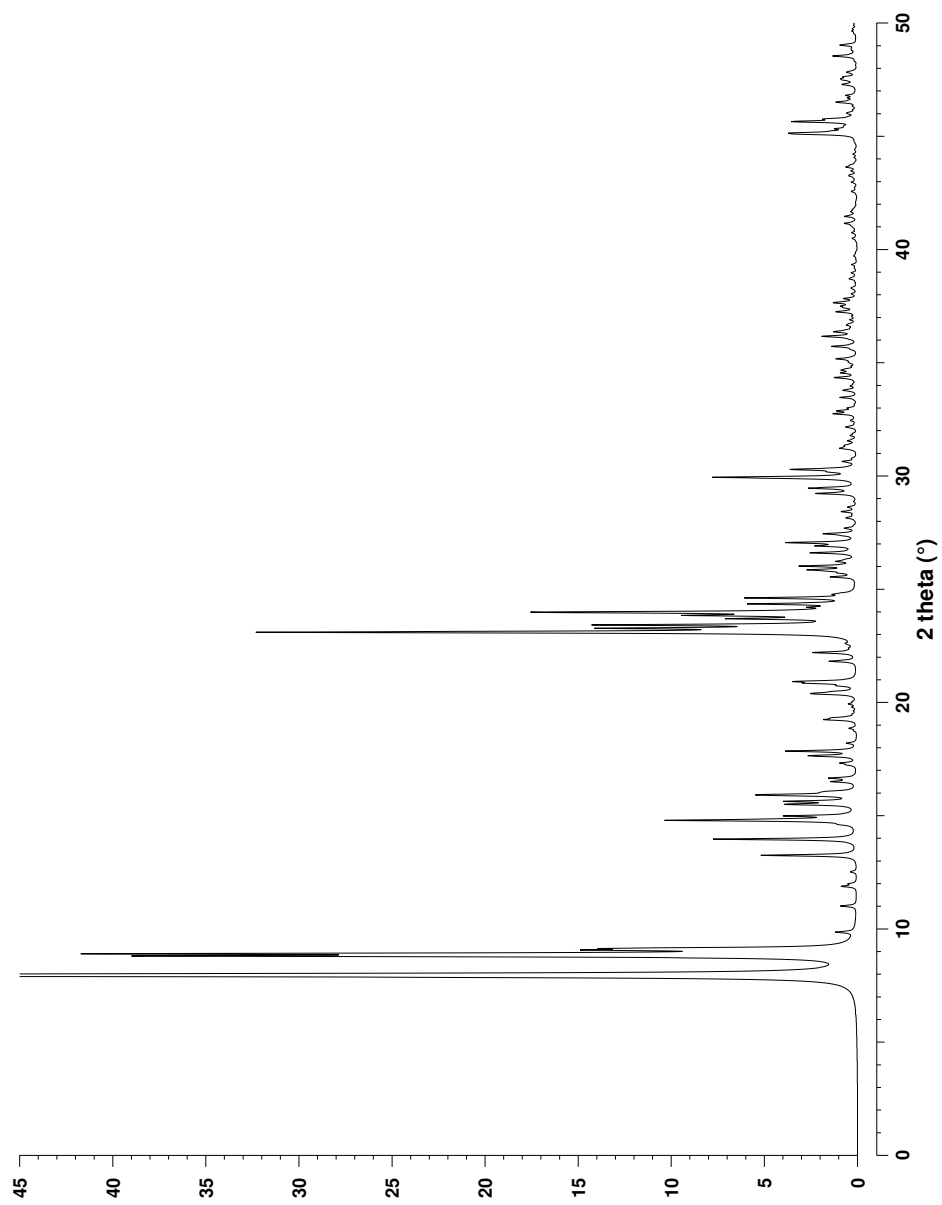
REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum,
Zeolites **10** 235–242 (1990).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}	occ
Si 1	0.05546	0.42056	-0.31990	0.26	1.0
Si 2	0.03090	0.31368	-0.16358	0.29	1.0
Si 3	0.06249	0.27960	0.05346	0.29	1.0
Si 4	0.06233	0.12395	0.03674	0.29	1.0
Si 5	0.02804	0.07678	-0.15797	0.26	1.0
Si 6	0.05585	0.19556	-0.31331	0.26	1.0
Si 7	-0.17148	0.42542	-0.31930	0.29	1.0
Si 8	-0.12653	0.31225	-0.17388	0.29	1.0
Si 9	-0.17590	0.27325	0.03597	0.26	1.0
Si 10	-0.17634	0.11895	0.03436	0.29	1.0
Si 11	-0.12939	0.07156	-0.17516	0.29	1.0
Si 12	-0.16528	0.19079	-0.31408	0.29	1.0
Si 13	0.44297	0.42837	-0.33456	0.26	1.0
Si 14	0.47305	0.31237	-0.18814	0.29	1.0
Si 15	0.43889	0.27704	0.02940	0.29	1.0
Si 16	0.43563	0.12155	0.03380	0.29	1.0
Si 17	0.47315	0.07096	-0.17844	0.26	1.0
Si 18	0.43778	0.18737	-0.31743	0.29	1.0
Si 19	0.67204	0.42389	-0.31417	0.26	1.0
Si 20	0.63130	0.31278	-0.16836	0.32	1.0
Si 21	0.66892	0.27312	0.04608	0.29	1.0
Si 22	0.67007	0.11867	0.03868	0.29	1.0
Si 23	0.63082	0.07268	-0.17757	0.32	1.0
Si 24	0.68070	0.19446	-0.29789	0.26	1.0
O 1	0.0588	0.3779	-0.2194	0.79	1.0
O 2	0.0662	0.3106	-0.0564	0.63	1.0
O 3	0.0472	0.2018	0.0465	0.92	1.0
O 4	0.0671	0.1032	-0.0784	0.63	1.0
O 5	0.0443	0.1230	-0.2693	0.66	1.0
O 6	0.0477	0.2483	-0.2248	0.89	1.0
O 7	-0.1533	0.3769	-0.2289	0.89	1.0
O 8	-0.1669	0.3050	-0.0725	0.79	1.0
O 9	-0.1558	0.1960	0.0316	0.76	1.0
O 10	-0.1689	0.0885	-0.0753	0.89	1.0
O 11	-0.1511	0.1208	-0.2630	0.87	1.0
O 12	-0.1376	0.2483	-0.2424	0.95	1.0
O 13	-0.0485	0.3189	-0.1490	1.03	1.0
O 14	-0.0509	0.0781	-0.1529	0.74	1.0
O 15	0.1253	0.4145	-0.3771	0.82	1.0
O 16	-0.0041	0.3923	-0.3892	0.87	1.0

continued...

... continued from previous page

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}	occ
O 17	-0.1340	0.4022	-0.4186	0.71	1.0
O 18	0.1298	0.2003	-0.3583	0.63	1.0
O 19	0.0026	0.2099	-0.4008	0.82	1.0
O 20	-0.1275	0.1948	-0.4188	0.68	1.0
O 21	0.0515	0.0032	-0.2041	0.58	1.0
O 22	-0.1475	-0.0023	-0.2098	0.68	1.0
O 23	-0.2501	0.4239	-0.3413	0.82	1.0
O 24	-0.2435	0.1987	-0.3356	0.68	1.0
O 25	-0.2525	0.2822	0.0676	0.61	1.0
O 26	-0.2526	0.1101	0.0697	0.53	1.0
O 27	0.4503	0.3799	-0.2408	0.92	1.0
O 28	0.4480	0.3143	-0.0754	0.68	1.0
O 29	0.4318	0.1991	0.0094	0.82	1.0
O 30	0.4478	0.0812	-0.0669	0.84	1.0
O 31	0.4351	0.1206	-0.2527	0.63	1.0
O 32	0.4401	0.2505	-0.2451	0.79	1.0
O 33	0.6590	0.3797	-0.2169	0.74	1.0
O 34	0.6459	0.3148	-0.0508	0.58	1.0
O 35	0.6513	0.1961	0.0270	0.68	1.0
O 36	0.6559	0.0822	-0.0653	0.92	1.0
O 37	0.6678	0.1232	-0.2504	0.92	1.0
O 38	0.6694	0.2497	-0.2144	0.84	1.0
O 39	0.5530	0.3054	-0.1913	1.05	1.0
O 40	0.5519	0.0851	-0.1834	0.84	1.0
O 41	0.3714	0.4186	-0.3885	0.89	1.0
O 42	0.5015	0.4154	-0.4135	0.76	1.0
O 43	0.6320	0.3938	-0.4087	0.74	1.0
O 44	0.3711	0.1900	-0.3847	0.66	1.0
O 45	0.5032	0.1862	-0.3863	0.74	1.0
O 46	0.6326	0.2074	-0.3914	0.92	1.0
O 47	0.4576	-0.0039	-0.2104	0.66	1.0
O 48	0.6481	-0.0013	-0.2120	0.71	1.0



ANEXO III: Curva de calibración de etanol

Concentración (% v/v)	Área cromatográfica
0.2	81696329.8
2	295712137
6	755722051
8	959672356

