

**ESTUDIO DEL PROCESO DE SINTESIS DE ETILENOA PARTIR DE
BIOETANOL UTILIZANDO HIDROXIAPATITA COMO CATALIZADOR**

JASSON ANDRÉS VÁSQUEZ LIZARAZO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO DEL PROCESO DE SINTESIS DE ETILENOA PARTIR DE
BIOETANOL UTILIZANDO HIDROXIAPATITA COMO CATALIZADOR**

JASSON ANDRÉS VÁSQUEZ LIZARAZO

Trabajo de Grado Modalidad Investigación presentado como requisito para optar al título de
Química.

DIRECTORA

Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Esp. M.Sc. Ph.D.
Escuela de Química - UIS

CODIRECTOR

Duban García Navas, Ing. químico, M.Sc. (c)
Escuela de Ing. Química - UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

DEDICATORIA

*A mi tremenda mamá
Quien fue mi motivación diaria para todo
La que me regañó, me prohibió, me pellizco, me grito y hasta me persiguió
Más veces de las que me acuerdo
Puso su vida al servicio mío y de mi hermano
**Yo no la vi nunca decir, no puedo
Yo no la vi nunca decir, me rindo***

Gracias mamá.

AGRADECIMIENTOS

*A Dios que me da la oportunidad
A mi mami que tanto me jodió la vida
A mi papi que me tuvopaciencia a veces
Al enano de mi hermano, que ya no es enano
A la jocosa tía Bertha que me apoyo siempre
A Paula mi bonita novia
A mí unida familia y mis nonos Enrique y Leticia mi ejemplo
A mis amigos de siempre
A mis compas del laboratorio, a la profe Luz Angela y Duban
Y a mi equipo, el glorioso Real Madrid que tanto me hace sufrir.*

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. ASPECTOS GENERALES	16
1.1. OBJETIVO GENERAL	16
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	17
2.1. EL ETILENO	17
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ETILENO	21
2.3. LAS HIDROXIAPATITAS COMO CATALIZADOR	23
2.4. REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL A ETILENO	26
2.5. ESTADO DEL ARTE E HISTORIA DE LA OBTENCIÓN DE ETILENO	28
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	30
3.1.1.Síntesis de HAP por precipitación	30
3.2. Caracterización de las Hidroxiapatitas	30
3.2.1.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR.	30
3.2.1.2. Difracción de rayos x	32
3.3. AUTOMATIZACIÓN DEL MONTAJE	34
3.3.1. Sistema de reacción.	34
3.4. PARÁMETROS DE LA REACCIÓN	35
3.4.1. Tamaño de partícula	35
3.4.2. Relación Ca/P de las HAPs	36
3.4.3. Temperatura de calcinación de las HAPs.	36
3.4.4.Tiempo de contacto	36
3.3.5Temperatura de la reacción	36

3.5. ANÁLISIS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	36
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
4.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE HAPs	37
4.1.1. Método de síntesis por precipitación	37
4.2. Caracterización	37
4.2.1.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR.	37
4.2.1.2. Difracción de rayos X.	38
4.3. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA EL MONITOREO DE LA REACCIÓN	40
4.4. VARIABLES DE LA REACCIÓN	40
4.5. Relación Ca/P de la HAP	40
4.5.1.1. Hidroxiapatita HAP159T900.	40
4.6. HidroxiapatitaHAP162T900	43
4.7. HidroxiapatitaHAP165T900	45
4.7.1. Temperatura de calcinación.	47
4.8. Hidroxiapatita HAP162T600	47
4.3.2.2 HidroxiapatitaHAP165T600.	48
4.8.1. Tiempo de contacto.	49
4.8.2. Temperatura de la reacción	49
4.9. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS POR MS	50
4.10. MECANISMO DE LA REACCION	51
4.11. VIDA ÚTIL Y/O REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR	52
5. CONCLUSIONES	54
6. RECOMENDACIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXOS	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Árbol petroquímico de las olefinas	18
Figura 2. Producción mundial de etileno	19
Figura 3. Producción de etileno en América Latina	19
Figura 4. Producción de etileno en el resto de América	20
Figura 5. Estructura de la HAP ^[13]	24
Figura 6. (a) Triángulos formados por los enlaces CaOH, en el eje z. (b)	25
Figura 7. Reacción general de conversión de diferentes alcoholes a alquenos.	27
Figura 8. Mecanismo de deshidratación de alcoholes primarios	28
Figura 9. Espectro FTIR de hidroxiapatita	31
Figura 10. Perfil de difracción de rayos X típico de una hidroxiapatita.	33
Figura 11. Sistema de reacción para la síntesis de etileno a partir de etanol sobre hidroxiapatitas	34
Figura 12. Polvo de HAP sintetizada por el método de precipitación.	37
Figura 13. Difractograma de HAP1.65T900	39
Figura 14. Productos de reacción HAP159T900	41
Figura 15. Conversión y Selectividad en la Producción de Etileno HAP 159T900	42
Figura 16. Productos de reacción HAP162T900	43
Figura 17. Conversión y selectividad a etileno HAP162T900	44
Figura 18. Productos de reacción HAP165T900	45
Figura 19. Conversión y selectividad a etileno HAP165T900	46
Figura 20. Productos de reacción HAP162T600	47
Figura 21. Productos de reacción HAP165T600	49
Figura 22. Mecanismo de reacción de síntesis de etileno.	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla1. Propiedades del etileno	17
Tabla 2. Constantes y parámetros estructurales de la hidroxiapatita.	25
Tabla 3. HAPS Sintetizadas por el método de precipitación	30
Tabla 4. Frecuencias en el espectro infrarrojo para la hidroxiapatita	31
Tabla 5. Señales de los espectros de las HAP sintetizadas y las señales teóricas.	38
Tabla 6.Variación de la temperatura de reacción	50
Tabla 7. Productos de reacción analizados por MS	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectro FTIR HAP159T900	61
Anexo B. Espectro FTIR HAP162T900	61
Anexo C. Espectro FTIR HAP165T900	62
Anexo D. Espectro FTIR HAP162T600	62
Anexo E. Espectro FTIR HAP165T600	63
Anexo F. Espectro FTIR Etileno producto de reacción.	63
Anexo G. Cromatograma reacción con HAP159T450 flujo 40mL/min	64
Anexo H. Cromatograma reacción con HAP159T600 flujo 10mL/min	65
Anexo I. Cromatograma reacción con HAP159T900 flujo 10mL/min	66
Anexo J. Cromatograma reacción con HAP162T600 flujo 10mL/min	67
Anexo K. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 10mL/min	68
Anexo L. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 20mL/min	69
Anexo M. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 40mL/min	70
Anexo N. Cromatograma reacción con HAP165T600 flujo 10mL/min	71
Anexo O. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 10mL/min	72
Anexo P. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 20mL/min	73
Anexo Q. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 10mL/min T _{reac} .350°C	74

LISTA DE ABREVIATURAS

HAP	Hidroxiapatita
HAPs	Hidroxiapatitas
ZSM-5	Zeolita Socony Mobil – 5
SAPO	Zeolita de silicoaluminofosfato
PVC	Policloruro de vinilo
atm	atmósferas
min	Minutos
h	horas
Agit	Agitación
IR	Infrarrojo
FT	Transformada de Fourier
MS	Espectrometría de Masas

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE ETILENO A PARTIR DE BIOETANOL UTILIZANDO HIDROXIAPATITA COMO CATALIZADOR*

AUTOR: JASSON ANDRÉS VÁSQUEZ LIZARAZO**

PALABRAS CLAVES: Etileno, síntesis, hidroxapatita, conversión, selectividad.

DESCRIPCIÓN: El etileno es un compuesto que presenta un gran número de propiedades, las cuales hacen que tenga un amplio espectro de aplicaciones en procesos industriales y como precursor en diferentes rutas sintéticas. La síntesis de etileno constituye una importante herramienta para aprovechar sus propiedades en diferentes aplicaciones, ya que los métodos clásicos de síntesis como el craqueo petroquímico demanda grandes cantidades de energía y produce gran contaminación.

Como una contribución al establecimiento de procesos industriales verdes y sostenibles en este estudio se evaluó la síntesis de etileno a partir de etanol empleando hidroxapatita como catalizador, se sintetizó hidroxapatita variando parámetros como temperatura de síntesis y relación molar de calcio/ fósforo. La reacción de síntesis se estudió variando parámetros que incluyeron temperatura de reacción, tamaño de partícula del catalizador, acidez/basicidad del catalizador, flujo de carga en el reactor. La evaluación de estos parámetros permitió determinar que a las mejores condiciones de reacción determinadas el porcentaje de conversión de etanol a etileno fue del 98%.

Otros métodos catalíticos han reportado rendimientos del 80% utilizando alúmina como catalizador, y empleando catalizador de zeolitas se han reportado rendimientos del 95% pero el catalizador se desactiva rápidamente por coquización. Los resultados obtenidos en esta investigación resultan altamente promisorios teniendo en cuenta tanto los porcentajes de conversión y como la estabilidad en la actividad catalítica de la hidroxapatita.

* Trabajo de grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias Humanas, Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz,

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF ETHYLENE SYNTHESIS PROCESS FROM BIOETHANOL USED HYDROXY-APATITE AS CATALYST *

AUTHOR: JASSON ANDRES VASQUEZ LIZARAZO**

KEY WORDS: Ethylene synthesis, hydroxyapatite, conversion, selectivity.

DESCRIPTION: Ethylene is a compound having a large number of properties, which do have a broad field of applications in industrial process as well as a precursor in different synthetic routes. Alternative synthetic routes for ethylene are under scientific investigation, considering that classical methods of synthesis including petrochemical cracking require both great amounts of energy and generate heavy pollutants and contaminant residues.

As a contribution to the establishment of green and sustainable industrial processes in this research we studied the synthesis of ethylene from ethanol using hydroxyapatite as catalyst, Hydroxyapatites were synthesized by varying parameters such as synthesis temperature and molar ratio of calcium /phosphorus. The catalytic conversion was studied by varying parameters including reaction temperature, catalyst particle size, acidity /basicity of the catalyst, load flow in the reactor. The evaluation of these parameters allowed us to determine that the percentage of ethanol to ethylene conversion was as much as 98%.

Literature has reported other catalytic methods with yields of 80% when using alumina as catalyst, and using zeolite catalysts it has been reported yield around 95% but the catalyst is rapidly deactivated by coking. The results obtained in this study are highly promising considering not just the high conversion rates but also stability in the catalytic activity of hydroxyapatite.

* Work degree

** Industrial University of Santander, Faculty of Human Sciences, School of Chemistry. Director: Luz Angela Carreño Diaz

INTRODUCCIÓN

Debido a la disminución de la disponibilidad de combustibles fósiles, los altos precios del barril de petróleo y el gas natural, la búsqueda de procesos industriales alternativos para obtener no solo recursos energéticos sino también todas las materias primas derivadas del petróleo son de gran interés científico.

El etanol está recibiendo mucha atención ya que tiene un contenido de energía razonablemente alto y puede ser producido por procesos fermentativos con alto grado de desarrollo a partir de diversas materias primas, todas de carácter renovable. Los procesos de conversión de biomasa incluyen la producción de bioetanol y biodiesel, además de la utilización de los subproductos del proceso como el glicerol el cual constituye uno de los productos de interés industrial y también procesos paralelos como la deshidratación de bioetanol para producir etileno, etc. Estos son algunos ejemplos de la gran cantidad de procesos que buscan ofrecer una alternativa energética viable y sostenible. Actualmente, el bioetanol obtenido por métodos fermentativos está siendo principalmente empleado como biocombustible, pero presenta diversos problemas técnicos que lo hacen costoso, así que la búsqueda por un biocombustible técnica y económicamente rentable continúa siendo un tema de gran interés científico.

Además de los combustibles producidos a partir de la refinación del petróleo son muchos los subproductos de interés para otras industrias que se generan en este proceso; los precursores para la producción de polímeros son un subproducto muy importante. Ante la perspectiva del agotamiento de los recursos fósiles se hace necesario buscar rutas alternativas de obtención de estos precursores.

En la actualidad, la producción de etileno se realiza principalmente por reacciones de craqueo de crudos de petróleo, a través de procesos con alto costo energético y que generan contaminantes. Un proceso industrial alternativo (enmarcado dentro

de la química verde) es la obtención de etileno por procesos de catálisis heterogénea, estos procesos normalmente ofrecen altos porcentajes de conversión y el catalizador puede ser retirado mediante operaciones sencillas con la posibilidad de ser regenerados. Para la conversión de etanol a etileno mediante catálisis heterogénea se han estudiado como catalizadores, las zeolitas de HZSM-5 y la alúmina que se destacan como los principales por su buen rendimiento. Sin embargo, estos catalizadores poseen ciertas desventajas que han impedido su escalamiento a nivel industrial.^[1]

En este proyecto de investigación se presentan las hidroxiapatitas como una alternativa para ser utilizadas como catalizador, ya que pueden ser sintetizadas con características ácidas o básicas según se requiera y se han empleado con éxito en reacciones comparables como la producción de alcoholes superiores a partir de etanol. El objetivo era establecer la ruta sintética de etileno por catálisis heterogénea mediante un método sostenible y ambientalmente amigable empleando HAP como catalizador. Este hecho reviste gran importancia en nuestro grupo de Investigación en Química Sostenible, ya que se busca obtener procesos competitivos con las formas actuales de producción de etileno que se pueda continuar investigando para patentarse e industrializarse.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el proceso de síntesis heterogénea de etileno a partir de la reacción de deshidratación de etanol, utilizando hidroxipatitas como catalizador.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar HAPs por el método de precipitación, variando las condiciones de síntesis.
- Caracterizar las HAPs obtenidas por diferentes técnicas.
- Automatizar y poner en marcha el reactor catalítico a nivel de laboratorio con control de temperatura, presión y monitoreo en línea por Cromatografía de Gases.
- Desarrollar la reacción catalítica del bioetanol sobre las HAP variando parámetros críticos de la reacción: Tamaño de partícula, flujo de entrada, temperatura de reacción, masa de catalizador y presión en el reactor.
- Definir las condiciones de reacción y el rendimiento de conversión de etanol a etileno.
- Condensar y analizar por espectrometría de masas los productos obtenidos.
- Calcular los valores de conversión y selectividad a las condiciones definidas de reacción para la producción de etileno a partir de bioetanol.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1. EL ETILENO

El etileno es un importante material para la industria de la química orgánica, utilizado en la preparación de polietileno, óxido de etileno, cloruro de etileno, etc. Su producción principalmente se hace mediante el craqueo con vapor de hidrocarburos.

Es un producto altamente reactivo gracias al doble enlace olefínico que contiene la molécula, esto permite introducir dentro de la misma muchos tipos de heteroátomos mediante reacciones de oxidación, polimerización, halogenación, alquilación etc; lo que la convierte en una especie química de alto interés no sólo a nivel industrial sino también en el área de síntesis orgánica.

Las propiedades más relevantes son:

Tabla1. Propiedades del etileno^[2]

Temperatura de ebullición	-102°C
Temperatura crítica	9,5°C
Presión crítica	50,6at
Límites de explosividad en aire	3-34%v

Fuente:WONG, Jorge. Productos y Derivados del Etileno^[5]

El mercado de etileno como tal es bastante reducido, siendo la gran mayoría procesado en plantas de producción de derivados. Existen dos especificaciones de referencia, el más puro (high grade), también denominado grado polímero con contenidos muy bajos de metano, etano y, sobre todo, acetileno, y el de menor pureza (low grade) también denominado grado químico.

La producción anual de etileno en el año 2006 fue aproximadamente de 120 millones de toneladas ^[2] cuyo destino aproximado fue el siguiente:

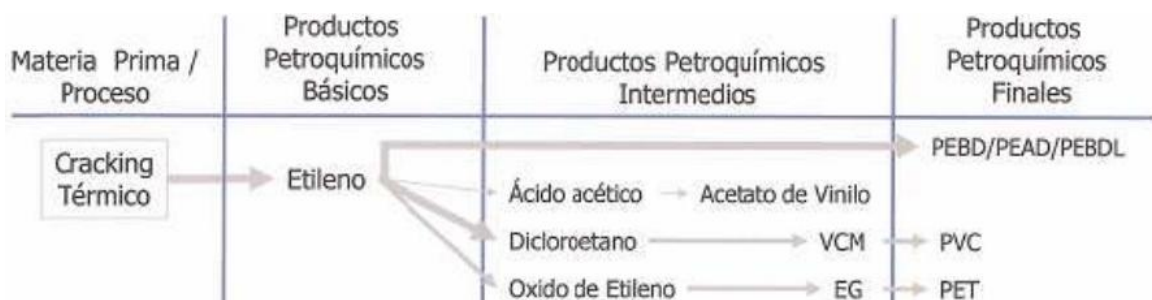
- 50% a la fabricación de polietilenos tanto de alta como de baja densidad.
- 18% a la fabricación de cloruro de vinilo monómero para producir principalmente PVC.
- 12% a la fabricación de óxido de etileno el cual se emplea básicamente en la fabricación de glicoles.
- 8% a la fabricación de etilbenceno, para posteriormente fabricar estireno y sus polímeros derivados.
- 2% a derivados diversos.

La demanda de cada uno de los productos del etileno es de elevados valores a nivel mundial y es una industria en expansión constante, puesto que el polietileno aumenta su demanda un 2.5% cada semestre a nivel mundial. ^[4]

El etileno es un gas que se almacena y transporta con dificultad en condiciones criogénicas, por lo que su producción y consumo se realiza dentro de grandes complejos industriales en los que se encuentra integrada la refinería de tipo petroquímico y las plantas de producción de derivados. ^[2]

Los productos derivados a partir del etileno se obtienen según el árbol petroquímico correspondiente a las olefinas, en la figura 1.

Figura 1. Árbol petroquímico de las olefinas



Fuente: GARCÍA, Freddy. Industria petroquímica a nivel mundial. ^[3]

A nivel mundial, los valores estimados de producción de etileno para el año 2010 se muestran en la figura 2.

Figura 2. Producción mundial de etileno



CAPACIDAD MUNDIAL ETILENO (MM t/a)

AMERICA DEL NORTE	33
EUROPA OCCIDENTAL	24
EUROPA ORIENTAL	8
ASIA	39
MEDIO ORIENTE/AFRICA	19
AMERICA LATINA	6,5
TOTAL MUNDIAL	130

Fuente: GARCÍA, Freddy. Industria Petroquímica a Nivel Mundial^[3]

En los países de América latina la producción de etileno es liderada por Brasil que cuenta con una industria desarrollada con tecnologías en constante crecimiento. Los valores se muestran a continuación en la figura 3.

Figura 3. Producción de etileno en América Latina



CAPACIDAD ETILENO AMERICA LATINA (MM t/a)

BRAZIL	3,45
MEXICO	1,50
ARGENTINA	0,80
VENEZUELA	0,60
COLOMBIA	0,10
CHILE	0,05
LATIN AMERICA	6,50
% MUNDO	5,0

Fuente: GARCÍA, Freddy. Industria Petroquímica a Nivel Mundial^[3]

En Colombia, la producción de etileno es baja en comparación al principal productor en América latina como lo muestra la figura 4 y es un campo abierto para el estudio e investigación. La única industria registrada que posee infraestructura para producir etileno es Ecopetrol y lo realiza mediante craqueo de crudos únicamente.

Figura 4. Producción de etileno en el resto de América



CAPACIDAD ETILENO RESTO AMERICA LATINA (M t/a)

ENAP	Concepción, Chile	50
ECOPETROL	Barrancabermeja, Colombia	86
PEQUIVEN	El Tablazo, Venezuela	250
PEQUIVEN	El Tablazo, Venezuela	350
PEMEX	La Cangrejera, México	600
PEMEX	Morelos, México	600
PEMEX	Pajaritos, México	182
PEMEX	Escolín, México	182

Fuente: GARCÍA, Freddy. Industria Petroquímica a Nivel Mundial^[3]

La capacidad mundial de productos petroquímicos alcanza los 1.500 millones de toneladas anuales. Los altos valores de producción a nivel mundial de etileno, indican que hay una gran demanda y que es una industria creciente, puesto que se expande alrededor del 3% anual^[3]. Las industrias con posibilidades de expansión, aumentando su producción en un 20% en los siguientes 10 años aproximadamente, son las industrias establecidas en Venezuela, Brasil y Colombia.^[4]

Por otra parte la capacidad petroquímica de América Latina representa algo más del 5% del total en el mundo, lo cual es un porcentaje relativamente bajo.

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ETILENO

Convencionalmente, el etileno se produce comercialmente mediante craqueo térmico de gas licuado de petróleo (GLP) o nafta. ^[6] Este proceso es una reacción endotérmica que requiere altas temperaturas (de 600–1000 °C), maquinaria industrial e infraestructura específica de alto costo. También existe un proceso de síntesis biológica del etileno en las plantas, donde este participa en la regulación de todos sus órganos y por supuesto tiene alta incidencia en la maduración de frutos, ^[11] pero esto no se considerará puesto que los métodos de interés son los que se realizan con catalizadores no biológicos, en vista de que se cuenta con el material y los equipos necesarios para su estudio.

En comparación con las rutas convencionales, la deshidratación catalítica de etanol a etileno resulta atractiva ya que requiere menor temperatura y ofrece mayor rendimiento de etileno. ^[7] Adicionalmente, el etanol se puede producir a partir de fuentes renovables, y por tanto la producción de etileno, no dependería de la industria del petróleo. De estos principios han partido las investigaciones acerca del proceso. La deshidratación de etanol puede tener lugar por dos caminos competitivos con un catalizador: Uno es la deshidratación intramolecular de etanol a etileno y la otra es la deshidratación intramolecular de etanol a éter dietílico.

A baja temperatura, el éter etílico se produce en cantidades significativas, superiores al 80%, mientras que a temperaturas más altas (mayores a 400°C), el etileno es el producto mayoritario. La deshidrogenación de etanol para producir acetaldehído puede también producirse como una reacción paralela a temperaturas superiores. ^[1]

Uno de los catalizadores empleados para la deshidratación de etanol es la alúmina (Al_2O_3). ^[8] Con catalizador Al_2O_3 , la deshidratación de etanol requiere

mayor temperatura de reacción (450°C) y ofrecer rendimiento de etileno inferior ($\pm 80\%$). En la actualidad, los investigadores estudian la deshidratación de etanol sobre Zeolitas HZSM-5. Numerosos artículos se han publicado sobre el tema.^[1,8,9,11] Con catalizador HZSM-5, a menores temperaturas (300°C), se obtuvo el 95% de etileno y un nivel de conversión de 98% de etanol. Pero debido a la fuerte acidez de HZSM-5, fácilmente se produjo una desactivación del catalizador por formación de coque. Por lo tanto, la estabilidad de HZSM-5 como catalizador debe reformarse.^[1]

En 1982 el catalizador SAPO-34 (zeolita de silicoalúminofosfato) fue sintetizado.^[1] Sus propiedades son diferentes a las zeolitas convencionales, ya que posee menor acidez y porosidad. Se utilizó con éxito en el proceso MTO (conversión de metanol a olefinas), desde entonces se creía que este catalizador era el mejor en términos de actividad y selectividad hacia la producción de olefinas. La investigación detallada reveló que una sustitución con Níquel (NiAPSO-34) produjo un excelente rendimiento para la producción de etileno a partir de metanol¹⁸. Sin embargo, en la deshidratación catalítica partiendo de etanol para producir etileno, la NiAPSO-34 no se ha puesto a prueba en esta reacción.

Al comparar los catalizadores utilizados en los estudios mencionados, Al_2O_3 , HZSM-5, SAPO-34 y NiAPSO-34, se evalúa no solo el rendimiento de la reacción y los porcentajes de conversión, sino también el catalizador en sí mismo en términos de actividad, estabilidad térmica y química (acidez-basicidad).^[1] Todos los catalizadores evaluados presentan ventajas y desventajas, pero aún queda abierta la posibilidad para proponer alternativas, dentro de las cuales se cuentan las hidroxiapatitas,^[9] sus propiedades han sido ampliamente estudiadas^[10] y las ventajas que ofrecen por su versatilidad como agentes ácido-base, arrojan un interrogante que puede ser objeto de estudio para la conversión catalítica de etanol a etileno.

2.3. LAS HIDROXIAPATITAS COMO CATALIZADOR

Las Hidroxiapatitas, (HAPS), pertenecen al grupo de los orto-fosfatos de calcio que incluyen fosfatos, cementos y mezclas bifásicas, ^[13] son básicamente sales de ácido fosfórico tribásico, H_3PO_4 e iones como $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Las sales que poseen iones HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} se encuentran principalmente en sistemas biológicos, formando parte de los tejidos duros de los mamíferos y algunas otras especies, como componente mineral de huesos, dientes y también en calcificaciones patológicas.

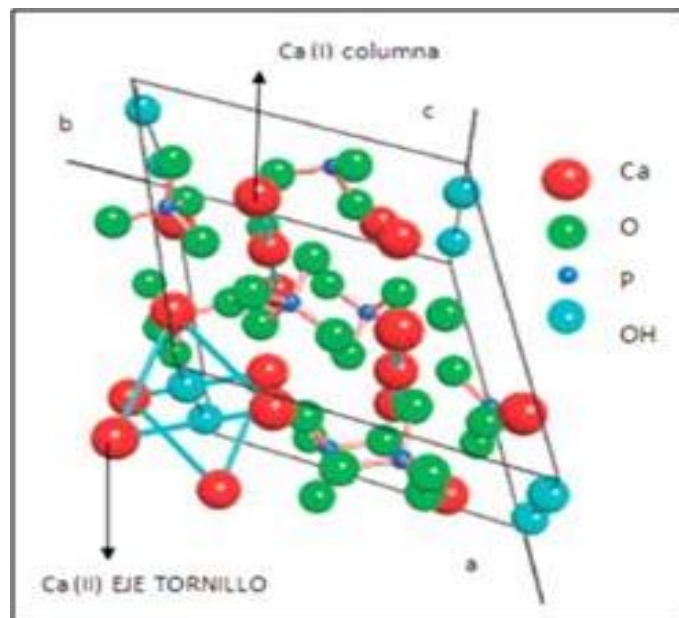
Las apatitas en general están representadas por la fórmula química $Ca_5(PO_4)_3 X$, que generalmente se escribe doble, debido a sus características cristaloquímicas así: $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, en donde X puede ser un ión OH^- , F^- , Cl^- . En su preparación por precipitación puede generarse tanto hidroxiapatitas estequiométricas (s-OHAp), como no estequiométricas, (ns-OHAp), $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$, $0 < x < 1$, con proporciones Ca/P que varían entre 1.5 y 1.7 e incluso fuera de este rango. Las variaciones en la proporción Ca/ P modifica la superficie de la hidroxiapatita debido a la generación de vacancias por pérdida de iones Ca. Según las condiciones de reacción se pueden obtener hidroxiapatitas de fórmula $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}OH)_{2-x}$, sin iones (HPO_4) que indican la presencia de otra fase.

En las HAP no estequiométricas representadas por la fórmula $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ la pérdida de iones calcio Ca^{2+} resulta en un desbalance eléctrico que se corrige con la introducción de iones H^+ y la pérdida de iones OH^- ; con la condición que los sitios OH^- en esta fórmula puedan estar parcialmente sustituidos con H_2O . ^[14] Se puede esperar, que dentro del cristal no estequiométrico, se creen nuevos sitios ácidos por la formación de grupos fosfato en áreas defectuosas de la red cristalina y a la vez se creen nuevos sitios básicos en otros puntos del cristal por la presencia de grupos hidroxilo o moléculas de agua absorbidas. ^[15] Estas propiedades son fundamentales a la hora de la reacción de síntesis.

En la figura 5 se puede observar la estructura cristalina clásica de la HAP que se ha determinado, la cual comprende sitios de iones Ca^{2+} , rodeados por iones PO_4^{3-} , con iones OH^- ocupando columnas paralelas al eje hexagonal.

En esta estructura podemos observar dos sitios de Ca^{2+} , no equivalentes, uno de ellos el Ca(I) que está alineado en columnas y el otro el Ca(II) que forma triángulos equiláteros, centrados en el eje tornillo.^[14]

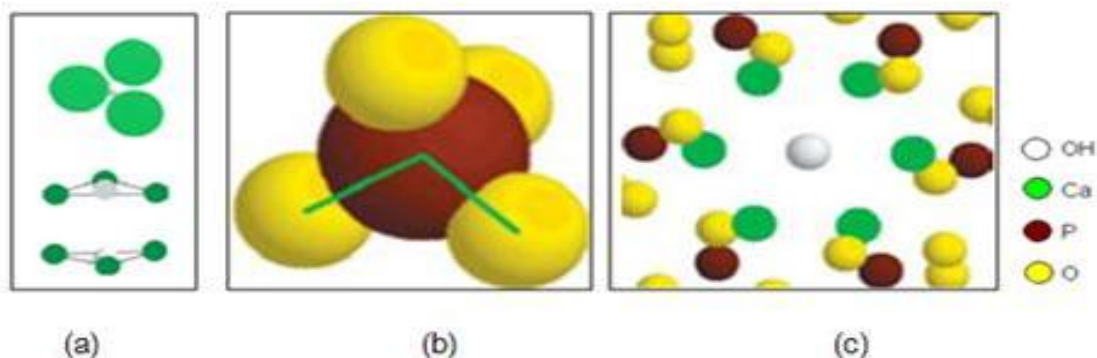
Figura 5. Estructura de la HAP^[13]



Fuente: Kaneda, Kiyotomi. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry^[13]

En la figura 6a podemos encontrar una representación de los triángulos conformados por los enlaces $\text{Ca} - \text{OH}$, y la conformación en columna, con los OH ubicados en el eje central.^[14] En la figura 6b la representación del ión fosfato tetragonal y en la figura 6c se representa la aparente distribución hexagonal de los átomos de calcio alrededor de los OH,^[15] este supuesto hexágono son enlaces de CaOH sobrepuestos.

Figura 6. (a) Triángulos formados por los enlaces CaOH, en el eje z. (b) Representación tetragonal del ión fosfato. (c) Aparente distribución hexagonal de los átomos de Ca alrededor de los OH .



Fuente: Kaneda, Kiyotomi. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry.^[15]

En la tabla 2 se encuentran resumidas las principales propiedades de las hidroxiapatitas.

Tabla 2. Constantes y parámetros estructurales de la hidroxiapatita.^[13]

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS HAPS				
PM [g/mol]	Densidad [g/ml]	Índice de refracción	Punto Fusión [°C]	Parámetros estructurales
1004.64	3.219	1.644	>1500	a = b = 9.4176 c = 6.8814 $\alpha = \beta = 90^\circ$

Fuente: J.C. Elliot. Structure and Chemistry of the Apatites and other calcium orthophosphates.^[13]

Existen distintos métodos para sintetizar HAP, entre ellos se encuentran el método de combustión, el método Sol-gel^[12] y el de precipitación,^[9] siendo este último el

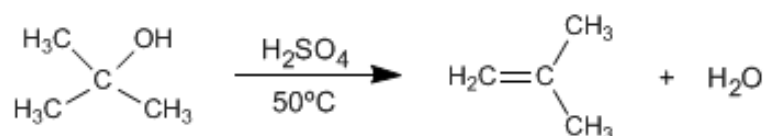
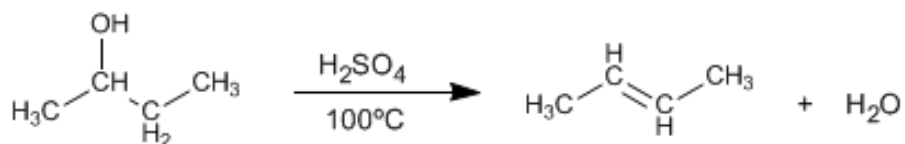
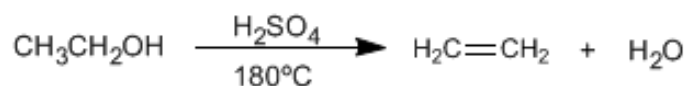
más común, ya que permite obtener cantidades considerables del material de forma económica, así que este es el método de síntesis a emplear. ^[16]

Dentro de los estudios realizados en este campo, se encuentran variaciones importantes en los pasos de preparación, los reactivos de partida y se ha estudiado la influencia de condiciones como pH, temperatura, concentración de los reactivos, orden de adición de los mismos, etc. Los reactivos de partida son muy importantes cuando se desea obtener un producto puro, deben escogerse reactivos que no contengan iones que puedan ocupar o sustituir iones de la red, por ejemplo Na, K, Cl, Mg, esto dependiendo de las características que se quieran. La concentración de los reactivos de partida determina en parte la proporción Ca/P del producto a obtener. Uno de los aspectos más importantes, que merecen especial atención es el pH, cuando se analizan las propiedades de las HAPs, se encuentra que estas tienen un pH de formación superior a 9, ^[17,18,19] a valores inferiores se promueve la producción de otros fosfatos de calcio, por esta razón es necesario hacer la síntesis en medio básico.

2.4. REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL A ETILENO

Reacción: Para llevar a cabo la síntesis de etileno sobre catalizador HAP se sigue el mecanismo de reacción de deshidratación de un alcohol presentado en la Figura 7. La reacción clásica de deshidratación a nivel de laboratorio se realiza con ácido sulfúrico concentrado, que actúa como catalizador a 180°C. ^[20]

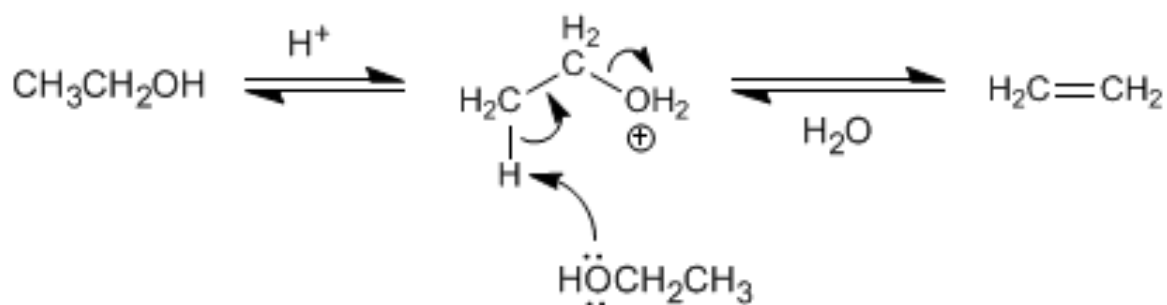
Figura 7. Reacción general de conversión de diferentes alcoholes a alquenos.



Fuente: El autor

El tratamiento de alcoholes con ácidos a elevadas temperaturas provoca la pérdida de agua, a través de mecanismos E1 o E2. En las condiciones de reacción, se observa que los alcoholes terciarios deshidratan mejor que los secundarios, y estos a su vez mejor que los primarios^[20]. Cualquier catalizador con propiedades semejantes a las del mecanismo de reacción, podrá eventualmente llevar a cabo la síntesis de etileno con buenos rendimientos, teniendo en cuenta la afinidad de los sitios reactivos y su cantidad.

Figura 8. Mecanismo de deshidratación de alcoholes primarios



Fuente: El autor

Los alcoholes primarios deshidratan mediante mecanismo E2. La reacción de deshidratación podría realizarse con un catalizador bifuncional, que contiene tanto funciones ácidas como funciones básicas. Ya que es una ruta sintética efectiva, es el modelo utilizado para obtener etileno a partir de etanol aplicado al catalizador.

2.5. ESTADO DEL ARTE E HISTORIA DE LA OBTENCIÓN DE ETILENO

El etileno se ha utilizado en la práctica desde los antiguos egipcios, que hacían muescas a los higos para estimular la maduración (la herida estimula la producción de etileno por los tejidos de la planta). Así que estos constituyen los primeros registros de métodos de producción de etileno, inicialmente por el ciclo biológico que se lleva a cabo en las plantas. Posteriormente, en la antigua China se quemaba incienso en cuartos cerrados para realzar la maduración de peras, esto indica que ya se conocía que existe un compuesto que puede ser utilizado como acelerador de la maduración de los frutos, lo cual constituyó uno de los primeros usos del etileno. En 1864, se descubrió que los escapes del gas de las lámparas de carbón que iluminaban las calles provocaban en las plantas adyacentes la disminución del crecimiento, el torcimiento o epinastia y espesamiento anormal de los vástagos de las plantas de los alrededores. ^[23]En

1901, el ruso Dimitry Neljubow demostró que el componente activo que ocasionaba estos fenómenos, era el etileno, de donde se investigó su primera forma de síntesis y uso.

No fue hasta 1934 que Gane divulgó que las plantas sintetizan el etileno. ^[24] En 1935, Crocker propuso que el etileno era la hormona de la planta responsable de la maduración de los frutos, así como de la inhibición de tejidos vegetativos que provocaban la caída de las hojas. ^[25] Por otro lado se ha utilizado en la síntesis orgánica en innumerables reacciones de oxidación, polimerización, halogenación, alquilación etc.

En el campo industrial debido a sus propiedades es una fuente de combustible y desde 1900 se ha estudiado su producción principalmente por craqueo térmico. Los métodos actuales proponen el uso de catalizadores para su síntesis, ya que son sostenibles y ambientalmente amigables.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

3.1.1. Síntesis de HAP por precipitación. Las HAPs fueron preparadas por el método de precipitación. Como el objetivo era sintetizar HAPs no estequiométricas^[26]; se mezclaron los volúmenes adecuados de las soluciones de partida 0,6 M y 0,4 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ respectivamente, a las cuales se ajustó previamente el pH entre 11-12 con solución concentrada de NH_4OH . Las soluciones se mezclaron y agitaron vigorosamente. El precipitado formado se filtró, se lavó y se secó en una estufa. El polvo resultante se pulverizó en un mortero de ágata, se calcinó y se obtuvo el polvo de hidroxiapatita. Los parámetros que se variaron fueron la relación Ca/P y la temperatura de calcinación para preparar las siguientes HAPs:

Tabla 3. HAPS Sintetizadas por el método de precipitación

Tcal(°C)/ Rel.Ca-P	1.59	1.62	1.65
450	HAP159T450	HAP162T450	HAP165T450
600	HAP159T600	HAP162T600	HAP165T600
900	HAP159T900	HAP162T900	HAP165T900

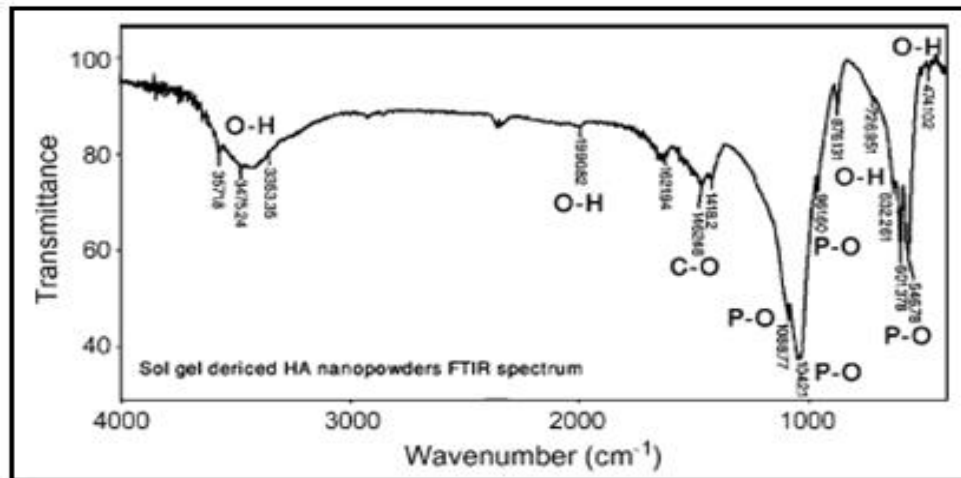
3.2. Caracterización de las Hidroxiapatitas

3.2.1.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR. Dentro de las técnicas que nos permiten corroborar la presencia cualitativa de grupos funcionales propios de la hidroxiapatitas tenemos la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.^[27,28] Para el análisis de las hidroxiapatitas los espectros de infrarrojo (IR) se

tomaron en el espectrofotómetro con Transformada de Fourier FTIR Tensor 27 Bruker empleando la técnica de la pastilla de KBr.

A continuación se muestra un espectro de infrarrojo típico de una hidroxiapatita con marcación de las bandas más representativas.^[29,30]

Figura 9. Espectro FTIR de hidroxiapatita



Fuente: Bigi, A., Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol-gel process

Las señales de infrarrojo características reportadas en la literatura para las hidroxiapatitas aparecen en la tabla 4.^[29,30]

Tabla 4. Frecuencias en el espectro infrarrojo para la hidroxiapatita

Frecuencia cm ⁻¹	Grupo Funcional	Asignación
546 - 632	-P-O	Tensión asimétrica
726 - 876	-O-H	Tensión
961	-P-O	Tensión simétrica
1042	-P-O	Tensión asimétrico

1088	-P-O	Tensión asimétrico
1418-1621	-C-O	Balaceo simétrico
1990	-O-H	Tensión
3353-3571	-O-H	Tensión

Fuente: Kumar, R; Temperature Driven Morphological Changes of Chemically Precipitated Hydroxyapatite Nanoparticles.

Las bandas de Infrarrojo para las HAPs puras, comprenden las vibraciones de balanceo y alargamiento del enlace P-O del ión fosfato junto con las bandas vibracionales del grupo OH. En algunos casos, se observa la presencia de la banda de absorción del ión carbonato (CO_3^{2-}) como consecuencia del entrapamiento del CO_2 en algunas de las etapas de síntesis y/o a la no eliminación del mismo en el proceso de calcinación.

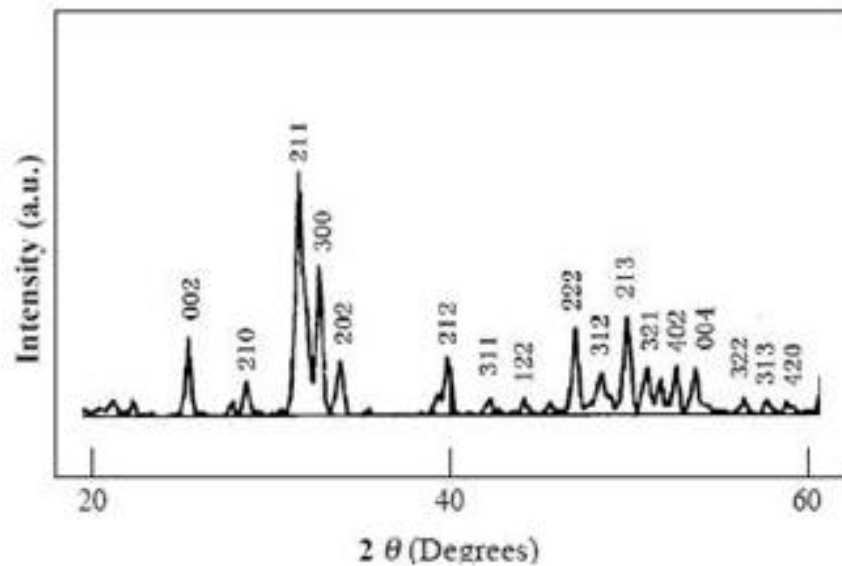
3.2.1.2. Difracción de rayos x. La cristalinidad, pureza y número de fases presentes en las muestras de hidroxiapatitas sintetizadas, se determinó por Difracción de rayos X de polvo. Para la interpretación de los patrones de difracción, la identificación de una especie se fundamenta principalmente en la posición de las líneas en términos de 2θ y sus intensidades relativas.

Existen bases de datos como la JCPDS que poseen una gran cantidad de difractogramas característicos que se emplean como patrones en la interpretación de las señales obtenidas midiendo la intensidad de las líneas de difracción y comparándola con estos patrones es posible realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de un compuesto formado por una sola fase e inclusive de mezclas cristalinas.

Donde, λ representa la longitud de onda para la radiación $\text{CuK}\alpha$ es decir 0.15406 nm, B es la altura media del pico más ancho a consideración en radianes, y θ es el ángulo de difracción. En la figura 10 se muestra un patrón de difracción de rayos X característico de una hidroxiapatita reportada en la literatura.

El análisis de la estructura cristalográfica y la composición de las fases de la hidroxiapatita fue llevado a cabo por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D-MAX_III/B equipado con un monocromador de gráfico, radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ operado a 40kV y 20 mA. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Figura 10. Perfil de difracción de rayos X típico de una hidroxiapatita.

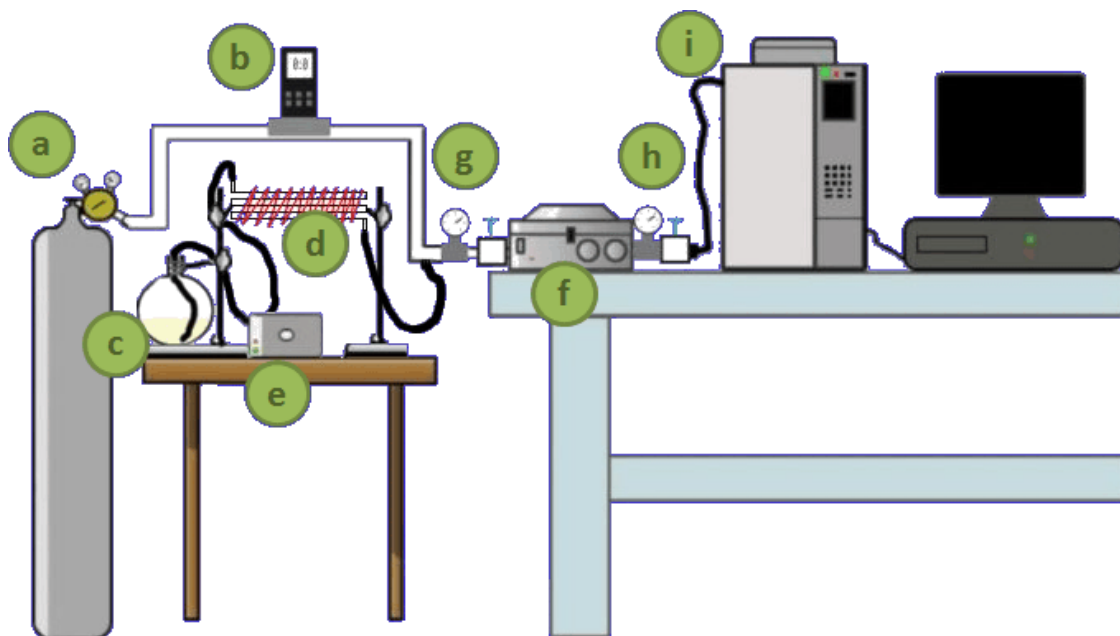


Fuente: FENG, Wang; A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders.

3.3. AUTOMATIZACIÓN DEL MONTAJE

3.3.1. Sistema de reacción. El sistema de síntesis de etanol consta de una cámara de evaporación previa, la cual evapora una cantidad medida de etanol y lo lleva al horno donde ocurre la reacción. Los productos de reacción se monitorean en línea y en tiempo real por cromatografía de gases. Los elementos que conforman el sistema completo se puede observar en el esquema de la figura 11:

Figura 11. Sistema de reacción para la síntesis de etileno a partir de etanol sobre hidroxiapatitas



Fuente: El autor

El nitrógeno gaseoso utilizado como gas de arrastre (a) empuja al etanol evaporado, con un flujo controlado mediante un controlador de flujo másico AlicatScientific 16 Series (b). El etanol se lleva del reservorio (c) al evaporador (d) por medio de una bomba peristáltica (e). La mezcla nitrógeno/etanol pasa al

reactor, el cual reposa en un Horno ThermoScientificLinderberg Blue L (f), que controla en forma precisa la temperatura de reacción. El reactor cuenta con manómetros a la entrada y salida (g y h) para hacer las medidas de la presión durante los experimentos. Finalmente, el sistema es acoplado a un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-2014 (i).

El reactor consistió de un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 4mm, empacado con pellets de HAP con un tamaño de partícula de malla entre 20 y 28mesh. El volumen del catalizador empacado fue de 0,6 mL. La temperatura de reacción es fue uno de los parámetros a evaluar, mientras que la presión se trabajó a condiciones atmosféricas.

3.3.2. Cromatografía de gases. Finalmente, el sistema es acoplado a un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado con un detector FID y una columna capilar apolar BP-1 marca SGE (30 m x 0.32 mm x 0.5 μ m), con fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano, mediante una válvula de seis puertos.

El método cromatográfico empleado consiste en partir de una temperatura de 40°C durante 10 minutos, posteriormente la temperatura aumenta hasta llegar a 200°C con una rata de calentamiento de 16°C/min, y un tiempo de espera final de 1 minuto.

3.4. PARÁMETROS DE LA REACCIÓN

3.4.1. Tamaño de partícula. En la preparación de las muestras de catalizador de HAP, se seleccionó un tamaño de partícula de diámetro entre 0.68 y 0.8 mm, por tratarse de un sistema catalítico en el que no se considera que la eficiencia de la reacción y su selectividad dependan del tamaño de partícula del catalizador, siguiendo por tanto las reglas de una catálisis tipo Bulk. Se prepararon las partículas del diámetro escogido con un pastillero de acero, luego se trituró la pastilla y se pasó por dos mallas de tamizado de 0.68 y 0.8 mm.

3.4.2. Relación Ca/P de las HAPs. En la preparación de las muestras de HAP se calcularon las relaciones de volúmenes necesarios de las soluciones 0,6 y 0,4 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ respectivamente, para preparar las hidroxiapatitas con las relaciones molares de Ca/P a estudiar: 1.59, 1.62 y 1.65.

3.4.3. Temperatura de calcinación de las HAPs. Las HAPs sintetizadas, se calcinaron a las temperaturas de calcinación de 450, 600 y 900°C.

3.4.4. Tiempo de contacto. En los experimentos de reacción, se varió el tiempo de contacto, variando el flujo con el que transporta el nitrógeno al etanol evaporado sobre la HAP en el reactor.

3.3.5 Temperatura de la reacción. Las temperaturas de reacción estudiadas fueron 450°C, 350°C y 300°C.

3.5. ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para el análisis por espectrometría de masas, el sistema contaba con válvulas solenoides que permitieron desviar el flujo de salida del reactor hacia un condensador que permitió recolectar la muestra y analizarla en un sistema GC-MS modelo Agilent Technologies 6890 N acoplado con un espectrómetro de masas de impacto de electrones y equipado con una columna DB-WAX (60m x 0,25mm x 0,25µm). Este análisis permitió identificar los productos de la reacción.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE HAPs

4.1.1. Método de síntesis por precipitación. Las hidroxiapatitas preparadas con diferentes relaciones Ca/P se sintetizaron con un rendimiento de reacción promedio de 91.5%. En todos los casos se obtuvieron 10 g de un polvo blanco como el que se muestra en la figura 12.

Figura 12. Polvo de HAP sintetizada por el método de precipitación.



Fuente: El autor

4.2. Caracterización

4.2.1.1. Espectroscopia infrarroja FT-IR. Los espectros FT-IR de las HAPs sintetizadas (Anexos 1-5) se compararon con el espectro IR teórico (figura 9) y sus correspondientes señales (tabla 4). En la tabla 5 se presentan las bandas asignadas a las HAPs con relación Ca/P de 1.59, 1.62 y 1.65, los resultados obtenidos permiten concluir que la temperatura de calcinación no afecta los grupos funcionales presentes, pero si su ordenamiento dentro de la red cristalina lo cual

es ideal para la identificación, pero el ancho de banda y su intensidad (Ver Anexos 1,2, y 3)

Tabla 5. Señales de los espectros de las HAP sintetizadas y las señales teóricas.

Frecuencia Teórica (cm ⁻¹)	HAP 1.59 (cm ⁻¹)	HAP 1.62 (cm ⁻¹)	HAP 1.65 (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Asignación
546 - 632	553	586	554	-P-O	Tensión asimétrica
726 – 876	609	602	608	-O-H	Tensión
961	974	962	974	-P-O	Tensión simétrica
1042	1044	1037	1043	-P-O	Tensión asimétrico
1088	1080	1070	1070	-P-O	Tensión asimétrico
1418-1621	1626	1663	1665	-C-O	Balanceo simétrico
1990	1990	1991	1997	-O-H	Tensión
3353-3571	3455	3453	3460	-O-H	Tensión

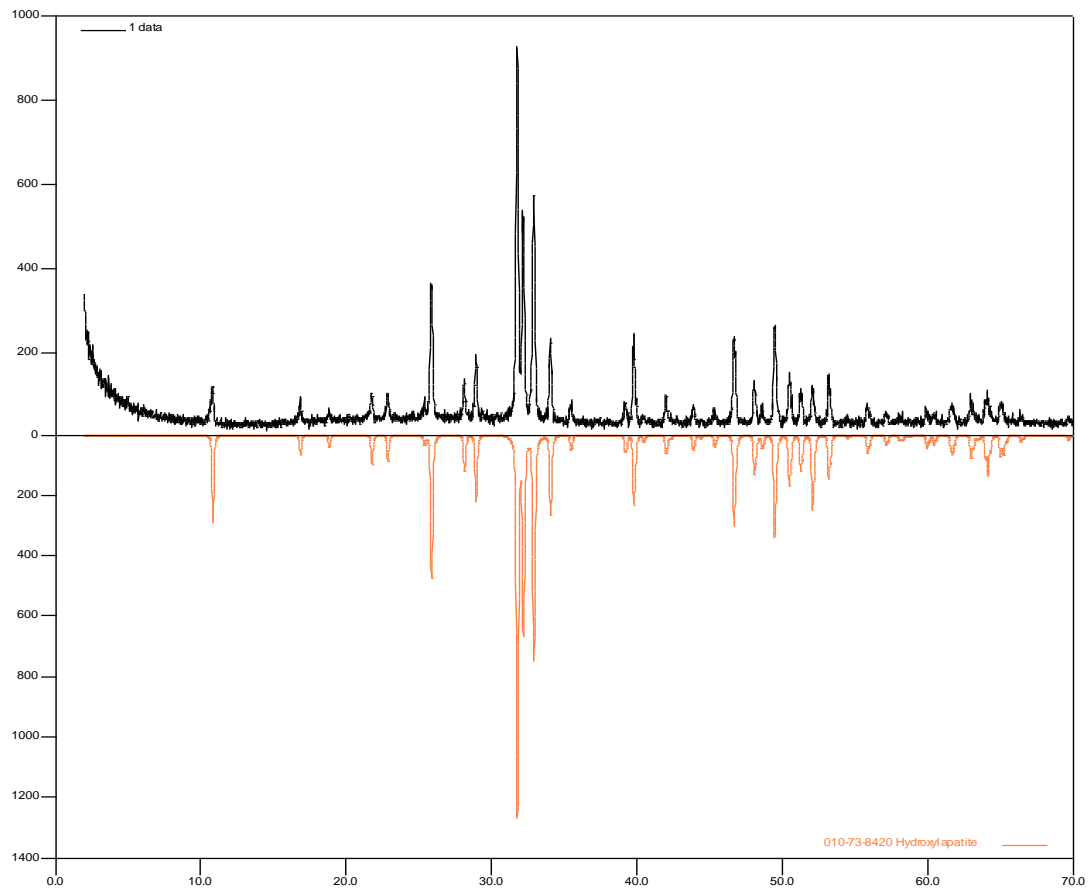
Para las HAP sintetizadas con relación Ca/P de 1.59 sintetizadas a diferentes temperaturas, la intensidad de la señal a 3450 cm⁻¹ es mayor y adicionalmente muestra una señal característica de la presencia de humedad, por lo que se considera que esta HAP posee un mayor carácter higroscópico que las demás.

En los espectros se observan corrimientos de las señales de entre 10 a 30 cm⁻¹, sin embargo, todos los grupos funcionales están presentes, descartando la formación de otras fases o presencia de interferencias. Cada uno de los espectros se tomó por triplicado y las señales promedio variaron en un máximo de 5 cm⁻¹.

4.2.1.2. Difracción de rayos X. Se obtuvieron los difractogramas correspondientes a cada HAP sintetizada, en la Figura 13 se presenta a manera

de ejemplo el difractograma de una de las HAPs la parte inferior de la figura corresponde al espectro de HAP que contiene la base de datos DF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Figura 13. Difractograma de HAP1.65T900



La coincidencia de señales es alrededor del 94% en intensidad y definición, analizadas con el programa Search/match[®]. Se observa claramente que la HAP sintetizada es de alta pureza y que no hay presencia de otras fases como la Whitlockita (β - TCP). La estructura de la HAP calcinada a 900°C tiene mayor grado de cristalinidad con respecto a las demás temperaturas de calcinación que arrojan señales con mayor ruido de fondo, indicando un ordenamiento estructural menor.

4.3. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA EL MONITOREO DE LA REACCIÓN

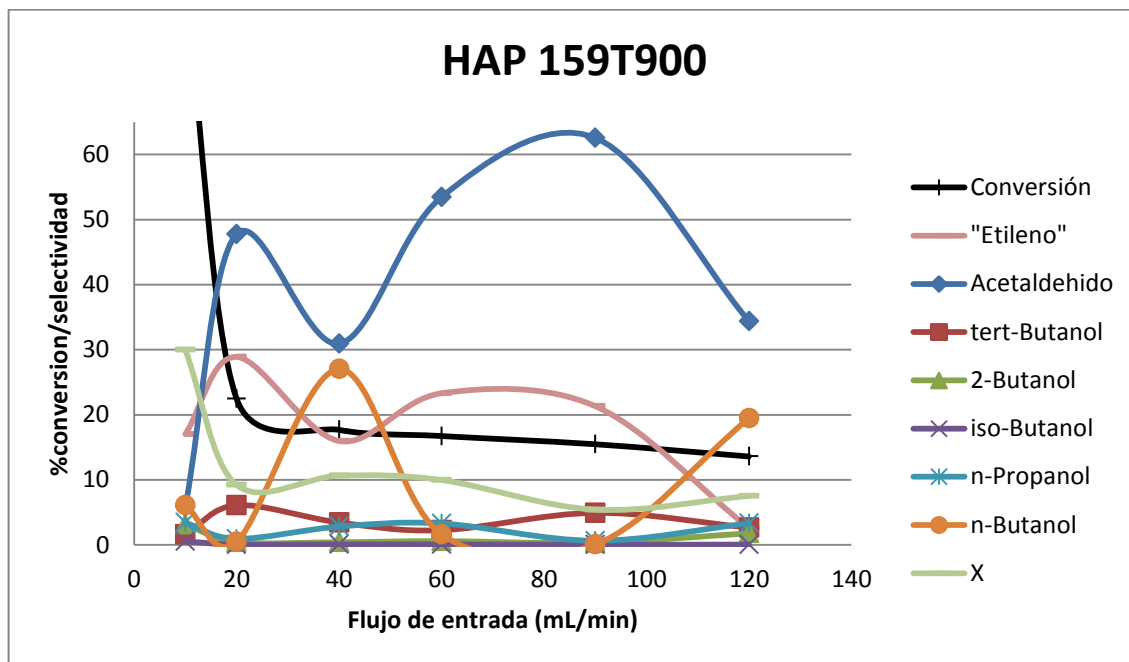
Se evaluaron diferentes métodos cromatográficos para monitorear los productos de la reacción. Se utilizaron diferentes pendientes de temperaturas y al final se seleccionó el método que consiste en partir de una temperatura de 40°C durante 10 minutos hasta llegar a 200°C con una tasa de calentamiento de 16°C/min, y un tiempo de espera final de 1 minuto. Con esto se garantiza que todos los productos de la reacción presenten valores de resolución superiores a 1.5, en un tiempo de análisis razonable y que eluyan de la columna por orden de temperaturas de ebullición, por tratarse de una columna apolar.

4.4. VARIABLES DE LA REACCIÓN

4.5. Relación Ca/P de la HAP

4.5.1.1. Hidroxiapatita HAP159T900. Para cada relación molar de HAP se realizó la reacción de conversión a etileno, se parte de la menor relación molar y la mayor temperatura de calcinación, en donde se ha visto que se obtienen mejores valores de conversión a etileno en experimentos preliminares. Se define la conversión como el porcentaje de etanol que se convierte en los diferentes productos de reacción y la selectividad como la conversión exclusiva a etileno, con estos valores se realizó el análisis para seleccionar el mejor catalizador, los resultados obtenidos se presentan enseguida:

Figura 14. Productos de reacción HAP159T900

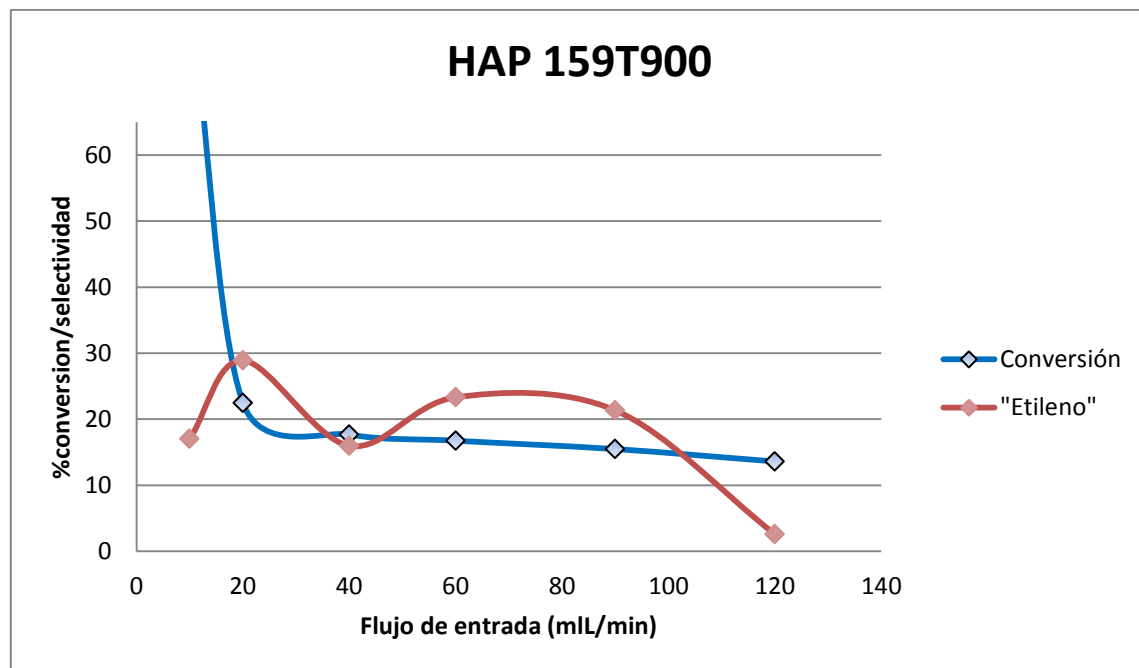


En la gráfica se observa que los mejores valores de conversión se obtienen a valor de flujo de entrada de alimento de etanol bajo, lo cual indica que la reacción se lleva mejor cuando el tiempo de residencia en el catalizador es alto. El acetaldehído es el mayor producto de la reacción, ya que las características del catalizador, indican presencia de mayor concentración de sitios ácidos, lo cual facilita la formación de este producto.

Se observa una estrecha relación entre la producción de n-butanol y acetaldehído, en donde se observa que el acetaldehído es un intermedio para la producción de n-butanol, porque se consume al aumentar la cantidad de butanol.

Los isómeros del butanol se mantienen relativamente estables a diferentes flujos, lo cual indica que la síntesis de estas moléculas se lleva a cabo mediante reacciones paralelas e independientes, consideradas así por tratarse de reacciones en estado gaseoso.

Figura 15. Conversión y Selectividad en la Producción de Etileno HAP159T900

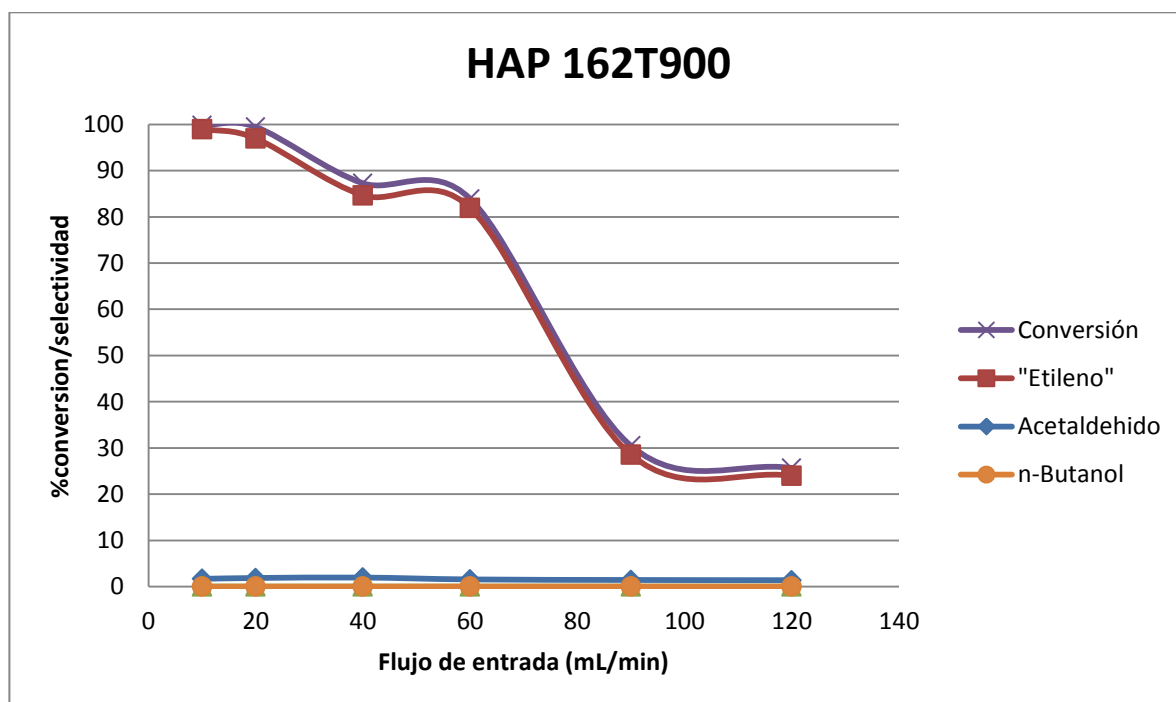


En la figura 15, se observa que la selectividad en la conversión a etileno para este catalizador, es baja puesto que en el mejor caso solo el 30% de la conversión total corresponde al producto de interés, el etileno. Esto se debe a la acidez del catalizador que promueve la formación de otros productos mediante reacciones consecutivas del acetaldehído, lo cual afecta la selectividad. Este catalizador resulta óptimo para la reacción de conversión de etanol a butanol, el cual se estudia actualmente en el laboratorio LIQS-UIS y a nivel internacional^[9] pero no funciona en la conversión a etileno, por lo cual se descarta.

4.6. Hidroxiapatita HAP162T900

Para la relación molar de 1.62 se obtienen los siguientes productos:

Figura 16. Productos de reacción HAP162T900

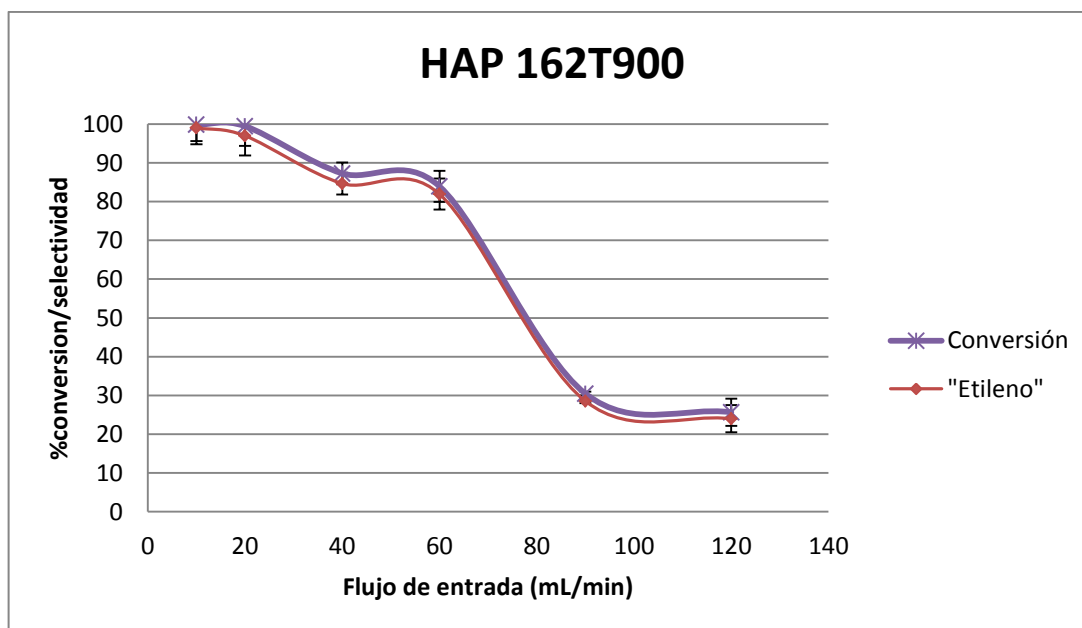


En la gráfica se observa que los mejores valores de conversión se obtienen a valores de flujo de entrada de carga bajos. A las condiciones experimentales de este ensayo la cantidad de acetaldehído producido disminuye dramáticamente, debido a que por las características del catalizador, hay una presencia más equilibrada de sitios ácidos y básicos, la competencia por los sitios ácidos da como resultado la baja concentración de acetaldehído como producto de reacción.

También se observa una estrecha relación entre la producción de n-butanol y acetaldehído, debido a que la producción de butanol también disminuye

dramáticamente. Los isómeros del butanol no aparecen en este catalizador, debido a la falta de sitios ácidos, que imposibilita su formación.

Figura 17. Conversión y selectividad a etileno HAP162T900



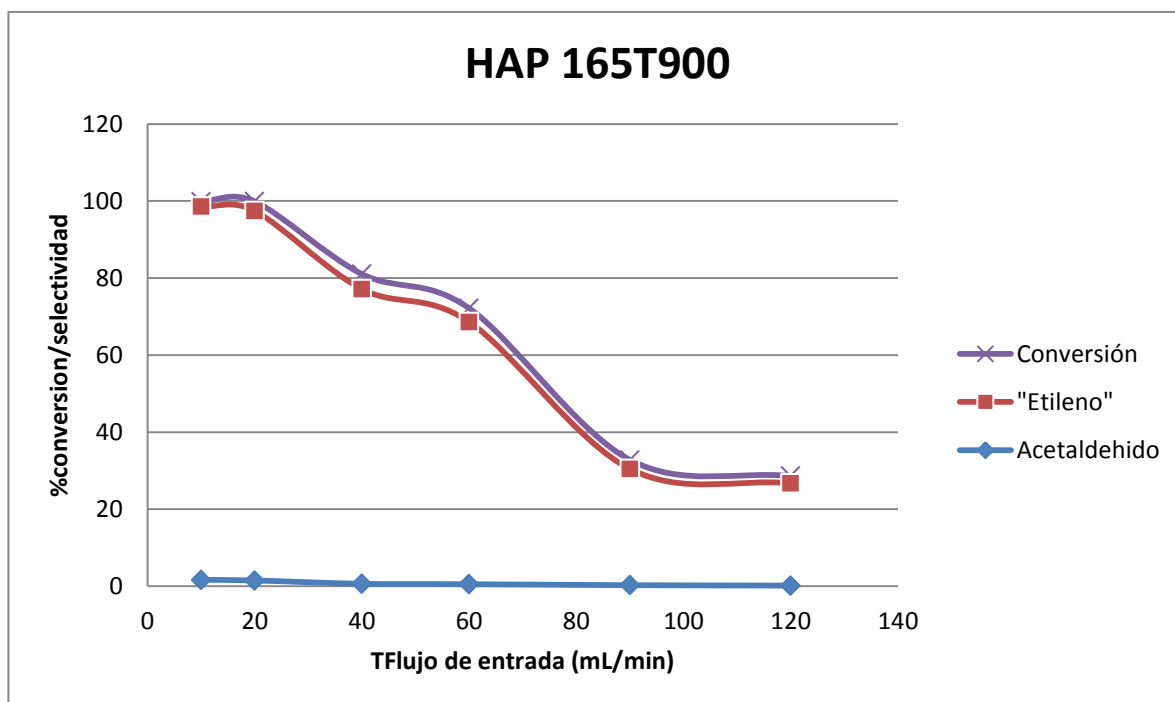
En la figura 17, se observa que a medida que el flujo de la carga aumenta, disminuye tanto la conversión, como la selectividad de la reacción. Con el menor flujo de trabajo, se obtiene una conversión del 97% de etanol hacia los productos, el etileno representa el 98% de los productos, entonces existe una alta selectividad en la conversión. La menor cantidad de sitios ácidos se refleja en una menor disponibilidad de sitios para que se formen productos secundarios.

Por el contrario la mayor cantidad de sitios básicos, favorece la reacción de deshidratación, mecanismo por el cual se forma el etileno (ver figura 8).

4.7. Hidroxiapatita HAP165T900

Para la relación molar de 1.65 se obtienen los siguientes productos:

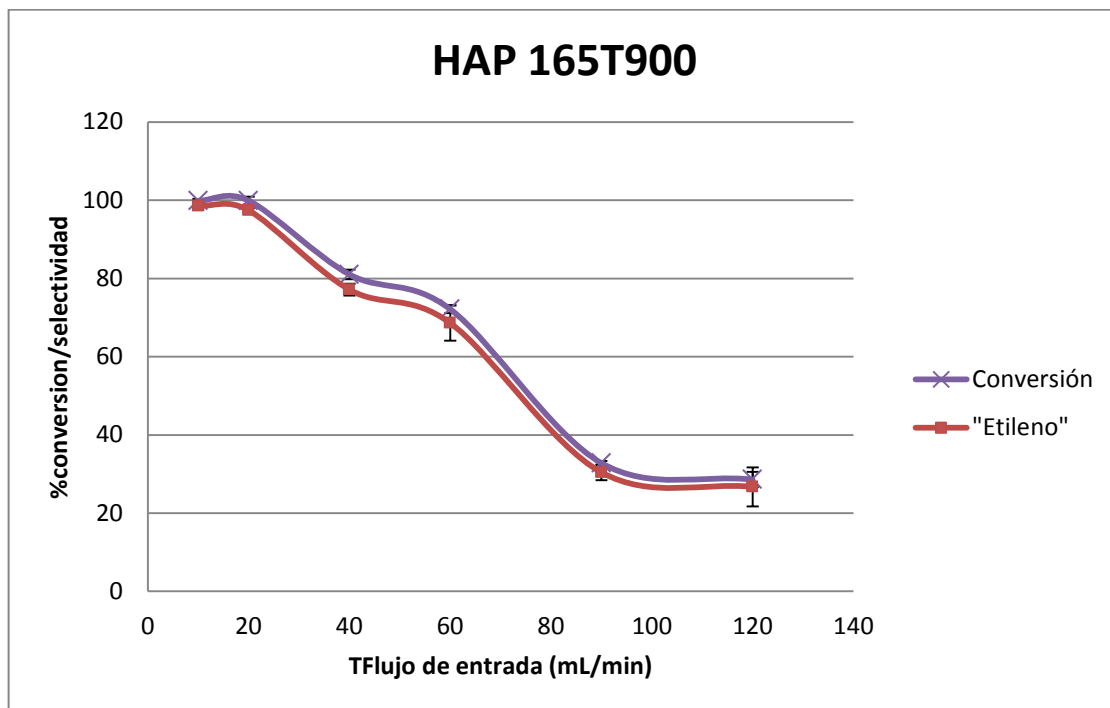
Figura 18. Productos de reacción HAP165T900



En la gráfica 18, se observa que los mejores valores de conversión se obtienen a valores de flujo de entrada bajos. Se concluye que los valores de flujo por debajo de 20 mL/min, permiten obtener buenos valores de conversión y selectividad a etileno.

El acetaldehído producido es casi nulo, debido a que por las características del catalizador, la mayor presencia de sitios básicos con respecto a los sitios ácidos, dificulta la síntesis de este producto, que se forma en los sitios ácidos del catalizador.

Figura 19. Conversión y selectividad a etileno HAP165T900



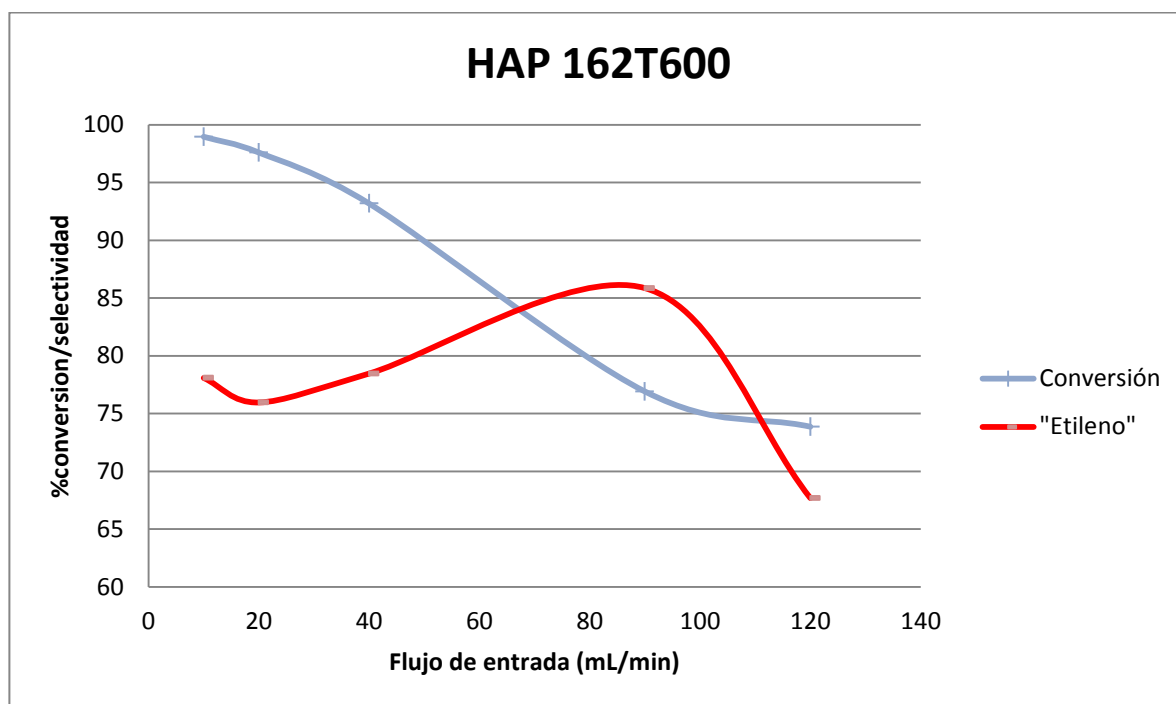
En la figura 19, se observa que a valores de flujo bajos el 98% de etanol se convierte a los productos, de los cuales un 98% es el producto de interés, etileno. Son los valores más altos de conversión y selectividad obtenidos en todos los experimentos realizados, por lo cual se seleccionan dichas condiciones y catalizador para llevar a cabo la reacción definitivamente.

La producción exclusiva de etileno se debe a que la basicidad del catalizador promueve la formación del producto mediante la deshidratación del alcohol sin que ocurran reacciones secundarias. Los resultados reportados en todos los casos corresponden al promedio de cinco experimentos realizados para cada valor de flujo, lo cual permite concluir que hay buena reproducibilidad.

4.7.1. Temperatura de calcinación. Para las relaciones molares de mejor desempeño, se evaluó el rendimiento de la reacción a diferente temperatura de calcinación, obteniendo los siguientes resultados:

4.8. Hidroxiapatita HAP162T600

Figura 20. Productos de reacción HAP162T600



En la gráfica 20, se observa que al aumentar el flujo de entrada de etanol al sistema de reacción, la conversión hacia los productos disminuye dramáticamente, pero la selectividad aumenta, debido a que al aumentar el flujo se obtiene mayor cantidad de etileno.

Productos de reacción como el acetaldehído, butanol y sus isómeros no se observan debido a la presencia de sitios básicos en el catalizador, lo cual inhibe la formación de estos productos, que requieren sitios ácidos para su formación. A su vez el difractograma de la HAP calcinada a 600°C de la HAP, sugiere que posee

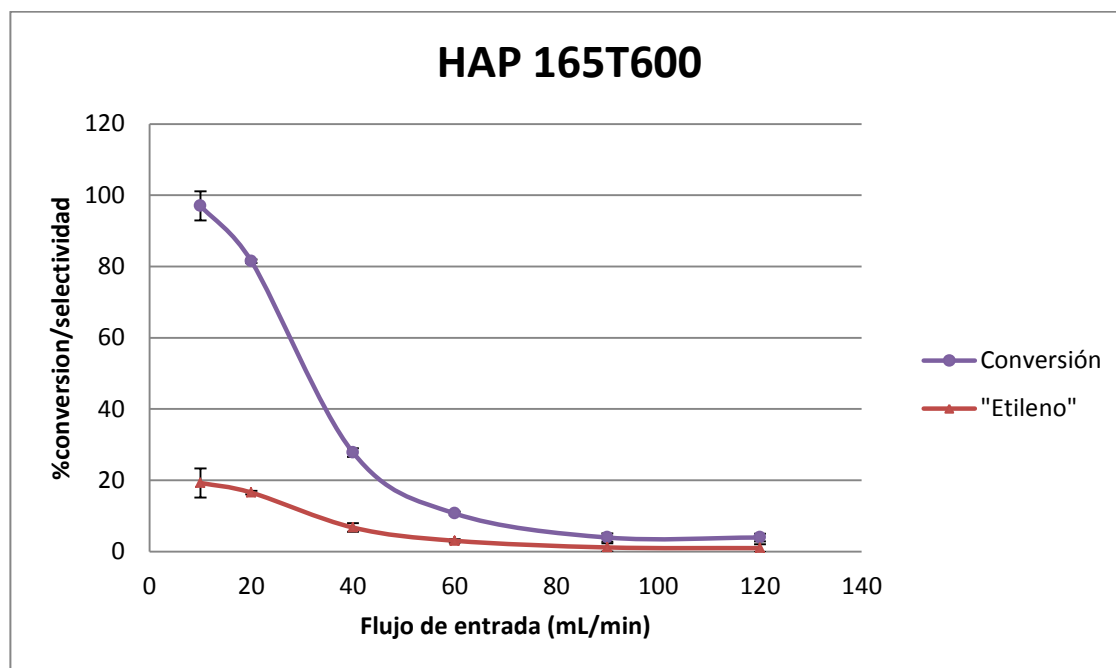
un menor grado de cristalinidad y más defectos de red, lo cual incide en la selectividad, por ende al aumentar el flujo de entrada, es decir disminuir el tiempo de residencia del etanol reaccionante en el catalizador, se obtienen resultados de conversión desfavorables, como se observa en la figura 20. En cuanto al sistema de reacción, utilizando valores de flujo máximos, el empacado del catalizador en el reactor se ve afectado al transcurrir varias reacciones, lo cual requiere adaptaciones en el sistema o cambiar el empacado.

4.3.2.2 Hidroxiapatita HAP165T600. En la gráfica 21, se observa que los mejores valores de conversión se obtienen a valor de flujo de entrada bajo. La selectividad también sigue esta tendencia.

El acetaldehído, butanol e isómeros producidos no se observan debido a que el catalizador si bien posee mayor cantidad de sitios básicos, también tiene una temperatura de calcinación de 600°C que introduce defectos en la estructura cristalina, que impiden la formación de estos productos. El valor de conversión es alto, pero la selectividad es baja, ya que se forman productos no detectados como agua, lo cual hace que se descarte este catalizador.

Los catalizadores preparados a temperaturas de calcinación de 450°C se descartaron también porque la conversión no era superior al 50% y la selectividad a etileno no superaba el 20%.

Figura 21. Productos de reacción HAP165T600



4.8.1. Tiempo de contacto. El tiempo de contacto o de residencia sobre el catalizador, depende del flujo de entrada de etanol al sistema de reacción. Para los catalizadores estudiados anteriormente, se observa que valores de flujo entre 10 y 20 mL/min de etanol, permite obtener buenos valores de conversión. Estos son los menores flujos que permite obtener la bomba peristáltica a nivel de laboratorio pero arroja la posibilidad de sofisticar el sistema para estudiar valores inferiores de flujo. A nivel industrial, el tiempo de contacto seleccionado representa una ventaja, ya que al escalarse la producción, se obtienen tiempos de producción competentes.

4.8.2. Temperatura de la reacción. Se realizaron experimentos para analizar diferentes temperaturas de reacción, con el catalizador de mejor rendimiento HAP165T900 obteniendo lo siguiente:

Tabla 6. Variación de la temperatura de reacción

T reacción °C	%Conversión	%Selectividad a etileno
300	30	40
350	82	80
400	98	98
450	81	77

El cromatograma obtenido se muestra en el anexo 17, para la temperatura de 350°C que resultó la mejor temperatura en cuanto a rendimiento se refiere. Esto resulta una ventaja ya que los procesos actuales requieren temperaturas de craqueo para el caso de los procesos petroquímicos de 800°C. [6]

4.9. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS POR MS

Los productos obtenidos en la reacción de conversión de etanol a etileno por la HAP165T900 se analizaron en un equipo GC-MS y la identificación de los compuestos presentes se resume en la Tabla 7:

Tabla 7. Productos de reacción analizados por MS

N	Tiempo Ret. (s)	Compuesto	Ancho	Área	Tiempo inicio (s)	Tiempo fin (s)	%Área
1	4.114	etileno	0.947	7478454	3.967	4.204	96
2	4.291	1,3-butadieno	0.034	39636	4.204	4.378	0.1
3	4.427	3-hexeno	0.024	4986	4.396	4.45	0.01
4	4.488	Etil-eter	0.029	66982	4.45	4.612	0.21
5	4.719	Etoxi-eteno	0.031	9046	4.612	4.767	0.02
6	4.807	Acetaldehido	0.04	85280	4.767	4.879	0.12
7	4.917	Acetaldehido	0.036	41096	4.879	5	0.08
8	7.245	Acetato de	0.058	39863	7.175	7.358	0.08

		etilo					
9	7.445	1,1-dietoxi-etano	0.122	40726	7.358	7.729	0.08
10	9.672	etanol	0.299	671178	8.427	9.893	3
11	13.624	2-butenal	0.068	76234	13.456	13.762	0.02
						TOTAL	100

Se observa que por espectrometría de masas, se detectan mayor cantidad de productos. Sin embargo, los valores de conversión y selectividad se mantienen con respecto a los detectados por el sistema de Cromatografía de Gases en línea, así que no representan un problema en la eficiencia de la reacción, puesto que esta mezcla de gases obtenidos se puede separar fácilmente para obtener etileno puro, mediante un sistema de destilación-flash.

La caracterización del etileno sintetizado además de la identificación hecha por Espectrometría de Masas se hizo empleando Espectroscopía Infrarroja, el espectro IR del producto se presenta en el anexo 6 confirmando la obtención de etileno.

4.10. MECANISMO DE LA REACCION

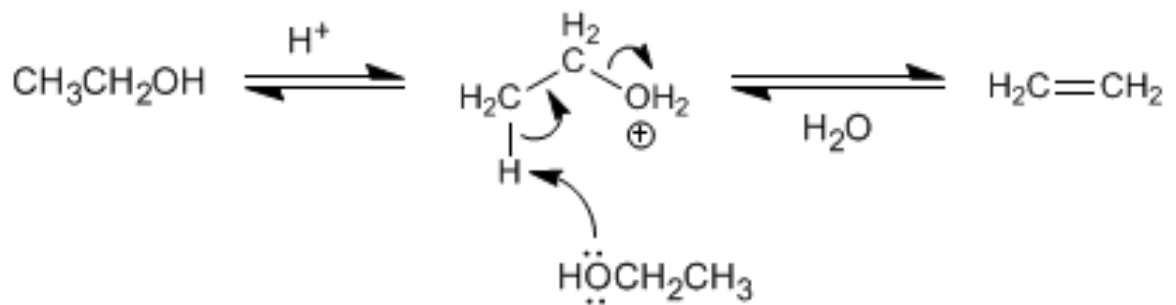
Los resultados experimentales nos permiten confirmar que la conversión de etanol a etileno se realiza mediante un mecanismo E2 como se había planteado en la Figura 8, resultado de la presencia en el catalizador de sitios ácidos y básicos, facilitando el paso más importante propuesto por el mecanismo de reacción el cual consiste en una deshidratación de la molécula gracias a los sitios básicos presentes en el catalizador.

Las relaciones molares altas de Ca/P favorecen el trabajo de deshidratación, ya que estas proveen una mejor absorción sobre la superficie, el flujo de carga en el reactor debe ser bajo para que el tiempo de residencia permita que la molécula de etanol interaccione con el catalizador y sea capaz de formar el intermedio del paso

2, en el mecanismo propuesto en la literatura para obtener etileno, la molécula de etanol es la que desprotona el intermedio formado, pero la gran cantidad de sitios básicos de la HAP hacen que todas las etapas ocurran sobre el catalizador, comparando el proceso con reacciones similares como la síntesis del butanol soportada con el mecanismo de reacción de Guerbet, en donde la molécula se adsorbe sobre la superficie de la HAP y allí ocurren las diversas etapas, entonces la reacción sigue siendo tipo E2, pero se lleva a cabo con la molécula de etanol adsorbida por la HAP.

La temperatura de calcinación de la hidroxiapatita es importante ya que por efecto “annealing” las altas temperaturas permiten obtener una estructura más cristalina, favoreciendo la deshidratación de una molécula intermedia plana que se dificultaría si la estructura es amorfa.

Figura 22. Mecanismo de reacción de síntesis de etileno.



Fuente: El autor

4.11. VIDA ÚTIL Y/O REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

EL catalizador de hidroxiapatita de mejor rendimiento, se sometió a reacciones sucesivas para evaluar su vida útil. Al cabo de 21 procesos, en donde las reacciones de conversión de etanol a etileno eran sucesivas; en grupos de 3

reacciones a condiciones de flujo de entrada de etanol constante, se encontró que al terminar todas las reacciones solo se observaba un pequeño cambio en la coloración blanca del catalizador, tornándose grisáceo. Esto quiere decir que el catalizador es altamente resistente en cuanto a los efectos que cause la reacción, debido a que esta calcinado a una temperatura de 900°C y la reacción se lleva a cabo a una temperatura mucho menor.

En cuanto a la actividad del catalizador, no se observa la aparición de nuevos productos, pero si un aumento en la producción de acetaldehído de un 10%, lo cual ocasiona una disminución de la selectividad al término de los ciclos de reacción.

Sin embargo, alcanzadas las 36 reacciones sucesivas, se observa un cambio más notorio en la coloración, debido a la formación de subproductos que se alojan en el interior del catalizador. Este problema se puede resolver con facilidad puesto que la reactivación del catalizador solo consiste en calcinarlo nuevamente a 900°C para eliminar cualquier molécula o interferencia que se alojó durante las reacciones, ya que todos los posibles productos se evaporan a esa temperatura. Esto es una gran ventaja a la hora de realizar el proceso de forma sostenible, ya que la fácil reactivación reduce costos.

Al regenerar el catalizador, se observa que los productos de la reacción siguen siendo los mismos, pero se obtiene una disminución en la selectividad, ya que la cantidad de acetaldehído aumenta en un 4%. Sin embargo si se mezcla catalizador regenerado con recién sintetizado en proporción 1:3, el efecto es tan solo del 0.5%. Esto permite un gran ahorro de material.

5. CONCLUSIONES

- ✓ El proceso de síntesis de la HAP por el método de precipitación, con diferentes relaciones Ca/P y calcinadas a diferentes temperaturas es una forma eficiente, rápida y ambientalmente amigable de preparar el catalizador para la reacción, con un rendimiento promedio del 91,5% en la síntesis.
- ✓ Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por FT-IR y DRX y se encontró que el método de precipitación permite sintetizar HAPs con alto grado de pureza y cristalinidad sin presencia de otras fases.
- ✓ Se estudiaron los parámetros experimentales de la reacción de conversión de etanol a etileno utilizando HAPs como catalizadores, mediante los cuales se sintetizó etileno con un 98% de eficiencia.
- ✓ Este proceso de catálisis heterogénea permite sintetizar etileno a partir de etanol a temperaturas de alrededor de 400°C las cuales son bastante menores de las que se emplean en los procesos que se usan actualmente a nivel industrial como el craqueo térmico a 800°C, lo cual genera grandes ventajas energéticas.
- ✓ El proceso de síntesis de etileno estudiado en esta investigación se enmarca dentro de la química verde y sostenible ya que el precursor es bioetanol, el cual es renovable porque se produce en los ingenios azucareros; el catalizador empleado es una sustancia inocua que conserva su actividad catalítica por periodos de 21 reacciones sucesivas a diferencia de los catalizadores de alúmina o Zeolitas que son inestables, además permite ser regenerado mediante calcinación a la misma temperatura de preparación del catalizador a 900°C.

- ✓ Todo lo expuesto en este informe final de Trabajo de Grado nos permite afirmar que estamos ante un proceso industrial ambientalmente amigable con el medio ambiente, más económico en términos energéticos ya que se reduce de 800°C a 400°C el proceso de producción, no se generan cargas contaminantes al aire ni se generan residuos tóxicos y se produce un producto con aplicación industrial con un rendimiento del 98%.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar la reacción de conversión a valores de flujo de entrada menores a 10mL/min, con sistemas de bombeo de alta precisión, para evaluar su efecto en el rendimiento de la reacción.
- ✓ Estudiar el catalizador HAP165T900 mediante otras técnicas, como análisis SEM, para obtener mayor información acerca de sus propiedades.
- ✓ Extender los estudios de la reacción de síntesis, para posibilitar un escalamiento y una posible producción de etileno a nivel industrial.
- ✓ Estudiar la cinética y el mecanismo de la reacción para posibilitar el desarrollo de una planta piloto.
- ✓ Validar las condiciones de la reacción y optimizar las variables de tamaño de partícula y masa del reactor.
- ✓ Desarrollar un sistema de empacado del reactor optimizado para mejorar la eficiencia del catalizador.
- ✓ Estudiar el efecto de la humedad del etanol de entrada en la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene Xian Zhang, Rijing Wang, Xiaoxia Yang *, Fengbao Zhang School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, PR China
- [2] DEPARTAMENTO de BibliotecasDiquima. Usos industriales del etileno. Disponible en: <http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/cap5_etileno.pdf> Consultado en oct/10/2011
- [3] GARCÍA, Freddy. Industria Petroquímica a Nivel Mundial. Disponible en: <http://www.apla.com.ar/socios/conf11/miercoles/friedlander.pdf>. Consultado en oct/10/2011
- [4] DEPARTAMENTO de BibliotecasDiquima. El etileno. Disponible en: <http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/etileno_09.pdf>. Consultado en oct/10/2011
- [5] WONG, Jorge. Productos y Derivados del Etileno. Disponible en: <http://gasnatural.osinerg.gob.pe/contenidos/uploads/GFGN/ana_ind_petroquimica_en_la.pdf> Consultado en jun/21/2011
- [6] A. Okagami, S. Matsuoka, US Patent 3541179, 1970.
- [7] S. Bun, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, Aplicación a sistemas Catalíticos. 59 (1990) P:p13
- [8] Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol*, T. Cordero. Chemical Engineering Department, School of Industrial Engineering, University of Málaga, c/Doctor Ortiz Ramos s/n, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain
- [9] Takashi Tsuchida, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi and Wataru Ueda. "Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 1443-1452.
- [10] Yasuyuki Matsumura and John B. Moffat. "Methanol adsorption and dehydrogenation over stoichiometric and non-stoichiometric

hydroxyapatite catalysts". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions articles*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92. 11, p. 1981-1984.

[11] FERNANDEZ, Esteban. Usos industriales del etileno. Disponible en <<http://www.fagro.edu.uy/~fisveg/docencia/curso%20fisioveg/Materiales%20teoricos/ABAETILENO%202008.pdf>>. Consultado en: 1/Nov/11

[12] FATHI, M; HANIFI, A. "Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method". En: *Materials Letters*., Vol. 61 (2007); p. 3978-3983

[13] VALLET REGI, María and GONZÁLEZ, José María. "Calcium phosphates as substitution of bone tissues". En: *Science Direct. Progress in Solid State Chemistry*., Vol. 32 (2004); p.1-31

[14] KANEDA, Kiyotomi; EBITANI, Kohki; MIZUGAKI, Tomoo. "Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry". En: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 79 (2006); p. 981-1016

[15] GÓMEZ ORTEGA, José Luis; ELIZONDO VILLAREAL, Nora y GUERRERO VILLA, Héctor Martín. "Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita". En: *Facultad Ciencias Físico- Matemáticas UANL. Ingenierías*., Vol. 24 (2004); p.46-50

[16] RINCON, Marcela; LONDOÑO, Marta; ECHAVARRIA, Alejandro. "Fabricación y caracterización de una matriz tridimensional de hidroxiapatita macroporosa para aplicación en ingeniería de tejidos óseos". En: *Revista EIA*., Vol. 7(2007); p. 87-95

[17] J.C. Elliot. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Elsevier: Amsterdam (1994). 390 pp.

[18] SECKLER, Marcelo; CARRODEGUAS, Raúl; SILAS, Derenzo; GIULIETTI, Rafael. *Técnicas de obtención de hidroxiapatitas y otros fosfatos de calcio*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Sao Pablo, Brasil

[19] LONDOÑO, Marta Elena; ECHAVARRIA, Alejandro; DE LA CALLE, Francenith. "Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas". En: *Revista EIA*, ISSN 1794-1237 Número 5. Junio 2006; p. 109-118

[20] DEPARTAMENTO de Bibliotecas. Universidad de Santiago de Chile. Biblioteca [en línea] Fecha de consulta: 09/06/2011. Disponible en: <http://www.quimicaorganica.org/alquenos-teoria/sintesis.html>

[21] BRUNSCHWIG, Bruce. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. En: MolecularMaterialsResearch Center [en línea]. (2001). Disponible en: <<http://mmrc.caltech.edu/intro.pdf>>[citado en 10 de octubre de 2011].

[22] GROSS, Jürgen. Mass Spectrometry - A Textbook. En: Problems and solutions Website [en línea]. (2004).

Disponible en:http://www.msxtbook.com/chap_1/a/a1_1.html>[citado en 10 de octubre de 2011].

[23] Doubt, Sarah L. (1917). «The Response of Plants to Illumination gas». *Botanical Gazette* 63 (3): pp. 209–224. doi:10.1086/332006.

[24] Gane R. (1934 id =). «Production of ethylene by some fruits». *Nature* 134: pp. 1008.

[25] Crocker W, Hitchcock AE, Zimmerman PW. 1935 Similarities in the effects of ethylene and the plant auxins. *Contrib. Boyce Thompson Inst.* 7. 231-48.
Auxins Cytokinins IAA Growth substances, Ethylene

[26] LEEUW, Nora; BOWE, James; RABONE, Jeremy. “A computational investigation of stoichiometric and calcium-deficient oxy- and hydroxy-apatites”. En: The Royal Society of Chemistry, *Faraday Discuss.*, Vol. 134 (2007); p. 195–214

[27] GOPI, D; GOVINDARAJU, K.M. “Spectroscopic investigations of nanohydroxyapatite powders synthesized by conventional and ultrasonic coupled sol–gel routes”. En: *Spectrochimica Acta Part A.*, Vol. 70 (2008); p. 1243–1245.

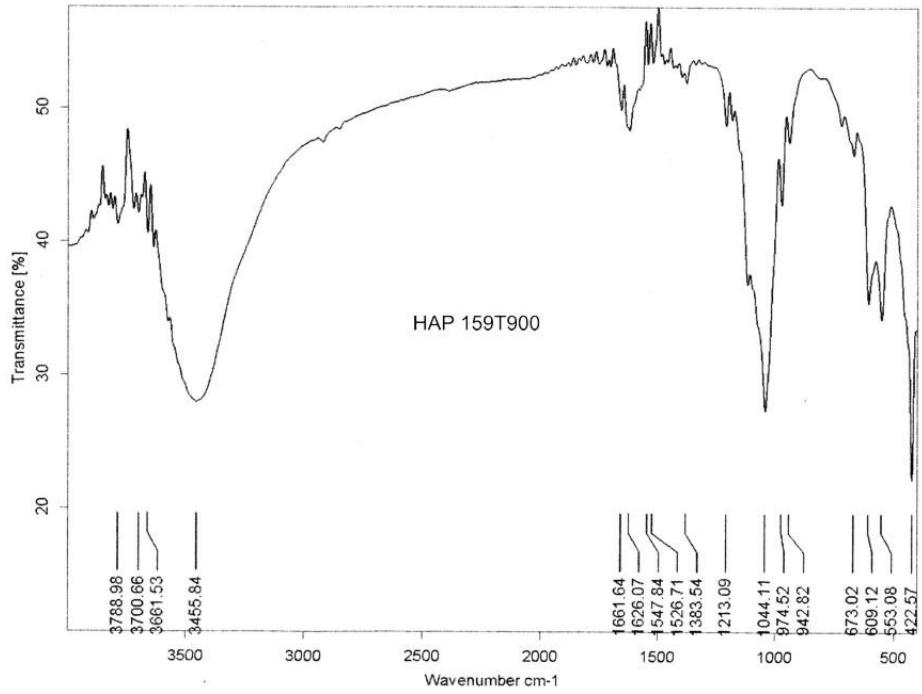
[28] HERGUTH, William. “Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems”. HerguthLaboratorie, Inc. Vallejo, CA

[29] BIGI, A; BOANINI, E; RUBINI, K. “Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol–gel process”. En: *Journal of Solid State Chemistry.*, Vol. 177 (2004); p. 3092–3098.

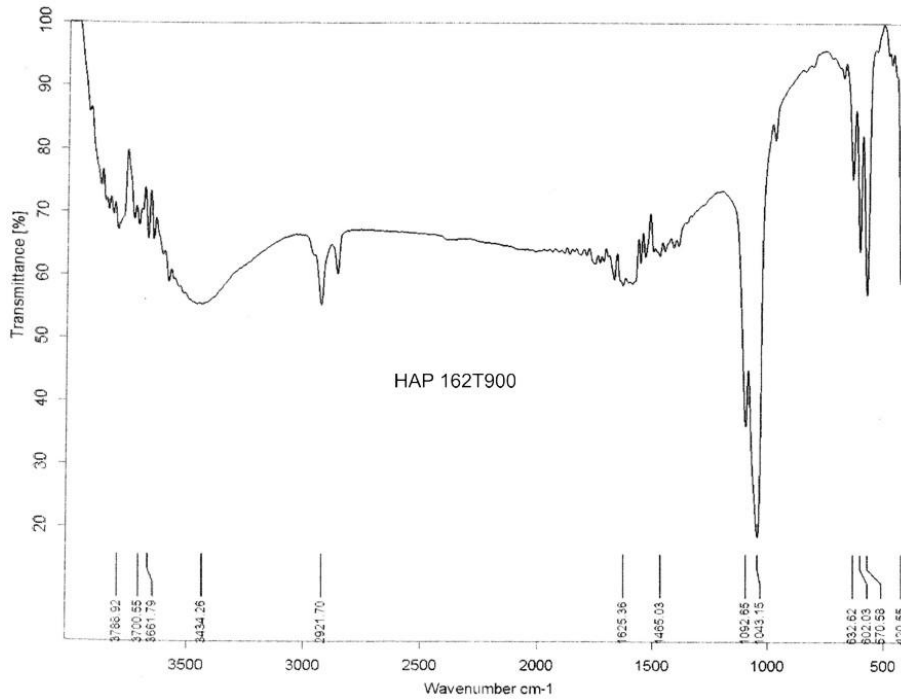
[30]RAJABI-ZAMANI, A; BEHNAMGHADER, A; KAZEMZADEH, A. "Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol-gel method". En: *Materials Science and Engineering*.,Febrero 2008.

ANEXOS

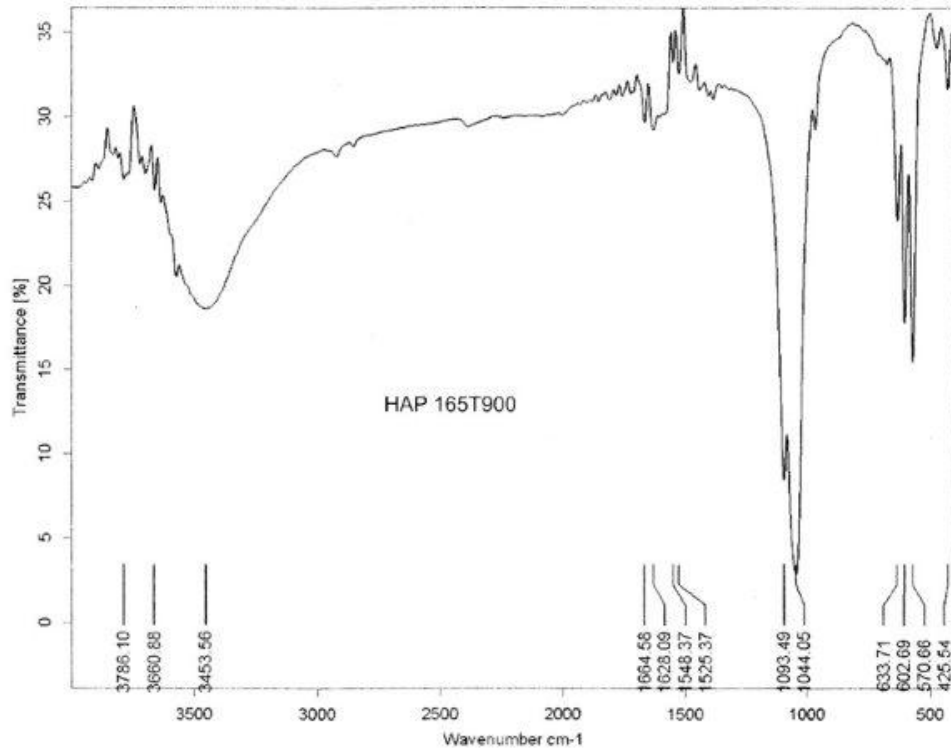
Anexo A. Espectro FTIR HAP159T900



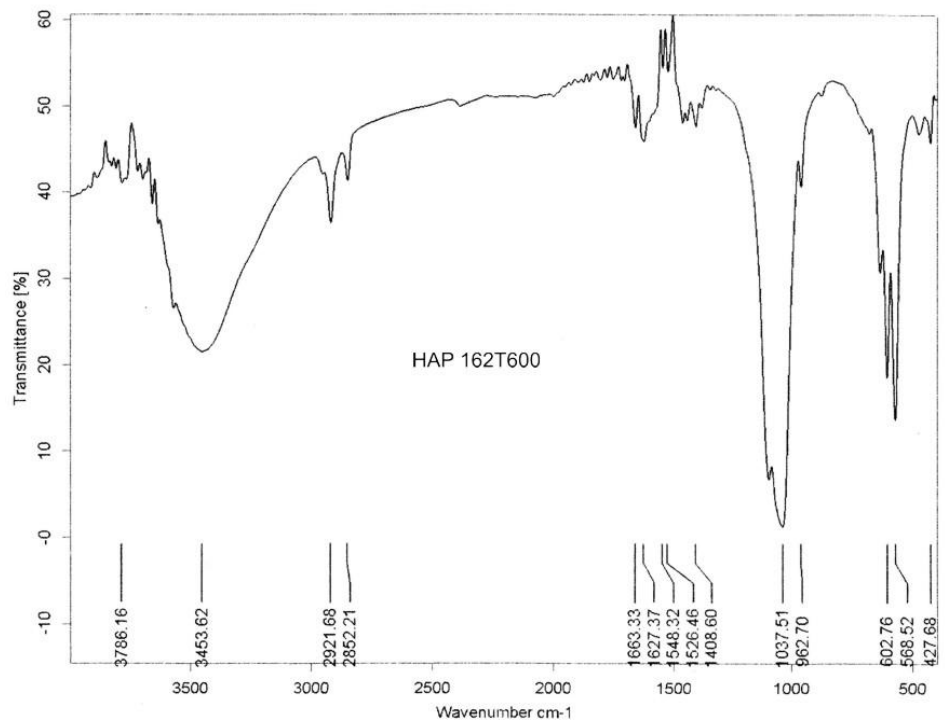
ANEXO B. Espectro FTIR HAP162T900



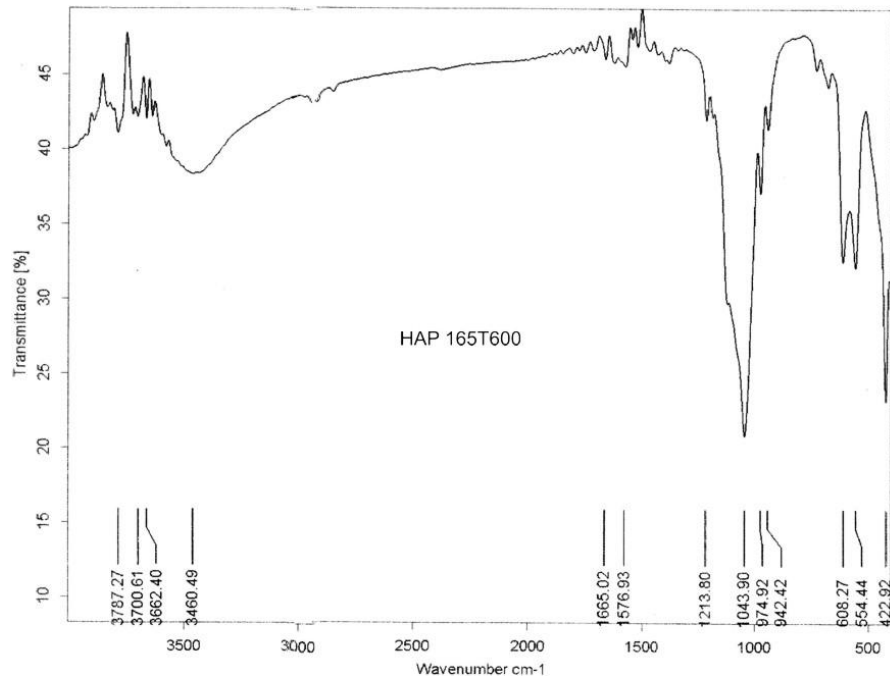
Anexo C. Espectro FTIR HAP165T900



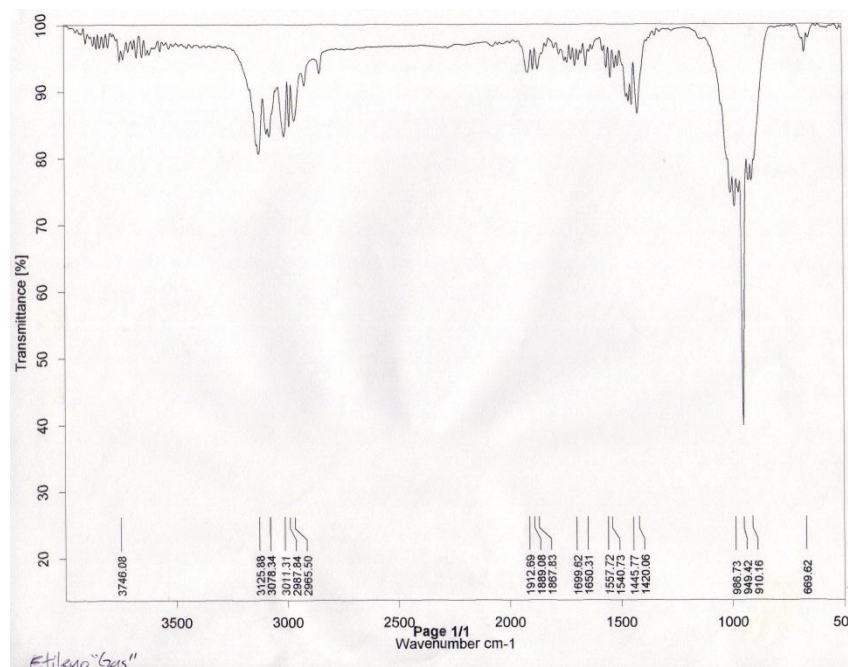
Anexo D. Espectro FTIR HAP162T600



Anexo E. Espectro FTIR HAP165T600



Anexo F. Espectro FTIR Etileno producto de reacción.



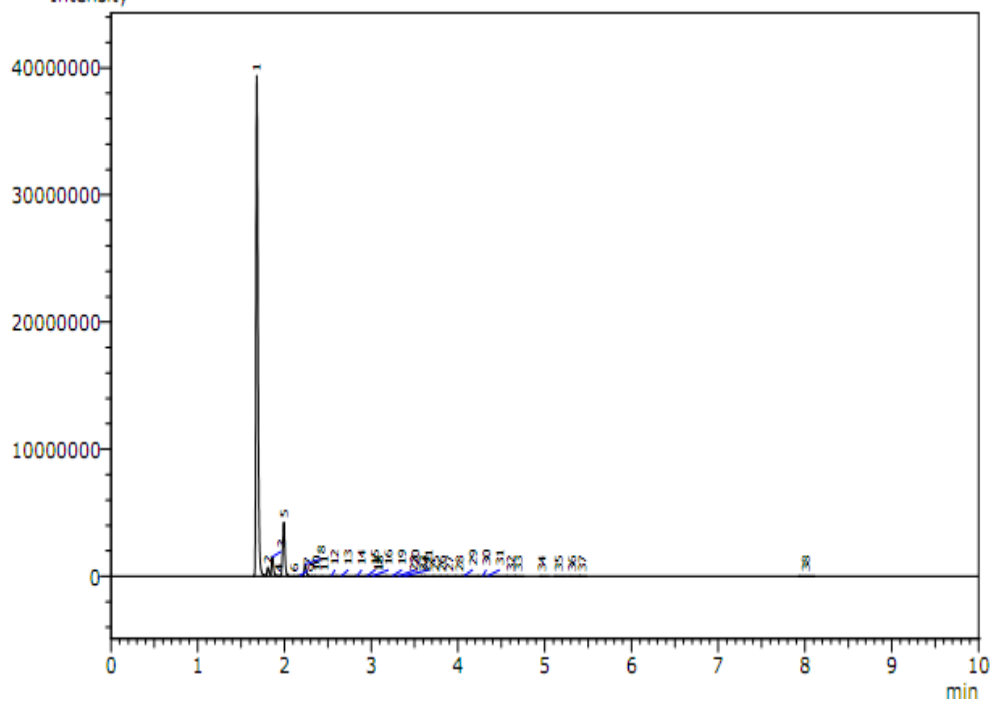
Anexo G. Cromatograma reacción con HAP159T450 flujo 40mL/min

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T450\159T450-40-1.
Analysis Date & Time: 24/01/2011 15:39:24

User Name : Admin
Sample Name : HAP 159T450
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microl
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 159T450\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T450\159T450-40-1.
Intensity



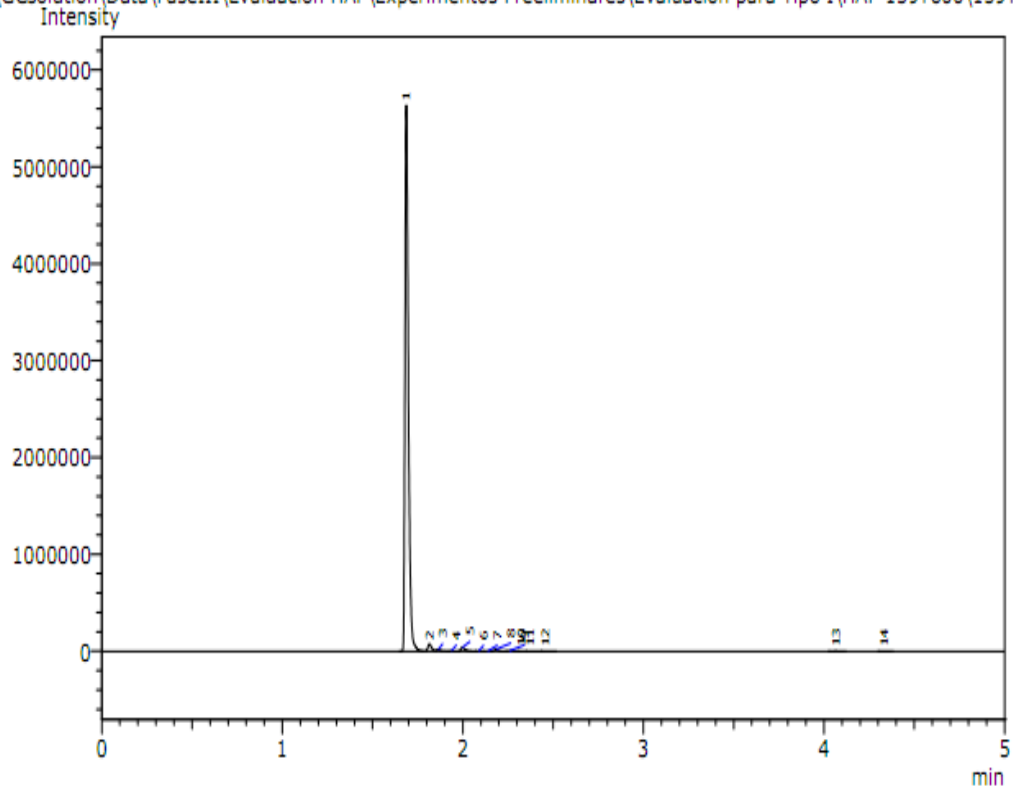
Anexo H. Cromatograma reacción con HAP159T600 flujo 10mL/min

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T600\159T600-10-1.
Analysis Date & Time: 25/01/2011 9:31:33

User Name : Admin
Sample Name : HAP 159T600
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 159T600\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T600\159T600-10-1.



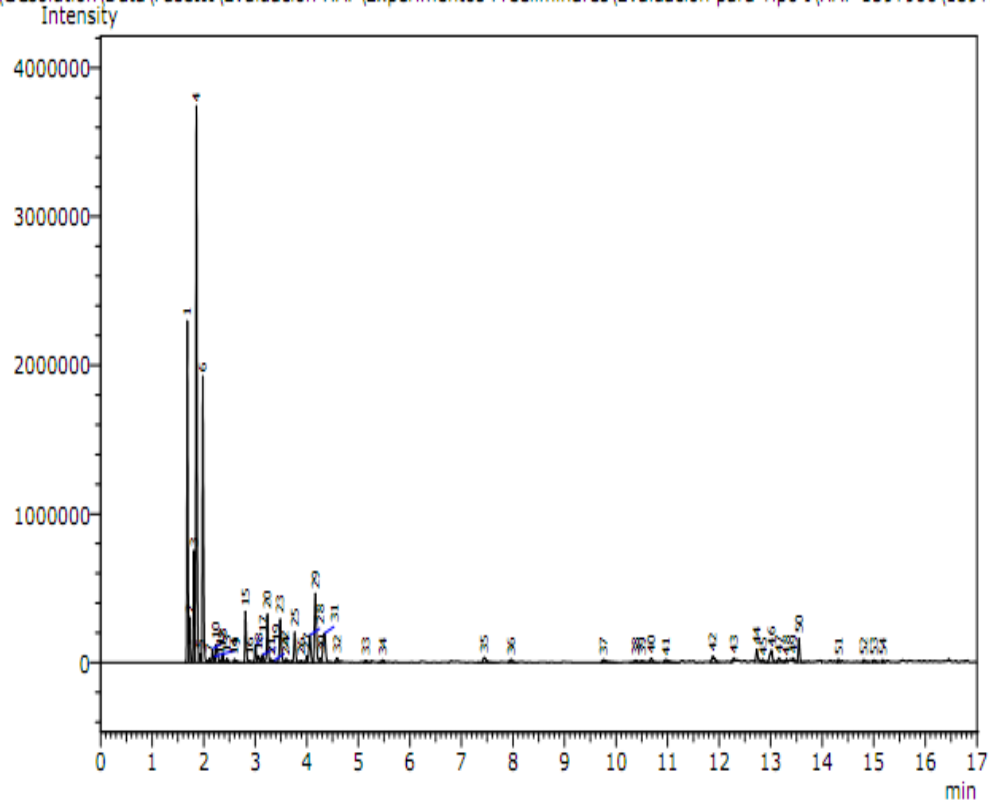
Anexo I. Cromatograma reacción con HAP159T900 flujo 10mL/min

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T900\159T900-10-1.)
Analysis Date & Time: 29/11/2010 10:00:24

User Name : Admin
Sample Name : HAP 159T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microl
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 159T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 159T900\159T900-10-1.)



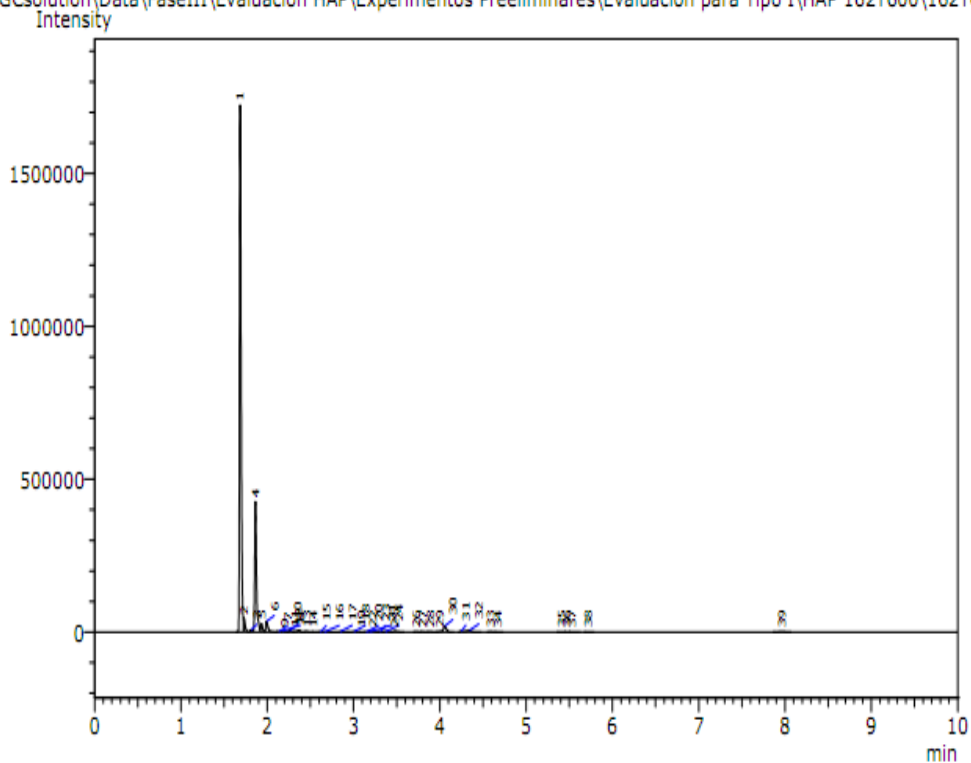
Anexo J. Cromatograma reacción con HAP162T600 flujo 10mL/min

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T600\162T600-10-1.
Analysis Date & Time: 29/11/2010 15:09:14

User Name : Admin
Sample Name : HAP 162T600
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 162T600\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T600\162T600-10-1.



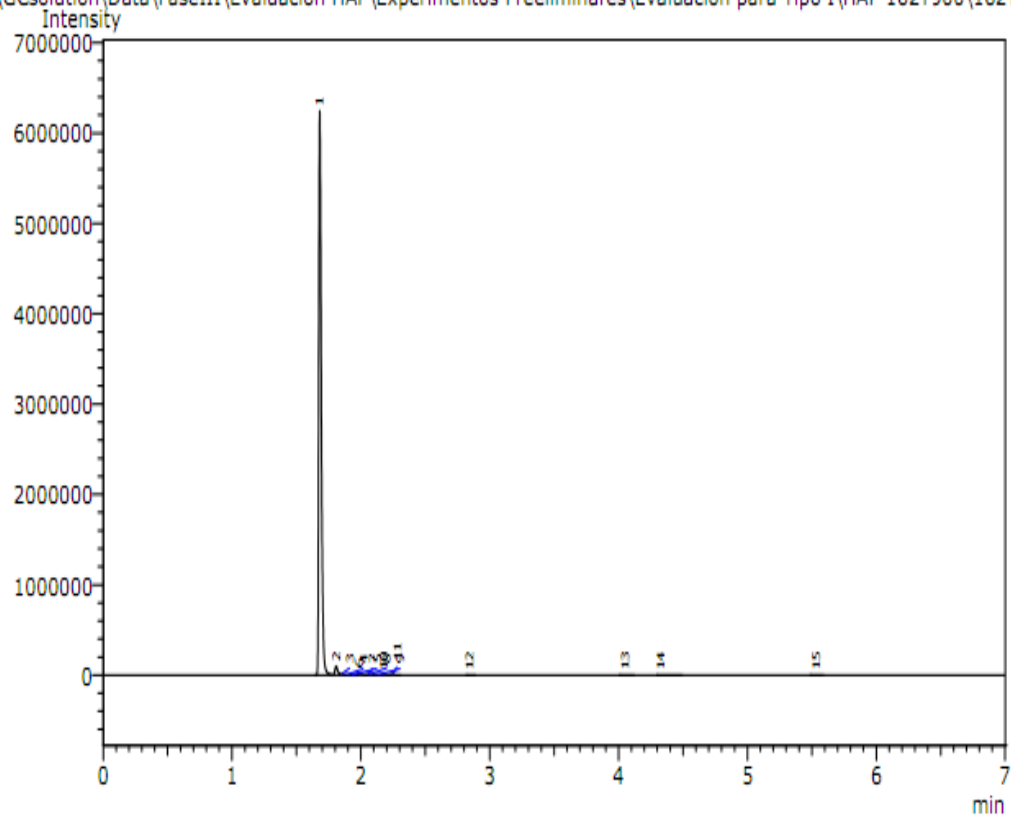
Anexo K. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 10mL/min

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-10-1.
Analysis Date & Time: 05/12/2010 7:56:19

User Name : Admin
Sample Name : HAP 162T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 162T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-10-1.



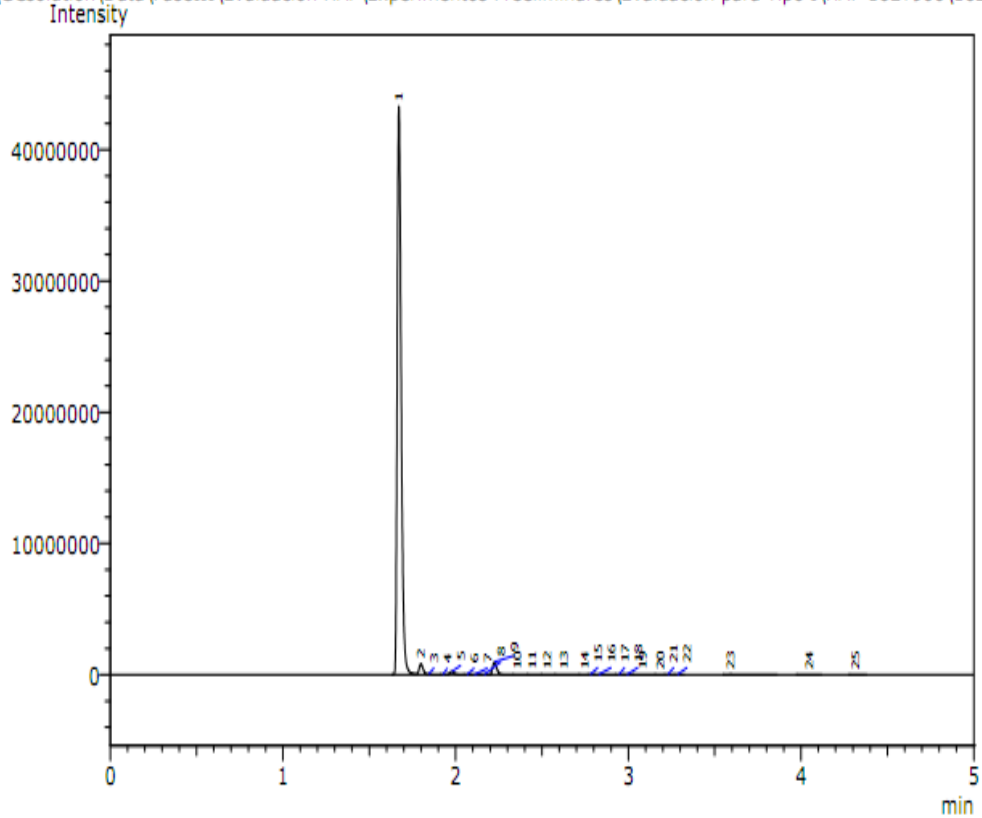
Anexo L. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 20mL/min

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-20-1.
Analysis Date & Time: 05/12/2010 10:16:54

User Name : Admin
Sample Name : HAP 162T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 162T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

(GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-20-1.



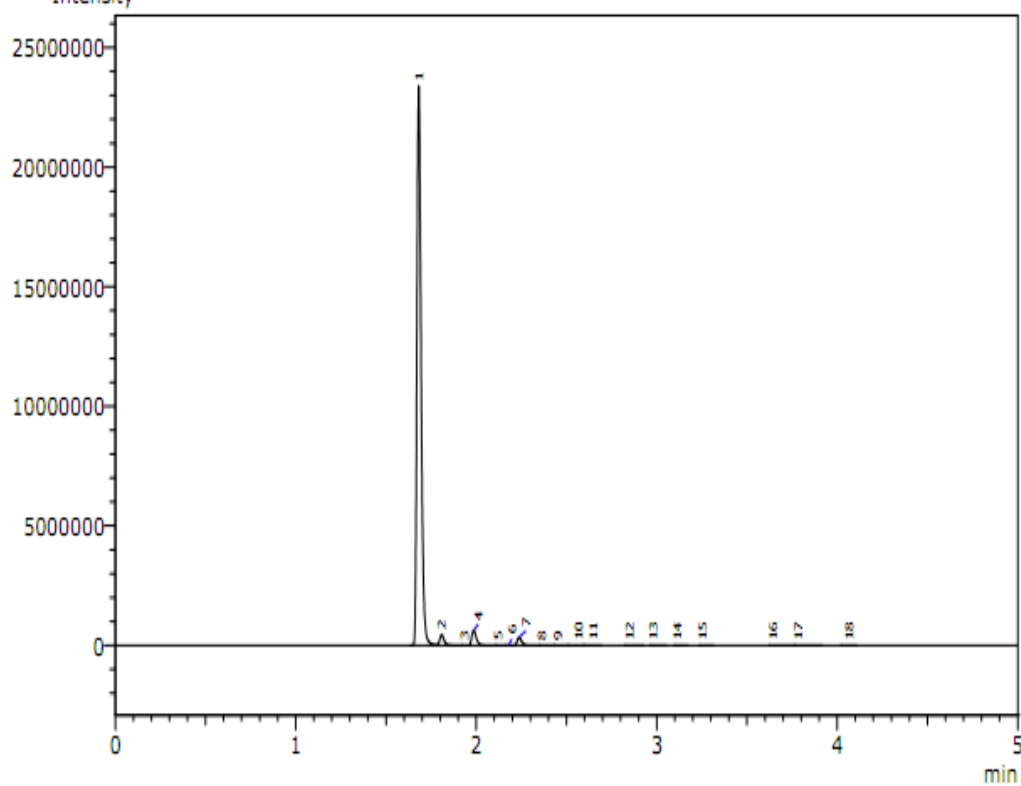
Anexo M. Cromatograma reacción con HAP162T900 flujo 40mL/min

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-40-1.
Analysis Date & Time: 09/12/2010 9:23:29

User Name : Admin
Sample Name : HAP 162T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 162T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 162T900\162T900-40-1.
Intensity



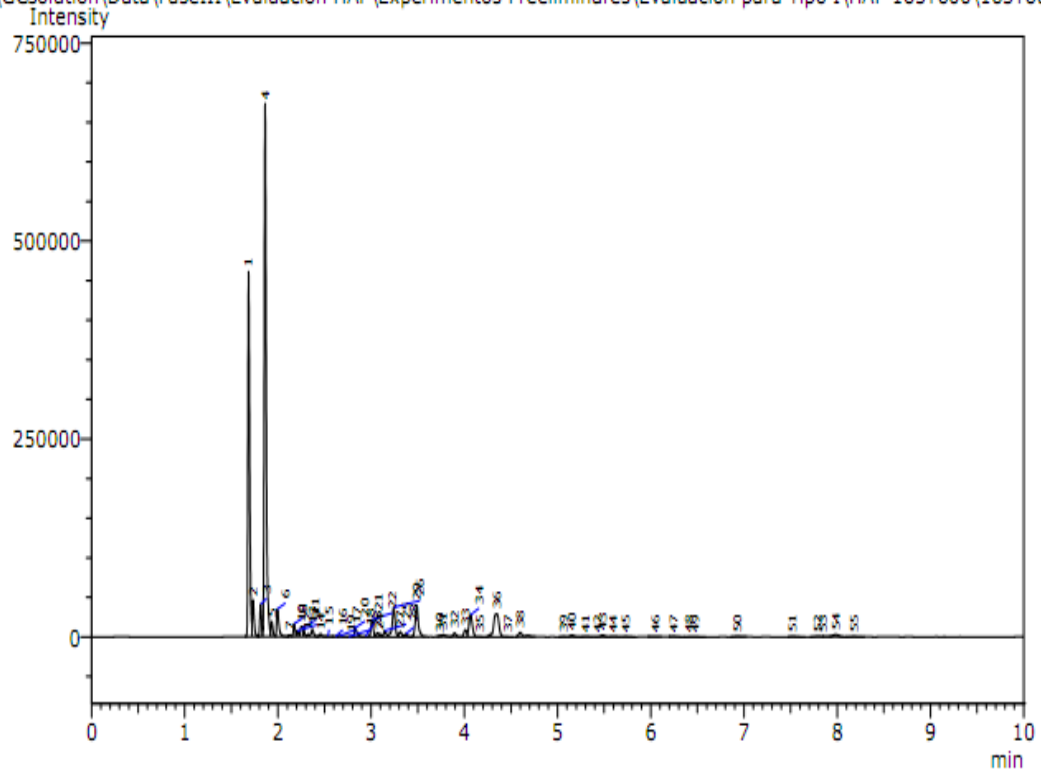
Anexo N. Cromatograma reacción con HAP165T600 flujo 10mL/min

GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T600\165T600-120-2
Analysis Date & Time: 14/12/2010 9:21:04

User Name : Admin
Sample Name : HAP 165T600
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 165T600\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T600\165T600-10-2.



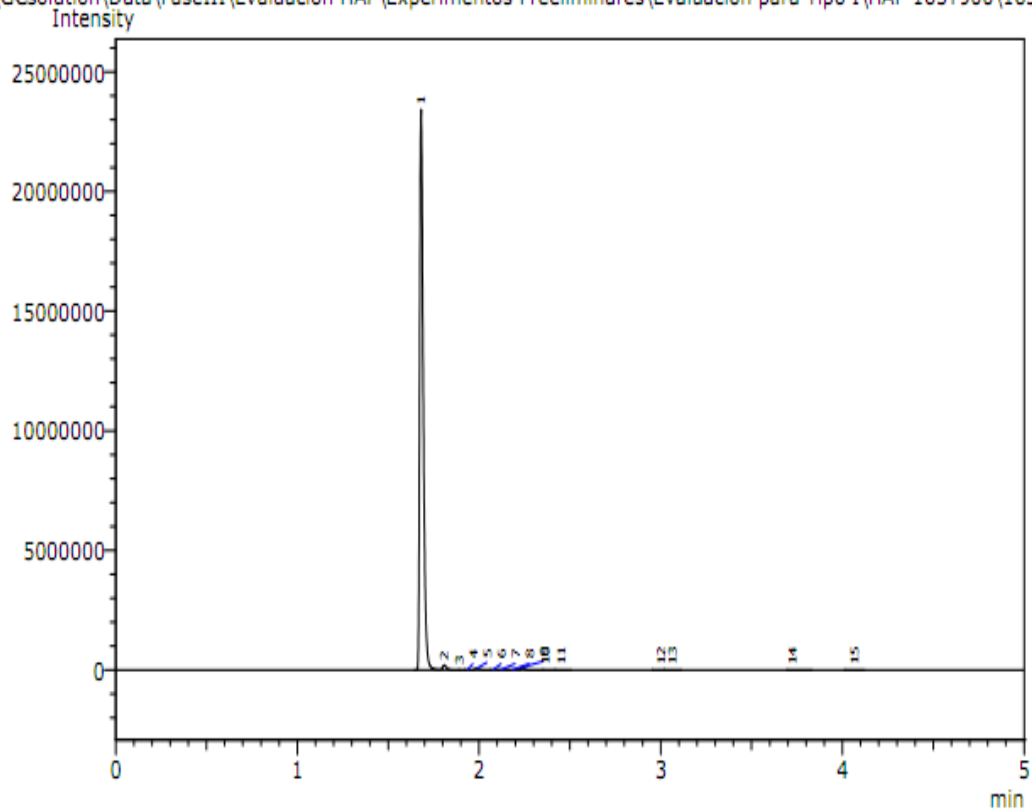
Anexo O. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 10mL/min

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T900\165T900-10-1.
Analysis Date & Time: 14/12/2010 11:15:49

User Name : Admin
Sample Name : HAP 165T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 165T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T900\165T900-10-1.



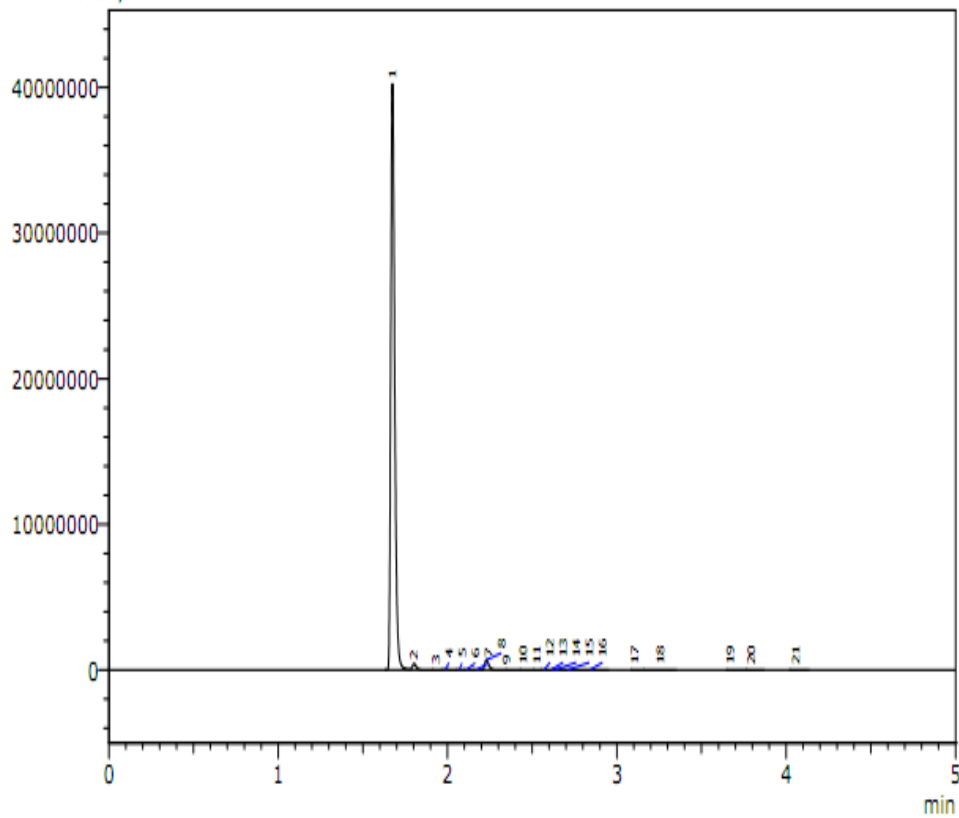
Anexo P. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 20mL/min

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T900\165T900-20-1.
Analysis Date & Time: 14/12/2010 13:58:43

User Name : Admin
Sample Name : HAP 165T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\
Method Name : C:\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\HAP 165T900\MetodoAlcoholes_4(valvula).gcm

\\GCsolution\Data\FaseIII\Evaluacion HAP\Experimentos Preeliminares\Evaluacion para Tipo I\HAP 165T900\165T900-20-1.
Intensity



Anexo Q. Cromatograma reacción con HAP165T900 flujo 10mL/min Treac.350°C

C:\GCsolution\Data\FaseIII\Etileno\T350-1.gcd
Analysis Date & Time: 05/09/2011 17:23:04

User Name : Admin
Sample Name : HAP E165T900
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1microL
Dilution Factor : 1

Data Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Etileno\T350-1.gcd
Method Name : C:\GCsolution\Data\FaseIII\Para masas\Prueba Bolsa (05-09-11)\MetodoAlcoholes_4(valvula).g

