



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado**  
**Facultad de Ingeniería Química**  
**Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado**



---

## **Maestría en Ingeniería Química**

### **Tesis de maestría**

#### **Título de tesis:**

“Síntesis de catalizadores de níquel obtenidos a partir de SBA-15 e hidrotalcitas para su evaluación en la deshidrogenación oxidativa de etano”

#### **Presenta:**

Ing. Amb. Karla Margarita López Pérez

**Para obtener el registro de tema de tesis a la**

**Maestría en Ingeniería Química**

#### **Asesor de tesis:**

Dr. Álvaro Sampieri Croda

#### **Coasesor de tesis:**

Dr. Gamaliel Che Galicia

**H. Puebla de Z. A 9 de octubre de 2020**

*A mi padre y hermano*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por la formación académica, profesional y personal.*

*Al Dr. Álvaro Sampieri Croda por su dedicación, tiempo y sus consejos tanto académicos como personales.*

*Al Dr. Gamaliel Che Galicia por permitirme ser parte de este proyecto, por su paciencia y por todo el conocimiento adquirido.*

*Al laboratorio de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Iztapalapa (UAM-I) y al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por el apoyo brindado durante la estancia de investigación para la evaluación de los catalizadores.*

*A la Dra. Mayra Ruiz Reyes por su colaboración en este proyecto, y por ser una inspiración para todo estudiante.*

*Al Dr. Manuel Sánchez Cantú por su tiempo y sus valiosas aportaciones para la realización de este trabajo.*

*Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado durante el periodo 2018-2020 para llevar a cabo mis estudios de posgrado.*

## Resumen

El etileno es una olefina muy importante debido a que se utiliza como materia prima para la producción de plásticos, anticongelantes, pinturas, entre otros. Actualmente, el etileno se obtiene a través del craqueo térmico de hidrocarburos saturados a temperaturas mayores de 800 °C, lo cual requiere una alta cantidad de energía lo que conlleva a la producción de grandes cantidades de CO<sub>2</sub>. Por otra parte, el etileno se obtiene como subproducto con bajos rendimientos de la obtención de gasolinas a partir del craqueo catalítico de fluidos. Una alternativa para la producción de esta olefina es la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano, la cual es una reacción exotérmica que opera a temperaturas menores de 500 °C con un menor número de subproductos. Sin embargo, aún no se cuenta con un catalizador que tenga un rendimiento mayor de producción de etileno al actualmente alcanzado por los procesos convencionales. Los catalizadores de Ni han demostrado ser altamente reactivo hacia etano, pero presentan bajas selectividades a etileno. Por esta razón, se han realizado estudios con distintos agentes dopantes y soportes para mejorar su rendimiento por diferentes métodos de síntesis. A su vez, para tener un amplio entendimiento del sistema sin la necesidad de un largo y costoso programa experimental, se recurre a los estudios cinéticos para estudiar los fenómenos que están involucrados en el sistema catalítico.

Por lo anterior, en este trabajo se sintetizan, caracterizan y evalúan una serie de catalizadores a base de Ni obtenidos a partir de materiales tipo hidrotalcita y SBA-15 para su evaluación en la DHO de etano. Para ello, los catalizadores se sintetizaron por los métodos de sol-gel, coprecipitación, post-síntesis e impregnación. Estos catalizadores presentaron un rango de contenido de Ni del 3 a 35 % en peso, una fase cristalina identificada como NiO con áreas superficiales específicas de 50 hasta 840 m<sup>2</sup>/g, de los cuales, los materiales compósitos mostraron las áreas más altas debido al SBA-15 (841 m<sup>2</sup>/g). La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo a 400, 450 y 500 °C a presión atmosférica con un espacio-velocidad de 123.35 g<sub>cat</sub> h/mol<sub>etano</sub> con porcentajes molares de los gases de alimentación de etano, oxígeno y nitrógeno de 9, 6 y 85 %, respectivamente. Todos los catalizadores presentaron actividad, de los cuales el material NiAl mostró la conversión más alta con un 25 % y una selectividad a etileno de 60 % a 500 °C. Con base en los resultados experimentales, se observó que un factor importante es el contenido de Ni (fase activa) con

respecto de la conversión de etano. De manera que el catalizador NiAl presentó mayor actividad ya que contiene el mayor porcentaje de Ni (35 %). Posteriormente, se estudiaron los efectos del espacio-velocidad en la actividad catalítica del catalizador NiAl, realizando una variación de éste a 34.2, 27.4 y 22.9  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h/mol}_{\text{etano}}$ . Se observó que para obtener una mayor conversión se necesita operar a un espacio-velocidad y una temperatura alta, como consecuencia la selectividad a  $\text{CO}_2$  se ve favorecida.

Finalmente, se construyeron dos modelos cinéticos basados en formalismos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson y Mars van Krevelen para describir la reacción sobre el catalizador considerando 3 reacciones globales: la transformación de etano a etileno, y la oxidación total de etano y etileno. El modelo MvK presentó el mejor ajuste de los resultados experimentales con los datos predichos por el modelo. Además, los parámetros estimados cumplen con los criterios fisicoquímicos establecidos por Boudart e indican que la generación de etileno a partir de etano es la reacción que menor energía requiere, por otro lado, las oxidaciones totales se favorecen al aumentar la temperatura. Los modelos y los parámetros se evaluaron estadísticamente con los criterios de información bayesiano y de Akeike, el Valor-F y el Valor-t, obteniendo mayor significancia estadística para el modelo MvK.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>4</b>
<b>ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
1.1    Deshidrogenación oxidativa de etano .....	4
1.2    Catalizadores a base de NiO para la producción de etileno .....	5
1.3    Hidrotalcita .....	8
1.4    Material mesoporoso.....	10
1.5    SBA-15 .....	11
1.6    Materiales compósitos .....	13
1.7    Estudios cinéticos.....	13
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>Objetivo general.....</b>	<b>16</b>
<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
Hipótesis .....	16
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>17</b>
<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>17</b>
2.1    Síntesis de los materiales .....	17
2.1.1    Síntesis del material SBA-15.....	17
2.1.2    Síntesis del material SBA-15-Ni .....	17
2.1.3    Síntesis de los materiales tipo hidrotalcita .....	18
2.1.4    Síntesis del compuesto hidrotalcita/SBA-15.....	18
2.1.5    Impregnación de Ni .....	18
2.2    Caracterización de los materiales.....	19
2.2.1    Difracción de rayos x (DRX).....	19
2.2.2    Microscopia electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (MEB/DED).....	21
2.2.3    Espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS por sus siglas en inglés) .....	21
2.2.4    Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C .....	21

2.3	Evaluación de los catalizadores .....	22
2.3.1	Equipo experimental.....	22
2.3.2	Condiciones de reacción y análisis de los productos de reacción .....	23
2.4	Modelo cinético .....	24
2.4.1	Diseño de experimentos.....	25
2.4.2	Esquema de reacción .....	26
2.4.2.1	Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) .....	26
2.4.2.2	Modelo Mars van Krevelen (MvK) .....	29
2.4.3	Estimación de parámetros.....	31
<b>CAPÍTULO III .....</b>		<b>35</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>35</b>
3.1	Síntesis de los materiales .....	35
3.2	Caracterización de los materiales.....	37
3.2.1	DRX.....	38
3.2.2	MEB/DED .....	44
3.2.3	ICP-OES .....	45
3.2.4	Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C .....	49
3.3	Evaluación de los catalizadores .....	54
3.3.1	Análisis de los datos experimentales .....	54
3.3.2	Efecto del espacio-velocidad en el catalizador NiAl .....	61
3.4	Modelo cinético .....	62
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>70</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>72</b>
<b>APÉNDICE A .....</b>		<b>78</b>
	TERMODINÁMICA DE LA DHO DE ETANO.....	78

## CONTENIDO DE FIGURAS

<i>Figura 1. Demanda y expectativas de la demanda de etileno (Ren, 2009).....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. Formación de una hidrotalcita (Salo, Martín-Gil, &amp; Sánchez, 2016)......</i>	<i>9</i>
<i>Figura 3. Micrografía del SBA-15 (Habib, et al., 2006).....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4. Diagrama de la unidad de microreacción.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5. Esquema de reacción para la DHO de etano.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 6. Difractograma de los materiales tipo hidrotalcita MgAl a diferentes pH: a) pH de 8 y b) pH de 9.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. Diagrama de solubilidad (Tamura, et al., 2004).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 8. Disolución del SBA-15 a diferentes pH (Pham, et al., 2012).....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 9. Difractograma del material SBA-15 a ángulos pequeños.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 10. Difractogramas de los materiales sintetizados: ° NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ^ hidrotalcita y   NiO.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 11. Difractogramas a ángulo pequeño de los compósitos calcinados. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 12. Micrografías de los materiales tipo hidrotalcita calcinadas. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 13. Micrografías de los compósitos calcinados. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 14. Micrografías de los materiales impregnados calcinados. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales: a) soportes, b) materiales impregnados, c) los materiales tipo hidrotalcita y d) los compósitos.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 16. Distribución de poro de los materiales: a) soportes, b) materiales impregnados, c) hidrotalcitas y d) compósitos.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 17. Datos experimentales de la conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores sintetizados. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 18. Velocidad de consumo de etano por gramo de catalizador en el reactor en función de las temperaturas de reacción.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 19. Velocidad de reacción de etileno por área específica del catalizador en función de la temperatura.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 20. Selectividad hacia etileno en función de la conversión de etano a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 21. Conversión de etano en función de la temperatura de reacción a diferentes valores de <math>W_{cat}/F_{etano,0}</math>.....</i>	<i>61</i>

*Figura 22. Diagramas de superficie para a) conversión de etano, b) conversión de oxígeno, c) selectividad a etileno y d) selectividad a CO<sub>2</sub>. ..... 65*

*Figura 23. Diagrama de paridad que compara los flujos molares experimentales de la salida del reactor con los calculados para los modelos cinéticos: a) LHHW y b) MvK. .... 66*

## CONTENIDO DE TABLAS

<i>Tabla 1. Actividad de catalizadores estudiados basados en Ni. ....</i>	<i>8</i>
<i>Tabla 2. Materiales mesoporosos (Rath, Rana, &amp; Parida, 2014). ....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 3. Materiales sintetizados. ....</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 4. Variables utilizadas para la obtención de un modelo predictivo. ....</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 5. Pasos de la reacción y los ciclos catalíticos considerados para describir la DHO de etano. ....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 6. Mecanismo de reacción para describir la DHO de etano. ....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 7. Parámetros de celda, en nm, para las hidrotalcitas no calcinadas. ....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 8. Parámetros de celda, en nm, para los materiales calcinados. ....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 9. Composición nominal y de superficie de los materiales. ....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales sintetizados. ....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 11. Actividad de los catalizadores sintetizados. ....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 12. Resultados ANOVA para la conversión de etano. ....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 13. Resultados ANOVA para la conversión de oxígeno. ....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 14. Resultados ANOVA para la selectividad de etileno. ....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 15. Valores de parámetros estadísticos con intervalos de confianza del 95%. ....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 16. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW. ....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 17. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo MvK. ....</i>	<i>69</i>

# NOMENCLATURA

## Letras romanas

$a, c$	Parámetros de celda
$A'_i$	Logaritmo natural del factor pre-exponencial, mmol/(g <sub>cat</sub> h)
$C$	Número de carbonos
$d$	Distancia interlaminar
$E_A$	Energía de activación, kJ/mol
$F_n$	Velocidad de flujo molar del componente n, mmol/h
$h, l, k$	Índices de Miller
$k_i$	Constante cinética de reacción, mmol/g <sub>cat</sub> h
$K_n$	Constante de equilibrio de adsorción del componente n, Pa <sup>-1</sup>
$m$	Orden de reacción para el oxígeno
$S$	Sitios activos para los mecanismos cinéticos
$p$	Número de parámetros
$p_n$	Presión parcial del componente n, Pa
$r_i$	Velocidad de reacción de la reacción i, mmol/(g <sub>cat</sub> h)
$R_n$	Velocidad de reacción global del componente n, mmol/(g <sub>cat</sub> h)
$S^\circ_{n,g}$	Entropía estándar de la molécula n en fase gas, J/(mol K)
$T$	Temperatura
$T^*$	Temperatura de referencia
$W_n$	Factor peso de cada respuesta en la función objetivo
$W_{cat}$	Masa del catalizador, g <sub>cat</sub>
$X_n$	Conversión del componente n
$S_n$	Selectividad del componente n

## Letras griegas

$\beta$	Vector de parámetros en la función objetivo
$\theta$	Fracción de sitios
$\sigma_j$	Número de Horiuti

$v_i$	Coeficiente estequiométrico
$\Delta H_j$	Entalpía de reacción, kJ/mol
$\Delta H^\circ_n$	Entalpía estándar de adsorción para el componente n, kJ/mol
$\Delta S^\circ_n$	Entropía estándar de adsorción para el componente n, J/(mol K)

### Subíndices

<i>cat</i>	Catalizador
<i>f</i>	salida
<i>exp</i>	Experimento
<i>i</i>	Entrada
<i>n</i>	Componente n
<i>x</i>	Fracción molar de cationes del metal trivalente
*	Sitios vacantes

### Superíndices

$\wedge$	Variable calculada
$^\circ$	Estándar
*	Referencia
m-	Carga del anión

### Abreviaciones

<i>AICc</i>	Criterio de información de Akeike
<i>BIC</i>	Criterio de información Bayesiano
<i>DHO</i>	Deshidrogenación oxidativa
<i>HT</i>	Material tipo hidrotalcita
<i>LHHW</i>	Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson
<i>MvK</i>	Mars van Krevelen
<i>RSS</i>	Suma residual de cuadrados

## INTRODUCCIÓN

El etileno es una importante materia prima en la industria química y petroquímica para la formación de productos de alto valor económico como los monómeros y polímeros de estireno, polietileno de alta y baja densidad, óxidos de etileno, así como muchos otros compuestos básicos e intermediarios que se utilizan para generar plásticos, detergentes, solventes, cosméticos, entre otros productos de consumo (Solsona, Concepción, Hernández, Demicol, & López Nieto, 2012; Zimmerman & Walzi, 2011). El etileno es un producto que se considera como un indicador del desarrollo industrial, ya que el consumo global de etileno fue de 129 MMT en 2012, y se prevé una tasa de crecimiento del 4 % al año para los próximos cinco años como se muestra en la Figura 1 (Ren, 2009). En México se producen 5,500 miles de toneladas anuales en los complejos petroquímicos La Cangrejera y el Complejo Petroquímico Morelos, mientras que en la planta “Etileno XXI” se produce un millón 50 mil toneladas anuales de etileno (Petroquímicos, 2017; IDESA, 2011).

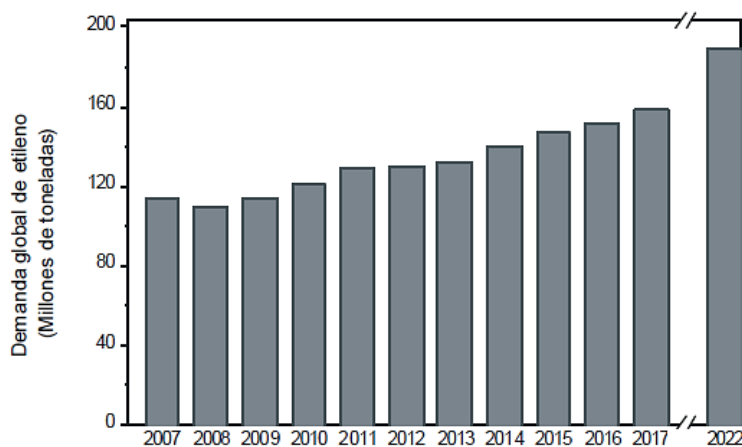


Figura 1. Demanda y expectativas de la demanda de etileno (Ren, 2009)

La producción de etileno se realiza principalmente por el craqueo térmico a temperaturas mayores de 800 °C en presencia de vapor de agua. Este proceso se basa en el rompimiento de cadenas de hidrocarburos saturados, como la nafta, el gas natural y el gasóleo. Es el proceso que mayor energía demanda en la industria petroquímica con requerimientos energéticos de 26 – 31 GJ/ton de etileno producido, representando el 70% del costo total de producción. Como consecuencia de este consumo se generan 1.8 – 2.0 tCO<sub>2</sub>/t<sub>etileno</sub> (Broeren,

*Saygin, & Patel, 2014; Ren, Patel, & Blok, 2008*). Los rendimientos obtenidos en el craqueo térmico son del 50 % en la pirólisis de etano y un 30 % en la pirólisis de nafta. Sin embargo, mediante este proceso se obtienen diversos subproductos cuya separación del etileno es complicada y costosa, como el acetileno y el metano (*Ren, 2009*). Otro proceso utilizado es el craqueo catalítico de fluidos que abarca cerca del 28% de la producción total. En este proceso se descomponen los hidrocarburos en moléculas más simples mediante el empleo de catalizadores a altas temperaturas (500 y 600 °C) y bajas presiones. Se obtienen bajos rendimientos de etileno (del 1 a 2 %), debido a que el etileno es un subproducto de la producción de gasolinas. Además, es un proceso que genera grandes cantidades de coque en las paredes del reactor y en la superficie del catalizador, de manera que se debe realizar un apagado periódico del reactor para su limpieza con aire y para regenerar el catalizador (*Cavani, Ballarini, & Cericola, 2007*). Finalmente, una de las propuestas para la producción de etileno es la reacción de deshidrogenación catalítica de parafinas. Sin embargo, existen limitaciones termodinámicas sobre la conversión y selectividad de la parafina, opera a temperaturas superiores de 800 °C y las reacciones de deshidrogenación catalítica son altamente endotérmicas (137 kJ/mol) (*Valente, Quintana-Solórzano, Armendáriz-Herrera, & Barragán, 2014; Cavani, et al., 2007*).

Como consecuencia de las desventajas de los actuales procesos industriales para producir etileno y considerando la creciente demanda de esta importante materia prima es necesario el estudio de un proceso alternativo para su producción. En este sentido, la reacción de deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano es una de las opciones más prometedoras. Sin embargo, esta reacción no se ha podido implementar a nivel industrial debido a que no se cuenta con un catalizador que tenga un rendimiento mayor al actualmente alcanzado y que minimice la generación de subproductos, así como, el diseño de un reactor que permita mejorar el rendimiento respecto a los procesos convencionales. Actualmente, se han propuesto y evaluado diversos sistemas catalíticos a nivel laboratorio y dentro de los más prometedores se encuentran los catalizadores a base de óxido de níquel (NiO) (*Heracleous & Lemonidou, 2006*). El Ni es altamente reactivo para el etano a temperaturas menores de 600°C ya que en su estado puro presenta conversiones del 20 % y una selectividad del 30%. Además, sólo forma subproductos de oxidación totales y tiene una mejora en la selectividad

hacia etileno con la adición de un promotor o de un soporte (*Skoufa, Heracleous, & Lemonidou, 2015*).

Aunado a la síntesis y evaluación de los catalizadores, es importante comprender la cinética en la DHO de etano, ya que la adecuada descripción de la velocidad de las reacciones catalíticas en función de las condiciones del proceso es esencial para la aplicación del catalizador en un reactor. Asimismo, la cinética de las reacciones químicas es un aspecto clave en la investigación y el desarrollo de catalizadores, el diseño de reactores, el desarrollo u optimización de procesos o para la investigación del mecanismo de reacción (*Berger, Stitt, Marin, Kapteijn, & Moulijn, 2001*).

Con base en lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se estudió el comportamiento catalítico de catalizadores de NiO sintetizados a partir de materiales tipo hidrotalcita y SBA-15 para generar un modelo cinético que describa el comportamiento de la reacción sobre el catalizador a diferentes condiciones de operación. Por lo tanto, en el Capítulo 1 se presentan antecedentes que destacan las características importantes de la DHO de etano y de los materiales implementados, así como, los objetivos, la hipótesis y el planteamiento del problema. En el Capítulo 2 se describe la metodología de la síntesis, la caracterización y la evaluación de los catalizadores y de los soportes, además de la propuesta de los modelos cinéticos. En el Capítulo 3 se realiza el análisis y la discusión de los resultados y finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

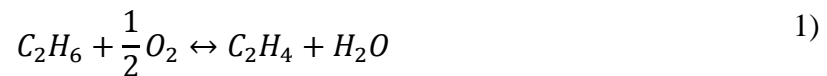
# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

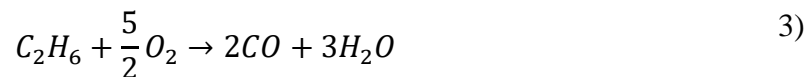
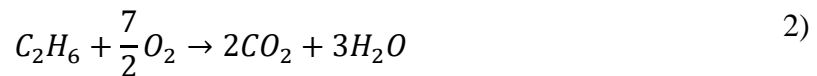
*En este capítulo se presentan los conceptos que definen a la a la reacción de DHO de etano, así como los diferentes catalizadores a base de Ni estudiados considerando su composición y la temperatura de reacción. Asimismo, se describen los materiales tipo hidrotalcita y el SBA-15, y se identifican algunos trabajos en los cuales son utilizados como catalizadores en la DHO de etano. Finalmente, se abordan algunos trabajos sobre los estudios cinéticos en la reacción para catalizadores de Ni.*

### 1.1 Deshidrogenación oxidativa de etano

La reacción de DHO de etano es una reacción exotérmica que no presenta limitaciones termodinámicas, y puede operar a temperaturas inferiores de 600 °C con el uso de un catalizador adecuado. Esto puede representar un 35% de ahorro en el consumo específico de energía respecto al craqueo térmico de etano, reflejándose en un ahorro económico (Valente, et al., 2014; Lin, Hoel, Sachtler, Poppelmeier, & Weitz, 2009; Ren, et al., 2008). La reacción global de la DHO de etano se presenta en la Ecuación 1).



A su vez, se tienen reacciones colaterales asociadas a la formación de subproductos de oxidación parcial o total, dependiendo del catalizador utilizado.



Además, existe la formación de CO<sub>2</sub> como consecuencia de la reducción del coque debido a la presencia de oxígeno en la alimentación. La DHO de etano provoca una liberación de calor importante, en gran medida por las oxidaciones totales. En la Tabla A.1 y A.2 se presentan las reacciones globales de la DHO de etano junto con sus valores de entalpía ( $\Delta H^\circ_r$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ_r$ ), entropía de reacción ( $\Delta S^\circ_r$ ) a condiciones estándar (1 atm y 25 °C) y

a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C para mostrar la exotermicidad de las reacciones y que son posibles termodinámicamente.

Sin embargo, las ventajas ofrecidas por la DHO de etano no son suficientes para su implementación industrial, ya que uno de los desafíos importantes es el desarrollo de catalizadores adecuados, que transformen el etano a temperaturas menores de 500 °C con conversiones superiores de 60% y una selectividad hacia etileno superior del 80% (*Bashin, 2003*).

### **1.2 Catalizadores a base de NiO para la producción de etileno**

En la actualidad, se han evaluado un gran número de catalizadores en la DHO de etano, de los cuales, los óxidos mixtos de metales de transición han presentado los mejores resultados. Una importante característica de estos catalizadores es que operan a temperaturas entre 400 y 500 °C, mediante un ciclo redox. A su vez, presentan selectividades hacia etileno entre 40 y 60 % y conversiones de etano entre 20 y 25 %. Las condiciones de operación varían significativamente en los ensayos, empleando diferentes temperaturas, presiones, tiempos de residencia y la relación de oxígeno/etano (*Cavani, et al., 2007*).

Los catalizadores propuestos para la DHO de alcanos ligeros se clasifican por su composición en tres grupos propuesto por Cavani en 1995, y posteriormente complementado por Grabowski en 2006:

I) Catalizadores compuestos por iones alcalinos, alcalinotérreos y óxidos del Grupo IA y IIA: estos metales son selectivos pero sus temperaturas de activación superan los 600 °C para formar radicales de etilo que reaccionan en fase gaseosa y forma etileno.

II) Catalizadores compuestos por óxidos de metales de transición: sus temperaturas de activación son menores de 600 °C, pero son poco selectivos a etileno. Los catalizadores más comunes se basan en óxidos multimetálicos de V, Nb y Mo. Sin embargo, se han propuesto catalizadores con otro tipo de metal de transición como el NiO combinado con otro metal, ya que han presentado actividad considerable a temperaturas inferiores de 500 °C.

III) Otros catalizadores. Este grupo de catalizadores contienen compuestos tales como B/P, Ga/zeolita, LaF<sub>3</sub>/SmO y Sn/P.

Para la DHO de etano han sido de particular interés los catalizadores del segundo grupo de esta clasificación. En efecto, se ha estudiado que éstos comienzan a ser activos desde los 250 °C. Dentro de los catalizadores más destacados se encuentran los sistemas a base de óxido de níquel en su forma oxidada (NiO) y reducida (Ni<sup>0</sup>). Los catalizadores a base de Ni, se encuentran dentro del grupo de catalizadores con mayor actividad y selectividad reportadas en la literatura (*Smaláková, et al., 2011*).

Una característica importante del NiO puro es su alta reactividad para el etano debido a la presencia de abundantes especies de oxígeno electrofílico (O<sup>-</sup>) que se originan por la vacancia de especies de Ni. Estas especies de oxígeno son responsables de la activación de los enlaces C-H, pero conducen inevitablemente a la oxidación total a CO<sub>2</sub>. En su estado puro el NiO presenta selectividades entre 10 y 30 % en la reacción de DHO de etano dependiendo del método de preparación (*Skoufa, Xantri, Heracleous, & Lemonidou, 2014; Valente, et al., 2014*). El rendimiento del catalizador de NiO puede mejorarse al agregar un promotor a la formulación catalítica, en donde la relación atómica Ni/metal juega un papel importante en la DHO de etano, debido a que se cambia el comportamiento de las reacciones ya sean a paralelas o consecutivas. Por una parte, se han realizado estudios comparativos de distintos agentes dopantes (Li, Mg, Al, Sn, Nb) en los que se observó la formación de sólidos con alteraciones en las propiedades químicas del NiO. Estas alteraciones incrementan o reducen la cantidad de radicales de oxígenos electrofílicos que mejoran o reducen la selectividad hacia la formación de etileno (*Bortolozzi, Weiss, Gutierrez, & Ulla, 2014*). Por otra parte, la presencia de pequeñas partículas de NiO en los catalizadores parece ser un factor importante en el mejoramiento de la selectividad hacia etileno, porque puede favorecer la reducción significativa del número de sitios inactivos del NiO puro, que ocurre durante la preparación del catalizador por la interacción con nano partículas de otros óxidos metálicos o por el uso de soportes (*Solsona, Concepción, Hernández, Demicol, & López Nieto, 2012; Heracleous, Lee, Wilson, & Lemonidou, 2005*).

Ducarme & Martin (1994) reportaron por primera vez la actividad de catalizadores de Ni en la DHO de etano. Estos autores sintetizaron catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub> (4.27 % en peso) y

Ni(OH)<sub>2</sub> no soportado. Los catalizadores no soportados presentaron una conversión a 270 °C de 10 % y una selectividad hacia etileno de 57 %. Con respecto al catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> se reportó una selectividad a etileno del 80 % a 450 °C con una conversión de etano del 5 %. Distintos autores han estudiado el efecto en la actividad del agregado de otros metales a los sistemas de NiO como se muestra en la Tabla 1. Dentro de esta variedad de catalizadores, se ha observado mayor selectividad y conversión en aquellos que están soportados sobre un material mesoporoso en comparación con los no soportados que contienen mayor porcentaje en peso de Ni, o con el NiO puro que presenta una conversión del 15 % y una selectividad del 30% (*Delgado, et al., 2019*).

Los diferentes métodos de síntesis tienen una importante influencia en las propiedades y comportamiento catalítico de los óxidos mixtos (*Savova, Loridant, Filkova, & Millet, 2010*). Durante las últimas décadas se ha prestado mucha atención a la transformación de las hidrotalcitas en óxidos mixtos ya que poseen buena dispersión de cationes metálicos y buena estabilidad térmica. Smaláková, et al. (2011) reportaron por primera vez un catalizador de óxidos mixtos de NiAl obtenido a mediante el pretratamiento térmico de un material tipo hidrotalcita en la DHO de etano. Se reportaron conversiones de 15.8 % y selectividades hacia etileno de 76.4 % a 500 °C.

*Tabla 1. Actividad de catalizadores estudiados basados en Ni.*

<b>Autor</b>	<b>Catalizador</b>	<b>% Ni</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Selectividad (%)</b>	<b>Temperatura °C</b>
Schuurman, et al. (1997)	Ni/SiO <sub>2</sub>	-	15	59	550
Heracleous, et al. (2005)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	17.36	80	400
Sakitani, et al. (2010)	NiO/ZrO <sub>2</sub>	25	30	59.6	500
Smaláková, et al. (2011)	NiAl	31	15.8	76.4	500
Bortolozzi, et al. (2013)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AISI 314	15	12	78	450
Bortolozzi, et al. (2014)	NiCe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	10	76	450
Skoufa, et al. (2014)	NiAl	60	18	42	350
Valente, et al. (2018)	Ni/ZrO <sub>2</sub>	10	24	61	500
Park, et al. (2019)	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	25	70	450

### **1.3 Hidrotalcita**

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares son minerales arcillosos de tipo aniónico que presentan propiedades básicas. La hidrotalcita es un hidroxicarbonato de Mg y Al, cuya

fórmula química determinada por Manasse, es  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Cavani, Tirifirò, & Vaccari, 1991). Asimismo, Manasse fue el primero en establecer que los iones carbonato ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> eran componentes esenciales de este tipo de estructura (Aschenbrenner, et al., 2011). En efecto, estas arcillas están formadas por láminas cargadas positivamente, y para compensar esta carga se requiere de aniones intercambiables y moléculas de agua. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), en donde el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a 6 grupos hidroxilo (OH), formando láminas bidimensionales. La hidrotalcita se forma cuando algunos cationes de  $\text{Mg}^{2+}$  se reemplazan isomórficamente por  $\text{Al}^{3+}$  (Li & Duan, 2006). En la Figura 2 se muestra la formación de una hidrotalcita a partir de la estructura de la brucita por la sustitución de Mg por Al.

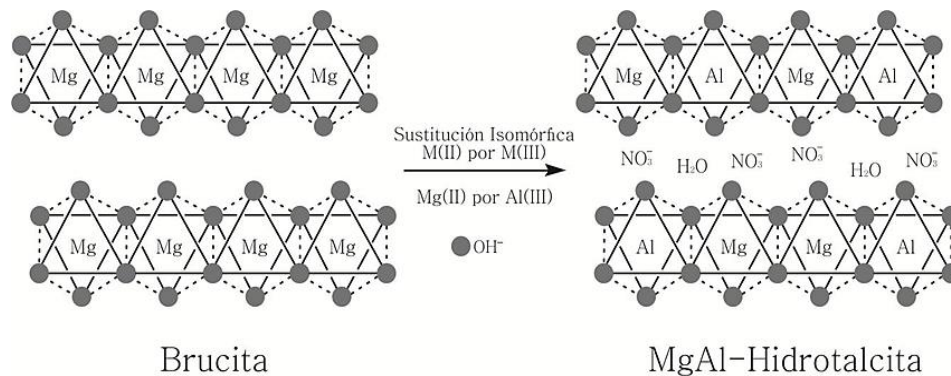


Figura 2. Formación de una hidrotalcita (Salo, Martín-Gil, & Sánchez, 2016).

Las arcillas aniónicas pueden modificarse cambiando los cationes laminares  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  o los aniones interlaminares, produciendo materiales tipo hidrotalcitas (HT). La fórmula general de este compuesto es  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{m-})_{x/m} n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  son metales divalentes y trivalentes respectivamente,  $\text{A}^{m-}$  es el anión interlaminares, n es la cantidad de moles de agua y el valor de x representa la fracción molar de cationes del metal trivalente (Duan & Evans, 2006; Vaccari, 1999; Cavani, et al., 1991). Las hidrotalcitas se pueden formar por metales divalentes y trivalentes que tengan un radio atómico entre 0.5 Å y 0.8 Å, a excepción del  $\text{V}^{3+}$  y del  $\text{Ti}^{3+}$  que son inestables al contacto con el aire. El anión interlaminares presente en las hidrotalcitas es el carbonato  $\text{CO}_3^-$ , pero se pueden sintetizar con otros aniones como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , entre otros (Cavani, et al., 1991).

Las hidrotalcitas se han utilizado después de su calcinación como óxidos mixtos que presentan características como: 1) propiedades básicas, 2) formación de óxidos mixtos homogéneos con tamaño de cristal muy pequeño, y 3) térmicamente estables. Gracias a estas propiedades, las hidrotalcitas se han usado como catalizadores en reacciones de polimerización, reformado de hidrocarburos, hidrogenación y oxidación (*Nishimura, Takagaki, & Ebitani, 2013*).

Los metales no suelen ser utilizados como catalizadores en su estado másico, sino que están distribuidos en un soporte que puede tener mayor influencia en el comportamiento catalítico del material, principalmente en el grado de aglomeración de los cationes metálicos, el carácter ácido-base, el estado de oxidación del catión metálico en condiciones de reacción, el grado de cristalinidad, etc. (*Cavani, et al., 2007; Habib, et al., 2006*). Los materiales mesoporosos son soportes idóneos para la preparación de catalizadores por su alta área superficial específica y una distribución de tamaños de poros homogéneos, que contribuyen a una alta relación de área activa por unidad de volumen y facilitan la difusión de los reactivos y productos a través de su estructura. Existen varios tipos de materiales mesoporosos cuya estructura puede estar conformada por aluminosilicatos, sílica, alúmina, titania, etc.

#### **1.4 Material mesoporoso**

De acuerdo con la IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) (*Thommes, et al., 2015*), los materiales mesoporosos son aquellos sólidos cuyos diámetros internos de poro se encuentran entre 2 a 50 nm. Además, estos materiales poseen altas áreas superficiales específicas, una distribución regular y uniforme de los poros y pueden presentar composiciones variables de Si, Al, Ti, Zn, entre otros componentes; estas características les aportan a estos materiales una mejor adsorción de un gran número de moléculas (*Shi, Hua, & Zhang, 2004*).

A partir de copolímeros comerciales, como algunos tensoactivos, se han podido sintetizar materiales de sílice con diversos tipos de estructura con un arreglo ordenado de mesoporos de 3-10 nm de tamaño de poro. En la Tabla 2 se presentan algunos de estos materiales.

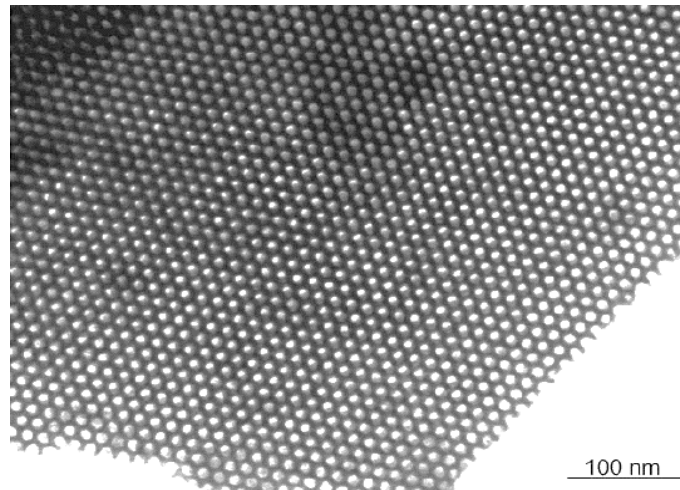
Tabla 2. Materiales mesoporosos (Rath, Rana, & Parida, 2014).

<b>Material</b>	<b>Estructura</b>
FSM-16	Hexagonal plana
MCM-41	Hexagonal plana
MCM-48	Cúbica
MCM-50	Laminar
HMS	Hexagonal desordenada
SBA-1	Cúbica
SBA-2	Hexagonal tridimensional
SBA-3	Hexagonal plana
SBA-6	Hexagonal tridimensional
SBA-11	Cúbica
SBA-14	Cúbica
SBA-15	Hexagonal plana
SBA-16	Cúbica tridimensional
FDU-1	Cúbica tridimensional
FDU-5	Cúbica bicontinua

Uno de los materiales mesoporosos más estudiados en la actualidad es el SBA-15, que presenta una estructura hexagonal térmicamente estable de fácil preparación. Se puede emplear como un almacenador y liberador de moléculas de gran tamaño, soportes de catalizadores, adsorbedores, entre otros (Pashkova, et al., 2009).

### **1.5 SBA-15**

El SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No. 15) es un material de sílice mesoporosa térmicamente estable con una estructura hexagonal plana constituido principalmente de óxido de silicio y algunos silanoles (Si-OH). Tiene una distribución uniforme de poros en forma de canales cuyos diámetros están entre 5 y 7 nm, una alta área superficial específica entre los 600 y 900 m<sup>2</sup>/g y un espesor de muros de 3 nm aproximadamente (Schüth & Schmidt, 2002). En la Figura 3 se presenta una micrografía de la estructura de dicho material. El SBA-15 se sintetizó por primera vez en los años 90 por Stucky, et al. (1994) empleando copolímeros anfifílicos como agentes orientadores de la estructura y posteriormente Zhao, et al. (1998) perfeccionaron la síntesis.



*Figura 3. Micrografía del SBA-15 (Habib, et al., 2006).*

La formación de los materiales mesoporosos nanoestructurados a partir de óxido de silicio se obtienen con surfactantes, que tiene dos funciones principales: I) dar la forma hexagonal al dióxido de silicio mediante el acoplamiento de micelas, y II) llevar a cabo la hidrólisis en el proceso de sol-gel. Este surfactante se elimina mediante la calcinación a temperaturas superiores de 500°C o por extracción con algún solvente. Por otra parte, la temperatura de síntesis determina el tamaño de poro del material, si se utilizan temperaturas entre 80 y 100 °C se obtendrá un material con un mayor tamaño de poro que a temperatura ambiente (*Zhao, et al., 1998*).

El SBA-15 es un soporte versátil y se ha aplicado adecuadamente para varias fases catalíticamente activas como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc. El SBA-15 se ha empleado como soporte de catalizadores en la DHO de etano, como el  $\text{Cr/SBA-15/Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  propuesto por Shi, et al. (2008), que presentó conversiones de 63.7 % y selectividades de etileno de 95.2% a 750 °C. Posteriormente, Capek, et al. (2009) sintetizaron un catalizador de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$  evaluado a 600 °C, obteniendo conversiones del 12.4 % y selectividades de etileno de 69.2 %.

En el desarrollo de catalizadores, lo que se busca es diseñar materiales que presenten mejores características estructurales y químicas, para ello se realizan combinaciones de dos o más materiales distintos con una superficie de contacto identificable entre ellos que mejoren las propiedades de los materiales precursores, obteniendo un compuesto.

## **1.6 Materiales compósitos**

Los materiales compósitos se forman por la unión de dos o más materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible en los materiales precursores. Pueden presentar combinaciones no usuales en rigidez, resistencia, dureza, conductividad, peso, estabilidad térmica, entre otras propiedades (*Pérez, Ayele, Getachew, Fetter, & Bosch, 2015; Pérez, Sampieri, Pfeiffer, & Fetter, 2014*).

A partir de los materiales HT y SBA-15, se han estudiado compósitos para la captura de dióxido de carbono en un sistema de flujo de adsorción de lecho dinámico (*Peng, Iruretagoyena, & Chadwick, 2018; Pramod, et al., 2015*), como catalizador para la hidroisomerización de olefinas (*Baskaran, Christopher, Ajithkumar, & Sakthivel, 2014*), en el reformado en seco de metano (*Zuo, Shen, Tan, & Huang, 2013*), entre otras aplicaciones. Sin embargo, no se han reportado un sistema catalítico de esta naturaleza para la DHO de etano.

Una vez sintetizado y evaluado un sistema catalítico a escala laboratorio, es fundamental el modelamiento matemático de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en el proceso para la implementación de los catalizadores. El modelamiento matemático obtenido a partir de la experimentación se puede emplear para estudiar los fenómenos que están involucrados en el proceso catalítico y para obtener información que permita un mayor entendimiento del sistema sin la necesidad de un largo y costoso programa experimental (*Berger, et al., 2001*).

## **1.7 Estudios cinéticos**

La cinética es fundamental en el desarrollo de procesos catalíticos ya que representa la velocidad de reacción en función de las condiciones de operación. La transformación de reactivos a especies intermedias y finalmente a productos, ocurren usualmente en un número de pasos químicos elementales (mecanismo de reacción), y estos se pueden representar mediante una ecuación de velocidad de reacción la cual es sólo función de las propiedades de los materiales y las condiciones de reacción. Este tipo de modelo proporcionan información sobre lo que ocurre a nivel superficie y permite que la reacción sea evaluada mediante diferentes aproximaciones (*Froment, Bischoff, & Wilde, 2011; Berger, et al., 2001*).

Los modelos más utilizados para la descripción de la DHO de etano se basan en el formalismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que considera que todas las especies químicas se adsorben antes de que reaccionen. Una variante de este mecanismo es el de Eley-Rideal (ER) que considera la adsorción de un solo reactante reaccionando con otros desde la fase gas. Por otra parte, el mecanismo de Mars Van Krevelen (MvK) o modelo tipo redox, presenta mejores resultados en los óxidos mixtos de metales de transición, el cual considera la participación de un oxígeno de la estructura del catalizador unido a un catión metálico, que es reducido para la formación de productos y es re-oxidado por el oxígeno presente en la fase gas (*Grabowski, 2006*).

Varios autores han reportado distintos modelos cinéticos sobre la DHO de alcanos ligeros para distintos materiales catalíticos ( $V_2O_5/AlMg$ ,  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $NiCo$ ,  $VRbTiO$ ,  $VO_x/Al_2O_3$ ). Sin embargo, en la mayoría de estos trabajos se ha desarrollado para la DHO de propano y butano, mientras que para la DHO de etano existe un número reducido de trabajos que abordan aspectos cinéticos. Específicamente, estos estudios se han basado en modelos empíricos del tipo de Ley de Potencias (*Valente, et al., 2014*), del tipo MvK (*Heracleous & Lemonidou, 2006*) o con base en el formalismo LHHW (*Che-Galicia, Quintana-Solórzano, Ruiz-Martínez, Valente, & Castillo-Araiza, 2014; Oyama, Middlebrook, & Somorjai, 1990*).

En el caso de catalizadores a base de Ni, Heracleous & Lemonidou (2006) realizaron experimentos cinéticos para estudiar la naturaleza de los compuestos de oxígeno que participan en la reacción de DHO de etano con el objetivo de entender el mecanismo de reacción en catalizadores de Ni. Para el catalizador  $NiNbO$  sugieren la participación de aniones oxígeno de la estructura representados por un mecanismo tipo MvK el cual propone una disociación de oxígeno para formar especies de oxígeno electrofílicas, siendo estas responsables de la activación del etano para la formación de etileno. El esquema de reacciones se presenta en tres pasos: I) la DHO de etano a etileno, II) la oxidación total del etano a  $CO_2$  y III) la oxidación consecutiva del etileno a  $CO_2$ .

Por otra parte, Che-Galicia, et. al (2018) desarrollaron un modelo cinético con base en el mecanismo de LHHW sobre un catalizador de  $Ni/KY$ . Estos autores reportaron que la energía de activación relacionada con la formación de etileno, así como la entalpía de adsorción del etileno se favorecen a temperaturas de reacción elevadas. Sin embargo, una vez que se

produce el etileno, éste se adsorbe más fuertemente en la superficie del catalizador en comparación con los otros productos, lo cual contribuye a la inhibición de los sitios activos que conduce a una disminución de las velocidades de reacción y una baja conversión de etano.

## OBJETIVOS

### *Objetivo general*

Sintetizar catalizadores de níquel a partir de SBA-15 e hidrotalcitas para su evaluación en la deshidrogenación oxidativa de etano.

### *Objetivos específicos*

- Sintetizar los catalizadores de níquel obtenidos a partir de los materiales SBA-15 e hidrotalcita.
- Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), adsorción-desorción de nitrógeno y espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).
- Evaluar los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.
- Desarrollar un modelo cinético que describa la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano sobre el catalizador mejor evaluado mediante un diseño de experimentos.

### *Hipótesis*

La composición y el método de preparación de los catalizadores de níquel obtenidos a partir de los materiales SBA-15 e hidrotalcitas son factores determinantes en la actividad catalítica de la deshidrogenación oxidativa de etano.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

*En este capítulo se presenta la metodología que describe la síntesis de los materiales por los métodos tales como sol-gel, coprecipitación, post-síntesis e impregnación. Además, se presentan las técnicas y las condiciones a las que fueron caracterizados fisicoquímicamente. Además, se realiza una descripción del equipo experimental de reacción, así como de las condiciones de operación utilizadas para la evaluación catalítica de los materiales. Posteriormente, se presenta el diseño de experimentos que se aplica para la obtención de una base de datos más robusta. Finalmente, se presentan los modelos cinéticos que describen los pasos elementales de la DHO de etano en el catalizador y se describen el método y criterios para estimar los parámetros cinéticos.*

#### **2.1 Síntesis de los materiales**

##### **2.1.1 Síntesis del material SBA-15**

El material SBA-15 se sintetizó por el método de sol-gel propuesto por Zhao, et al. (1998). Para ello, se mezclaron 20 g del agente estructurante Pluronic 123 [(EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub>] (Sigma-Aldrich) con 592 mL de una solución de HCl (2 M J.T. Baker 37%) y 32.5 mL de agua desionizada en un frasco de polipropileno de 1 L. La mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y una hora a 38 °C en un baño maría. Después, se adicionaron lentamente 43 mL de tetra-etil-ortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich 98%) a la solución que contiene el agente estructurante o plantilla. La suspensión obtenida se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el frasco se colocó en una estufa a 95 °C durante 72 horas. La muestra se lavó con agua destilada en un vaso de precipitados tres veces con intervalos de tiempo de lavado de 24 horas. El sólido se recuperó por decantación y se secó en una estufa a 70 °C durante 24 h.

##### **2.1.2 Síntesis del material SBA-15-Ni**

Este material se sintetizó a partir de una modificación a la metodología de Zhao et al. (1998) propuesta por Moogi, et al. (2019), en la cual una solución con 10.2 g de nitrato de níquel hidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich 97%] y 10 mL de agua desionizada, se adicionó

a la mezcla de Pluronic 123 con el HCl en la síntesis del material SBA-15 antes de agregar el tetra-etil-ortosilicato, y ésta se mantuvo en agitación hasta su completa disolución.

### **2.1.3 Síntesis de los materiales tipo hidrotalcita**

Los materiales tipo hidrotalcita, o simplemente hidrotalcitas, (MgAl, MgNiAl y NiAl) se sintetizaron por el método de coprecipitación (*Sampieri, Fetter, Villafuente-Castrejon, & Bosch, 2011*) a partir de los nitratos hidratados de aluminio, magnesio y/o níquel con relaciones molares  $M^{2+}: M^{3+}$  de 3:1. Primero, se prepararon dos soluciones de 1.5 M, la primera con sales hidratadas de nitratos de magnesio [ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich 98%] y/o níquel [ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma Aldrich 97%] y aluminio [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Sigma Aldrich 98%], y la segunda solución de hidróxido de amonio 1.5 M. Las soluciones se colocaron por separado en buretas y se agregaron lentamente en un vaso de precipitado que contenía 10 mL de agua desionizada. Durante el proceso se controló la velocidad de flujo de cada bureta, de tal forma que se mantuvo un pH constante de  $\approx 9$ . Una vez agotada la solución de las sales metálicas, la mezcla se colocó en un baño ultrasónico al 100% de potencia durante 30 min a 80 kHz a 25 °C. El sólido se lavó con abundante agua desionizada hasta obtener un pH constante, éste se recuperó por decantación y se secó a 70 °C durante 48 horas.

### **2.1.4 Síntesis del compósito hidrotalcita/SBA-15**

Los compósitos (SBA-15/MgAl, SBA-15/MgNiAl y SBA-15/NiAl) se prepararon por el método de post-síntesis (*Pérez, et al., 2014*) con una relación másica de 80% de SBA-15 y 20% del material HT. 3 g de SBA-15 calcinado se dispersaron en 30 mL de agua desionizada y se mantuvo en agitación constante durante 1 hora. Posteriormente el material tipo hidrotalcita correspondiente se sintetizó por el método de coprecipitación bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

### **2.1.5 Impregnación de Ni**

Aquellos materiales que no contienen níquel (MgAl, SBA-15 y SBA-15/MgAl) se impregnaron de la sal metálica con ayuda de un rotavapor (*Yang & He, 2016*). Para ello, 3 g del material (sin Ni) se dispersaron en 20 mL de una solución acuosa con 1.5 g de nitrato de níquel hexahidratado (Sigma Aldrich 97%). La mezcla se mantuvo en agitación constante

durante 24 horas a temperatura ambiente, y posteriormente, la muestra se colocó en un rotavapor a 60 °C durante 30 min.

Todos los materiales sintetizados se calcinaron a 550 °C en una mufla con un flujo de aire a 20 LPM durante 6 horas con un incremento de temperatura de 1 °C/min. En la Tabla 3 se muestran los catalizadores de Ni sintetizados. Cabe señalar que el compuesto SBA-15/MgNiAl no contiene el 10% en peso de Ni debido a la dilución de la hidrotalcita, por consiguiente, se prepararon dos materiales con exceso de Ni: SBA-15/MgNiAl 10% y MgNiAl exceso. El material MgNiAl exceso se sintetizó con el método de coprecipitación a partir del material MgNiAl, añadiendo el exceso de sal de Ni que requirió el compuesto (SBA-15/MgNiAl 10%) para obtener nominalmente el 10 % en peso de Ni.

*Tabla 3. Materiales sintetizados.*

<b>Material</b>	<b>Método de síntesis</b>
MgAl	Coprecipitación
MgNiAl	Coprecipitación
NiAl	Coprecipitación
SBA-15	Sol-gel
SBA-15/MgAl	Post-síntesis
SBA-15/MgNiAl	Post-síntesis
SBA-15/NiAl	Post-síntesis
MgAl Ni*	Coprecipitación/Impregnación
SBA-15 Ni*	Sol-gel/Impregnación
SBA-15/MgAl Ni*	Post-síntesis/Impregnación
SBA-15/MgNiAl 10%Ni	Post-síntesis
MgNiAl exceso	Coprecipitación
SBA-15-Ni	Sol-gel modificado

## **2.2 Caracterización de los materiales**

### **2.2.1 Difracción de rayos x (DRX)**

Se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Discover equipado con una fuente de radiación de cobre (1.5418 Å) a ángulos de escaneo de 0.5 a 5° 2θ para los ángulos

pequeños y de 5 a 70 ° 2θ para ángulos grandes, con un tamaño de paso de 0.04° y 0.025° respectivamente y con un tiempo de paso de 0.6 segundos.

A partir de la Ley de Bragg se obtuvieron las distancias interlaminares ( $d$ ) de los picos de difracción de los materiales calcinados y no calcinados. Los parámetros de celda ( $a$  y  $c$ ) se obtuvieron con la Ecuación 4), que representa a las estructuras hexagonales del SBA-15, así como para las hidrotalcitas sin calcinar (*Ojeda-López, Pérez-Hermosillo, Esparza-Schulz, Cervantes-Urbe, & Domínguez-Ortiz, 2015; Kruk & Jaroniec, 2000*).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 4)$$

donde  $h, l$  y  $k$  son los índices de Miller.

Asumiendo una geometría hexagonal con secuencia de apilamiento 3R (Romboédrica) para los materiales HT sin calcinar, se simplificó la Ecuación 4) sustituyendo los planos de difracción (110) y (003), obteniendo la Ecuación 5) (*Cavani, et al., 1991*).

$$a = 2d_{(110)}; c = 3d_{(003)} \quad 5)$$

Debido al colapso por la calcinación de las estructuras de las hidrotalcitas para formar óxido de níquel (NiO), se consideró una estructura cúbica para obtener los parámetros de celda siguiendo la Ecuación 6).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad 6)$$

Sustituyendo para el pico de difracción (111) se obtiene la Ecuación 7).

$$a = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad 7)$$

Con la ecuación de Scherrer se obtuvieron los promedios del tamaño de partícula de los materiales.

### ***2.2.2 Microscopia electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (MEB/DED)***

Se empleó un microscopio de barrido marca JEOL JSM-6610LV con un detector de dispersión de energía de rayos X que opera a 20 kV. Se utilizaron aumentos de 500x, 1000x, 5000x y 8000x. Durante la preparación de las muestras se adhirieron a una cinta de carbono de doble cara y se recubrieron con oro mediante la técnica “ion sputtering”. Para determinar el porcentaje de Ni y su distribución en la superficie de los materiales se realizó el análisis con el detector de energía dispersiva de rayos X.

### ***2.2.3 Espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS por sus siglas en inglés)***

Previamente a la determinación de la concentración de los metales en las muestras sintetizadas, se realizó una digestión de 0.2g de cada material en una mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico y fluorhídrico con 5, 3 y 1 mL, respectivamente (CEM, 2019). La digestión se llevó a cabo en un equipo marca MarsXpress a 200°C durante 10 min. Posteriormente, se utilizó un equipo marca Agilent Technologies modelo VArían 730 que tiene un nebulizador Seaspray 143, 164 Ezylok y una cámara de pulverización Glass Spanction. La determinación de metales se realizó a longitudes de onda de 279.553, 167.019 y 231.6 nm para Mg, Al y Ni, respectivamente.

### ***2.2.4 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C***

La fisisorción de nitrógeno se realizó a -196.15 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2010 entre los rangos de presión relativa,  $P/P_0$ , de 0.06 hasta 0.99 con incrementos de 0.015. Previo a dicho análisis, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 90 °C durante 10 horas hasta alcanzar una presión de vacío de 0.05 mmHg. Con los datos obtenidos de las isotermas de adsorción y de desorción se determinaron los parámetros texturales de cada una de las muestras. Así, el área específica superficial se calculó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicado a la isoterma de desorción de nitrógeno.

## 2.3 Evaluación de los catalizadores

### 2.3.1 Equipo experimental

La reacción de DHO de etano se llevó a cabo en una unidad de microreacción de la marca MICROMERITICS PID ENG & TECH modelo MA12216, el diagrama del equipo se muestra en la Figura 4. Esta unidad cuenta con un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 0.9 cm y una longitud de 30.5 cm, en su interior, a media altura de forma perpendicular al eje longitudinal, se encuentra una placa porosa que funciona como soporte del lecho catalítico.

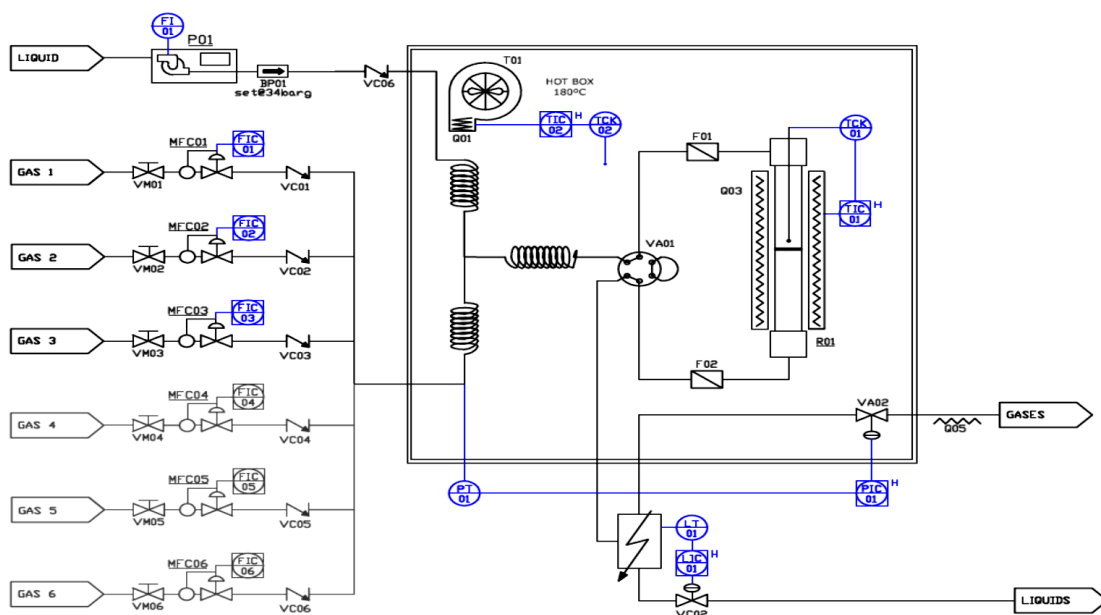


Figura 4. Diagrama de la unidad de microreacción.

Los gases de alimentación se suministran mediante cilindros a presión que cuentan con un regulador para monitorear la presión interna. En dicha unidad se pueden alimentar hasta seis gases, en este caso, sólo se alimentan tres gases: etano, oxígeno y nitrógeno. Los flujos de alimentación se regulan mediante controladores individuales de flujo másico HI-TEC BRONKHORST modelo EL-FLOW.

Los controladores de flujo másico, presión, temperaturas (interior del reactor y en la unidad en general) y nivel del condensador se controlan de forma automática mediante el software

PROCESS@, que se encuentra instalado en una computadora marca Dell con procesador Intel R Core TM i3-2120 CPU @ 3.30 GHz y 4 GB en RAM con Windows 7 Professional como sistema operativo.

Para el análisis del efluente del reactor se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent Tech modelo 6890A, el cual está equipado con una columna y dos detectores conectados en serie, un detector de conductividad térmica (no hidrocarburos) y un segundo detector de ionización de llama (hidrocarburos). La columna es de tipo capilar tipo HP Plot Q con dimensiones de 30 mÅ-530 mÅ-50 mÅ, con tamiz molecular de 30 m X 0.530 mm X 40 µm. El cromatógrafo requiere el uso de los gases nitrógeno, hidrógeno, aire extra seco y el gas efluente del reactor, todos a excepción del último con calidad UAP (99.999 % vol). El cromatógrafo se controla con ayuda del software Chemstation, que se encuentra instalado en una PC HP Vectra v1420 con procesador Intel Pentium 4 CPU a 2.4 GHz y 1 GB en RAM con Windows 2000 Professional como sistema operativo.

### ***2.3.2 Condiciones de reacción y análisis de los productos de reacción***

Las evaluaciones de los catalizadores se realizaron individualmente sobre un lecho con 0.5 g de catalizador con un tamaño de partícula inferior a 150 µm. El reactor operó isotérmicamente en un intervalo de temperatura de 400 a 500°C a presión atmosférica y con un espacio-velocidad ( $W_{cat}/F_{etano,i}$ ) de 123.35  $g_{cat} h/mol_{etano}$ . Durante este proceso se mantuvo constante el porcentaje molar de los gases de alimentación de etano, oxígeno y nitrógeno en 9, 6 y 85 % mol, respectivamente (*Alvarado-Camacho, Thybaut, Poissinnier, & Castillo-Araiza, 2019*).

Una vez identificado el catalizador con mejor rendimiento, se realizó un conjunto de pruebas catalíticas sobre éste a distintos valores de  $W_{cat}/F_{etano,i}$  (123.35, 98.97 y 82.64  $g_{cat} h/mol_{etano}$ ) manteniendo las mismas condiciones de reacción descritas anteriormente.

Los flujos molares a la salida del reactor se determinaron utilizando una ecuación de ajuste que permite transformar las áreas de los compuestos detectados en el cromatograma a flujos molares. La conversión de etano y selectividades de los productos se determinaron a partir un balance de moles. La conversión se define como el número de moles de etano que

reaccionan por el número de moles de etano alimentados conforme la Ecuación 8). La selectividad se define como el número de moles del compuesto  $n$  producido por el número de moles de etano reaccionados, y se representa mediante la Ecuación 9).

$$X_{etano} = \frac{F_{etano,i} - F_{etano,f}}{F_{etano,i}} \times 100\% \quad 8)$$

$$S_n = \frac{F_n C}{2(F_{etano,i} - F_{etano,f})} \times 100\% \quad 9)$$

donde  $F_{etano,i}$  es el flujo molar de etano en la corriente de alimentación,  $F_{etano,f}$  es el flujo molar de etano en el efluente,  $F_n$  es el flujo molar en el efluente del compuesto  $n$  y  $C$  es el número de carbonos de la especie  $n$ .

Por otra parte, se obtuvo la cantidad de agua generada a partir de la cantidad de hidrógeno del etano que reaccionó para formar otros compuestos, esto se define con la Ecuación 10).

$$F_{H\ en\ agua} = F_{H\ en\ etano,i} - \sum_{i=1}^n F_{Hn,f} \quad 10)$$

donde  $F_{H\ en\ agua}$  es el flujo molar de hidrógeno en agua,  $F_{H\ en\ etano,i}$  es el flujo de entrada de hidrógeno en el etano, y  $\sum_{i=1}^n F_{Hn,f}$  es el flujo molar de hidrógeno contenido en los compuestos generados.

## 2.4 Modelo cinético

El desarrollo del modelo cinético se realizó con apoyo de un diseño de experimentos, el cual se utilizó para obtener una base de datos más extensa y minimizar el costo y tiempo experimental. Posteriormente, los modelos cinéticos se construyeron a partir de un esquema de reacción propuesto siguiendo los formalismos del tipo LHHW y MvK. Los parámetros cinéticos se estimaron mediante la minimización de una función objetivo y a su vez se evaluaron en términos de su significado termodinámico y significancia estadística.

### 2.4.1 Diseño de experimentos

Se realizó un análisis estadístico de regresión multivariable de los datos experimentales, de los cuales se obtuvieron relaciones matemáticas con la forma de la Ecuación 11), que permitieron ampliar el análisis de la influencia de las variables independientes (temperatura y espacio-velocidad) sobre las variables dependientes (conversión y selectividad) mediante la predicción de respuestas (*Che-Galicia, et al., 2018*). Para la generación del modelo se tomaron 3 niveles de temperatura y de espacio-velocidad, mostrados en la Tabla 4, con sus respectivas conversiones y selectividades.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{j=1}^k a_j x_j + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1}^k a_{jj} x_j^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j \quad 11)$$

donde  $Y$  es la variable dependiente,  $x_i$  y  $x_j$  son las variables independientes,  $x_i^2$  es el efecto al cuadrado de la variable independiente,  $x_i x_j$  es el efecto de interacción de las variables independientes,  $a_0$  es un coeficiente de compensación,  $a_i$  y  $a_j$  son coeficientes que cuantifican los efectos lineales,  $a_{ii}$  y  $a_{jj}$  cuantifican el efecto al cuadrado,  $a_{ij}$  es el coeficiente que cuantifica la interacción de las variables independientes.

Tabla 4. Variables utilizadas para la obtención de un modelo predictivo.

Material	Variable	Niveles		
T	Temperatura de reacción (°C)	400	450	500
$W_{\text{cat}}/F_{\text{etano},i}$	Espacio-velocidad ( $g_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ )	82.64	98.97	123.35

Una vez obtenido el modelo predictivo de conversión de etano y selectividad de etileno y  $\text{CO}_2$ , se generó una base de datos más extensa dentro de los límites de evaluación experimental, que permitió estimar los parámetros del modelo cinético para minimizar la incertidumbre de los resultados debido a que el número de observaciones experimentales debe ser siempre mayor al número de parámetros a estimar.

## 2.4.2 Esquema de reacción

Considerando los datos experimentales y tomando en cuenta lo reportado en la literatura (Delgado, et al., 2019; Skoufa, et al., 2015; Skoufa, et al., 2014; Bortolozzi, et al., 2013; Heracleous, et al., 2005; Zhang, Liu, Jing, & Xie, 2003; Schuurman, et al., 1997), se propuso un esquema de reacción que representa los reactivos y productos involucrados para el catalizador evaluado. En la Figura 5 se muestra el esquema de reacción propuesto para la reacción de DHO de etano sobre el catalizador, que incluye la formación de etileno y la oxidación de etano y etileno.

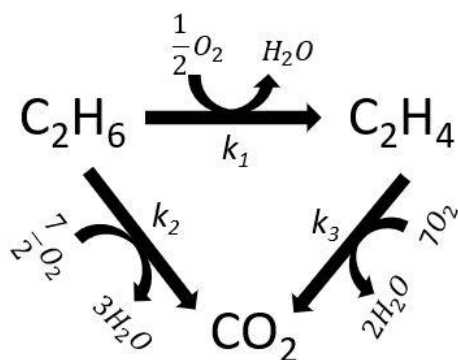


Figura 5. Esquema de reacción para la DHO de etano.

Considerando el esquema de reacción se proponen dos modelos para la DHO de etano sobre el mejor catalizador en términos de su actividad y selectividad. El primer modelo se basa en un formalismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), mientras que el segundo se basa en un formalismo de Mars van Krevelen (MvK).

### 2.4.2.1 Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

El mecanismo de reacción de DHO de etano propuesto se construye considerando la adsorción-reacción-desorción bajo las siguientes suposiciones: 1) sólo existe un tipo de sitio activo, 2) existe adsorción competitiva de todos los reactivos y productos en el sitio activo, 3) la adsorción del oxígeno es disociativa y para el resto de los compuestos es asociativa, 4) las reacciones superficiales (pasos 1-3 de la Tabla 5) se consideran que tienen lugar rápidamente sobre un número finito de sitios activos y de manera irreversible, y 5) el modelo se basa en una aproximación de cuasi-equilibrio, en la cual las reacciones superficiales son

los pasos controlantes, mientras que la adsorción-desorción se encuentran en cuasi-equilibrio (Che-Galicia, et al., 2014). En la Tabla 5 se muestran los pasos elementales de la reacción, de los cuales los pasos A-E representan la adsorción y desorción de los componentes involucrados en la reacción, y los pasos 1-3 son las reacciones de DHO de etano y las oxidaciones totales de etano y etileno. El número estequiométrico de Horiuti ( $\sigma$ ) se utiliza para describir las veces que cada paso de la reacción debe ocurrir para completar un ciclo catalítico de las reacciones globales, y “S” representa el sitio activo.

Tabla 5. Pasos de la reacción y los ciclos catalíticos considerados para describir la DHO de etano.

Paso	Pasos elementales de la reacción	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$
A	$O_2 + 2S \leftrightarrow 2O - S$	1	7	6
B	$C_2H_6 + S \leftrightarrow C_2H_6 - S$	2	2	0
1	$C_2H_6 - S + 2O - S \rightarrow C_2H_4 - S + H_2O - S$	2	0	0
2	$C_2H_6 - S + 7O - S \rightarrow 2CO_2 - S + 3H_2O - S$	0	2	0
C	$C_2H_4 + S \leftrightarrow C_2H_4 - S$	2	0	2
3	$C_2H_4 - S + 6O - S \rightarrow 2CO_2 - S + 2H_2O - S$	0	0	2
D	$CO_2 - S \leftrightarrow CO_2 + S$	0	4	4
E	$H_2O - S \leftrightarrow H_2O + S$	2	6	4

A partir de las reacciones elemental se plantearon las velocidades de reacción de los pasos 1-3 de la Tabla 5, las ecuaciones algebraicas toman la forma de la Ecuación 12).

$$r_j(\theta_O, \theta_n(p_n, T, a), k_j(T, b), m_j) = k_j \theta_n \theta_O^{m_j} \quad (12)$$

donde los parámetros  $a$  y  $b$  dependen de  $a = (\Delta S_n^\circ, \Delta H_n^\circ)^T$ ,  $b = (A_j, E_{aj})^T$ ;  $p_n$  es la concentración en fase gaseosa para el componente  $n$ ,  $\theta_n$  es la fracción de los sitios activos ocupados por el componente  $n$ ,  $\theta_O$  es la fracción de los sitios activos ocupados por oxígeno,  $m_j$  es el orden de la reacción y  $k_j$  representa el coeficiente de velocidad de reacción.

Posteriormente, se obtuvieron las definiciones de las fracciones de los sitios activos ocupados que se muestran en la Ecuación 13) para el oxígeno y la Ecuación 14) para los demás componentes adsorbidos, es decir, etano, etileno, agua y dióxido de carbono.

$$\theta_O = (K_A p_{O_2})^{1/2} \theta_* \quad 13)$$

$$\theta_n = K_n p_n \theta_* \quad 14)$$

donde  $K_n$  es la constante de equilibrio de adsorción para el componente  $n$ ,  $p_n$  es la concentración de la fase gaseosa del componente  $n$  y  $\theta_*$  es la fracción de los sitios activos.

Por lo anterior, se realizó un balance global de la fracción de sitios debido a que esta fracción siempre se conserva sobre la superficie del catalizador, obteniéndose la Ecuación 15).

$$1 = \theta_* + \theta_O + \theta_{C_2H_6} + \theta_{C_2H_4} + \theta_{CO_2} + \theta_{H_2O} \quad 15)$$

Combinando las Ecuaciones 13)-15) se obtiene la fracción de los sitios activos que se muestra en la Ecuación 16).

$$\theta_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_A p_{O_2}} + K_B p_{C_2H_6} + K_C p_{C_2H_4} + K_D p_{CO_2} + K_E p_{H_2O}} \quad 16)$$

Con base al desarrollo anterior, al sustituir las Ecuaciones 13)-16) en la 12) se obtienen las Ecuaciones 17)-19). Éstas representan la velocidad de reacción en función de las condiciones de operación, asumiendo que ocurre una serie de reacciones simultáneamente.

$$r_1 = \frac{k_1 K_B p_{C_2H_6} (K_A p_{O_2})^{1/2}}{(1 + \sqrt{K_A p_{O_2}} + K_B p_{C_2H_6} + K_C p_{C_2H_4} + K_D p_{CO_2} + K_E p_{H_2O})^2} \quad 17)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_B p_{C_2H_6} (K_A p_{O_2})^{m_2/2}}{(1 + \sqrt{K_A p_{O_2}} + K_B p_{C_2H_6} + K_C p_{C_2H_4} + K_D p_{CO_2} + K_E p_{H_2O})^{m_2+1}} \quad 18)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_C p_{C_2H_4} (K_A p_{O_2})^{n_3/2}}{(1 + \sqrt{K_A p_{O_2}} + K_B p_{C_2H_6} + K_C p_{C_2H_4} + K_D p_{CO_2} + K_E p_{H_2O})^{m_3+1}} \quad 19)$$

### 2.4.2.2 Modelo Mars van Krevelen (MvK)

El mecanismo de reacción de DHO de etano se presenta en la Tabla 6, en el que se considera que se tienen sitios activos oxidados en la estructura del catalizador que se reducen al llevarse a cabo la reacción (pasos 1-3 de la Tabla 6), los cuales se re-oxidan posteriormente con el oxígeno gaseoso alimentado (paso 0 de la Tabla 6). Siendo este último paso el más importante ya que depende principalmente de la presión parcial de oxígeno y se relaciona directamente con la disponibilidad de sitios activos (*Grabowski, 2006*). El número estequiométrico de Horiuti ( $\sigma$ ) se utiliza para describir las veces que cada paso de la reacción debe ocurrir para completar un ciclo catalítico de las reacciones globales, y “S” representa el sitio activo.

Tabla 6. Mecanismo de reacción para describir la DHO de etano.

Paso	Pasos elementales de la reacción	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$
0	$mO_2 + S_{red} \leftrightarrow S_{ox}$	1	1	1
1	$C_2H_6 + S_{ox} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O + S_{red}$	1	0	0
2	$C_2H_6 + S_{ox} \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + S_{red}$	0	1	0
3	$C_2H_4 + S_{ox} \leftrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + S_{red}$	0	0	1

A partir de las reacciones elemental se plantearon las velocidades de reacción que toman la forma de la Ecuación 20).

$$r_j = k_j p_n \theta_{ox} \quad (20)$$

donde los parámetros  $a$  y  $b$  dependen de  $a = (\Delta S_n^\circ, \Delta H_n^\circ)^T$ ,  $b = (A_j, E_{aj})^T$ ;  $p_n$  es la concentración en fase gaseosa para el componente  $n$ ,  $\theta_n$  es la fracción de los sitios activos ocupados por el componente  $n$ ,  $\theta_o$  es la fracción de los sitios activos ocupados por un oxígeno,  $m_j$  es el orden de la reacción y  $k_j$  representa el coeficiente de velocidad de reacción.

En la Ecuación 21) se muestra la suma de todas las velocidades de reacción que corresponden a la velocidad con la que el catalizador se re-oxida, suponiendo un estado pseudo-estacionario.

$$r_0 = r_1 + r_2 + r_3 \quad (21)$$

Posteriormente, se realizó un balance global de la fracción de sitios debido a que esta fracción siempre se conserva sobre la superficie del catalizador, obteniéndose la Ecuación 22).

$$\theta_{ox} + \theta_{red} = 1 \quad (22)$$

Sustituyendo las velocidades de reacción en la Ecuación 22) se obtiene la Ecuación 23)

$$\frac{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m}}{\theta_{ox}} = p_{C_2H_6}(v_1 k_1 + v_2 k_2) + v_3 k_3 p_{C_2H_4} + \overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m} + \overleftarrow{k_0} \quad (23)$$

La expresión resultante para los sitios oxidados disponibles se presenta en la Ecuación 24)

$$\theta_{ox} = \frac{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m}}{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m} + \overleftarrow{k_0} + p_{C_2H_6}(v_1 k_1 + v_2 k_2) + v_3 k_3 p_{C_2H_4}} \quad (24)$$

Finalmente, la Ecuación 24) se sustituye en las velocidades de reacción obteniéndose las Ecuaciones 25) - 27)

$$r_1 = \frac{k_1 p_{C_2H_6} \overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m}}{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m} + \overleftarrow{k_0} + p_{C_2H_6}(v_1 k_1 + v_2 k_2) + v_3 k_3 p_{C_2H_4}} \quad (25)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{C_2H_6} \overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m}}{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m} + \overleftarrow{k_0} + p_{C_2H_6}(v_1 k_1 + v_2 k_2) + v_3 k_3 p_{C_2H_4}} \quad (26)$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_{C_2H_4} \overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m}}{\overrightarrow{k_0 p_{O_2}^m} + \overleftarrow{k_0} + p_{C_2H_6}(v_1 k_1 + v_2 k_2) + v_3 k_3 p_{C_2H_4}} \quad (27)$$

Las constantes cinéticas de reacción ( $k_i$ ) están en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 28).

$$k_i = A_i \left( \exp \frac{E_a}{RT} \right) \quad (28)$$

donde  $k_i$  es la constante de reacción,  $A_i$  es el factor pre-exponencial,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura de reacción y  $E_a$  es la energía de activación.

Las constantes de equilibrio ( $K_n$ ) siguen la ecuación de Van't Hoff, que se expresa en la Ecuación 29).

$$K_n = \exp \left[ \frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad 29)$$

donde  $\Delta S_n^\circ$  es la entropía estándar de adsorción del componente  $n$ ,  $\Delta H_n^\circ$  es la entalpía estándar de adsorción del componente  $n$ .

Finalmente, se obtiene un sistema de expresiones matemáticas por modelo que siguen la forma de la Ecuación 30), y describen los cambios de concentración de una especie química  $n$ .

$$R_n = \sum_{i=1}^N v_{n,i} r_i(p_1, \dots, p_N, T) \quad 30)$$

donde  $R_n$  es la velocidad de reacción global del componente  $n$  en un sistema con  $N$  especies químicas,  $v_{n,i}$  representa el coeficiente estequiométrico del componente  $n$  en la reacción  $i$ .

### 2.4.3 Estimación de parámetros

Se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para los flujos molares de cada componente  $n$  considerando un modelo del reactor pseudo-homogéneo unidimensional que opera en estado estacionario de forma isotérmica. Se desprecian las resistencias a la transferencia de masa y energía intra e inter-partícula, y se considera un régimen cinético intrínseco (Alvarado-Camacho, et al., 2019). Estas ecuaciones tienen la forma de la Ecuación 31), que describe un modelo de un reactor isobárico en régimen integral.

$$\frac{dF_n}{dW_{cat}} = R_n \quad 31)$$

con las siguientes condiciones iniciales:

$$F_n = F_{n0} \quad \text{para} \quad W_{cat} = 0$$

donde  $F_n$  es el flujo molar del componente  $n$ ,  $W$  es la masa del catalizador,  $F_{n0}$  es el flujo molar de entrada del componente  $n$ .

Para estimar los parámetros cinéticos se minimizó la función objetivo de la Ecuación 32) mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt (*Che-Galicia, et al., 2014*), la cual es la suma de cuadrados de los residuos de los flujos molares de todas las especies involucradas en la DHO de etano.

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad (32)$$

donde  $\beta$  es el óptimo vector de parámetros,  $n_{exp}$  es el número de experimentos independientes,  $n_{resp}$  es el número de respuestas,  $F_{k,n}$  y  $\hat{F}_{k,n}$  son las  $n$ -ésimas respuestas experimentales y predichas, respectivamente, para el experimento  $k$ , y  $W_n$  representa el factor de peso asignado a la respuesta  $n$ -ésima.

Con el fin de facilitar el proceso de estimación de los parámetros, se disminuyó la correlación entre la energía de activación y el factor pre-exponencial mediante la reparametrización de las ecuaciones de Arrhenius (Ecuación 33) y de Van't Hoff (Ecuación 34) (*Che-Galicia, et al., 2014; Quintana-Solórzano, Barragán-Rodríguez, Armendáriz-Herrera, López-Nieto, & Valente, 2014*).

$$k_i = \exp \left[ A'_i - \frac{E_{a,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (33)$$

$$K_n = \exp \left[ \frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (34)$$

donde  $T^*$  es la temperatura de referencia.

Para evaluar los resultados de la estimación de parámetros se realizaron diagramas de paridad para observar los ajustes estimados con los datos experimentales. Por otro lado, se calculó la prueba F para determinar la significancia global de la regresión con la que se estimaron los

parámetros, es decir, la regresión es significativa si el valor es mayor que el tabulado a un valor dado de la distribución F, esta expresión se representa en la Ecuación 35).

$$F = \frac{[\sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (\hat{F}_{k,n})^2]/p}{[\sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2]/(n_{exp}n_{resp} - p)} \quad (35)$$

donde  $p$  es el número de parámetros.

Por otra parte, la evaluación con la prueba  $t$  se determinó el significado de cada uno de los parámetros estimados, esta se muestra en la Ecuación 36).

$$t = \frac{|b_i - \bar{b}_i|}{\delta(b_i)} \quad (36)$$

donde  $\bar{b}_i$  es un valor de referencia que normalmente toma el valor de cero,  $b_i$  es el valor estimado y  $\delta(b_i)$  es la desviación estándar.

Los parámetros además de satisfacer criterios estadísticos también deben satisfacer criterios termodinámicos establecidas por Boudart, et al. (1984). Por una parte, la entalpía de adsorción ( $\Delta H^\circ_n$ ) debe presentar la naturaleza exotérmica de la reacción, es decir:

$$-\Delta H^\circ_n > 0 \quad (37)$$

Por otra parte, la entropía estándar de adsorción ( $\Delta S^\circ_n$ ) debe ser menor a la entropía de formación en la fase gaseosa ( $\Delta S^\circ_{n,g}$ ):

$$0 < -\Delta S^\circ_n < \Delta S^\circ_{n,g} \quad (38)$$

Finalmente, existe el criterio que se relaciona con el cambio en el volumen sobre la superficie del catalizador que se produce cuando una molécula se adsorbe (*Froment, et al., 2011*):

$$41.8 < -\Delta S^\circ_n < 51.04 - 1.4\Delta H^\circ_n \quad (39)$$

Para la ecuación de Arrhenius, la energía de activación debe ser menor a 210 kJ/mol ya que valores más altos indican la desactivación del catalizador. Además, las energías de activación

de las oxidaciones totales deben ser mayores que las de la formación de etileno (Che-Galicia, et al., 2014).

Por otra parte, se utiliza el Criterio de Información Bayesiano (BIC) y el Criterio de Información de Akeike (AICc) para determinar el modelo más aceptable (Che-Galicia, et al., 2021). El BIC permite identificar si existe un sobre-ajuste debido al exceso del número de parámetros del modelo cinético, el mejor modelo se elige con base al menor valor calculado a través de la Ecuación 40).

$$BIC = N_t \ln\left(\frac{RSS}{N_t}\right) + p \ln(N_t) \quad 40)$$

donde  $N_t$  es el número de observaciones,  $RSS$  es la suma residual de cuadrados obtenida en el ajuste de parámetros y  $p$  es el número de parámetros a estimar.

El AICc considera la complejidad del modelo a partir del número de parámetros y la bondad de ajuste, este indicador se reduce cuando aumenta la bondad de ajuste y se obtiene por la Ecuación 41).

$$AICc = N_t \ln\left(\frac{RSS}{N_t}\right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N_t - p - 1} \quad 41)$$

También se calculan las diferencias  $\Delta BIC$  y  $\Delta AIC$  entre el valor absoluto de cualquier modelo para mostrar la fuerza del modelo con el valor más bajo de BIC y AICc en contra del modelo con mayor valor.

$$\Delta BIC_i = BIC_i - BIC_{min} \quad 42)$$

$$\Delta AIC_i = AIC_i - AIC_{min} \quad 43)$$

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*En este capítulo se aborda la descripción y discusión de los resultados que comprende: la síntesis de los materiales, la caracterización, la evaluación de los catalizadores en términos del estudio de los efectos de la temperatura y el espacio-velocidad en las conversiones de etano y las selectividades hacia etileno. Además, se presenta el análisis y los ajustes de los modelos cinéticos desarrollados, así como, el valor de los parámetros y su significancia estadística y significado fisicoquímico.*

#### 3.1 Síntesis de los materiales

Para establecer el pH óptimo de síntesis de las hidrotalcitas primero se sintetizó una HT de MgAl con relación molar 3:1 a un pH de 8 y 9. En la Figura 6 se muestra los difractogramas de estas hidrotalcitas con la identificación de las fases cristalinas, donde se observa que a un pH de síntesis de 8, la hidrotalcita presenta una fase segregada de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) o gibbsita como se puede apreciar por la presencia de los picos a 19, 36 y 64.9 °2 $\theta$  que concuerdan con la ficha PDF 01-076-1762. Esta fase se forma durante el proceso de coprecipitación a un pH cercano a la neutralidad ( $7 < \text{pH} < 8$ ) (Hai, et al., 2017; Zhou, et al., 2012). Por otra parte, a un pH  $\approx 9$ , el difractograma muestra picos de difracción característicos de una hidrotalcita nitrada y con mayor cristalinidad. Por tal motivo se decidió emplear este pH de síntesis para todos los materiales tipo hidrotalcita.

Como se muestra en la Figura 7, el rango de pH que propicia la formación de las hidrotalcitas es de 9 a 14, en donde, a un pH de 9 se precipita la hidrotalcita, aunque ésta se contamina con hidróxidos de magnesio y de aluminio. Sin embargo, en los difractogramas de las hidrotalcitas sintetizadas (Figura 6) no se presenta la fase de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , debido a que la hidrotalcita se forma preferentemente por la reacción entre  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_4$  y la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no tiene lugar a ese pH, por lo que a un pH de 9 se obtiene una hidrotalcita con más pureza (Tamura, Chiba, Ito, Takeda, & Kikkawa, 2004).

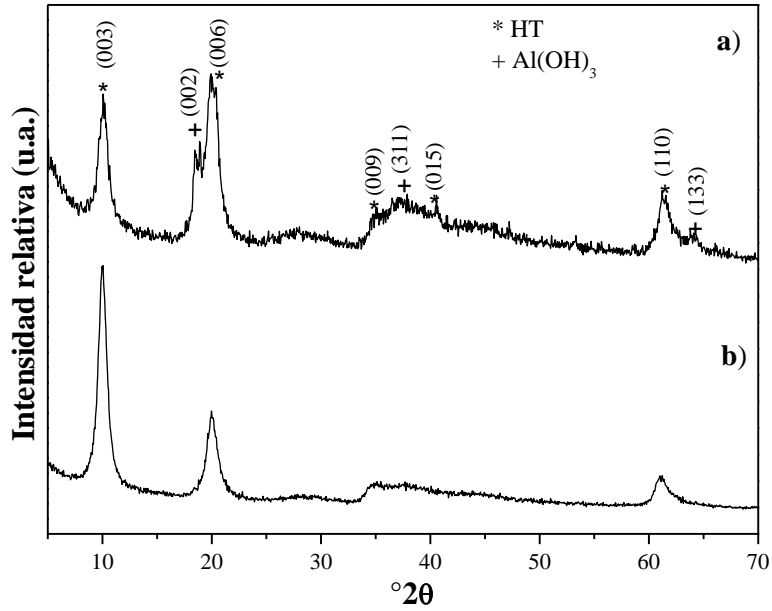


Figura 6. Difractograma de los materiales tipo hidrotalcita MgAl a diferentes pH: a) pH de 8 y b) pH de 9.

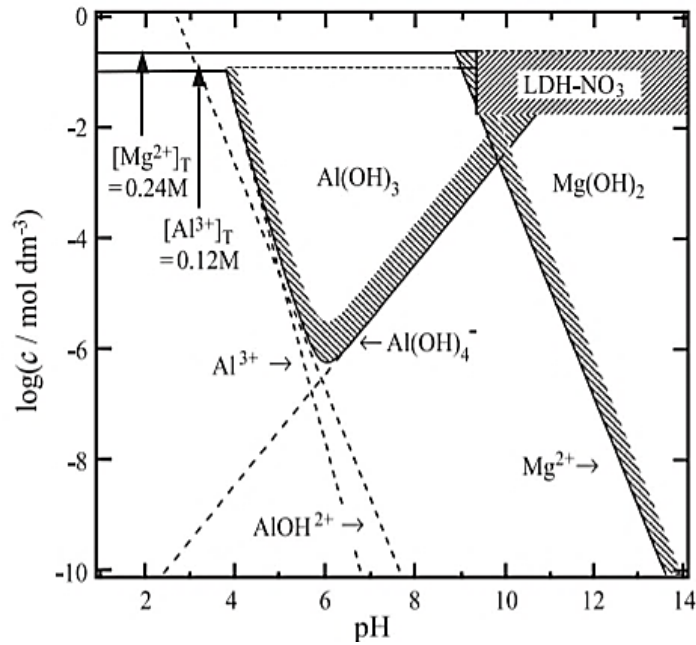


Figura 7. Diagrama de solubilidad (Tamura, et al., 2004).

Por otro lado, los porcentajes de rendimiento de síntesis de las hidrotalcitas fueron de 60-83 %, mientras que para los compósitos fue de 75-88 %. Dichos porcentajes pueden deberse a la pérdida del material en la manipulación durante todo el proceso como el lavado y

decantado. Además, durante la síntesis de las hidrotalcitas los iones no se incorporaron a la estructura, y por lo tanto no precipitaron, debido a que la muestra requería un tiempo de añejamiento diferente.

Durante la preparación de los compósitos se pierde cierta cantidad de muestra, debido a la disolución parcial de la estructura silíceo del SBA-15 a causa del pH básico que se genera durante la síntesis de la hidrotalcita. En la Figura 8 se puede observar que la cantidad de disolución del SBA-15 a un pH de 8.5 es de 140 mg/L en 10 h, y considerando que la síntesis del compósito presentó un  $\text{pH} \approx 9$  durante 3 lavados (uno diario), se degrada gran cantidad del material. De acuerdo con Pham, et al. (2012) la disolución de la sílice continúa aumentando después de 11 h sin indicación de saturación, ya que el material posee una gran área superficial específica y una estructura única de paredes y poros.

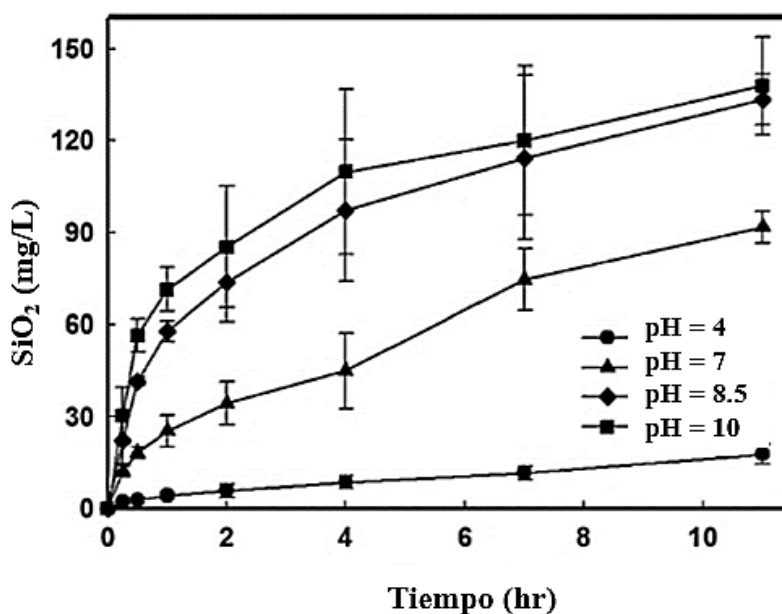


Figura 8. Disolución del SBA-15 a diferentes pH (Pham, et al., 2012).

### 3.2 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados se caracterizaron por DRX para determinar sus fases cristalinas y para la obtención de parámetros de celda y tamaño de cristal. La determinación del tamaño y forma de la muestra, así como la observación de la distribución de elementos en la superficie se realizó mediante una MEB acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva,

mientras que el análisis elemental se realizó por ICP. El área superficial específica y el tamaño de poro se obtuvieron mediante la adsorción-desorción de nitrógeno.

### 3.2.1 DRX

La caracterización se llevó a cabo a ángulos pequeños de escaneo de  $0.5$  a  $5^\circ 2\theta$  para el SBA-15 y para los compósitos, mientras que las HT, los materiales impregnados y los compósitos se analizaran a ángulos grandes de escaneo de  $5$  a  $70^\circ 2\theta$ .

#### 3.2.1.1 SBA-15

En la Figura 9 se muestra el difractograma del material SBA-15 calcinado a ángulos pequeños. Se pueden observar los picos de difracción (100), (110) y (200), que son indicativos de una simetría de tipo  $p6mm$  con arreglo hexagonal ordenado en 2D de los mesoporos cilíndricos (Zhao, et al., 1998). A partir de la Ley de Bragg se obtuvo la distancia interlamina ( $d$ ) a partir del pico de difracción (100) de  $8.83$  nm, cuyo valor corresponde a la distancia conjunta del diámetro de poro y del espesor del muro. Se han reportado espacios interlaminares de  $7.45$  a  $32$  nm (Zhao, et al., 1998). Se estimó el parámetro de celda  $a_{(100)}$  con un valor de  $10.2$  nm mediante la Ecuación 3) indicada para una estructura hexagonal, este parámetro representa la distancia entre los centros de dos poros adyacentes..

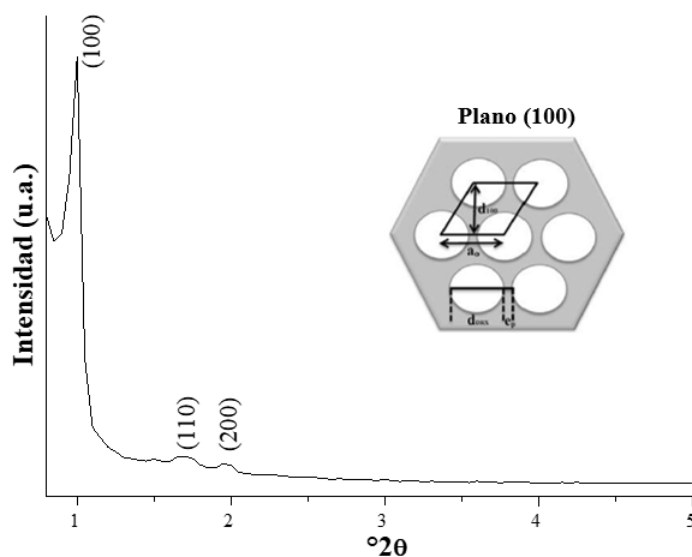


Figura 9. Difractograma del material SBA-15 a ángulos pequeños.

El difractograma del SBA-15, presentado en la Figura 10, a ángulos grandes (5 a  $70^\circ 2\theta$ ) no presenta picos que indique cristalinidad, sino que es característico de una sílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ).

### **3.2.1.2 Materiales tipo hidrotalcita**

En la Figura 10 se muestran los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita antes (a) y después de su calcinación (b). Las muestras sin calcinar presentan una estructura similar a una HT, con los picos de difracción característicos (003), (006), (009), (015) y (110) de acuerdo con la ficha PDF 00-062-0583 que corresponden a una hidrotalcita MgAl nitrada. Sin embargo, en el material "MgNiAl e", presenta, además de las reflexiones características de una HT, los siguientes planos de difracción (001), (110), (111) y (020), que son característicos del nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) cristalizado que se identificó con la ficha PDF 00-001-0809. Esta fase se forma en las transiciones de fase sólida-acuosa debido a la eflorescencia, es decir, a la migración de una sal contenida en el agua a la superficie de un material poroso, donde forma un recubrimiento (Wu, Chan, & Chan, 2007).

Con la ecuación de Bragg se obtuvo la distancia interlaminar (d) de los picos de difracción (003), (006) y (110). Los resultados indican que la distancia  $d_{(003)}$  es regulada por el contenido de agua y por la cantidad, el tamaño y la carga del anión localizados entre las láminas. La  $d_{(110)}$  es el promedio de la distancia catión-catión entre las láminas y da información sobre la relación molar real (Sánchez-Cantú, et al., 2017). En la Tabla 7 se presentan las distancias interlaminares, los parámetros de red y el tamaño de partícula (D) de los materiales tipo hidrotalcita.

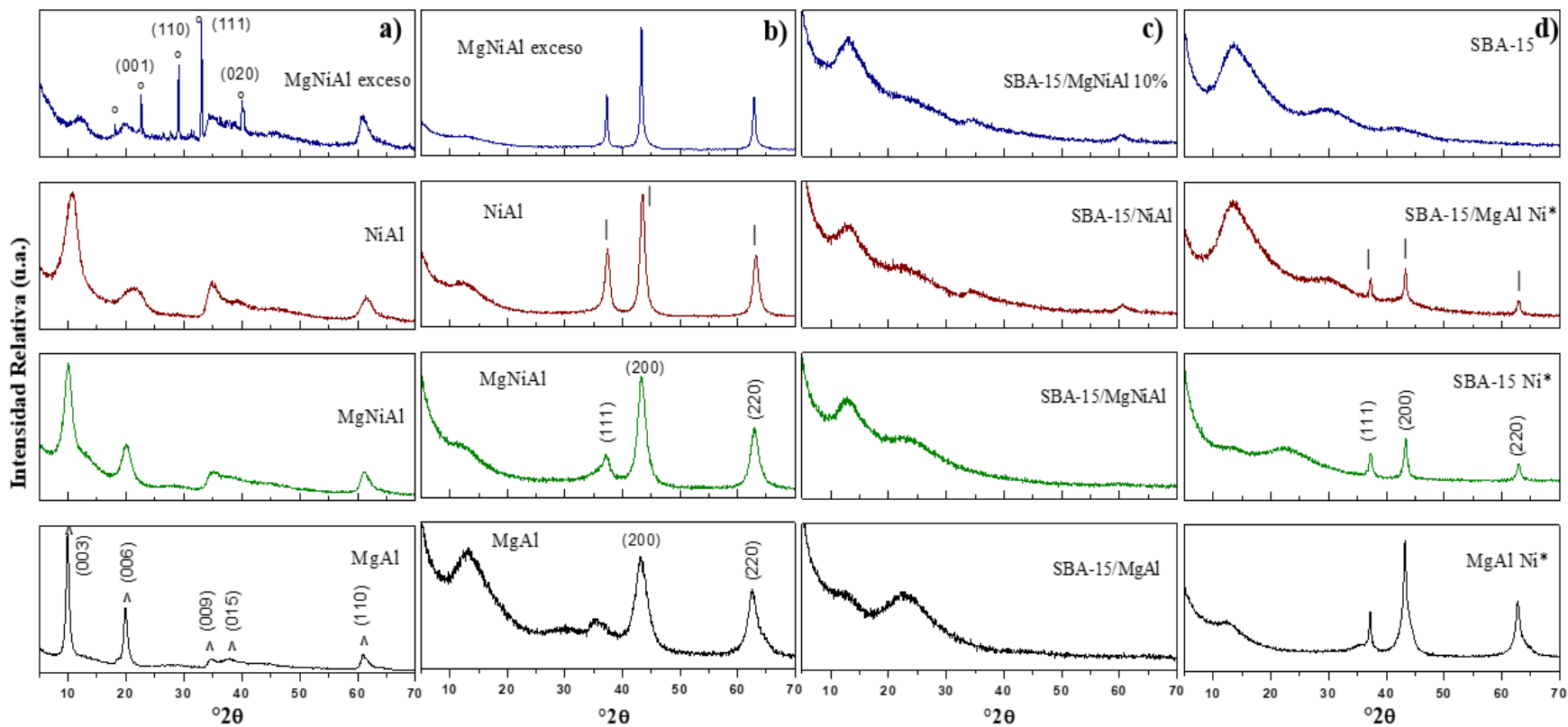


Figura 10. Difractogramas de los materiales sintetizados:  $\circ$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\wedge$  hidrotalcita y  $|$   $\text{NiO}$ .

*Tabla 7. Parámetros de celda, en nm, para las hidrotalcitas no calcinadas.*

<b>Material</b>	<b>d<sub>(003)</sub></b>	<b>d<sub>(006)</sub></b>	<b>d<sub>(110)</sub></b>	<b>a</b>	<b>c</b>	<b>D<sub>(003)</sub></b>	<b>D<sub>(110)</sub></b>
MgAl	8.86	4.45	1.52	3.04	26.63	11.45	7.93
MgNiAl	8.87	4.43	1.51	3.02	26.61	6.23	6.14
NiAl	8.11	4.16	1.50	3.01	24.34	4.28	4.17

d= distancia interlaminar

a y c= parámetros de celda unitaria

D= tamaño de partícula

En todos los materiales los cristales prefieren un crecimiento hacia el plano (003) con respecto al plano (110). De acuerdo con Cavani et al (1991), el valor de la distancia interlaminar de 8.79 ( $c=26.37 \text{ \AA}$ ) corresponde a la presencia de aniones de nitrato, mientras que un valor  $d=7.65$  ( $c=22.95 \text{ \AA}$ ) a aniones carbonatos en la región interlaminar, por lo que se obtuvieron materiales HT nitrados. Las diferencias en el parámetro “c” se puede atribuir a las fuerzas coulombicas entre las capas y el anión interlaminar, disminuyendo la distancia entre las capas al aumentar la electronegatividad de los cationes, siendo el material MgAl con el parámetro “c” más alto.

Los cambios observados en los tamaños de las celdas unitarias se deben a la sustitución isomórfica de un catión  $M^{2+}$  o  $M^{3+}$ , esta varianza depende principalmente de los radios iónicos de los cationes en coordinación octaédrica, que disminuye de la siguiente forma:  $Mg^{2+} > Ni^{2+} > Al^{3+}$  (Valente, Hernandez-Cortez, Cantú, Ferrat, & López-Salinas, 2010). El material NiAl tiene el valor más pequeño del parámetro “a” considerando que el  $Ni^{2+}$  es más voluminoso, es decir, que existe incorporación de los metales de  $Al^{3+}$  en la estructura ocasionando una contracción de la celda unitaria según el radio del catión. Todos los demás materiales sufren una expansión de la celda unitaria debido a que el  $Mg^{2+}$  es más voluminoso que el  $Ni^{2+}$  (Heracleous & Lemonidou, 2010).

El material “MgNiAl e” (en exceso de Ni) presenta una distancia interlaminar de los picos (111) y (110) de 2.7 y 3.06 nm, respectivamente. En el difractograma aún es posible observar el pico (110) correspondiente a la hidrotalcita el cual tiene una  $d_{(110)}$  de 1.51 nm y el tamaño de partícula del  $NH_4NO_3$  es de 56.83 nm.

Los materiales calcinados todavía presentan el pico (003) lo que sugiere que los materiales son estables térmicamente, además, estos picos presentan un ligero desfaseamiento de los no calcinados debido a que se pierden los iones  $NO_3^{2-}$  y se incrementan los iones  $CO_3^{2+}$  durante la calcinación. Asimismo, existe un colapso de la estructura laminar de los materiales tipo hidrotalcita seguido de la cristalización de una fase de NiO (bunsenita), identificada con la ficha PDF 04-001-9373, que se forma por la pérdida de moléculas de agua y la segregación del  $Ni^{2+}$  (Kovanda, et al., 2009).

De acuerdo con lo reportado la muestra de NiO puro cristaliza en la estructura de sal de roca cúbica con un parámetro de red “a” de 4.1762 Å, lo que indica que las celdas unitarias de los materiales calcinados se expandieron, y se obtienen valores de “a” superiores a los reportado.

La hidrotalcita de MgAl calcinada presenta una combinación de las fases de óxido de magnesio aluminio o espinela ( $MgAl_2O_4$ ) y de periclasa (MgO). Estas fases cristalinas se forman a temperaturas de calcinación entre 450 y 900°C, especialmente la fase del óxido metálico de catión en mayor proporción, es decir MgO (Yang, Kim, Liu, Sahimi, & Tsotsis, 2002). En la Tabla 8 se muestran los parámetros de red obtenidos para los materiales calcinados.

Tabla 8. Parámetros de celda, en nm, para los materiales calcinados.

Material	$d_{(111)}$	$d_{(200)}$	$d_{(220)}$	$a_{(111)}$	D
MgNiAl	2.41	2.04	1.48	4.19	5.83
NiAl	2.40	2.06	1.47	4.17	8.9
MgAl Ni*	2.41	2.09	1.48	4.19	11.16
SBA-15 Ni*	2.41	2.08	1.47	4.18	14.62
SBA-	2.41	2.08	1.47	4.19	17.47
MgNiAl	2.41	2.08	1.48	4.48	21.14

d= distancia interlaminar

a= parámetros de celda unitaria

D= tamaño de partícula

### 3.2.1.3 Compósitos

En la Figura 10-c) se muestran los difractogramas a ángulos grandes para las muestras calcinadas. No se observan fases cristalinas, sólo se observa un pico muy ancho entre 10 a 35 °2θ característico de una sílice amorfa, debido a que no se forma la estructura de la hidrotalcita o la cantidad de HT cristalizada está delimitada y no se alcanza a observar la fase HT. Además, este resultado sugiere una buena dispersión de los óxidos mixtos en el compósito. Por otro lado, en la Figura 11 se presentan los difractogramas para ángulos pequeños, y es posible observar que el pico (100) del SBA-15 disminuye en intensidad, lo que sugiere que la presencia de los óxidos mixtos contribuyen a modificar las propiedades de dispersión y absorción de los rayos X (Kamaruzaman, Taufiq-Yap, & Derawi, 2020).

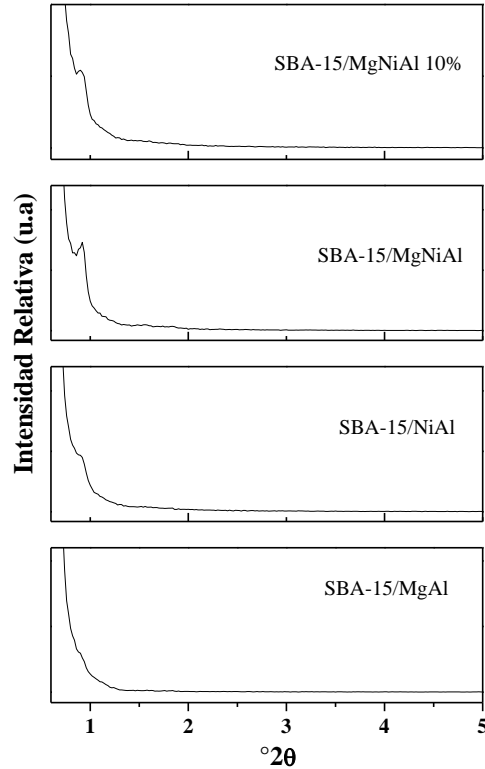


Figura 11. Difractogramas a ángulo pequeño de los compósitos calcinados.

#### 3.2.1.4 Materiales impregnados

En los difractogramas se observa el pico ancho de la sílice amorfa del SBA-15, y los picos de difracción  $2\theta$  en  $37.1$ ,  $43.3$  y  $62.8$  °, que caracterizan al NiO que se presenta en forma cristalina cúbica centrado en las caras. En la Tabla 8 se presentan las distancias interlaminares y el tamaño de partícula para el NiO.

#### 3.2.2 MEB/DED

En la Figura 12 se muestran las micrografías de los materiales tipo hidrotalcita en los que se pueden observar las láminas irregulares apiladas y de dimensiones variables de partícula desde  $5 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ . En las micrografías de los compósitos mostradas en la Figura 13, se identifican las cadenas de aglomerados del SBA-15 de diferentes tamaños de  $1$  a  $10 \mu\text{m}$  recubriendo partículas de hidrotalcita. Para el material SBA-15/MgNiAl 10% se identifica en la superficie aglomeraciones heterogéneas de NiO. En la Figura 14 se presentan los materiales impregnados, en donde solamente es visible el soporte (SBA-15 y la HT).

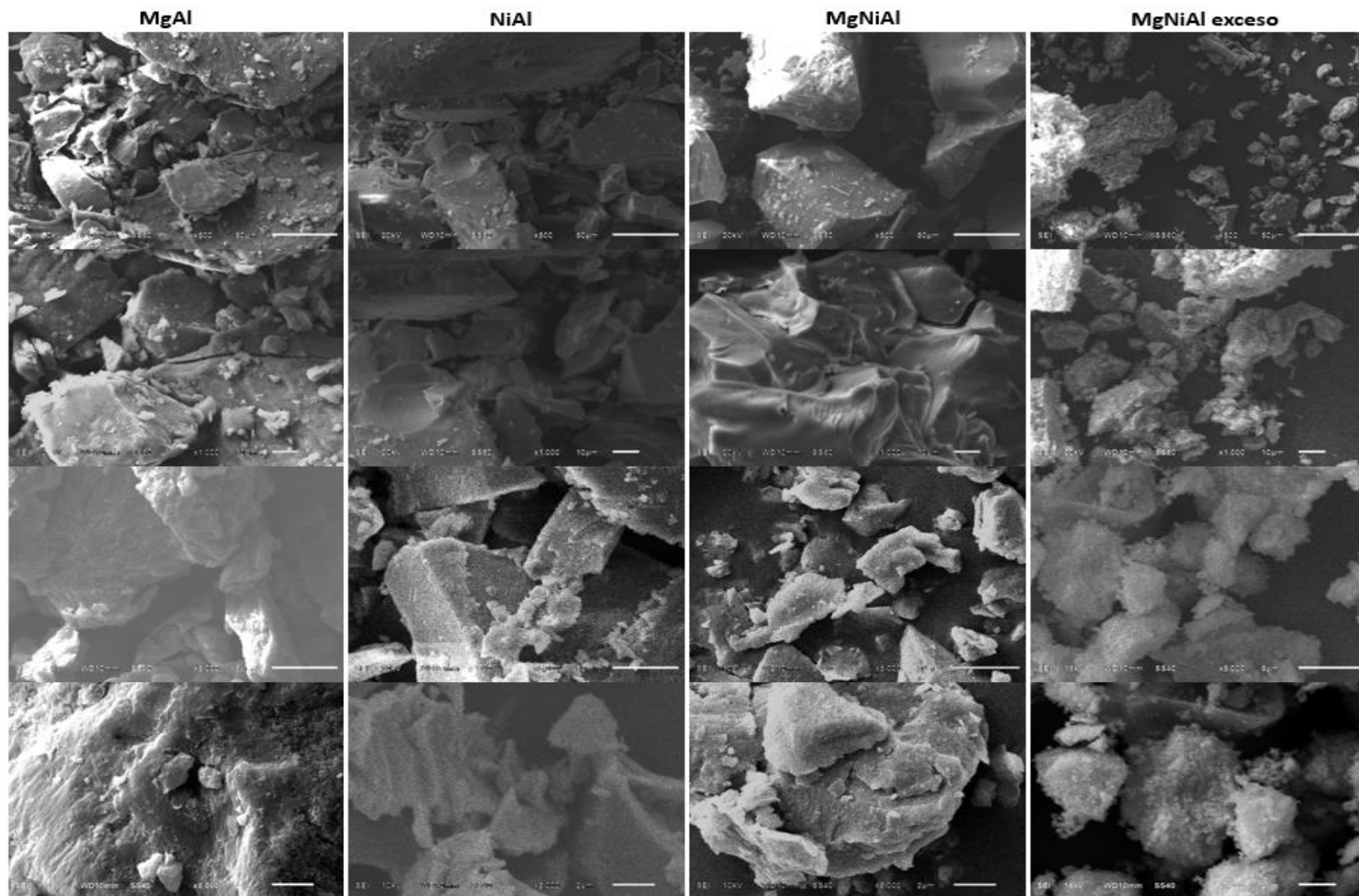
En el análisis EDS se observó que en los materiales NiAl y MgNiAl presentan cierto grado de homogeneidad en la distribución de Ni. Por el contrario, el material MgNiAl exceso presenta en ciertos puntos aglomerados de Ni del 92% y disminuye hasta el 3% de Ni, ya que este material no presentó una estructura de una hidrotalcita por lo que no existe un arreglo definido en sus cationes. En la Tabla 9 se presenta la composición superficial junto con su desviación estándar en paréntesis para comprender la homogeneidad de las concentraciones.

### 3.2.3 ICP-OES

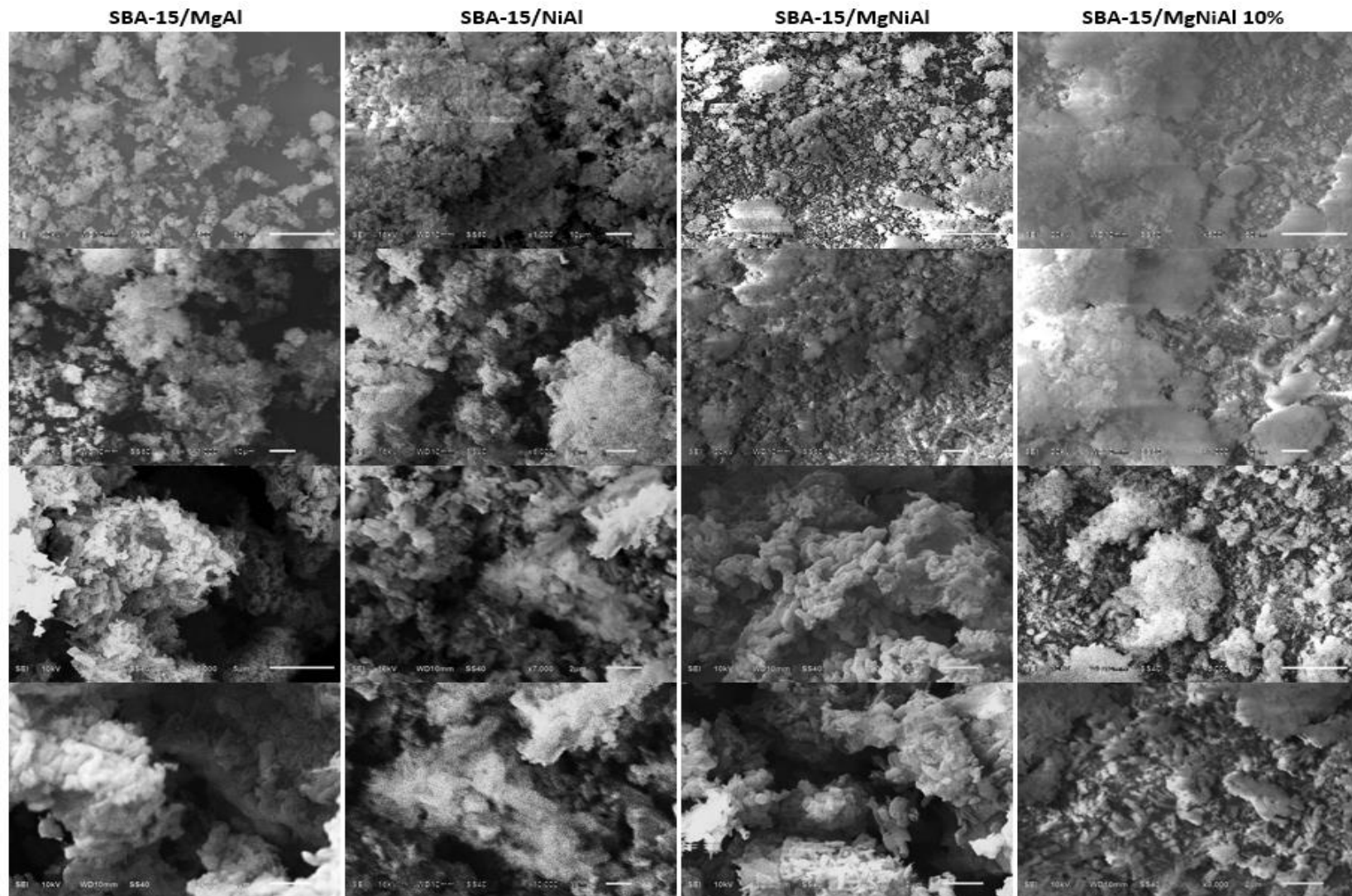
En la Tabla 9 se muestra el porcentaje global de Ni de cada material, de los cuales MgNiAl exceso, SBA-15/MgNiAl y NiAl presentan porcentajes alejados del planteado debido a la dilución con el SBA-15 y a la relación molar que no permite obtener el 10% de Ni en peso de la hidrotalcita NiAl

*Tabla 9. Composición nominal y de superficie de los materiales.*

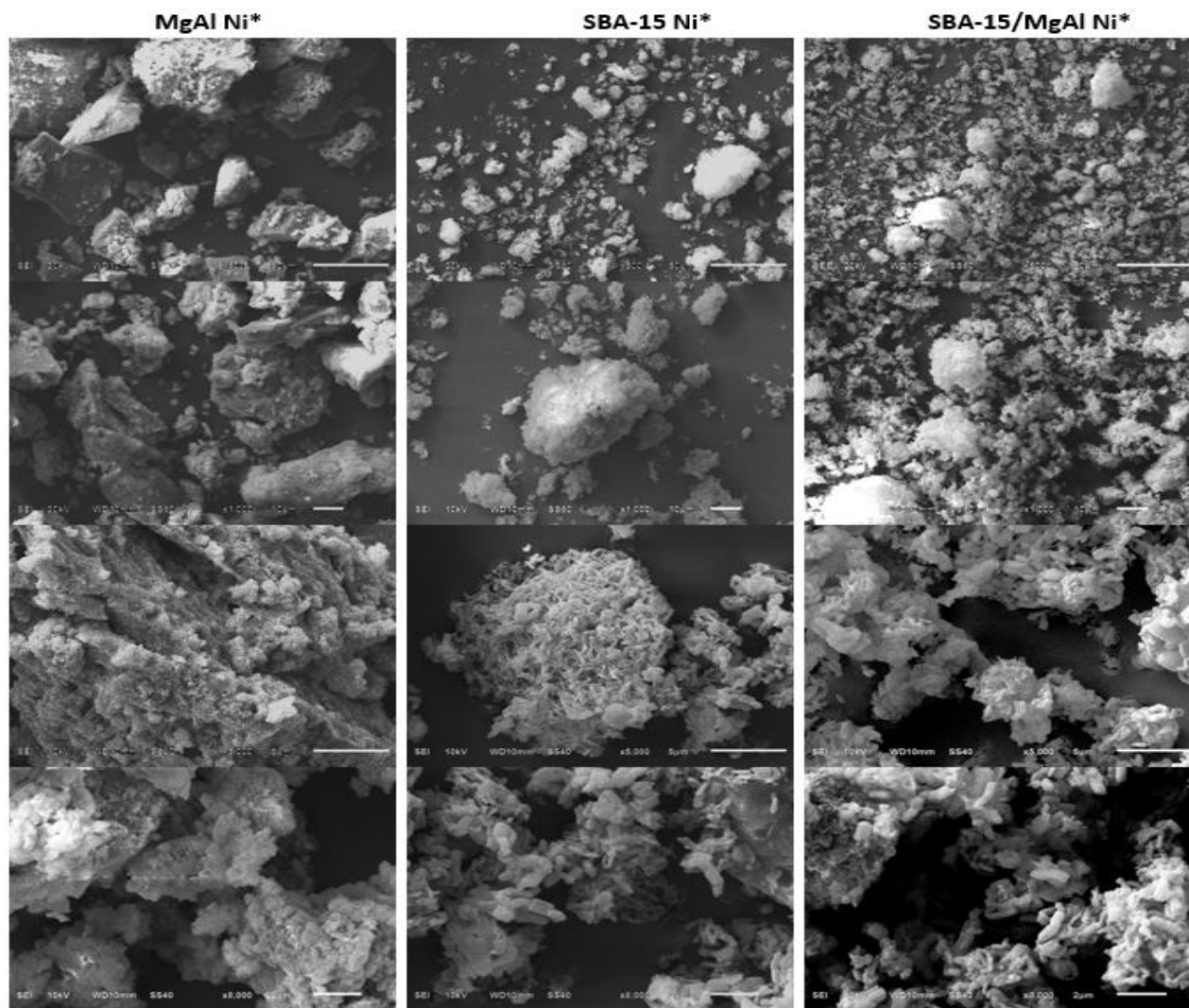
<b>Material</b>	ICP	Composición superficial (%)		
	<b>%Ni</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>
MgAl	-	-	17.5(1.5)	36.9(3.2)
MgNiAl	11.5	18.6(3.7)	12.8(3)	22.0(4.9)
NiAl	35.1	62.3(6.5)	9.4(1.2)	-
SBA-15	-	-	-	-
SBA-15/MgAl	-	-	1.9(0.2)	1.8(0.1)
SBA-15/MgNiAl	3.8	1.2(0.4)	1.3(0.3)	0.9(0.1)
SBA-15/NiAl	16	15.2(3.3)	2.4(0.1)	-
MgAl Ni*	12.2	23.3(10.0)	9.9(3.0)	23.3(4.1)
SBA-15 Ni*	12.3	6.6(1.0)	-	-
SBA-15/MgAl Ni*	13.9	5.6(1.1)	1.6(0.2)	1.7(0.2)
SBA-15/MgNiAl 10%Ni	13.6	10.0(1.8)	1.6(0.2)	1.0(0.2)
MgNiAl exceso	20.9	32.6(4.8)	4.8(5.3)	6.9(8.2)



*Figura 12. Micrografías de los materiales tipo hidrotalcita calcinadas.*



*Figura 13. Micrografías de los compósitos calcinados.*



*Figura 14. Micrografías de los materiales impregnados calcinados.*

### 3.2.4 Adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Las isothermas de los materiales calcinados se aprecian en la Figura 15, y se observa que pertenecen al tipo IV, según la caracterización dada por la IUPAC (Thommes, et al., 2015), exhibiendo características mesoporosas. Para los materiales SBA-15, SBA-15-Ni y SBA-15 Ni\*, presentados en la Figura 15-a) y b), muestran una histéresis H1 a una presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.55 y 0.8. Esto es indicativo de una distribución estrecha del tamaño de poro, que se asocia con la condensación capilar que ocurre en mesoporos tubulares definidos superiores a los 5 nm con ausencia de bloqueo de poros. Asimismo, la histéresis corresponde al tipo de adsorción que presentan los materiales mesoporosos con estructura hexagonal 2D. El SBA-15 puro presenta cierta adsorción a presiones relativas bajas que se atribuyen a los microporos que interconectan el sistema mesoporoso bien definido (Li, et al., 2004; Zhao, et al., 1998).

Los compósitos presentan una combinación de las histéresis H1 y H2 ligeramente más amplias a una presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.45 y 0.8, asociándose a la condensación capilar y a la adsorción en monocapa en los mesoporos, pero con un volumen adsorbido menor que en el SBA-15. Las isothermas tienen una inclinación, como se observa en la Figura 15-d), lo cual indica una dispersión en el tamaño de poro por el recubrimiento de los poros del SBA-15 por los óxidos mixtos de la hidrotalcita (Ojeda-López, et al., 2015). La similitud en las isothermas del SBA-15, indica que la adición de las arcillas no altera la estructura mesoporosa del SBA-15. Yin et al. (2017) declaró que un cambio en la presión de cierre de los bucles de histéresis en comparación con la del SBA-15, indica que algunas nanopartículas de Ni se encuentran en los canales, siendo el material SBA-15/MgAl Ni\* que podrá presentar una obstrucción en los poros del SBA-15.

Por otra parte, las isothermas de los materiales HT (Figura 15-c) tienen una histéresis H2 con una presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.4 y 0.9, que se atribuye a la presencia de poros pequeños. Además, el material presenta poros en forma de cuña después del colapso de las placas de la hidrotalcita a causa de la calcinación. Las isothermas presentan una meseta a presiones relativas altas ( $P/P_0$ ) que indica que los poros se han llenado por completo, es decir que existe

adsorción en múltiples capas en los espacios entre las partículas del material (Cychosz, Guillet-Nicolas, García-Martínez, & Thommes, 2016; Thommes, et al., 2015).

El material MgNiAl exceso, presentada en la Figura 15-c) corresponde a una histéresis de tipo III, que se caracteriza por la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa continuamente a medida que aumenta la presión, y describe partículas en forma de placa que forman ranuras vacías no uniformes (Peng, et al., 2018).

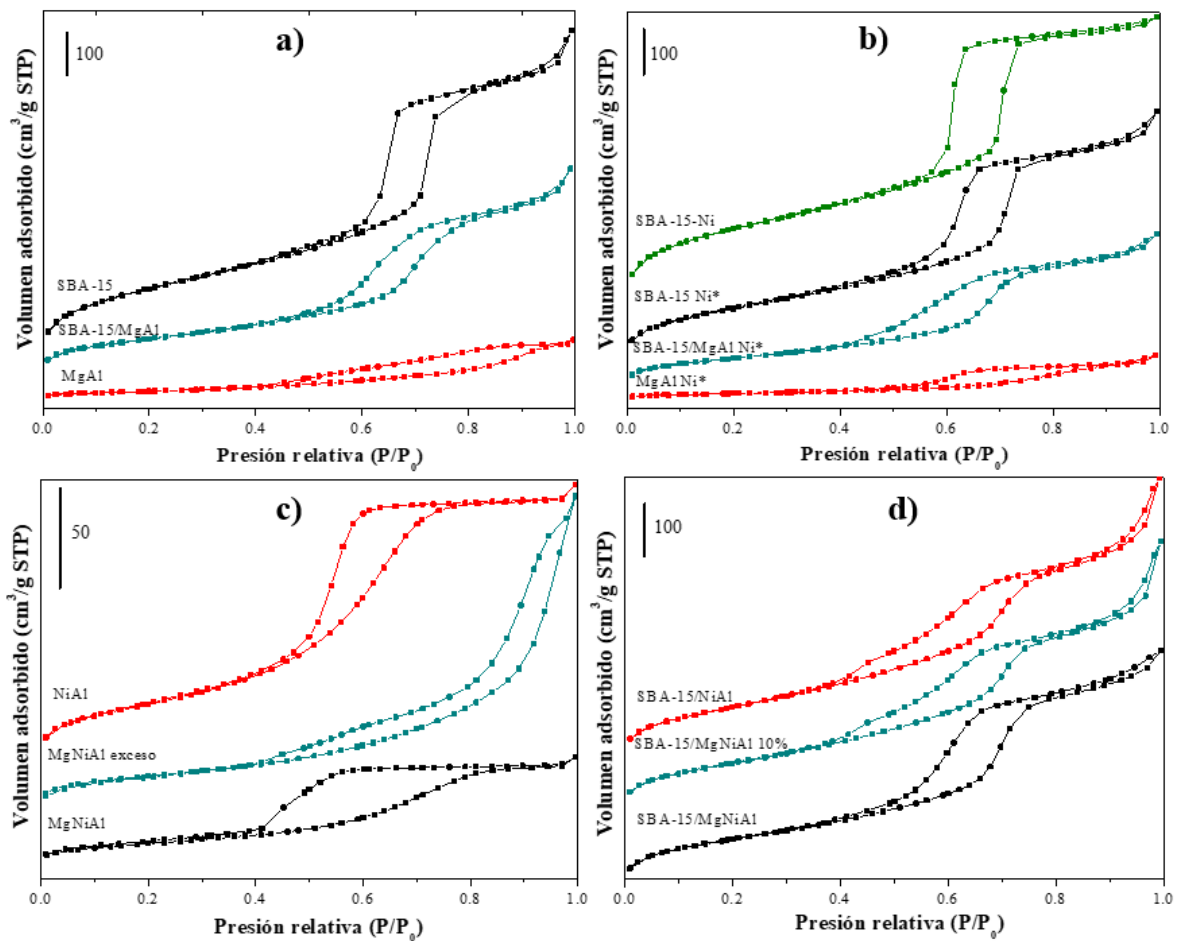


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales: a) soportes, b) materiales impregnados, c) los materiales tipo hidrotalcita y d) los compósitos.

La distribución del tamaño de poro de los materiales se presenta en la Figura 16, el SBA-15 exhibió un rango tamaño de poro 32-65 Å que se presenta en materiales con estructura hexagonal bien ordenada (Ko & Ryoo, 2000), confirmando con el difractograma a ángulo

pequeño y a la isoterma. En cuanto al material impregnado SBA-15 Ni\*, presenta una disminución en el tamaño de los poros (por un posible bloqueo con partículas de NiO) y una disminución en el área superficial específica.

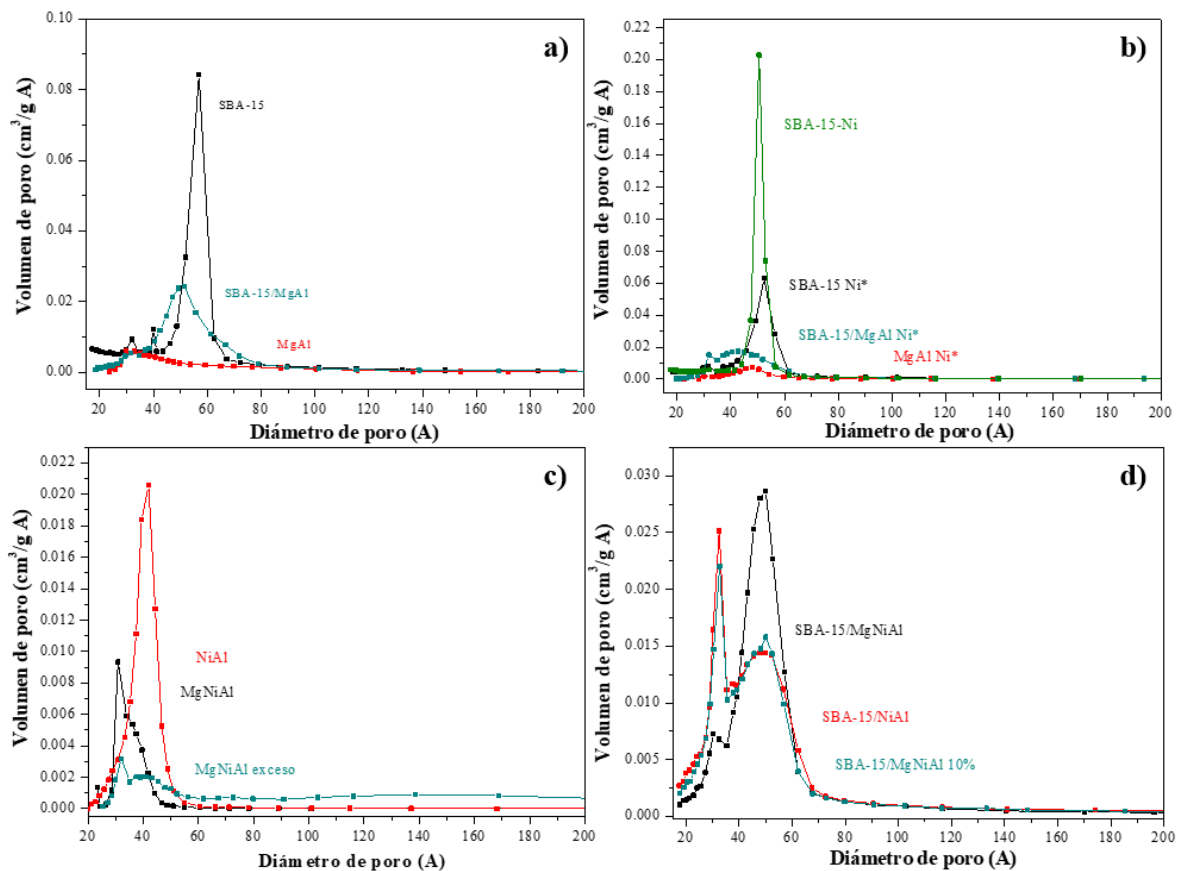


Figura 16. Distribución de poro de los materiales: a) soportes, b) materiales impregnados, c) hidrotalcitas y d) compósitos.

Por otro lado, en el material SBA-15-Ni se incrementó tanto su tamaño de poro como el área superficial, ya que el Ni se encuentra en su estructura y al calcinarse se presenta un arreglo de SiO<sub>2</sub> junto con el NiO, produciendo poros más grandes. En cambio, los materiales tipo hidrotalcita presentan diámetros de poro muy variable entre 20 a 60 Å, y se observa un pico cerca de los 35 Å en la Figura 16-c), lo que indica la presencia de mesoporos. Al incrementarse el porcentaje de Ni, se incrementa el diámetro de poro y el área específica, ya que los cristales son de mayor tamaño como lo indica los difractogramas. De acuerdo con Di Cosimo, et al. (1998) la presencia de cargas positivas en la estructura es compensadas por los

aniones que se encuentran entre las láminas, y durante la calcinación estos aniones son descompuestos generando porosidad en el material. Una alta cantidad de cationes incrementa los aniones, lo que causa volúmenes de poro más altos después de la calcinación.

En la Figura 16-d) se muestra la distribución de poros de los compósitos. Se observa que se presentan una distribución bimodal, es decir, dos máximos de tamaños de poro diferente.

Como se muestra en la Tabla 10, el material SBA-15 presenta un área específica de  $841 \text{ m}^2/\text{g}$ , con un tamaño de poro de  $5.78 \text{ nm}$  y un volumen de poro de  $1.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Se observa que las propiedades texturales disminuyeron significativamente después de la impregnación y de la adición del material HT al SBA-15. Con base al cálculo del tamaño de cristal (Tabla 7 y Tabla 8), la hidrotalcita de NiAl sin calcinar presenta un tamaño de  $4.28 \text{ nm}$  lo que implicaría que la hidrotalcita se encuentra dentro de los poros del SBA-15. Por el contrario, las hidrotalcitas MgAl y MgNiAl presentan un mayor tamaño de partícula ( $11.5$  y  $6.23 \text{ nm}$ , respectivamente), indicando que el material se sintetizó en la superficie externa del soporte. En el caso del catalizador bimetálico, la presencia del Al podría tener un efecto significativo sobre el tamaño de las partículas de Ni al promover la formación de cristalitas de NiO más pequeños (*Kamaruzaman, et al., 2020*).

Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	S <sub>BET</sub>	V <sub>Mic</sub>	V <sub>Mes</sub>	Ø <sub>poro</sub>	d <sub>(100)</sub>	EPM
	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g			nm	
MgAl	91.20	<0	0.23	5.39	-	-
MgNiAl	51.62	<0	0.09	3.77	-	-
NiAl	133.76	<0	0.22	4.19	-	-
SBA-15	841.35	0.04	1.23	5.78	9.81	5.54
SBA-15/MgAl	379.99	<0	0.78	6.23	9.78	5.06
SBA-15/MgNiAl	456.65	0.03	0.72	5.42	9.60	5.66
SBA-15/NiAl	499.84	0.01	0.86	5.71	9.39	5.13
MgAl Ni*	63.80	<0	0.17	6.02	-	-
SBA-15 Ni*	597.46	<0	0.94	5.50	-	-
SBA-15/MgAl Ni*	331.74	0.01	0.60	5.35	9.39	5.49
SBA-15/MgNiAl 10%Ni	461.75	0.01	0.83	5.96	9.81	5.36
MgNiAl exceso	81.13	<0	0.25	10.66	-	-
SBA-15-Ni	891.36	0.06	1.08	4.86	-	-

S<sub>BET</sub>= Área superficial específica

V<sub>Mic</sub>= Volumen microporoso

V<sub>Mes</sub>= Volumen mesoporoso

Ø<sub>poro</sub>= Diámetro de poro

EPM= Espesor de muro= [(2d<sub>100</sub>/(3<sup>0.5</sup>))- Ø<sub>poro</sub>]

### 3.3 Evaluación de los catalizadores

#### 3.3.1 Análisis de los datos experimentales

Durante los experimentos catalíticos se generaron los siguientes productos de reacción: etileno ( $C_2H_4$ ), agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ). En estos sistemas catalíticos no se ha detectado CO que normalmente se forma por la oxidación excesiva del etileno, ya que se ha observado que en los catalizadores a base de Ni existe una alta estabilidad de etileno en conversiones moderadas (*Delgado, et al., 2019; Heracleous, et al., 2005*). Es posible que la ausencia de CO se deba a la alta reactividad hacia la oxidación del CO al  $CO_2$ , que puede tener lugar a temperaturas inferiores a las utilizadas en la reacción ya que las partículas de NiO son capaces de oxidar el CO incluso a temperatura ambiente (*Han, Kim, Jeong, Park, & Kim, 2015*).

En primer lugar, se analizó la influencia de la temperatura en el comportamiento catalítico de todos los materiales sintetizados sobre la conversión de etano y la selectividad hacia etileno. En la Figura 17 se presenta la conversión de etano obtenida en la reacción de DHO de etano para las temperaturas de 400, 450 y 500 °C de los catalizadores sintetizados. En esta figura se observa que la conversión aumenta con la temperatura para todos los casos, de los cuales el catalizador más activo es NiAl con una conversión del 25.78% a 500 °C, seguido del catalizador impregnado SBA-15 Ni\* con 16.17 % de conversión. Por otro lado, los materiales MgNiAl, sus compósitos; y los materiales impregnados presentan conversiones menores al 10% a 500 °C. Los soportes (SBA-15, MgAl, SBA-15/MgAl) y el catalizador SBA-15-Ni muestran conversiones menores al 1% a 500 °C, por lo que no se muestran en las figuras. De la misma forma, los catalizadores MgNiAl, MgAl Ni\*, SBA-15/MgNiAl 10%, SBA-15/MgNiAl y SBA-15/MgAl Ni\*; presentaron conversiones menores al 0.5 % a 400°C.

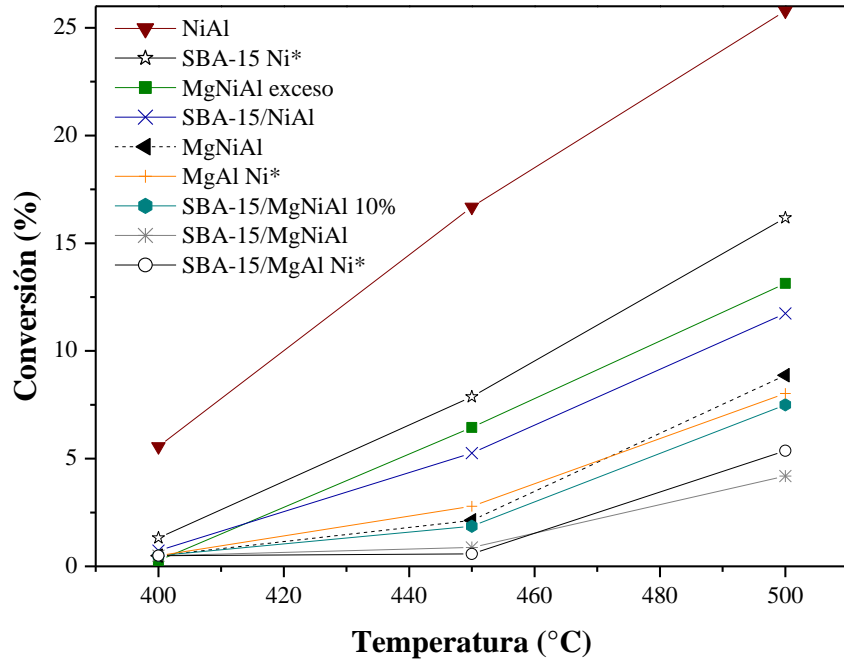


Figura 17. Datos experimentales de la conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores sintetizados.

En la Figura 17 también se puede observar que existe una dependencia de la conversión de etano con respecto al contenido de Ni. Esto se debe a que el Ni es la fase activa del sistema catalítico, sin embargo, si existe una cantidad excesiva de NiO puede conducir a la formación de CO<sub>2</sub> (Hurtado, et al., 2019; Smaláková, et al., 2011). En este sentido, el catalizador NiAl es el que presenta mayor conversión de etano debido a que contiene un mayor porcentaje en peso de Ni (35.1 %). Por el contrario, el catalizador SBA-15/MgNiAl presenta conversiones menores al 5 % dado que contiene sólo el 3.8 % de Ni. Por otra parte, los compósitos presentan las conversiones más bajas, lo cual se atribuye al menor número de sitios activos por cada m<sup>2</sup>/g debido a la dilución del material HT con el SBA-15. Finalmente, varios autores han observado que la baja actividad en los catalizadores puede deberse por la presencia de partículas grades de NiO formadas por aglomeración, haciéndolo susceptible a la formación de coque bloqueando algunos poros y desactivando sitios activos (Sildir, et al., 2015). El catalizador SBA-15/MgAl Ni\* tiene un tamaño de partícula de 17.47 nm y presenta una conversión de 5.5 % a 500 °C respecto a catalizadores con un porcentaje similar de Ni.

Dado que el contenido de Ni es diferente en todos los catalizadores, ver Tabla 9, se obtuvo las velocidades de producción de etileno por cantidad de catalizador a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C, mostradas en la Figura 18. Se puede observar que el catalizador NiAl exhibe la velocidad más alta en la producción de etileno con  $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}_{\text{etileno}} (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$  ( $0.12 \text{ g}_{\text{etileno}} (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$ ), es decir que el catalizador presenta una mayor cantidad de etileno formado por cantidad de catalizador con respecto al tiempo. La productividad máxima observada es inferior a lo reportados por Smaláková, et al. (2011) para el catalizador NiAl, quienes reportan a 500 °C una productividad de  $0.48 \text{ g}_{\text{etileno}} (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$  con una conversión de etano del 23.1%, sin embargo, su contenido de Ni es de 51.81 % en peso obteniendo más actividad catalítica por el aumento de sitios activos.

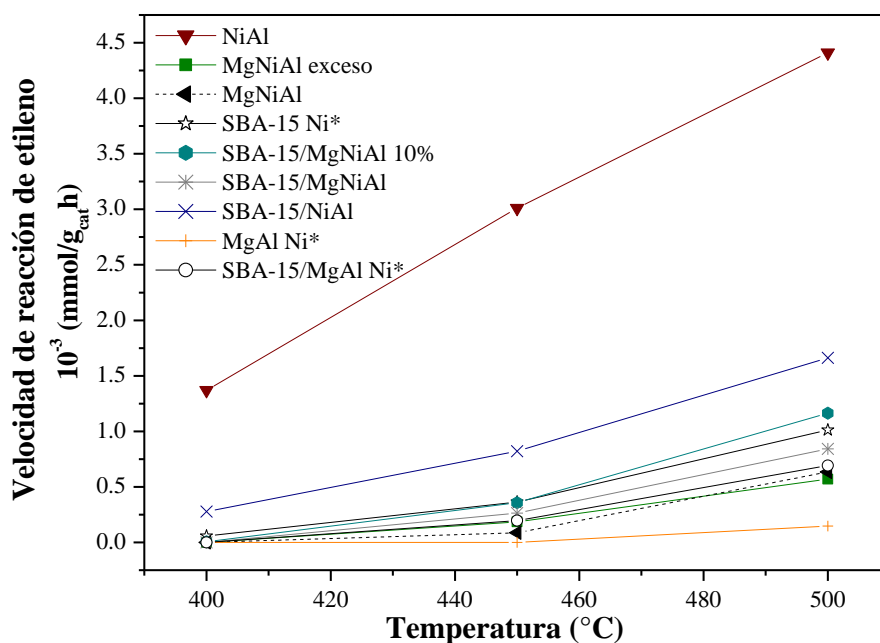


Figura 18. Velocidad de consumo de etano por gramo de catalizador en el reactor en función de las temperaturas de reacción.

De la misma forma, se obtuvieron velocidades intrínsecas de la producción de etileno con respecto a las áreas superficiales específicas presentadas en la Figura 19. En donde, el catalizador NiAl exhibe la velocidad de producción de etileno más alta atribuyéndoselo a la gran cantidad de Ni que contiene y que a su vez genera más sitios activos pese a que es la hidrotalcita con mayor área superficial específica. Por otro lado, los compósitos son los que presentan menor velocidad de reacción debido a que tienen menor número de sitios activos

por área superficial específica por la adición del SBA-15 en comparación con las hidrotalcitas. Además, puede existir una fuerte interacción metal-soporte por la incorporación del Ni en la red del SBA-15, inhabilitando los sitios activos dentro de la estructura (Bian, Das, Wai, Hongmanorom, & Kawi, 2017; Heracleous, et al., 2005). Por otra parte, la sílice mesoporosa puede interactuar con las moléculas involucradas en la reacción, beneficiando las oxidaciones y/o la adsorción de las moléculas en los sitios activos (Ciriminna, et al., 2013; Li, Yue, Deng, & Zhao, 2013).

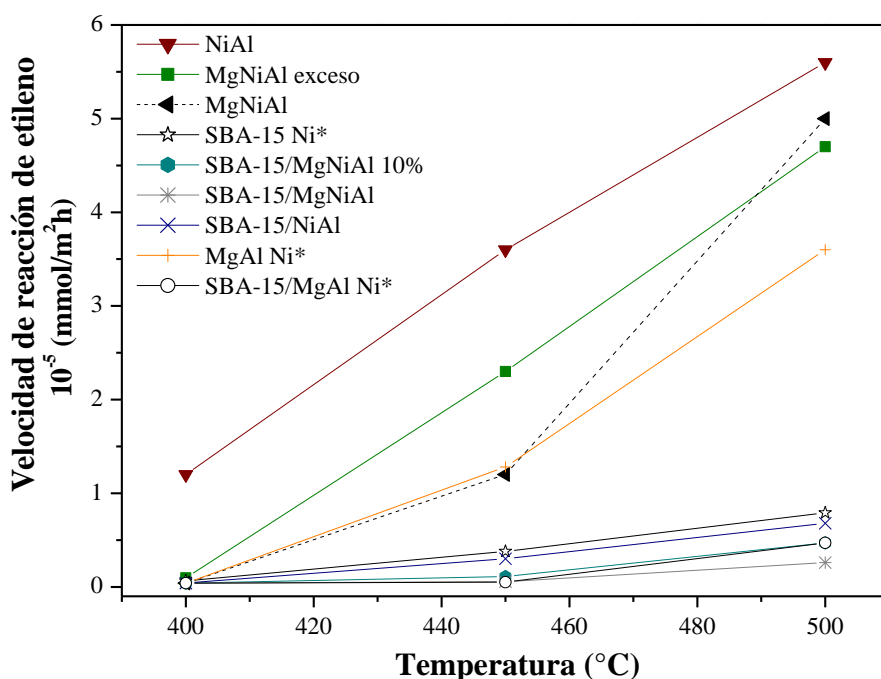


Figura 19. Velocidad de reacción de etileno por área específica del catalizador en función de la temperatura.

En la Figura 20 se presenta la selectividad de etileno en función de la conversión de etano para las temperaturas de 400, 450 y 500 °C. Se observa que la selectividad de etileno disminuye al aumentar la conversión, mientras que, la selectividad de CO<sub>2</sub> tiene un comportamiento inverso a del etileno. Los materiales SBA-15/MgNiAl, SBA-15/NiAl y SBA-15/MgAl Ni\* presentan selectividades mayores al 50% a 450 °C. Sin embargo, presentan conversiones menores al 6%, generando incertidumbre en la adquisición de los datos.

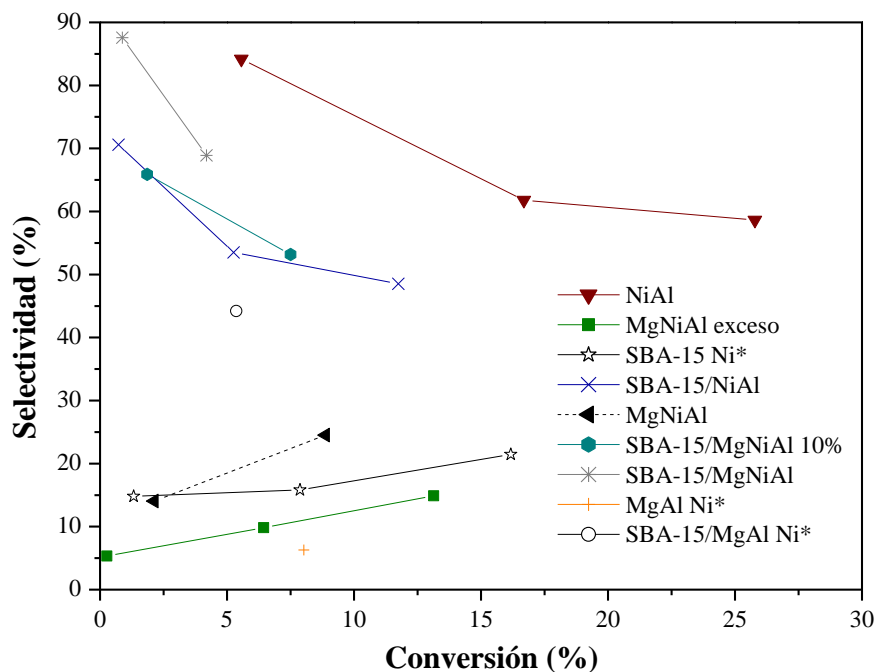


Figura 20. Selectividad hacia etileno en función de la conversión de etano a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C.

Algunos catalizadores (MgNiAl, SBA-15 Ni\* y MgNiAl exceso) muestran un comportamiento diferente, ya que la selectividad a etileno incrementa con el aumento de la conversión y temperatura. Este comportamiento puede explicarse por el uso de soluciones concentradas en su síntesis que favorecieron la acumulación del metal de Ni en su estructura, disminuyendo la cantidad de oxígeno disponible en la superficie del catalizador, lo que facilita el incremento de la selectividad a etileno (Bortolozzi, et al., 2013). Este comportamiento se ha observado y reportado por otros autores para el NiO puro (Schuurman, et al., 1997).

Richardson, et al. (1996) y posteriormente Solsona, et al. (2012) estudiaron que de acuerdo a la valencia del promotor la conversión de etano puede aumentar o disminuir, en donde la interacción con un dopante de baja valencia ( $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) favorece las reacciones de oxidación total, mientras que uno de alta valencia ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) presenta el efecto contrario. Para el caso de los catalizadores evaluados que contienen Mg, estos presentan mayor selectividad a  $\text{CO}_2$ , exhibiendo hasta un 93.5 % a una baja conversión de etano (8.02 %) a 500 °C, atribuyéndolo a que el óxido mixto con Mg muestra una baja

reducibilidad, lo que produce un exceso de oxígeno no estequiométrico debido a la deficiencia de cationes, en cambio, el catalizador NiAl tiene el efecto contrario. Por lo tanto, cuanto mayor es la valencia del catión dopante mayor es la selectividad para el etileno.

En la Tabla 11 se resume la actividad de los catalizadores evaluados en la DHO de etano, en donde se presentan las conversiones de etano, selectividades de etileno y CO<sub>2</sub>; y la productividad a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C.

Tabla 11. Actividad de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	400 °C				450 °C				500°C			
	X(%)	S(%)		P <sup>a</sup>	X(%)	S(%)		P <sup>a</sup>	X(%)	S(%)		P <sup>a</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	g <sub>et</sub> (g <sub>cat</sub> h) <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	g <sub>et</sub> (g <sub>cat</sub> h) <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	g <sub>et</sub> (g <sub>cat</sub> h) <sup>-1</sup>
NiAl	5.56	84.1	15.8	0.038	16.6	61.7	38.2	0.084	25.7	58.6	41.3	0.12
MgNiAl	0.12	11.8	88.2	~	2.13	14.1	85.9	0.002	8.87	24.5	75.4	0.017
MgNiAl exceso	0.27	5.33	94.6	~	6.44	9.82	90.1	0.005	13.1	14.8	85.1	0.015
SBA-15/NiAl	1.36	70.5	29.4	0.007	5.26	53.5	46.4	0.023	11.7	48.5	51.4	0.046
SBA-15/MgNiAl	-	-	-	-	1.02	87.5	12.4	0.007	4.18	68.9	31.1	0.023
SBA-15/MgNiAl 10%	0.12	1.79	98.2	~	1.85	65.9	34.1	0.010	7.5	53.1	46.8	0.032
SBA-15 Ni*	1.32	14.8	85.1	~	7.87	15.8	84.1	0.010	16.1	21.4	78.5	0.028
MgAl Ni*	-	-	-	-	2.78	4.8	95.2	0.001	8.02	6.28	93.7	0.004
SBA-15/MgAl Ni*	-	-	-	-	-	-	-	0.005	5.36	44.2	55.8	0.019

\* impregnación de Ni

P<sup>a</sup> productividad (g<sub>etileno</sub> (g<sub>cat</sub> h)<sup>-1</sup>)

~ menor o igual a 0.001 g<sub>etileno</sub> (g<sub>cat</sub> h)<sup>-1</sup>

-valores inexactos por incertidumbre experimental

De los catalizadores estudiados en la reacción de DHO de etano, el mejor evaluado es NiAl debido a su alta velocidad de reacción de etileno, puesto que es el material que contiene más Ni. Además, presenta la mejor selectividad a etileno con 58.6 % con una conversión de etano del 25.7 % a 500 °C. Por lo tanto, se estudiaron los efectos del espacio-velocidad en su actividad catalítica.

### 3.3.2 Efecto del espacio-velocidad en el catalizador NiAl

Además de la temperatura, se estudió el efecto del espacio-velocidad ( $W_{cat}/F_{etano,0}$ ) sobre el catalizador más activo y selectivo (NiAl) ya que es una variable clave en el comportamiento cinético de los materiales. Para las pruebas catalíticas de microreacción se realizó la variación del espacio-velocidad a 34.2, 27.4 y 22.9  $g_{cat} h/mol_{etano}$  para cada temperatura de 400, 450 y 500 °C. Los resultados representados en la Figura 21 indican que para obtener una mayor conversión se necesitan operar a una temperatura de 500 °C y espacio-velocidad de 34.6  $g_{cat} h/mol_{etano}$ , como consecuencia la selectividad hacia  $CO_2$  se ve favorecida.

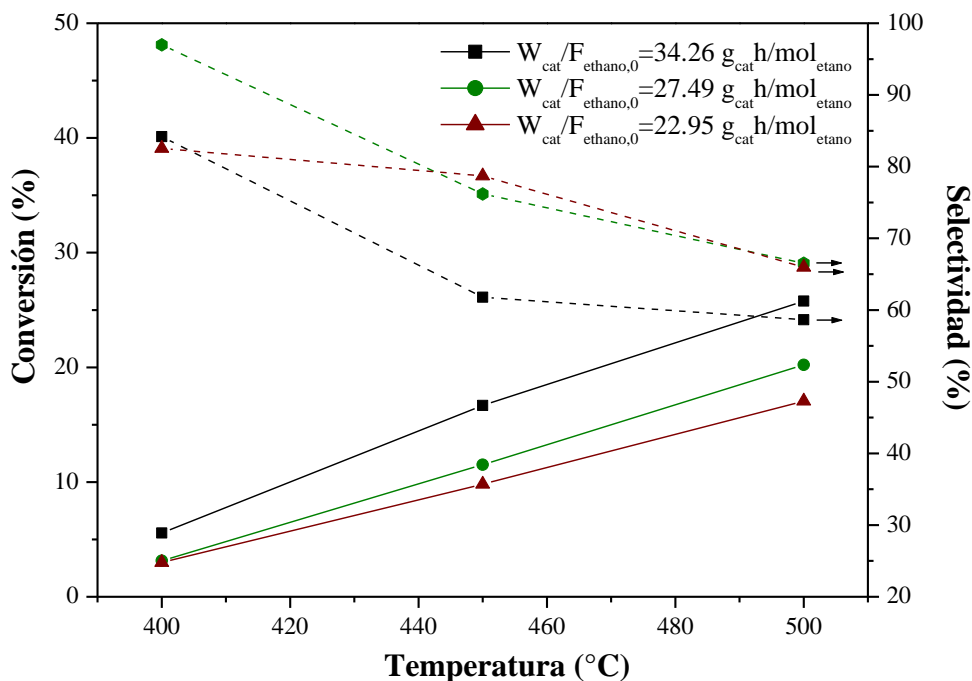


Figura 21. Conversión de etano en función de la temperatura de reacción a diferentes valores de  $W_{cat}/F_{etano,0}$ .

El dato de selectividad del espacio-velocidad a  $22.95 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  es un punto que representa una alta incertidumbre experimental debido a que la conversión obtenida fue de 3.5 %, por lo tanto, existen limitaciones en la medición de los moles a la salida del reactor. Para la selectividad las líneas del gráfico no son paralelas en su totalidad, por lo tanto, existe una interacción entre la temperatura y el espacio-velocidad. En cambio, para la conversión las líneas son un tanto paralelas, lo que corresponde a un caso en el que no se produce ninguna interacción entre los dos factores (*Valente, Quintana-Solórzano, Armendáriz-Herrera, Barragán-Rodríguez, & López-Nieto, 2013*).

### 3.4 Modelo cinético

#### 3.4.1 Extensión del conjunto de datos cinéticos

Para el análisis del efecto de los factores temperatura y espacio-velocidad sobre las variables de respuesta de conversión de etano y de selectividad a etileno y  $\text{CO}_2$ , se obtuvieron correlaciones mediante modelos predictivos de respuestas basadas en un análisis estadístico de los datos experimentales.

En la Tabla 12 se muestra el análisis de varianza (ANOVA) aplicado a las observaciones experimentales de conversión de etano evaluándolas con un nivel de significancia del 5 %. En esta se indican que tanto la temperatura como el espacio velocidad son estadísticamente significativos en la conversión de etano, los cuales presentan valores de probabilidad de 0.0179 y 0.0336, respectivamente. También se evaluaron los efectos al cuadrado y los efectos de la interacción de ambas variables, pero ninguna fue significativa para la respuesta, ya que obtuvieron valores superiores a 0.05. La Razón-F es más alta en la temperatura, lo que sugiere que tiene una fuerte influencia en la conversión.

*Tabla 12. Resultados ANOVA para la conversión de etano.*

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Temperatura	213.11	1	213.11	1263.3	0.0179
W/F	60.576	1	60.576	359.10	0.0336
T <sup>2</sup>	2.9733	1	2.9733	17.63	0.1489
T*W/F	0.7876	1	0.7866	4.67	0.2759
W/F <sup>2</sup>	0.6444	1	0.6444	3.82	0.3011

Para la conversión de oxígeno la temperatura y el espacio-velocidad son significativos, teniendo una probabilidad de 0.008 y 0.012, respectivamente. En la Tabla 13 se observa que ambas variables tienen una fuerte influencia en la conversión de oxígeno, ya que presentan altos valores de la Razón-F. Los efectos al cuadro son despreciables.

*Tabla 13. Resultados ANOVA para la conversión de oxígeno.*

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Temperatura	1661.3	1	1661.3	6400.6	0.008
W/F	733.73	1	733.73	2826.9	0.012
T <sup>2</sup>	23.436	1	23.436	90.29	0.066
T*W/F	3.778	1	3.7782	14.56	0.163
W/F <sup>2</sup>	34.965	1	34.965	134.72	0.054

En la Tabla 14 se muestran que ambas variables son significativas, y además, el efecto al cuadrado de la temperatura tiene una influencia marginal en la selectividad de etileno.

*Tabla 14. Resultados ANOVA para la selectividad de etileno.*

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Temperatura	329.597	1	329.597	1732.83	0.0153
W/F	130.759	1	130.759	687.46	0.0243
T <sup>2</sup>	35.1337	1	35.1337	184.71	0.0468
T*W/F	23.7244	1	23.7244	124.73	0.0569
W/F <sup>2</sup>	19.9226	1	19.9226	104.74	0.0620

Los valores de los parámetros estadísticos de la conversión de etano y oxígeno, así como los de la selectividad de etileno y CO<sub>2</sub>, se presentan en la Tabla 15. Para todas las respuestas los efectos cuadráticos no afectarán las predicciones del modelo, es decir, que un modelo lineal con temperatura y espacio-velocidad es suficiente para describir las respuestas. Los coeficientes de determinación obtuvieron valores mayores a 0.99, y los valores F presentan altos valores, por lo que, los modelos son adecuados para predecir las respuestas citadas.

Tabla 15. Valores de parámetros estadísticos con intervalos de confianza del 95%.

Parámetro	X		S	
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
	Estimado		Estimado	
b	-100.02	-329.34	1160.0	-1060.0
a <sub>1</sub>	0.4085	1.5441	-4.2522	4.2522
a <sub>2</sub>	-0.5822	-2.9198	-0.5432	0.5432
a <sub>11</sub>	-0.0003	-0.0013	0.0037	-0.0037
a <sub>12</sub>	0.0008	0.0018	0.0047	-0.0047
a <sub>22</sub>	0.0017	0.0129	-0.0097	0.0097
Razón-F (M)	329.71	1893.4	5566.8	5566.8
SC (M)	278.09	2457.22	539.13	539.13
R <sup>2</sup>	0.9963	0.9993	0.9978	0.9978

(M) del modelo

SC suma de cuadrados

R<sup>2</sup> coeficiente de determinación

Se utilizaron los modelos obtenidos para construir diagramas de superficie, en donde se observan como actúan las respuestas en función de los cambios simultáneos de temperatura y espacio-velocidad, asimismo, los diagramas de superficie de respuesta son útiles para identificar regiones de operación conveniente (Valente, et al., 2014). En la Figura 22 se presentan los diagramas, en donde claramente se observa que al aumentar la temperatura y el espacio-velocidad afecta positivamente la conversión de etano, pero aumenta la selectividad de CO<sub>2</sub>. Por el contrario, la selectividad a etileno se ve afectada negativamente por los aumentos de temperatura y espacio-velocidad. Para que la conversión de oxígeno sea favorable, se necesitan temperaturas altas y espacio-velocidad bajas, afectando negativamente a la conversión de etano.

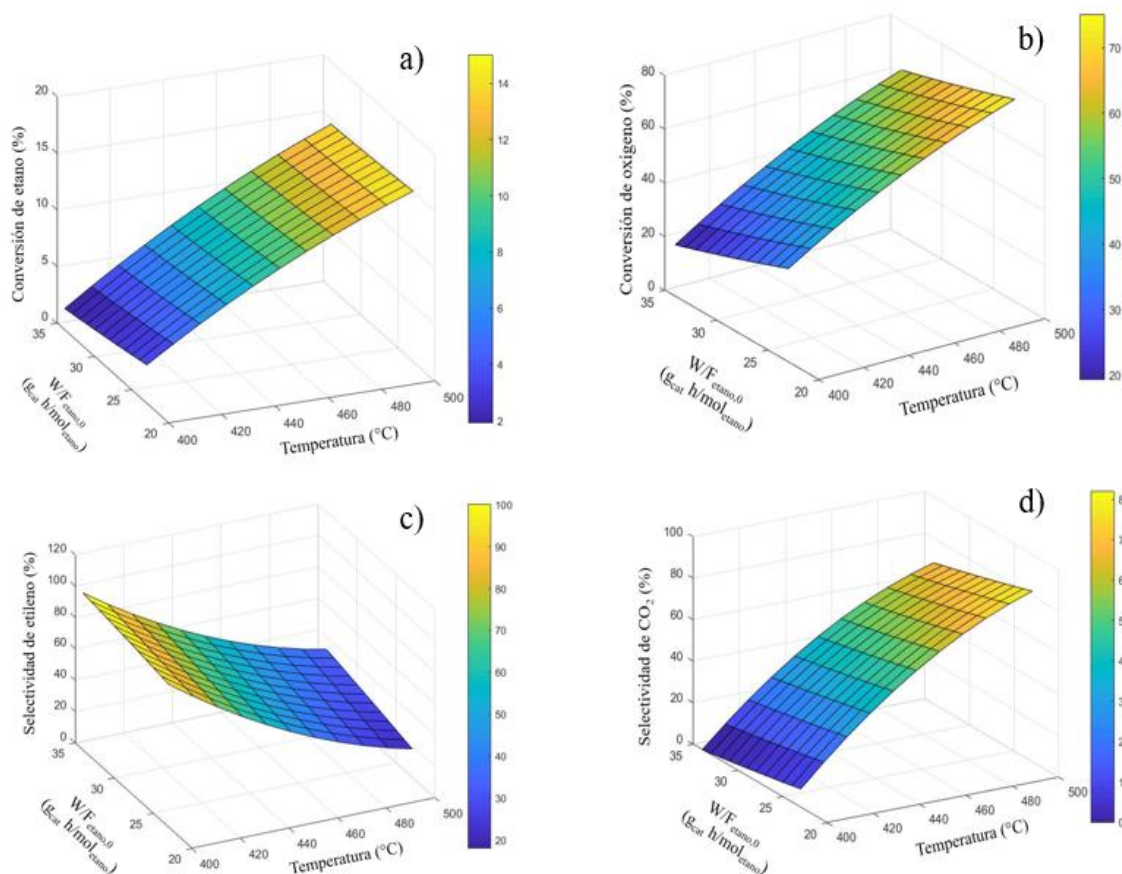


Figura 22. Diagramas de superficie para a) conversión de etano, b) conversión de oxígeno, c) selectividad a etileno y d) selectividad a  $CO_2$ .

### 3.4.2 Análisis estadístico y fisicoquímico de los parámetros cinéticos

En la Figura 23 se presentan los diagramas de paridad de los modelos cinéticos LHHW y MvK, en donde se comparan los flujos molares predichos por el modelo cinético con los observados experimentalmente de todos los componentes propuestos en el esquema de reacción (Figura 5). El modelo que mejor representa las observaciones experimentales es el de MvK con un margen de error del 10 %. En cambio, el modelo LHHW no tiene una buena predicción para los flujos molares de las especies químicas a excepción del etano. De acuerdo con Graboswki (2006) y con Heracleous & Lemonidou (2006), el modelo MvK presenta mejores resultados en los óxidos mixtos de metales de transición, ya que considera la

participación del oxígeno desde la estructura del catalizador que es reducido para la formación de productos y después es re-oxidado por el oxígeno de la fase gas.

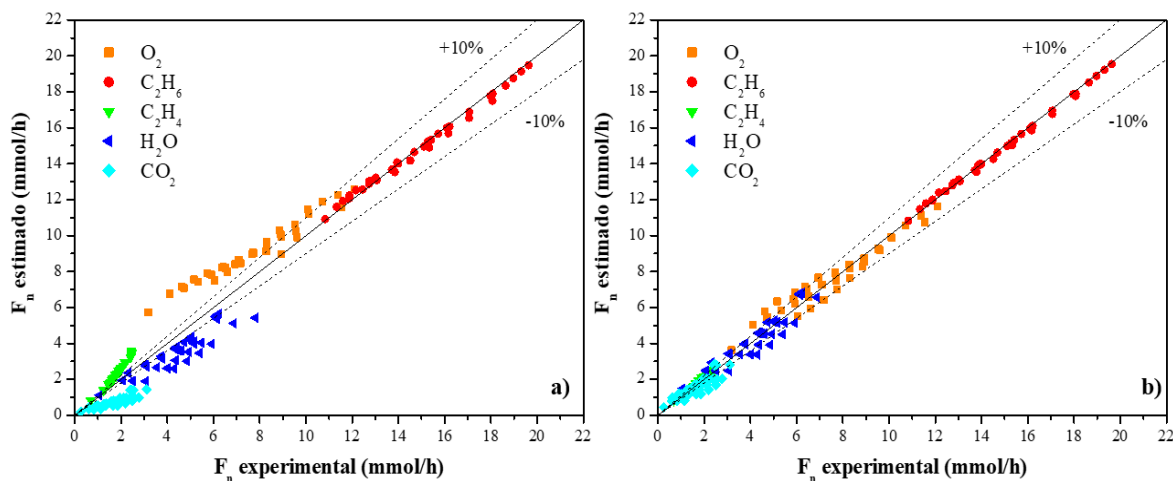


Figura 23. Diagrama de paridad que compara los flujos molares experimentales de la salida del reactor con los calculados para los modelos cinéticos: a) LHHW y b) MvK.

Los parámetros estimados se presentan en las Tablas 16 y 17. Con base en los valores obtenidos de la prueba F para observar la significancia estadística de los modelos, el modelo MvK presenta el mejor valor con 8785.96 en comparación con 2579.82 del modelo LHHW. A su vez, ambos modelos se evalúan a través de los criterios de información bayesiano (BIC) y el criterio de información de Akaike (AICc) para determinar la bondad de ajuste y los problemas de sobreajuste de los datos experimentales. Por lo anterior, el modelo MvK es el más adecuado para describir los datos experimentales ya que presenta un menor valor de BIC (56.56) y de AICc (48.73), con respecto al modelo LHHW que presenta valores de 106.68 y 115.69, respectivamente. Las diferencias absolutas obtenidas para estos criterios son de 50.11 para  $\Delta BIC$  y 66.95 para  $\Delta AIC$ .

De acuerdo con la significancia estadística de los parámetros estimados, así como los intervalos de confianza de acuerdo con las Tablas 16 y 17, los parámetros son significativamente estadísticos ya que presentan mayores ordenes de magnitud que el valor t tabulado (2.79) para un nivel de probabilidad del 95 %.

Para la evaluación fisicoquímica de los parámetros, éstos se evalúan de acuerdo con los criterios de Boudart et al. (1984), ver Ecuaciones 38)-40). Las entalpías de adsorción obtenidas son menores a cero, cumpliendo el criterio de que la adsorción es un proceso

exotérmico. Por otra parte, las entropías estándar de adsorción son menores a las entropías de las especies en fase gaseosa, debido a que la entropía disminuye cuando una molécula en la fase gas se transfiere a una superficie del catalizador. Los valores de las entropías en fase gas de oxígeno, etano, etileno, agua y CO<sub>2</sub> tienen un valor de 231, 275, 257, 218 y 246 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (*Che-Galicia, et al., 2014*).

Por último, las energías de activación obtenidas son inferiores a 210 kJ/mol, siendo la energía de activación de las oxidaciones totales más altas que la de la formación de etileno a partir de etano.

### **3.4.3 Evaluación de los parámetros cinéticos**

#### **3.4.3.1 Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson**

En la Tabla 16 se observa que los valores de las energías de activación de las reacciones del esquema de reacción están dentro de un rango de 72 a 97 kJ/mol de las cuáles la formación de CO<sub>2</sub> requiere una mayor cantidad de energía, siendo el etano más reactivo para producir CO<sub>2</sub> en comparación al etileno. Los valores de las energías de activación obtenidas coinciden con los valores reportados (*Che-Galicia, et al., 2018; Che-Galicia et al., 2014; Grabowski, 2006*). Por otra parte, los valores de los factores pre-exponenciales indican que los sitios favorecen cinéticamente a la formación de etileno, seguido de las oxidaciones totales a partir de etileno. En el caso de los órdenes de reacción que se relaciona con la fracción de sitios ocupados por el oxígeno son mayores o iguales a 1, es decir, que existe una cierta dependencia a la presión parcial del oxígeno.

Para las entalpías de adsorción, el agua y el CO<sub>2</sub> presentan los valores más bajos -81.50 y -82.88 kJ/mol, respectivamente. Mientras que el valor más alto lo presenta el etano con un valor de -49.87 kJ/mol seguido del etileno con -48.74 kJ/mol. Los valores de las entalpías de adsorción estimadas son similares a las reportadas (*Donaubauer, et al., 2019; Che-Galicia, et al., 2018; Heynderickx, Thybaut, Poelman, Poelman, & Marin, 2010*). En donde el rango para la entalpía de adsorción del agua es de -75 a -86 kJ/mol, para el CO<sub>2</sub> es de -64 a -83 kJ/mol, el del oxígeno es de -60 a -90 kJ/mol, para el etano y etileno son de -41 a -148 kJ/mol y de -34 a -48 kJ/mol, respectivamente.

Tabla 16. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW.

Parámetro	Unidades	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor-t
$-\Delta S^\circ_{O_2}$	$J(mol\ K)^{-1}$	52.45	52.33	52.57	8.47E+2
$-\Delta S^\circ_{C_2H_6}$		54.20	54.12	54.28	1.34E+3
$-\Delta S^\circ_{C_2H_4}$		41.80	41.65	41.94	5.65E+2
$-\Delta S^\circ_{H_2O}$		75.53	75.38	75.68	1.01E+3
$-\Delta S^\circ_{CO_2}$		87.37	87.21	87.53	1.08E+3
$-\Delta H^\circ_{O_2}$	$kJ(mol\ K)^{-1}$	66.64	66.56	66.73	1.50E+3
$-\Delta H^\circ_{C_2H_6}$		49.87	49.77	49.97	9.97E+2
$-\Delta H^\circ_{C_2H_4}$		48.74	48.65	48.83	1.06E+3
$-\Delta H^\circ_{H_2O}$		81.50	81.38	81.62	1.37E+3
$-\Delta H^\circ_{CO_2}$		82.88	82.58	83.19	5.33E+2
A <sub>1</sub>	$mmol(g_{cat}\ h)^{-1}$	3.73	3.73	3.74	1.23E+3
A <sub>2</sub>		0.975	0.972	0.979	6.23E+2
A <sub>3</sub>		2.09	2.08	2.093	1.32E+3
Ea <sub>1</sub>	$kJ\ mol^{-1}$	72.75	72.58	72.92	8.51E+2
Ea <sub>2</sub>		95.39	95.22	95.56	1.10E+3
Ea <sub>3</sub>		97.03	96.81	97.25	8.64E+2
m <sub>2</sub>	-	1.058	1.056	1.061	8.58E+2
m <sub>3</sub>	-	0.911	0.909	0.912	1.15E+3

### 3.4.3.1 Modelo Mars van Krevelen

De acuerdo con las energías de activación, dadas en la Tabla 17, el modelo indica que las reacciones de oxidación total necesitan energías más elevadas, siendo la oxidación del etileno formado la más demandante con una energía de 175.83 kJ/mol seguida de la oxidación del etano con 94.32 kJ/mol. Por otra parte, la formación de etileno requiere menor energía, es decir, 73.28 kJ/mol. Los valores de las energías de activación son muy similares a lo reportado por Heracleous & Lemonidou (2006) y por Che-Galicia et al. (2014). Además, la energía de activación para la reoxidación de los sitios activos es un poco menor a la energía de activación para la formación de etileno, es decir, 72.24 kJ/mol.

El orden de reacción tiene un valor de 0.132, esto sugiere que la regeneración del catalizador por el oxígeno gaseoso es más rápida que la formación del producto. La velocidad general del proceso está ligeramente influenciada por la concentración de oxígeno gaseoso,

demostrándose por el orden de reacción en el rango de 0.1 a 0.2 (Bottino, Capannelli, Comite, Storace, & Di Felice, 2003).

Tabla 17. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo MvK.

Parámetro	Unidades	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor-t
A <sub>1</sub>		1.06	1.05	1.07	2.45E+2
A <sub>2</sub>	<i>mmol/(g<sub>cat</sub>hPa)</i>	7.74E-6	7.68E-6	7.80E-6	2.57E+2
A <sub>3</sub>		4.78E-4	4.75E-4	4.80E-4	3.39E+2
A <sub>a</sub>		6.37E-1	6.32E-1	6.41E-1	2.72E+2
Ea <sub>1</sub>	<i>kJ/mol</i>	73.28	72.82	73.74	3.16E+2
Ea <sub>2</sub>		94.32	93.52	95.11	2.33E+2
Ea <sub>3</sub>		175.83	174.73	176.93	3.14E+2
Ea <sub>a</sub>		72.24	71.89	72.58	4.11E+2
m <sub>2</sub>		-	1.32E-1	1.31E-1	1.33E-1

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalizadores de níquel a base de materiales tipo hidrotalcita y SBA-15, los cuales se sometieron a un tratamiento térmico a 550 °C para obtener óxidos mixtos con una fase cristalina de NiO. En la síntesis se utilizó el ultrasonido como una técnica de asistencia para disminuir el tiempo de añejamiento de las hidrotalcitas, lo que ocasionó un aumento del tamaño de los cristales y como consecuencia una disminución en el área específica de acuerdo con lo reportado en la literatura. En cambio, los compósitos son los materiales con las mayores áreas específicas y tamaños de poros, debido a las características físicas del SBA-15 (área superficial específica de 841.35 m<sup>2</sup>/g y tamaño de poro de 5.78 nm). Los catalizadores presentan un rango de 3 a 35 % en peso de Ni, el cual no se presenta uniformemente disperso en la superficie del catalizador.

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de DHO de etano a 400, 450 y 500 °C, todos presentaron actividad catalítica. Se encontró que el contenido de Ni es el factor determinante para lograr una mayor actividad, lo que indica que el NiO constituye el sitio activo para la activación de etano. En la reacción sólo se detectó la generación de etileno, agua y CO<sub>2</sub> como productos.

El catalizador NiAl mostró la mayor actividad catalítica a 500 °C, con una conversión de 25.78% y una selectividad hacia etileno de 58.63 %, con un porcentaje másico de Ni del 35.1 %. Además, este catalizador presenta la mayor velocidad de reacción de etileno por área superficial específica y por masa del catalizador. Por el contrario, los catalizadores que contienen Mg tienen una mayor selectividad a CO<sub>2</sub>, presentando hasta un 93.1 % a 500°C. De acuerdo con estudios, la valencia de los dopantes puede aumentar o disminuir los radicales de oxígeno electrófilos no selectivos al producto deseado, lo que conduce a una actividad reducida o mejorada, en el caso del Mg<sup>+2</sup> aumenta el oxígeno no estequiométrico en el catalizador, favoreciendo la selectividad a CO<sub>2</sub> en comparación al Al<sup>+3</sup>.

Se realizó un estudio cinético para el catalizador NiAl analizándose la influencia de la temperatura y el espacio-velocidad sobre la conversión de etano y la selectividad hacia etileno. Se observó que estas variables tienen una gran influencia sobre las respuestas, siendo 500 °C y 34.26 g<sub>cat</sub> h/mol<sub>etano,0</sub> las condiciones para obtener la más alta conversión (25.78 %),

pero se favorece la generación de  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, para obtener altas selectividades a etileno se requieren temperaturas bajas y valores altos de espacio-velocidad.

Se construyeron dos modelos cinéticos basados en los formalismos LHHW y MvK para describir la DHO de etano sobre el catalizador. Se considero un esquema con 3 reacciones globales para la obtención de las ecuaciones de velocidad de reacción, los cuales se ajustaron a los datos experimentales obtenidos. El modelo de MvK es el que presenta un mejor ajuste de los valores predichos y buenos resultados de los criterios estadísticos (F-Value, t-Value, BIC, AICc) y fisicoquímicos (Criterios de Boudart y de criterios de energías de activación). Los parámetros obtenidos indican que la generación de etileno a partir de etano es la reacción que menor energía requiere, y que al aumentar la temperatura se favorecen las oxidaciones totales del etano y del etileno. Además, se obtuvo un orden de reacción pequeño para el oxígeno que implica que la regeneración del catalizador por el oxígeno gaseoso es más rápida que la formación de los productos, lo que sugiere una dependencia de la presión parcial del oxígeno en la conversión y selectividad.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado-Camacho, C., Thybaut, J., Poissinnier, J., & Castillo-Araiza, C. (2019). Kinetic analysis of the oxidative dehydrogenation of ethane over a NiSnO catalysts. *Catalysis, 14th European Congress*. Alemania: Abstracts Aachen.
- Aschenbrenner, O., McGuire, P., Alsamaq, S., Wang, J., Supasitmongkol, S., Al-Duri, B., . . . Wood, J. (2011). Adsorption of CO<sub>2</sub> on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chemical Engineering Research and Design*, 1711-1721.
- Bashin, M. (2003). Is true ethane oxydehydrogenation feasible? *Topics in Catalysis* 23, 1-4.
- Baskaran, T., Christopher, J., Ajithkumar, T., & Sakthivel, A. (2014). SBA-15 intercalated Mg-Al hydrotalcite: An environmental friendly catalyst for hydroisomerization olefin. *Applied Catalysis A: General*, 119-127.
- Berger, R., Stitt, E., Marin, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. (2001). Chemical reaction kinetics in practice. *EUROKIN*, 30-60.
- Bian, Z., Das, S., Wai, M., Hongmanorom, P., & Kawi, S. (2017). A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *ChemPhysChem*, 3117-3134.
- Bortolozzi, J. P., Gutierrez, L., & Ulla, M. A. (2013). Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Applied Catalysis A: General*, 179-188.
- Bortolozzi, J., Weiss, T., Gutierrez, L., & Ulla, M. (2014). Comparison of Ni and NiCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction. *Chemical Engineering Journal*, 343-352.
- Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Storace, S., & Di Felice, R. (2003). Kinetic investigations on the oxidehydrogenation of propane over vanadium supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 11-18.
- Boudart, M., & Djega-Mariadassou, G. (1984). *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*. Princeton: Princeton Legacy Library.
- Broeren, M., Saygin, D., & Patel, M. (2014). Forecasting global developments in the basic chemical industry for environmental policy analysis. *Energy Policy* 64, 273-287.
- Capek, L., Bulanek, R., Adam, J., Smoláková, L., Shend-Yang, H., & Cicmanec, P. (2009). Oxidative dehydrogenation of ethane over vanadium-based hexagonal mesoporous silica catalysts. *Catalysis Today* 141, 282-287.
- Cavani, F., & Trifirò, F. (1995). The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, 307-313.
- Cavani, F., Ballarini, N., & Cericola, A. (2007). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 113-131.
- Cavani, F., Tirifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 173-301.
- CEM. (2019). *Method Note Compendium*. Carolina del Norte: CEM.
- Che-Galicia, G., Quintana-Solórzano, R., Ruiz-Martínez, R., Valente, J., & Castillo-Araiza, C. (2014). Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal*, 75-88.
- Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R. S., Rios-Morales, D., Ayala-Romero, J., & Castillo-Araiza, C. O. (2018). Kinetic and reactor performance of Ni-based catalyst during the production of ethane. *Chemical Engineering Communications*, 372-386.

- Che-Galicia, G., Ruíz-Santoyo, V., Zanella, R., Mendoza-González, N., Ruiz-López, I., & Sampieri, A. (2021). Kinetic mechanism of CO oxidation on gold catalyst supported on TiSBA-15 previously treated in a hydrogen atmosphere. *Chemical Engineering Journal*, 126644.
- Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L., & Pagliaro, M. (2013). The Sol-Gel to advanced silica-based materials and recent applications. *Chemical reviews*, 6592-6620.
- Cychosz, K., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., & Thommes, M. (2016). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Royal Society of Chemistry*, 389-414.
- Delgado, D., Sanchís, R., Cecilia, J., Rodríguez-Castellón, E., Caballero, A., & Solsona, B. (2019). Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane. *Catalysis Today*, 10-16.
- Di Cosimo, J., Diez, V., Xu, M., Iglesia, E., & Apesteguía, C. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al oxides. *Journal of Catalysis*, 499-510.
- Donaubauer, P., Melzer, D., Wanniger, K., G., M., Sanchez, M., Lercher, J., & Hinrichsen, O. (2019). Intrinsic kinetic model for oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTeNb mixed metal oxides: Mechanistic Approach. *Chemical Engineering Journal*.
- Duan, X., & Evans, D. (2006). *Layered double Hydroxides*. Berlín: Springer.
- Ducarme, V., & Martin, G. (1994). Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-based catalysts. *Catalysis letters* 23, 97-101.
- Froment, Bischoff, & Wilde, D. (2011). *Chemical reactor analysis and design*. Hoboken: Wiley.
- Grabowski, R. (2006). Kinetics of oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkanes on oxide catalysts. *Catalysis Reviews* 48, 199-268.
- Habib, S., Launay, F., Springuel-Huet, M., Guenneau, F., Semmer-Herledan, V., Tusar, N., . . . Gedeon, A. (2006). Monitoring the crystallization process of a zeolite structure on SBA-15 mesopore walls. *New Journal of Chemistry*, 1163-1170.
- Hai, C., Zhou, Y., Zhang, L., Sun, Y., Li, X., Shen, Y., . . . Ren, H. (2017). Large-scale synthesis of uniformly dispersed hexagram like gibbsite by a controlled replacement reaction. *Royal Society of Chemistry*, 3850-3855.
- Han, S., Kim, D., Jeong, M., Park, K., & Kim, Y. (2015). CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature. *Chemical Engineering Journal*.
- Heracleous, E., & Lemonidou, A. (2006). Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethane production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling. *Journal of Catalysis* 237, 175-189.
- Heracleous, E., & Lemonidou, A. (2010). Ni-Me-O mixed oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene- Effect of promoting metal Me. *Journal of Catalysis*, 67-75.
- Heracleous, E., Lee, A., Wilson, K., & Lemonidou, A. (2005). Investigation of Ni-bases alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of catalysis*, 159-171.
- Heynderickx, M., Thybaut, J., Poelman, H., Poelman, D., & Marin, G. (2010). Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26-38.

- Hurtado, M., Unsihuay, D., Santolalla-Vargas, C., Doig, A., Kou, R., & Picasso, G. (2019). Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today*.
- IDESA, B. (2011). *Proyecto Etileno XXI*. México.
- Kamaruzaman, M., Taufiq-Yap, Y., & Derawi, D. (2020). Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15 supported nickel, cobalt and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy*.
- Ko, C., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chem. Mater.*, 1961-1968.
- Kovanda, F., Rojka, T., Bezdicka, P., Jirátova, K., Obalová, L., Pacultová, K., . . . Grygar, T. (2009). Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 27-36.
- Kruk, M., & Jaroniec, M. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of materials*, 1961-1968.
- Li, F., & Duan, X. (2006). Layered double hydroxides: applications of layered double hydroxides. *Struct. Bond*, 193.
- Li, W., Yue, Q., Deng, Y., & Zhao, D. (2013). Ordered mesoporous materials based on interfacial assembly and engineering. *Advanced Materials*, 1-24.
- Li, y., Zhang, L., Yang, Q., Wei, Z., Feng, Z., & Li, C. (2004). Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 9739-9744.
- Lin, X., Hoel, C., Sachtler, W., Poppelmeier, K., & Weitz, E. (2009). Oxidative dehydrogenation of ethane with O<sub>2</sub> as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites. *Journal of catalysis*, 54-62.
- Moogi, S., Lee, I., & Park, J. (2019). Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> loadings on formation nickel-phyllsilicate precursor during preparation of Ni/SBA-15 for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29537-29546.
- Nishimura, S., Takagaki, A., & Ebitani, K. (2013). Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chemistry*.
- Ojeda-López, R., Pérez-Hermosillo, I., Esparza-Schulz, M., Cervantes-Urbe, A., & Dominguez-Ortiz, A. (2015). SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. *Adsorption*, 659-669.
- Oyama, S., Middlebrook, A., & Somorjai, G. (1990). Kinetics of ethane oxidation on vanadium oxide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 5029-5033.
- Park, J., Canizales, K., Argyle, M., Woodfield, B., & Stowers, K. (2019). The effects of doping alumina with silica in alumina-supported NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Pashkova, V., Wloch, E., Mikołajczyk, A., Laniecki, M., Sulokowski, B., & Derewinski, M. (2009). Composite SBA-15/MFI type materials: preparation, characterization and catalytic performance. *Catalysis Letter* 128, 64-71.
- Peng, J., Iruretagoyena, D., & Chadwick, D. (2018). Hydrotalcite/SBA15 composites for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture: CO<sub>2</sub> adsorption characteristic. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 73-80.

- Pérez, A., Sampieri, A., Pfeiffer, H., & Fetter, G. (2014). Nonoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg-Al mixed oxides. Water vapor sorption properties. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1226-1234.
- Pérez, E., Ayele, L., Getachew, G., Fetter, G., & Bosch, P. (2015). Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO<sub>2</sub> composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-7.
- Petroquímicos, D. d. (2017). *Prontuario estadístico*. México.
- Pham, A., Sedlak, D., & Doyle, F. (2012). Dissolution of mesoporous silica supports in aqueous solution: Implications for mesoporous silica-based water treatment processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258-264.
- Pramod, C., Upendar, K., Mohan, V., Srinivasa, S., Dhar, M., Sai, P., . . . Rama, K. (2015). Hydrotalcite-SBA-15 composite material for efficient carbondioxide capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilixation*, 109-115.
- Quintana-Solórzano, R., Barragán-Rodríguez, G., Armendáriz-Herrera, H., López-Nieto, J. M., & Valente, J. (2014). Understanding the kinetic behavior of a Mo-V-Te-Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane. *Fuel*, 15-26.
- Rath, D., Rana, S., & Parida, K. (2014). Organic amine functionalized silica based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications. *Royal Society of Chemistry*, 3-30.
- Ren, T. (2009). Barriers and divers for process innovation in the petrochemical industry: A case study. *Journal of Engineering and Technology Management*, 285-304.
- Ren, T., Patel, M., & Blok, K. (2008). Steam craking and methane to oleofins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs. *Energy* 33, 817-833.
- Richardson, J., Turk, B., & Twigg, M. (1996). Reduction of model steam reforming catalysts: effect of oxide additives. *Applied Catalysis A: General*, 97-112.
- Sakitani, K., Nakamura, K., Ikenaga, N., Miyake, T., & Suzuki, T. (2010). Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-loaded high surface area ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 327-335.
- Salo, E., Martín-Gil, J., & Sánchez, M. (June de 2016). *Evaluación del hidróxido de doble capa (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición*. Obtenido de ResearchGate: NO<sub>3</sub>\_para\_la\_adsorcion\_de\_sulfatos\_presentes\_en\_residuos\_de\_construccion\_y\_de\_molicion\_RCD
- Sampieri, A., Fetter, G., Villafuente-Castrejon, M., & Bosch, P. (2011). Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 99-103.
- Sánchez-Cantú, M., Hernández-Torres, M., Castillo-Navarro, A., Cadena-Torres, E., Rubio-Rosas, E., García-Jiménez, J., & Tzompantzi, F. (2017). Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation. *Applied Clay Science*, 1-8.
- Savova, B., Loridant, S., Filkova, D., & Millet, J. (2010). Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 390, 148-157.
- Schüth, F., & Schmidt, W. (2002). Microporous and mesoporous materials. *Advanced Materials*, 629-638.
- Schuurman, Y., Ducarme, V., Chen, T., Li, W., Miradatos, C., & Martin, G. (1997). Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals. *Applied catalysis A: General*, 227-235.

- Shi, J., Hua, Z., & Zhang, L. (2004). Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry*, 795-806.
- Shi, X., Ji, S., Wang, K., & Li, C. (2008). Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over Novel Cr/SBA-15/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl monolithic Catalysis. *Energy & Fuels* 22, 3631-3638.
- Sildir, H., Arkun, Y., Cana, U., Celebi, S., Karani, U., & Er, K. (2015). Dynamic modeling and optimization of an industrial fluid catalytic cracker. *Journal of Process Control*, 30-44.
- Skoufa, Z., Heracleous, E., & Lemonidou, A. (2015). On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies. *Journal of Catalysis*, 118-129.
- Skoufa, Z., Xantri, G., Heracleous, E., & Lemonidou, A. (2014). A study of Ni-Al-O mixed oxides as catalysts for the oxidative conversion of ethane to ethylene. *Applied catalysis A: General*, 107-117.
- Smaláková, L., Capek, L., Sárka, B., Kovanda, F., Bulánek, R., & Pouzar, M. (2011). Activity of the NiAl mixed oxides prepared from hidrotalcite-like precursors in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane. *Top Catalysis*, 1151-1162.
- Solsona, B., Concepción, P., Hernández, S., Demicol, B., & López Nieto, J. (2012). Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed catalysts. *Catalysis Today*, 51-58.
- Stucky, G., Monnier, A., Schüth, F., & Huo, Q. (1994). Molecular and atomic arrays in nano and mesoporous materials synthesis. *Molecular Crystals and Liquid Crystal Science and Technology*, 187-200.
- Tamura, H., Chiba, J., Ito, M., Takeda, T., & Kikkawa, S. (2004). Synthesis and characterization of hydrotalcite-ATP intercalates. *Solid State Ionics*, 607-609.
- Thommes, M., Kruk, C., Neimark, A., Olivier, J., Rodrigues, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *DE GRUYTER*, 1-19.
- Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 161-198.
- Valente, J., Hernandez-Cortez, J., Cantú, M., Ferrat, G., & López-Salinas, E. (2010). Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 340-345.
- Valente, J., Quintana-Solórzano, R., Armendáriz-Herrera, H., & Barragán, G. L.-N. (2014). Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTaNb mixed-oxide catalyst. *I&EC research*, 1775-1786.
- Valente, J., Quintana-Solórzano, R., Armendáriz-Herrera, H., Barragán-Rodríguez, G., & López-Nieto, J. (2013). Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTaNb mixed.oxide catalyst. *I&EC research*.
- Valente, J., Valle-Orta, M., Armendáriz-Herrera, H., Quintana-Solórzano, R., Ramírez-Salgado, J., & Montiel-López, J. (2018). Controlling the redox properties of nickel in NiO/ZrO<sub>2</sub> catalysts synthesized by sol-gel. *Catalysis Science & Technology*, 4070-4082.
- Wu, H., Chan, M., & Chan, C. (2007). FTIR characterization of polymorphic transformation of ammonium nitrate. *Aerosol science and technology*, 581-588.
- Yang, W., & He, D. (2016). Role of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) in Ni dispersion for highly-dispersed Ni/SBA-15 catalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 94-104.

- Yang, W., Kim, Y., Liu, P., Sahimi, M., & Tsotsis, T. (2002). A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science* 57, 2945-2953.
- Yin, y., Yang, Z., Wen, Z., Yuan, A., Liu, X., Zhang, Z., & Zhou, H. (2017). Modification of as synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement effects geve a boost for hydrogen storage at room temperature. *Scientific Reports*, 1-10.
- Zhang, X., Liu, J., Jing, Y., & Xie, Y. (2003). Support effects on the catalytic behavior of NiO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Applied catalysis A: General*, 143-150.
- Zhao, D., Yang, P., Huo, Q., Chmelka, B., & Stucky, G. (1998). Topological construction of mesoporous materials. *Solid catalysts and porous solids*, 111-121.
- Zhao, D., Yang, P., Margolese, I., & Stucky, D. (1998). Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accesible pore structures. *Chemical Communications*, 2499-2500.
- Zhou, J., Feng, L., Zhao, J., Liu, J., Liu, Q., Zhang, J., & Qian, G. (2012). Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 219-225.
- Zimmerman, H., & Walzi, R. (2011). Ethylene. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (págs. 465-526). Germany: Wiley-VCH.
- Zuo, Z., Shen, C., Tan, P., & Huang, W. (2013). Ni based on dual-support Mg-Al mixed oxides and SBA-15 catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 132-135.

## APÉNDICE A

### TERMODINÁMICA DE LA DHO DE ETANO

En la Tabla A.1 se presentan las reacciones globales de la DHO de etano junto con sus valores de entalpía ( $\Delta H_r^\circ$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G_r^\circ$ ), entropía de reacción ( $\Delta S_r^\circ$ ) a condiciones estándar (1 atm y 25 °C).

Tabla A.1. Reacciones globales para la DHO de etano

No.	Reacción	$\Delta H_r^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_r^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_r^\circ$ (kJ/mol K)
1	$C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	-105.488	-127.849	0.079
2	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1428.652	-1436.105	0.025
3	$C_2H_6 + \frac{5}{2}O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2O$	-861.86	-928.39	0.22
4	$C_2H_4 + 3O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1323.164	-1308.256	0.05
5	$C_2H_4 + 2O_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2O$	-757.18	-799.65	0.12

Tomando en cuenta las temperaturas de operación de 400, 450 y 500 °C, se presentan las entalpías de reacción de las reacciones globales en la Tabla A.2 para indicar que no existen limitaciones termodinámicas.

Tabla A.2. Entalpías de reacción a diferentes temperaturas kJ/mol.

No.	Reacción	400 °C	450 °C	500°C
1	$C_2H_6 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	-103.66	-103.16	-99.50
2	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1425.72	-1425.24	-1424.76
3	$C_2H_6 + \frac{5}{2}O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2O$	-860.922	-860.12	-858.18
4	$C_2H_4 + 3O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1320.28	-1319.71	-1326.91
5	$C_2H_4 + 2O_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2O$	-755.52	-754.23	-759.65