



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN
BIOPROCESOS**

**CONVERSIÓN CATALÍTICA DE N-HEXANO EN
OLEFINAS COMO MODELO DE LA
VALORIZACIÓN DE BIOACEITES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

RICAÑO PÉREZ MIRIAM

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO

Proyecto realizado en:

Laboratorio de Bio y Nanocatálisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).
en colaboración con el
Área de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

El programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos de la UASLP pertenece al
Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia
y Tecnología (CONACyT), con registro 000588, en el Nivel Maestría (Consolidado).

Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 1016519

Con financiamiento de

Universidad Autónoma Metropolitana a través del
Programa especial de Apoyo a la Docencia e Investigación 2020 y 2021, de la
Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa
y el apoyo económico del Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo (UASLP)



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

[Visualizador de documentos](#)

Índice de similitud

11%

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE N-HEXANO EN OLEFINAS C...

Por: MIRIAM RICAÑO PEREZ

A partir de: 13 dic 2022 11:31:52

29,445 words - 329 matches - 179 sources



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN
BIOPROCESOS

**CONVERSIÓN CATALITICA DE N-HEXANO EN
OLEFINAS COMO MODELO DE LA
VALORIZACIÓN DE BIOACEITES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

RICAÑO PÉREZ MIRIAM

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO

SINODALES:

PRESIDENTE:

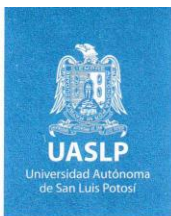
DR. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO _____

SECRETARIO:

DR. MIGUEL ANGEL RUIZ CABRERA _____

VOCAL:

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES _____



San Luis Potosí, S.L.P., 13 de diciembre de 2022

Comité Académico

Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Por medio de la presente comunicamos que la tesis realizada por la alumna de Maestría en Ciencias en Bioprocesos MIRIAM RICAÑO PEREZ, titulada "CONVERSIÓN CATALÍTICA DE N-HEXANO EN OLEFINAS COMO MODELO DE LA VALORIZACIÓN DE BIOACEITES.", ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para realizar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el jueves 15 de diciembre de 2022, a las 10 h, en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas.

Agradecemos de antemano la consideración a la presente,

Atentamente,

Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera Dr. Sergio Antonio Gómez Torres.

Dr. Marco A. Sánchez Castillo



Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6
Zona Universitaria • CP 78210
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 24 40 al 46
fax (444) 826 2372

Agradecimientos Académicos

A mi tutor el Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo por permitirme trabajar con él y con su grupo de trabajo, el brindarme su ayuda para cumplir con los objetivos académicos y administrativos, la paciencia y la dedicación para que comprendiera mi entorno, agradezco infinitamente esta oportunidad, sepa que marcó una parte importante en mi vida.

A mi comité tutorial el Dr. Sergio Antonio Torres y el Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera por su tiempo brindado en las tutorías, sus opiniones y las sugerencias para completar correctamente esta tesis.

Al grupo de trabajo: M.C Luisiana Fabiola, IQ Claudia Arellano, IQ Clara Martínez y a la Dra. Martha Guadalupe. En especial a Fabiola por brindarme su apoyo durante mi estancia en el laboratorio.

A mis profesores del Posgrado en Ciencias en Bioprocesos por los conocimientos adquiridos en cada clase.

Agradecimientos Personales

A mis padres Julia y Abel que por ellos y para ellos completo esta etapa importante de mi vida, son y serán mi fuente de inspiración para cualquier meta que me proponga, y agradezco por la independencia que me dieron al estar en una ciudad nueva y desconocida para todos nosotros, y recordarles que jamás estuve sola porque siempre estuvieron conmigo en cada mañana, cada atardecer en cada cambio de estación.

A mis hermanos Dolores, J. Abel, Brenda, Nataly y Sonia que, con sus ánimos, su presencia y su apoyo pude terminar este objetivo, y recordarles lo feliz que me hacen, les dedico enteramente esta tesis.

A mis pequeños niños Kenia, Julián, Abel y Amelia, crezcan sanos y fuertes.

A mis amigos Paulo y Angelica que estuvieron a la distancia apoyándome en esta aventura, les deseo lo mejor del universo. Amigos por siempre.

A toda la gente que conocí en este viaje, a algunas personas no las vere de nuevo, pero siempre estaré agradecida por su apoyo, y sí el destino nos reúne cuenten conmigo.

Resumen

El uso de biomasa lignocelulósica residual (BLR) es una alternativa como fuente renovable para la obtención de productos químicos de alto valor agregado. Industrias locales como la agroindustria mezcalera a base de *Agave salmiana* genera importantes cantidades de biomasa residual (bagazo) que se puede usar como materia prima en procesos termoquímicos como la pirólisis, donde se lleva a cabo el rompimiento de la estructuras de la biomasa, obteniendo entre otros productos una fracción líquida conocida como bioaceite. Esta compleja mezcla incluye muy diversos compuestos orgánicos y se puede fraccionar para valorizar selectivamente cada fracción. Una alternativa de interés actual es separar parafinas u olefinas de cadena larga, para someterlas a rompimiento en presencia de zeolitas ZSM-5 para producir olefinas ligeras de gran valor en el mercado como etileno, propileno y butileno. En este proceso se debe optimizar el rendimiento y selectividad de las olefinas ligeras, para lo cual se utilizan ZSM-5 modificadas y se optimizan las condiciones de temperatura y tiempo espacial. En este trabajo se usó hexano (n-C₆) como molécula modelo para evaluar el efecto de catalizadores modificados a base de ZSM-5, en un reactor de flujo continuo, operado a presión atmosférica (P_{atm}), temperatura (T) de 400-550 C y tiempo espacial (W/F) de 0.357-0.577 g_{Cat}·g_{C₆}⁻¹·h, a partir de estas condiciones, los resultados mostraron que todas las zeolitas ZSM-5 estudiadas fueron estables hasta por 6 h. A P_{atm}, 500 C y W/F de 0.577 g_{Cat}·g_{C₆}⁻¹·h Además, la ZSM-5 con mayor acidez, Al/(Si+Al)=0.0322, exhibió una conversión de n-C₆ de 84.06%, y la ZSM-5 con menor acidez, (Al/(Si+Al)=0.012), favoreció la mayor selectividad hacia propileno (31%). En relación con la morfología, la comparación de las zeolitas jerárquicas ZSM-5-TPABr y ZSM-5-NaOH con respecto a ZSM-5 a P_{atm}, 500 C y W/F de 0.357 g_{Cat}·g_{C₆}⁻¹·h, mostró que las zeolitas jerárquicas mejoraron la conversión de n-hexano hasta 90.41%, pero la selectividad a propileno disminuyó a 13 %. Para las condiciones del estudio realizado, los resultados contribuyen a identificar las condiciones de operación y de la morfología y acidez del catalizador, para lograr el mejor balance entre alta conversión de n-C₆ y selectividad preferente hacia propileno. Esta información es importante para guiar la conversión de hidrocarburos, y más adelante de oxigenados, para la producción de olefinas.

Palabras clave: ZSM-5 jerárquicas, craqueo catalítico, olefinas ligeras.

Abstract

The use of residual lignocellulosic biomass (RLB) is an alternative as a renewable source for obtaining high value-added chemical products. Local industries such as the *Agave salmiana* based mezcal agro-industry generate significant amounts of residual biomass (bagasse) that can be used as raw material in thermochemical processes such as pyrolysis, where the biomass structures are broken, obtaining between other products a liquid fraction known as bio-oil. This complex mixture includes many different organic compounds and can be fractionated to selectively valorize each fraction. An alternative of current interest is to separate paraffins or long chain olefins, to subject them to breaking in the presence of ZSM-5 zeolites to produce light olefins of great value in the market such as ethylene, propylene, and butylene. In this process, the performance and selectivity of the light olefins must be optimized, for which modified ZSM-5 are used and the conditions of temperature and space time are optimized. In this work, hexane (n-C₆) was used as a model molecule to evaluate the effect of modified catalysts based on ZSM-5, in a continuous flow reactor, operated at atmospheric pressure (P_{atm}), temperature (T) of 400- 550 C and space time (W/F) of 0.357-0.577 g_{cat} g_{C₆}⁻¹ h, from these conditions, results showed that all the ZSM-5 zeolites studied were stable for up to 6 h. At P_{atm}, 500 C and W/F of 0.577 g_{cat} g_{C₆}⁻¹ h In addition, the ZSM-5 with the highest acidity, Al/(Si+Al)=0.0322, exhibited an n-C₆ conversion of 84.06%, and the ZSM-5 with lower acidity, (Al/(Si+Al)=0.012), favored the highest selectivity towards propylene (31%). In relation to morphology, the comparison of the hierarchical zeolites ZSM-5-TPABr and ZSM-5-NaOH with respect to ZSM-5 at P_{atm}, 500 C and W/F of 0.357 g_{cat} g_{C₆}⁻¹ h, showed that the hierarchical zeolites improved the n-hexane conversion up to 90.41%, but the selectivity to propylene decreased to 13%. For the conditions of the study carried out, results contribute to identify the operating conditions and the morphology and acidity of the catalyst, to achieve the best balance between high conversion of n-C₆ and preferential selectivity towards propylene. This information is important to guide the conversion of hydrocarbons, and later of oxygenates, to produce olefins.

Key words: Hierarchical ZSM-5, catalytic cracking, light olefins.

INDICE

RESUMEN	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1. BIOMASA Y TIPOS DE BIOMASA RESIDUAL	15
2.1.1. <i>Uso de biomasa lignocelulósica residual</i>	17
2.2. BIORREFINERÍA.....	18
2.3. BIOACEITE.....	19
2.4. PROCESOS DE VALORIZACIÓN DEL BIOACEITE	20
2.4.1. <i>Hidrodesoxigenación (HDO) de bioaceites</i>	20
2.4.2. <i>Craqueo catalítico</i>	20
2.5. ESTRATEGIA DE ESTUDIO DE VALORIZACIÓN DEL BIOACEITE	21
2.5.1. <i>Reactor a nivel laboratorio</i>	21
2.6. MOLÉCULAS MODELO	22
2.6.1. <i>n-Hexano</i>	22
2.6.2. <i>Octano y Octeno</i>	23
2.7. CATALIZADORES MODELO	24
2.7.1. <i>Estructura de las zeolitas</i>	25
2.7.2. <i>Morfología de las zeolitas</i>	25
2.7.3. <i>Acidez de las zeolitas</i>	26
2.8. HZSM-5.....	27
2.9. NECESIDAD DE ZSM-5 MODIFICADAS	28
2.9.1. <i>Efecto de la porosidad en la selectividad</i>	29
2.9.2. <i>Efecto de la acidez en la selectividad</i>	30
2.10. MECANISMOS DEL ROMPIMIENTO CATALÍTICO DE MOLÉCULAS MODELO	31
2.11. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN.....	34
2.11.1. <i>Efecto de la Temperatura</i>	34
2.11.2. <i>Efecto de la Presión</i>	37
2.11.3. <i>Efecto del Tiempo Espacial (W/F)</i>	37
2.12. RELEVANCIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS.....	38
2.12.1. <i>Etileno</i>	39
2.12.2. <i>Propileno</i>	39
2.12.3. <i>Butileno</i>	40
2.13. HIPÓTESIS	41
3. JUSTIFICACIÓN	42
4. OBJETIVOS	43
4.1. OBJETIVO GENERAL	43

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
5. METODOLOGÍA.....	44
6. RESULTADOS.....	44
7. CONCLUSIONES.....	44
8. BIBLIOGRAFÍA.....	45

1. Introducción

El descubrimiento de las fuentes fósiles como el petróleo y el gas natural facilitó la obtención de energía, combustibles y diversos productos químicos, que han permitido desarrollar nuestro estilo de vida actual (Bakhtyari et al., 2017). Sin embargo, los recursos fósiles no son renovables y su creciente uso ha causado notorios daños al medio ambiente y la salud (Chen et al., 2018). Por esta razón, se buscan alternativas, materias primas renovables que permitan obtener los mismos productos, pero sean menos dañinos para el ambiente. Una alternativa renovable que permite obtener energía, combustibles y productos químicos es la biomasa. Entre los diferentes tipos de biomasa no comestible se tiene la oleaginosa y la lignocelulósica, se han propuesto como alternativas viables para la producción de productos químicos al no ser utilizados para el consumo humano o animal (ANBIO 2020). Para este estudio es de interés la biomasa lignocelulósica la cual está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. De forma creciente se ha propuesto el uso de la biomasa lignocelulósica residual de procesos agrícolas y agroindustriales en zonas rurales. Este enfoque se ajusta con la estrategia de economía circular que se identifica como un vector para promover los objetivos de desarrollo sostenible y para generar bienestar social y desarrollo económico en zonas de alta marginación en nuestro país, de forma particular, en San Luis Potosí, existen diferentes sistemas productivos que generan gran cantidad de biomasa lignocelulósica residual como es el caso del Agave *Salmiana* en mezcal, la conversión de caña de azúcar en piloncillo y la producción de jitomate en sistemas de agricultura protegida. En este contexto la valorización del bagazo generado en la industria mezcalera y piloncillera local es una valiosa alternativa para generar una cadena de valor para las comunidades rurales que desarrollan estos procesos artesanales. El bagazo es un residuo que está constituido por hemicelulosa (% base seca) 12.1%, celulosa (% base seca) 41.9% y lignina (% base seca) 7.2% (Nungaray et al., 2005, Cheng et al., 2020 & Garlapati et al., 2020).

Existen diferentes estrategias para convertir la biomasa lignocelulósica residual (BLR) en productos valiosos. Para propósito del presente trabajo se propone una ruta económica viable en la conversión de BLR seguida de un proceso de fraccionamiento

y mejoramiento catalítico de los productos de la reacción como son olefinas y/o parafinas. El enfoque es usar procesos híbridos en los cuales se integra procesos termoquímicos para hacer un tratamiento total de la BRL y la mejora catalítica de sus subproductos, en el contexto de una biorrefinería cero residuos (SADER 2017). De esta forma la BLR pasa por un proceso de pirólisis para el rompimiento de su estructura, obteniendo diferentes productos de acuerdo con su fase, son: i) biochar, ii) bio aceite y iii) gases de síntesis (Kumar et al., 2020, Yogalakshmi et al., 2022). El subproducto líquido puede ser útil para la obtención de muchos otros productos químicos de valor agregado, ya que es una mezcla de más de 400 compuestos como: hidrocarburos y oxigenados como cetonas, ácidos, ésteres, aldehídos, alcoholes, fenoles, éteres, levoglucosano, entre muchos otros (Forghani et al., 2016, Bakhtyari et al., 2017 & Nishu et al., 2020). El bioaceite presenta un pH entre 3 y 4, contenido de agua entre 15-30% y un alto contenido de oxígeno (8-77%) dependiendo del tipo de biomasa, lo que hace inestable para la obtención de productos químicos (Stedile et al., 2015, Nishu et al., 2020). Debido a esto, el bioaceite se separa en fracciones y se somete a un proceso de mejoramiento catalítico para obtener productos de alto valor agregado como olefinas y aromáticos. Existen dos métodos para mejorar el bioaceite, la hidrogenación (HDO) y el craqueo catalítico (Edward et al., 2000, Hernando et al., 2018 & Nishu et al., 2020). A diferencia de la HDO, el craqueo catalítico tiene la ventaja de no emplear H₂ para remover el oxígeno presente del bioaceite (Wang et al., 2020 & Nishu et al., 2020) y se considera una técnica eficiente para la obtención de productos como olefinas ligeras cuando se emplean zeolitas del tipo ZSM-5 (Bakhtyari et al., 2017). Las biolefinas ligeras (por su origen natural) que demanda el mercado son el etileno, el propileno y los butilenos (n, cis, iso y trans) ya que son literalmente los “*bloques de construcción*” de la industria química, pues se utilizan en diversas ramas de la industria como: combustibles, polímeros, embalajes, automotriz (Bakhtyari et al., 2017, Corma et al., 2017 & Carvalho et al., 2020). En la conversión de una fracción del bioaceite sobre catalizadores en base de ZSM-5, el rendimiento y la selectividad hacia biolefinas ligeras dependen de los parámetros de operación usados durante el craqueo catalítico, como la presión (P), la temperatura (T), el tiempo

espacial (W/F) (Rezaeri et al., 2014, Forghani et al., 2016, Wang et al., 2020 & Nishu et al., 2020). Además, aun en el caso de usar fracciones del bioaceite, durante la reacción se produce diversos subproductos que afectan el rendimiento y la selectividad a olefinas (Chen et al., 2018, Dong et al., 2022, Li et al., 2022).

A partir de lo anterior, el proyecto originalmente propuesto implicaba el estudio cinético de la conversión del bioaceite de *Agave Salmiana* en zeolita ZSM-5 para evaluar el efecto de la T y W/F en la estabilidad, rendimiento y selectividad a olefinas ligeras. Sin embargo, debido a las restricciones operativas que implicó la pandemia COVID-19, el proyecto de tesis se acotó al estudio de una molécula modelo representativa de una de las fracciones del bioaceite de *Agave salmiana* para establecer el sistema de reacción y la estrategia para realizar el estudio cinético. Para este propósito se decidió usar n-hexano (n-C₆) como molécula modelo. El reactor implementado de flujo continuo. Operando a presión atmosférica, en fase gas y T en el rango de 450-550°C. En el proyecto se estudió el efecto de la relación Si/Al de catalizadores a base de ZSM-5. Además, se evaluó el efecto de la zeolita ZSM-5 jerárquica. Los estudios cinéticos se realizaron a la temperatura de 400-550°C y de W/F de 0.357-0.577 g_{Cat}·g_{C6}⁻¹·h. En todos los casos se evaluó la estabilidad, el rendimiento y la actividad hacia olefinas: etileno, propileno y butilenos. A partir de estas condiciones en todos los experimentos a base de ZSM-5 fueron estables hasta por 6h. A P_{atm}, 500 C y W/F de 0.577 g_{Cat}·g_{C6}⁻¹·h, la ZSM-5 con mayor acidez Al/(Si+Al)=0.0322, la conversión de n-C₆ de 84.06%, y la ZSM-5 con menor acidez, Al/(Si+Al)=0.012, favoreció la selectividad hacia propileno con 31%. De acuerdo con la morfología, las zeolitas jerárquicas ZSM-5-TPABr y ZSM-5-NaOH con respecto a ZSM-5, a P_{atm}, 500 C y W/F de 0.357 g_{Cat}·g_{C6}⁻¹·h, las zeolitas jerárquicas mejoraron la conversión de n-C₆ hasta 90.41%, pero la selectividad a propileno disminuyó a 13 %. A partir de las condiciones presentadas se puede deducir los parámetros de operación más adecuados para optimizar la producción de olefinas ligeras a partir del rompimiento de hidrocarburos en catalizadores a base de ZSM-5 y ZSM-5 jerárquicas.

2. MARCO TEÓRICO

A partir de la disminución de los recursos fósiles, se buscan alternativas renovables para la obtención de energía, combustibles y productos químicos capaces de cumplir con los requerimientos en las áreas donde se solicitan. Esto ha hecho que en los últimos diez años se tenga un desarrollo tecnológico para la obtención de estos productos a partir de recursos naturales, con el fin de minimizar el impacto ambiental y nuestra dependencia con las fuentes convencionales y que contribuyan al desarrollo económico y social del país. México posee un gran potencial para la generación de energías limpias con fuentes renovables como: los recursos hidráulicos, los geotérmicos, los eólicos, los recursos obtenidos del cultivo y los desperdicios orgánicos de zonas urbanas y del campo que pueden considerarse como biomasa (SEMARNAT 2018). La biomasa es la fuente de energía más antigua utilizada por la humanidad y, aun en la actualidad, tiene el potencial de seguir siendo una fuente de energía, dentro de los nuevos procesos sostenibles. Además, la biomasa, en particular la biomasa lignocelulósica, tiene una valiosa ventaja con respecto a otras fuentes de energías renovables, también se puede usar como materia prima para la obtención de combustibles y productos químicos en el marco de lo que actualmente se conoce como una biorrefinería (Bakhtyari et al., 2017, Garlapati et al., 2020 & Velvizhi et al., 2022) Otra arista peculiar de la biomasa, específicamente la biomasa residual, es la enorme área de oportunidad que representan sus procesos de valorización, que son sin duda vectores de desarrollo económico y social para las comunidades o los sistemas productivos que se proponen aprovecharlas para estos fines (Dong et al., 2022). En este capítulo se revisa el estado del arte de la aplicación de biomasa residual para su empleo en la síntesis de compuestos químicos, como las olefinas, que son de capital importancia en diferentes industrias como la petroquímica o la de polímeros.

2.1. Biomasa y tipos de biomasa residual

La biomasa funciona como recurso renovable para su transformación que no solo permite la obtención de productos químicos sostenibles, es decir de productos a

partir de materiales biodegradables que disminuyen o eliminan el uso de recursos fósiles, mitigando o eliminando la emisión de CO₂ que causa el cambio climático. Si bien la aplicación de los productos biodegradables también puede generar CO₂, esta misma cantidad que emiten se utiliza para la generación, por lo cual no hay un incremento neto de CO₂ en la atmósfera (Zhang et al., 2006). De acuerdo con el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, INEEC (2017) la biomasa en México proviene de los sectores agrícola, forestal e industrial (figura 2-1), y se puede clasificar en tres tipos: primaria, secundaria y terciaria. El primer tipo son los recursos sin uso previo que proviene de cultivos energéticos cosechados únicamente para la generación de energía, el tipo secundario son los residuos de cultivos, estos subproductos son, por ejemplo, paja, hojas, cáscaras, bagazos de caña y agave y el tipo terciario se refiere a los productos al término de su vida útil como los embalajes de madera, residuos domésticos y otros desechos biológicos.

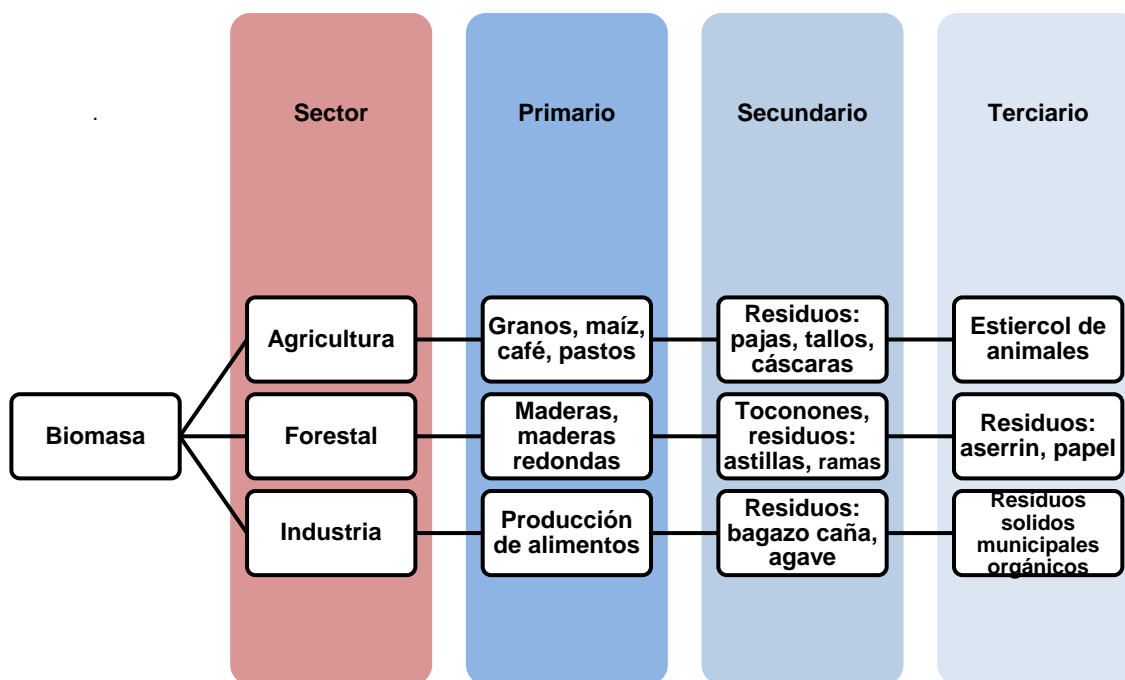


Figura 2-1 Clasificación de la biomasa. Adaptado de INEEC (2017)

La biomasa está compuesta principalmente por lignocelulosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) y oleaginosa, los cuales tienen la mayor investigación y

experimentación para la obtención de productos no comestibles (Zhai et al., 2018 & SADER, 2017). La biomasa lignocelulósica (BL) es la más abundante en el mundo con un rendimiento de aproximadamente de 200 mil millones de toneladas por año (Zhang 2018, Salem et al., 2020). Por lo que, la biomasa lignocelulósica residual (BLR) puede utilizarse para valorizar su potencial en la obtención de productos químicos de valor agregado, por ejemplo, la producción de olefinas ligeras (Rezaei et al., 2014, Mark et al., 2020, Gholami et al., 2021 & Velvizhi et al., 2022).

2.1.1. Uso de biomasa lignocelulósica residual

El uso de BLR, como reemplazo de los recursos fósiles para el desarrollo de productos químicos y combustibles, es una tendencia en desarrollo en la industria química (Wang et al., 2015 & Velvizhi et al., 2022). La BL consiste en: celulosa, hemicelulosa y lignina presente en la mayor parte de las estructuras de los organismos vegetales en el planeta de manera natural. La BLR resulta una materia prima económica, sin competencia con la alimentación humana y animal y su uso permite reducir los niveles de contaminación (Gnansounou et al., 2010 & Salem et al., 2020). Actualmente existe una cantidad de materiales y/o productos que se pueden fabricar a partir de BLR, incluyendo: nanoestructuras, combustibles para transporte, producción de energía; aditivos para lubricantes, fibras, biopolímeros, materiales de construcción, fármacos y materiales diversos para el tratamiento de agua (Olatunji et al., 2020, Mark et al., 2020 & Garlapati et al., 2020). La BLR debe llevar un pretratamiento para su mejoramiento que puede ser: i) física: molienda, densificación, ii) química: tratamiento ácido o alcalino; iii) biológica: tratamiento con base al uso de enzimas o microorganismos (Kumar et al., 2020, Cheng 2020).

Para la conversión de BLR, se utilizan diferentes métodos termoquímicos para la degradación de la estructura como la pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción (Zhai et al., 2018). Sin embargo, en los últimos años la aplicación de la pirólisis ha tenido mayor interés industrial. La pirólisis es un proceso termoquímico en ausencia de oxígeno, que a temperaturas alrededor de 450-600°C descompone la materia lignocelulósica. Los productos típicos de la pirólisis de la BLR son: biochar,

bioaceite y gases de síntesis. La fracción líquida o bioaceite, es de gran interés por su uso en diferentes áreas industriales. Sin embargo, el bioaceite aún no puede ser utilizado para la obtención de productos químicos debido a la cantidad de compuestos oxigenados, la acidez del bioaceite, la alta viscosidad, la baja estabilidad en comparación del petróleo, los sólidos presentes (biochar) por lo que necesita un mejoramiento catalítico de este bioaceite (Sharifzadeh et al., 2019 & Nishu et al., 2020). Las temperaturas más altas ($>600^{\circ}\text{C}$) y los tiempos de residencia más prolongados (5°C/s) aumentan la selectividad de la biomasa hacia productos gaseosos, y las temperaturas moderadas (300°C) y el tiempo de residencia corto (200°C/s) resultan óptimos para producir bioaceite (Adams et al., 2018 & Yogalakshmi et al., 2022).

Si se integra el pretratamiento y el mejoramiento catalítico puede disminuir la cantidad de energía debido a que el pretratamiento ayuda a romper la estructura del bioaceite y el mejoramiento catalítico utiliza catalizadores para acelerar la reacción o cambiar la selectividad (Kumar et al., 2020). Este mejoramiento catalítico permite la valorización del material lignocelulósico obteniendo productos químicos de alto valor agregado, haciendo uso de desechos de materia renovable como la biomasa lignocelulósica. Uno de los sectores con mayores residuos de BLR es la tequilera debido al uso de agave en México, se emplea la planta para la elaboración de tequila, mezcal, raicilla entre otras, y de acuerdo con el Consejo Regulador del Tequila (CRT) en 2021 se generaron 10,093,500 de toneladas de bagazo, representando una fuente de materia prima para su valorización para este residuo lignocelulósico. El potencial energético en México se estima que es entre 472 petajoules/año de residuos agrícolas y alrededor del 10% son de residuos agroindustriales que son aprovechados para combustibles (biogás), energías limpias (Amezcuca et al., 2019)

2.2. Biorrefinería

Una biorrefinería es la conversión de biomasa en productos químicos, combustibles o energía que integra procesos y equipos para la transformación de la materia prima (Cheng, 2020, Velvizhi et al., 2022 & Saral et al., 2022). La bioeconomía

también es importante dentro del concepto de biorrefinería. La evaluación técnico-económica es útil para optimizar y mejorar diversos procesos de conversión de biomasa para la sostenibilidad de la biorrefinería (Saral et al., 2022). Una estrategia óptima para la conversión sostenible de biomasa en el contexto de una biorrefinería implica procesos híbridos que implican el uso de tecnología enzimática, química y/o termoquímica. Entre estas alternativas, la de interés para este proyecto es la de pirolisis de biomasa.

2.3. Bioaceite

El bioaceite es un líquido color marrón oscuro que contiene más de 400 compuestos que incluyen hidrocarburos y compuestos oxigenados tales como: cetonas, ácidos, ésteres, aldehídos, alcoholes, fenoles, éteres, levoglucosano, entre otros (Bakhtyari et al., 2017). El bioaceite puede ser utilizado como combustible o producto químico. Se puede clasificar en tres categorías: compuestos carbonílicos pequeños (ácidos, cetonas, aldehídos), compuestos a base de azúcar (furanos e hidroazúcares) y compuestos a base de lignina (fenoles, oligómeros aromáticos). Por ejemplo, algunos de los compuestos importantes que forman el bioaceite son:

- a) Aromáticos
- b) Cetonas
- c) Ácidos
- d) Furanos
- e) Furfurales
- f) Esteres
- g) Parafinas
- h) Olefinas
- i) Levoglucosano

Por lo general, el bioaceite presenta una baja relación H/C y una alta cantidad de agua que disminuyen el poder calorífico afectan la densidad, la viscosidad, la estabilidad y pH, que se encuentra entre 3 y 4. Además, debido a los ácidos

carboxílicos presentes lo hacen corrosivo e inestable para su uso (Bakhtyari et al., 2017, Tan et al., 2018, Cheng et al., 2020 & K N et al., 2022).

2.4. Procesos de valorización del bioaceite

Existen al menos dos métodos para la mejora catalítica del bioaceite derivado de la pirólisis: a) Hidrodesoxigenación (HDO), b) rompimiento catalítico (Edward et al., 2000).

2.4.1. Hidrodesoxigenación (HDO) de bioaceites

La Hidrodesoxigenación (HDO) es un hidrotreatmento catalítico con H_2 o solventes donantes de hidrógeno que opera a presiones entre 30-140 bar, para que el oxígeno presente se convierta en H_2O . El consumo de H_2 y las condiciones de operación, dependen del contenido del reactante y de los compuestos oxigenados presentes en la biomasa. El uso de un catalizador selectivo permite la conversión hacia productos químicos de interés (Li et al., 2020). La desventaja de la HDO es el costo por el consumo de H_2 , la alta presión requerida y la formación de coque, de hecho, se recomienda un pretratamiento del bioaceite previo a la HDO a temperaturas por arriba de $600^\circ C$ (Sharifzadeh et al., 2019).

2.4.2. Craqueo catalítico

El craqueo catalítico no emplea H_2 y el oxígeno presente del bioaceite se remueve empleando catalizadores solidos ácidos como las zeolitas (Wang et al., 2020). El craqueo es un proceso de refinación en donde se descomponen las moléculas grandes de hidrocarburos en moléculas más livianas por medio de temperatura y presión, utilizando catalizadores para aumentar el rendimiento de productos químicos a partir del crudo. Por lo tanto, es eficiente para el mejoramiento del bioaceite debido a que la operación es a presión atmosférica y temperaturas entre $300-650^\circ C$, para la obtención de olefinas ligeras tales como etileno, propileno y butileno. Sin embargo, existe deposición de coque que causa desactivación catalítica (Bakhtyari et al., 2017, OPIS Spanish 2018). Y de acuerdo con la sección 2.3 es interés

particular la obtención de olefinas ligeras a partir del líquido formado por la pirolisis de BLR. Las olefinas ligeras (sección 2.14) se producen a partir del craqueo de petróleo crudo, el craqueo requiere calentamiento para el rompimiento de los enlaces C-C y con el uso de zeolitas (sección 2.7) mejoran las reacciones químicas tales como decarbonización, aromatización isomerización, craqueo, donde también mejoran la selectividad lo cual hace posible una mejor distribución de productos. La acidez de las zeolitas son las que promueven estas reacciones, que vienen de sitios ácidos llamados Brønsted, además de la estructura de los canales del catalizador, los cuales se detallan en secciones más adelante. Por lo que las zeolitas son un material eficiente para el craqueo de bioaceite debido a su estabilidad y alta acidez (Forghani et al., 2016, Wang et al., 2020, Gholami 2021, Dong et al., 2022).

2.5. Estrategia de estudio de valorización del bioaceite

La naturaleza y extensión del proceso de rompimiento catalítico es función de las condiciones de operación, entre ellas la temperatura, el flujo de la alimentación y el volumen del reactor (o el peso del catalizador, para sistemas heterogéneos). Comúnmente se usa el concepto del tiempo espacial, que es la relación entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico en la alimentación (Fogler, 1998). En el caso de sistemas heterogéneos, el tiempo espacial se puede definir como la relación entre el peso del catalizador (W) y el flujo másico en la alimentación (F) medido a las condiciones de operación del reactor; esta relación se expresa típicamente como W/F (Hu et al., 2020; Rezaei et al., 2014).

2.5.1. Reactor a nivel laboratorio

Parte fundamental en el proceso de craqueo es la elección del reactor, pues tiene gran influencia en la transferencia de calor, el tiempo de residencia, el contacto de la alimentación con el catalizador. A escala laboratorio los más utilizados son: i) Reactores de lecho fijo, ii) Reactores de lecho fluidizado, y iii) Reactores cónicos (Hafeez et al., 2019). El reactor de lecho fijo consiste en empaquetar el catalizador

sólido dentro en un tubo cilíndrico, la alimentación entra por un extremo y el producto sale por el otro. El nivel de conversión depende de la composición de la alimentación, de cantidad de masa cargada al reactor, así como de las condiciones de P y T en el reactor. La descarga del reactor ocurre en fase gas. En ocasiones, la descarga se pasa por un condensador para coleccionar posibles fracciones líquidas y la corriente de gas se pasa a un sistema de análisis por cromatografía de gases (Worstell, 2014). De ser este el caso, los análisis de cromatografía se extienden también a la fracción líquida.

2.6. Moléculas modelo

Debido a la complejidad del bioaceite, se puede fraccionar y elegir una fracción del bioaceite para facilitar su conversión selectiva. En las etapas de estudios preliminares, el uso de moléculas modelo ayuda a predecir el efecto de cierto tipo de compuestos en el rendimiento y facilita la propuesta de una ruta de reacción hacia olefinas ligeras (Rezae et al., 2014).

2.6.1. n-Hexano

Siendo el n-hexano (n-C₆) una de las moléculas modelo más estudiadas para el craqueo catalítico es una molécula simple, el n-C₆ como molécula modelo puede implementarse a nivel laboratorio para el estudio de catalizadores ZSM-5, por lo que permite entender el comportamiento de los catalizadores utilizados en condiciones específicas. El hexano es un alcano no ramificado con seis átomos de carbono (C₆H₁₄) figura 2-2. Es no polar y volátil (National Center for Biotechnology Information). El craqueo catalítico de alcanos ligeros como n-Hexano es de interés debido a que se centra en la producción de olefinas ligeras según Xin et al., (2017).

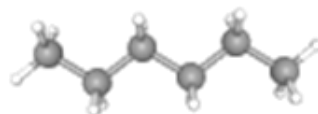


Figura 2-2 Estructura química de la molécula modelo Hexano (NIH, 2022)

El craqueo catalítico de alcanos ligeros como el n-hexano se han estudiado sobre varios catalizadores de zeolita siendo, entre ellos la zeolita ZSM-5 reconocida por su alta estabilidad térmica e hidrotérmica, alta acidez, resistente a la desactivación por coque (Wang et al., 2015). Además, Rownaghi et al., (2012) a partir de n-C₆ sobre ZSM-5 demostró el efecto del catalizador reduciendo el tamaño de cristal, y disminuyendo los sitios ácidos de la superficie externa mejoraron en la conversión y selectividad respectivamente. De acuerdo con Afroukhteh et al., (2018) a partir de n-hexano sobre ZSM-5 producen olefinas ligeras a 500-600°C, indicando además del efecto de la acidez del catalizador y la selectividad de olefinas ligeras. Y para Ji et al., (2018) el craqueo catalítico de n-C₆ sobre ZSM-5 jerárquica, demuestran que la ZSM-5 jerárquica mejora la reacción y disminuye la deposición de coque, esta deposición de coque del craqueo de n-C₆ se restringió debido a la disminución de la cantidad de ácido por el aumento de fósforo. La cantidad de deposición de coque disminuyó y alcanzó el mínimo de 23 mgg⁻¹ para 0.5HF-ZSM5-1P, que fue cuatro veces menor que la ZSM-5 original. Asimismo, Sun et al., (2020) utiliza diferentes relaciones de Al sobre ZSM-5 para el craqueo catalítico de n-C₆, obteniendo que la mayor estabilidad se tiene a partir de la zeolita ZSM-5 con mayor contenido de Al, debido a que tiene menor desactivación porque se favorece la conectividad de los canales, mejorando la difusividad.

2.6.2. Octano y Octeno

De acuerdo con múltiples autores, entre ellos Dong et al., (2022), el rompimiento catalítico octano y octeno son dos moléculas modelo cuyos estudios cinéticos permiten elucidar mecanismos implicados en la formación de olefinas ligeras. De esta forma el 1-octeno y octano se usan como compuestos modelo de las fracciones de aceite de pirólisis de diversos materiales orgánicos y de plásticos. Típicamente, la conversión de estas moléculas modelo ocurre alrededor de 500°C, P_{atm} y, en presencia de ZSM-5, se observa una fracción preferente de olefinas ligeras en los productos. En los estudios de Dong et al., los productos obtenidos del rompimiento de octano son similares a los productos del 1-octeno (parafinas, olefinas, aromáticos). Además, los autores mostraron que el uso de una ZSM-5 mesoporosa, la selectividad de los productos se

mantuvo estable durante 70 h. Estudios similares fueron reportados por Xiao et al., (2022), quienes usaron una ZSM-5 jerárquica en la que se mejoró la densidad de sitios Brönsted para el rompimiento catalítico de n-octano, a 600°C. En este caso, la selectividad de propeno aumentó hasta un 70% comparada con la ZSM-5 original. Sin embargo, la selectividad de etileno y buteno disminuyó con el incremento de sitios Brönsted debido a que se inhibieron las reacciones de transferencia de hidrogeno.

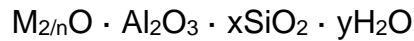
2.7. Catalizadores modelo

El propósito del catalizador es el aumentar la velocidad de la reacción, aumentar a selectividad, y evitar la desactivación durante la reacción. Algunos de los catalizadores más usados para el rompimiento catalítico de hidrocarburos son las zeolitas, que son aluminosilicatos microporosos. Introducidos exitosamente a finales de 1954 en la industria petroquímica (Ribeiro & North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division 1984). Las zeolitas se forman naturalmente por la actividad volcánica o se sintetizan en el laboratorio (Chen et al., 2020). Las diferentes familias de zeolitas, naturales o sintéticas son importantes en la industria química por: la alta superficie específica, selectividad de forma, acidez, hidrofiliidad, estabilidad hidrotermal y resistencia mecánica. La síntesis de nuevas zeolitas y/o su apropiada modificación es importante para la catálisis heterogénea, la separación y la adsorción de gases, el tratamiento de aguas y la electroquímica, etc. (Ibarra et al., 2019, Khaleque et al., 2020, Hernandez et al., 2020).

Los catalizadores a base de zeolitas son selectivos de acuerdo por el paso de moléculas en los microporos de su estructura lo que permite la separación de moléculas según su forma y tamaño (Soltanian, et al., 2020). Así mismo, la estabilidad del catalizador depende de la forma y el tamaño de los microporos, que condicionan el transporte de reactivos y productos en la estructura zeolítica y, en consecuencia, determinan efectos de desactivación por bloqueo de los poros y/o formación de coque, que reduce el rendimiento y afecta la selectividad del catalizador (Hu et al., 2020, Kim et al., 2020).

2.7.1. Estructura de las zeolitas

Estructuralmente, una zeolita es un aluminosilicato cristalino, con fórmula empírica de una zeolita



Donde:

M= cationes intercambiables del grupo I u II, o cationes metálicos.

n= valencia del catión, presente durante el intercambio iónico después de la síntesis.

x= valor mayor a 2.

La estructura de red tridimensional de iones de oxígeno y dentro de los sitios tetraédricos formados por el oxígeno pueden tener un ion Si^{+4} o Al^{+3} , y los tetraedros de AlO_2^- determinan la carga estructural (Szostak, 1989), figura 2-3.

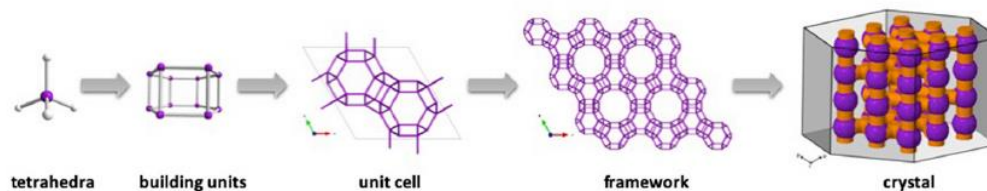


Figura 2-3 Estructura de la zeolita Palčić & Valtchev (2020)

2.7.2. Morfología de las zeolitas

Los diámetros de poro de las estructuras de las zeolitas tienen un tamaño característico alrededor de 0.3 nm a 0.8 nm, que determinan el tamaño de las moléculas de los reactantes que pueden fluir a través de la estructura para adsorberse y luego llevar a cabo reacciones sobre el sitio activo. Por ejemplo, el tamaño de abertura del poro de una zeolita de 0.5 nm, adsorbe selectivamente pequeños hidrocarburos no ramificados (alcanos, alquenos) y los hidrocarburos ramificados son grandes para poder entrar en los poros de la estructura (Szostak, 1989, Alberti et al., 2001 & Hattori, 2018).

Además de la apertura del poro, otros factores que contribuyen en la en el proceso catalítico es la forma del poro, la cual depende de factores como la configuración de átomos, la relación Si/Al y la presencia de cationes. Estas estructuras

son representativas de cada tipo de zeolita y, actualmente, pueden ser modificadas por técnicas químicas para lograr estructuras con las características de interés para una reacción específica (Szostak, 1989 & Hattori, 2018).

2.7.3. Acidez de las zeolitas

La actividad y la selectividad de las zeolitas están determinadas por los sitios activos, que se generan por un desequilibrio en la carga entre el silicio y el aluminio que forma la estructura de la zeolita, en la estructura. De hecho, cada átomo de aluminio en la estructura induce una diferencia de carga que se compensa con un catión; cuando este catión de un H^+ se genera un sitio de carácter ácido. En mayor detalle, la naturaleza de este sitio ácido puede ser tipo Brønsted o Lewis (Szostak, 1989; Busca, 2017, Hattori, 2018, Palčić, 2020). De esta forma, el número de sitios ácidos generados en una zeolita es proporcional al contenido de Al y, complementariamente los cambios en la relación Si/Al se reflejan en las propiedades catalíticas. El contenido de Al también se puede expresar como la relación $Al/(Al+Si)$ (fracción molar de los tetraedros AlO_4 en el número total de tetraedros AlO_4 y SiO_4 (Hattori, 2018).

Los sitios ácidos se identifican como Brønsted o Lewis. Los sitios Brønsted donan un protón y los Lewis aceptan un par de electrones. Los sitios ácidos Brønsted son importantes para la producción de aromáticos, olefinas y para la remoción de oxígeno de las moléculas (Yi et al., 2022) De acuerdo con la figura 2-5 se tiene la estructura de la zeolita unidos por átomos tetraédricos indicando donde se encuentra los sitios Brønsted, estos sitios ácidos se encuentran unidos por α , el valor de α se refiere al protón que se transfiere. La fuerza del sitio ácido es la energía requerida para separar un protón de su anión, el aumentar los ángulos de enlace resulta una mayor acidez por sitio ácido, ya que la deprotonación de los grupos OH requiere menos energía (Edward, 2000 & Hattori, 2018).

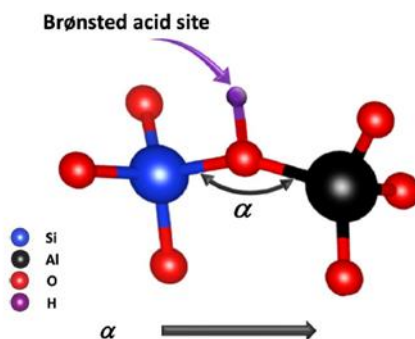


Figura 2-4 Fuerza de los sitios ácidos Brønsted en catalizadores de Zeolita (Palčić, 2020)

Uno de los métodos de caracterización de los sitios ácidos presentes en el catalizador es por espectroscopia de infrarrojo-adsorción de piridina adsorbida en un sitio ácido (FTIR de adsorción de piridina). La piridina es una molécula bastante estable en una amplia gama de condiciones de caracterización, lo que permite experimentos a alta temperatura. Los espectros FTIR de Piridina adsorbida se pueden usar para mediciones cuali y cuantitativas del número de sitios ácidos mediante la aplicación de la ley de Beer-Lambert (Zholobenko et al., 2020). Los sitios ácidos de Brønsted y Lewis se distinguen por las posiciones de la banda Infrarrojo del ion piridinio formado en los sitios ácidos de Brønsted y la piridina coordinada con los sitios ácidos de Lewis. Los sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis dan las intensidades de las bandas a 1540 y 1450 cm^{-1} , respectivamente. La fuerza ácida de ambos sitios se puede estimar cualitativamente por la temperatura a la que se desorbe la piridina (Hattori et al., 2018 & Szostak, 1989). Se hace notar que el craqueo de hidrocarburos requiere de sitios ácidos Brønsted fuertes. La actividad de craqueo sirve para medir la fuerza de los catalizadores ácidos sólidos.

2.8. HZSM-5

La HZSM-5 es una zeolita con alto contenido de sílice típicamente con (relación Si/Al >10) que se identificó por primera vez 1972. De forma ilustrativa (figura 2-6), la ZSM-5 tiene 10 anillos en su estructura, exhibe microporos de tamaño $0.56 \times 0.53\text{ nm}$,

área superficial alrededor de 350 m²/g y adsorbe fácilmente alcanos como el n-hexano (Szostak, 1989, Hattori, 2018 & Cai et al., 2020).

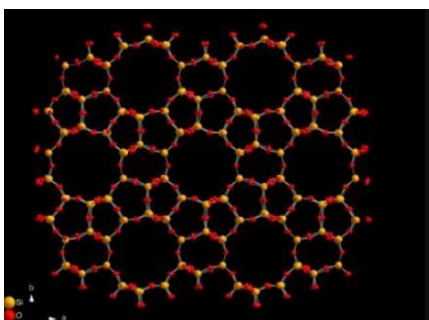


Figura 2-5 Estructura molecular de la ZSM-5, con poros y canales de la zeolita Almusawa (2020)

La síntesis de nuevos materiales a base de ZSM-5 tiene una amplia variedad de parámetros para modificar como el contenido de Si, Al y OH, los cationes, los aditivos, el tamaño de poro, etc., donde cada uno contribuye a desarrollar para mejorar en el craqueo catalítico de moléculas modelo (Ribeiro & Szostak 1989, Hattori, 2018 & Khaleque et al., 2020).

2.9. Necesidad de ZSM-5 modificadas

Las zeolitas microporosas son de gran importancia para los procesos químicos, sin embargo, presentan limitaciones de difusión cuando los reactivos tienen las mismas o mayores dimensiones de los microporos por lo que disminuye su eficiencia de los sitios activos disponibles. Una solución a este problema es el desarrollo de zeolitas jerárquicas, según lo definido por la IUPAC los materiales jerárquicamente porosos contienen más de un dominio de poros, siendo entonces materiales microporosos-mesoporosos o macroporosos-mesoporosos (Lamb et al., 2020). Se tienen avances importantes en la síntesis y aplicaciones de estos catalizadores, se han utilizado ampliamente por su notable rendimiento catalítico, especialmente para la mejora de la actividad catalítica y la vida útil del catalizador, además de tener mayor estabilidad durante la reacción sin que se desactive ya sea porque se cubra los sitios ácidos, se pierda la superficie externa por la deposición de coque o por el bloqueo de los microporos (Maghfirah et al., 2020 & Khan et al., 2019). Los mesoporos hacen que

sean accesibles a los reactantes voluminosos y mejoran aún las capacidades catalíticas de las zeolitas microporosas, estos mesoporos tienen un tamaño de 2-50 nm y los macroporos >50nm.

Existen diferentes estrategias para la creación de zeolitas jerárquicas y se clasifican como:

- i) “*Top down*” literalmente de arriba hacia abajo que consiste en métodos físicos
- ii) “*Bottom up*” literalmente de abajo hacia arriba se aplica métodos químicos y
- iii) ensamblaje de nanozeolitas a partir de surfactantes se agrega a la estructura sobre la zeolita (Soltanian et al., 2020, Chen et al., 2020 & Kertens et al., 2020).

En la figura 2-7 se esquematiza la creación de los mesoporos en la zeolita ZSM-5 con una solución alcalina NaOH.

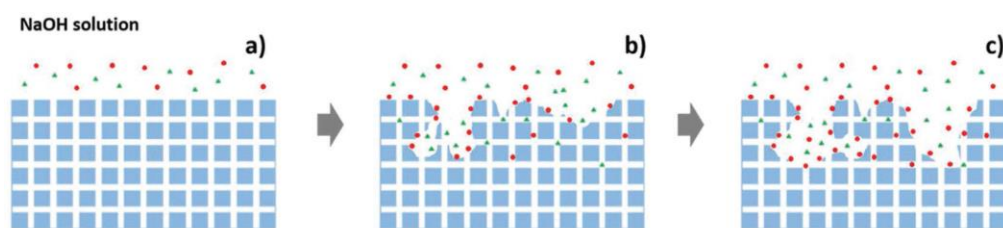


Figura 2-6 Desilicación de ZSM-5 con solución alcalina para la creación de mesoporos en la estructura (Kertens et al., 2020).

Diversos autores reportan que el uso de una zeolita jerárquica HZSM-5 promueve la estabilidad y también tiene un impacto en la actividad y/o selectividad ya que modifica el tamaño de los poros y el número de sitios ácidos (Ishihara 2019, Maghfirah et al., 2020, Sakha et al., 2021 & Ren et al., 2021).

2.9.1. Efecto de la porosidad en la selectividad

Las moléculas que pueden entrar en los poros de la zeolita están limitadas en las dimensiones de los canales del catalizador, que se definen por el tamaño del anillo de la estructura. Por ejemplo, una molécula de alcanos puede adsorberse en canales de 8, 10 y 12 anillos. Pero sí el ciclohexano y el o-xileno que tiene mayor tamaño, no

pueden adsorberse correctamente en una estructura de 8 anillos, por lo que una estructura de 12 anillos facilitara su adsorción (Szostak, 1989).

Además, la generación de meso o macroporos en una zeolita mejora el acceso de las moléculas a los sitios activos. De acuerdo con Khan et al., (2016), al evaluar catalizadores ZSM-5 con diferentes morfologías, concluyeron que la mesoporosidad y el tamaño de los cristalitas mejora la actividad del catalizador. Los mesoporos incrementaron la conversión y la selectividad hacia olefinas y redujeron la formación de coque. Por otra parte, los microporos se bloquearon formando coque, mientras que no hubo formación de coque en el exterior o dentro de los mesoporos, dejando disponibles los sitios activos de los mesoporos para la reacción.

2.9.2. Efecto de la acidez en la selectividad

La Tabla 2-1 ejemplifica el efecto de la relación de Si/Al en la conversión de n-C₆ en condiciones similares a las que se propone utilizar en este estudio.

Tabla 2-1 Efecto de la relación de Si/Al en la conversión de n-C₆ y la selectividad de los productos de la reacción.

Referencia	Catalizador (Si/Al)	P atm	T °C	W/F h	X _{C6} %	Selectividad (%mol)		
						C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼
Konno H et al., 2012	Nano-MFI (50)	1	550	0.5	93	12	16	6
	Nano-MFI (80)	1	550	0.5	82	14	21	8
	Nano-MFI (150)	1	550	0.5	68	12	29	11
	Nano-MFI (300)	1	550	0.5	26	8	32	16

De acuerdo con (Konno et al., 2012), la conversión de n-C₆ depende de la relación de Si/Al de la zeolita. Por lo tanto, catalizadores con cantidades de Al más altas (es decir, relaciones Si/Al baja), genera más sitios ácidos. La tabla 2.1 muestra que para (Si/Al 300) la conversión es menor, pero la selectividad de propileno y buteno son altas (32 y 16%, respectivamente). Los autores explican esta elevada selectividad debido a que se forman a través de iones carbenio secundarios, que son energéticamente favorables para un mecanismo bimolecular. Por otra parte, la baja

selectividad del etileno (8%) se explica por la baja formación de iones carbenio primarios, que es energéticamente desfavorable.

2.10. Mecanismos del rompimiento catalítico de moléculas modelo

Varios autores sugieren que el craqueo catalítico de hidrocarburos tiene lugar por un mecanismo bimolecular y monomolecular (Babitz et al., 1999, Xu et al., 2006). El mecanismo bimolecular es el proceso en cadena clásico, que involucra la transferencia de hidruro entre un alcano y un ion carbenio adsorbido seguido de isomerización y escisión. El paso de transferencia de hidruro no implica la interacción directa de un protón de Brønsted con una molécula de hidrocarburo, solo la transferencia de hidruro entre dos especies de hidrocarburos. El mecanismo monomolecular implica la protonación directa de un alcano, que posteriormente se rompe o se deshidrogena para producir un alcano (o dihidrógeno) y un alqueno. Por lo tanto, se espera que la velocidad de la ruta monomolecular sea más sensible a la fuerza ácida del protón de Brønsted que a la velocidad de la vía bimolecular (Babitz et al., 1999).

Algunas de las diferencias entre mecanismo bimolecular y monomolecular son:

- a) el mecanismo monomolecular ocurre a bajas conversiones del hidrocarburo y a alta temperatura, dando lugar a una distribución simple de los productos.
- b) el mecanismo bimolecular ocurre a alta conversión del hidrocarburo, y a baja temperatura y su distribución de los productos es compleja (Xu et al., 2006).

De acuerdo con lo anterior, a partir de los productos obtenidos en el proceso de rompimiento se puede elucidar el tipo de reacciones que ocurren a las condiciones de T, P y W/F (Sakha et al., 2021).

El desarrollo de modelos cinéticos y microcinéticos para la conversión de hidrocarburos sobre zeolitas (Planelles et al., 1985, Jolly et al., 1997, Babitz et al., 1999, Isernia et al., 2000, Luo et al., 2014 & Zhai et al., 2021), ha permitido identificar que las principales rutas de conversión implican las siguientes reacciones elementales: deshidrogenación, adsorción / desorción, isomerización, oligomerización, transferencia de hidrogeno, entre otras (Hui et al., 2020). En estos modelos, la

conversión de alcanos es descrita a través de mecanismos de reacción de diferente grado de complejidad, que permite describir el efecto de las características del catalizador y de las condiciones de reacción en la distribución de productos de reacción.

Desde una perspectiva muy general, (Lukyanov et al., 1994) sugirieron que las principales rutas de reacción para el rompimiento de n-C₆ sobre HZSM-5 son las siguientes.

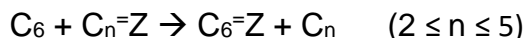
Craqueo protolítico del enlace C-H de la molécula n-C₆



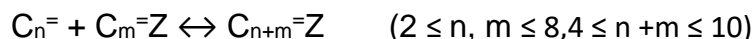
Craqueo protolítico del enlace C-C de la molécula n-C₆



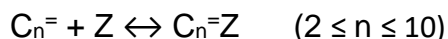
Transferencia de H₂ entre n-C₆ y olefinas ligeras



Oligomerización y craqueo de olefinas



Adsorción y desorción



Donde Z es el sitio catalítico de la zeolita.

El rompimiento de n-C₆ sobre ZSM-5 da lugar a la formación de productos como metano, etano, propano, butano, etileno, propeno, buteno, pentanos, benceno, tolueno, xileno (Kubo et al., 2018). Los autores propusieron que estos productos logren la existencia de las dos vías clásicas para el rompimiento de n-C₆: monomolecular y bimolecular. En el rompimiento monomolecular la etapa inicial, que ocurre preferentemente a temperatura elevada, refieren la protonación directa de la parafina para formar un ion carbenio (un átomo de carbono con tres enlaces simples de carga positiva), generando hidrógeno y una especie altamente reactiva que se encarga de desencadenar después todas las reacciones antes mencionadas. Por otra parte, el rompimiento bimolecular ocurre a baja temperatura y cuando hay presencia de olefinas. Este proceso inicia por la adsorción de una olefina para generar el ion carbenio; posteriormente, hay una transferencia de hidruros entre una molécula de

parafina y el ion carbenio para generar especies monoméricas que progresivamente oligomerizan a estructuras más largas. Estas especies pueden estar sujetas a procesos de isomerización y de rompimiento β (que ocurre en el carbono β con respecto al ion carbonio). Este mecanismo da lugar a una compleja red de reacción que se describe con sofisticados algoritmos (Jolly et al., 1997). En general, se espera que el mecanismo monomolecular sea más sensible a la fuerza acida de un sitio Brönsted que la ruta bimolecular.

Para Lukyanov et al., (1994), el craqueo de n-C₆ sobre HZSM-5 (Si/Al=34, 240, 280) a temperaturas de 400 y 500°C ocurre a través del mecanismo monomolecular. Similares resultados fueron reportados por Babitz et al., (1999) para la conversión de hexano sobre ZSM-5 (Si/Al=25) a 480-540°C. Estos resultados fueron también reportados por Nakasaka et al., (2013) para el craqueo catalítico de n-C₆ sobre una zeolita tipo MFI (Si/Al=320) de 475-650°C.

En un estudio clásico, Babitz et al., (1991) demostraron el mecanismo monomolecular con una cinética de primer orden para el craqueo catalítico de n-C₆ sobre una HZSM5. Para este propósito, realizaron estudios a diferentes valores de W/F, asegurando que la conversión fuera en todos los casos de 1-30%. El postulado fue que, si la reacción era de primer orden, se debía encontrar un ajuste lineal del avance de la reacción (expresado por la relación $\ln(1-X)$, donde X es la conversión de n-C₆) con respecto al tiempo espacial (W/F). Con la figura 2-8 Babitz et al., demostraron que la reacción de rompimiento de n-C₆ era de primer orden.

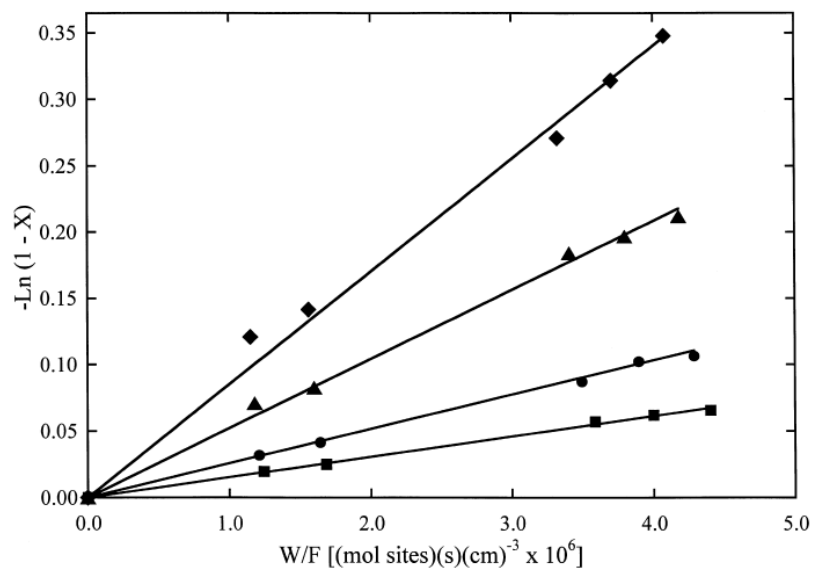


Figura 2-7 Cinética de primer orden para *n*-hexano sobre HZSM-5 a las temperaturas de 480 (■), 500 (●), 520 (▲) y 540°C (◆). (Babitz et al., 1991)

2.11. Efecto de los parámetros de operación

Como se documentó en la sección anterior, el mecanismo de la conversión de *n*-C₆, que determina la actividad y selectividad, depende de varios factores (Soltanian et al., 2020):

- i) naturaleza y del número de los sitios ácidos.
- ii) condiciones de operación: concentración de olefinas en la alimentación, T, P y velocidad espacial.

A continuación, se hace una revisión general del efecto de los parámetros de operación más importantes.

2.11.1. Efecto de la Temperatura

La optimización del craqueo catalítico depende directamente de las condiciones controladas de las variables de temperatura y presión. De hecho, la temperatura determina selectivamente la ocurrencia de las reacciones químicas elementales en función de su energía de activación. Cualitativamente, un rango de temperaturas bajo,

que en caso de la conversión de n-C₆ ocurre de <450°C, se favorecen las reacciones con menor energía de activación. Por el contrario, un rango de temperaturas de >450°C favorecerá las reacciones con mayor energía de activación. Para evitar la competencia de reacciones secundarias, la conversión debe mantenerse baja. Por lo tanto, el rango de temperatura de reacción cambia de una zeolita a otra. Las actividades de diferentes tipos de zeolitas y SiO₂-Al₂O₃ amorfas para el craqueo de hexano se encuentran en el rango de temperatura de reacción de 170 C-550 C (Hattori, 2018). Otro aspecto que ilustra el efecto de la temperatura es el mecanismo de iniciación de la reacción. Si la alimentación consiste solo de alcanos se debe activar el catalizador el rango de temperaturas nominalmente elevadas para propiciar la iniciación de la reacción. De otra forma, la reacción no inicia. Si un catalizador solo se exhibe al rango nominal de temperaturas bajas, entonces la iniciación de la reacción solo puede ocurrir si hay olefinas presentes en la alimentación. Por otra parte, una vez que se fija la temperatura el balance de las reacciones elementales determina la conversión y la selectividad que se observen a la descarga del reactor. En una serie de experimentos, lo ideal es evaluar las condiciones de actividad y selectividad a una determinada temperatura y, de no existir desactivación, se puede fijar una nueva temperatura para evaluar el comportamiento catalítico en una condición de operación diferente.

De forma más específica, Rownaghi et al., (2012) y Afroukhteh et al., (2018) evaluaron el efecto de la temperatura en la conversión de n-C₆ en presencia de HZSM- 5. Los principales resultados se documentan en la tabla 2-2. Los autores demostraron que la disminución de la T, con la misma relación Si/Al=500 de la HZSM5 disminuyó la conversión de n-C₆ y la selectividad hacia olefinas, esto se explicó debido a la existencia de un menor número de sitios ácidos. Por otra parte, para una misma relación Si/Al, el aumento de T mejoró la actividad y la selectividad de etileno, propileno y butileno, sugiriendo que a T alta el etileno se forma a través de iones carbenio primarios energéticamente desfavorables. El rendimiento de olefinas ligeras es mayor con la HZSM-5-100 que el de HZSM-5- 500, el rendimiento máximo hacia olefinas ligeras fue de alrededor de 76% en HZSM-5-100 a 470 °C. El aumento de la

temperatura, la disminución del contenido de aluminio contribuye a la ruta de craqueo protolítico (monomolecular).

Afroukhteh et al., (2018) demostraron el efecto de la temperatura en el comportamiento del catalizador, donde la relación de Si/Al=50 tiene mayor conversión de n-C₆. La acidez depende de la relación Si/Al, cuanto mayor sea el contenido de Al, más sitios ácidos están disponibles, por lo tanto, se esperaba valores bajos de conversión para ZSM-5(300). La selectividad de etileno aumenta a temperaturas altas debido a que el etileno se formó a través de iones de carbono primario, lo que requiere una alta energía de activación, porque una temperatura más alta tiene una alta energía de activación.

Tabla 2-2. Efecto de la Temperatura en el craqueo catalítico de n-hexano

Referencia	Catalizador	P	T	W/F	X _{C6}	Selectividad (% mol)			Rendimiento OL
						C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	%
	Si/Al	atm	°C	h	%				
Rownaghi et al., (2012)	HZSM-5 (100)	1	370	3	68	23	32	16	48
	HZSM-5 (100)	1	470	3	91	27	38	19	76
	HZSM-5 (500)	1	370	3	35	13	18	9	14
	HZSM-5 (500)	1	470	3	72	22	28	16	47
Afroukhteh et al., (2018)	ZSM-5 (50)	1	500	16	88	6	8	3	-
	ZSM-5 (50)	1	550	16	89	9	11	3	-
	ZSM-5 (50)	1	600	16	94	14	15	5	-
	ZSM-5 (300)	1	500	16	42	11	31	5	-
	ZSM-5 (300)	1	550	16	57	15	30	5	-
	ZSM-5 (300)	1	600	16	64	20	27	5	-

Para propileno con cualquier relación de Si/Al es mayor a comparación de etileno o buteno, y la relación Si/Al=300 tiene la mayor selectividad de propileno. La temperatura tiene una influencia favorable en el rendimiento de ZSM-5, lo cual provoca un aumento de la conversión y la selectividad de las olefinas. A mayor temperatura es ventajoso para el craqueo. Y la reacción de craqueo sobre ZSM-5(50) es más efectiva

a temperaturas más altas, mientras que para ZSM-5(300) no tiene un impacto significativo elevar la temperatura de 550 a 600°C.

2.11.2. Efecto de la Presión

Con respecto a la presión, prácticamente la totalidad de los estudios se hace a Presión atmosférica. En caso de que la presión fuera diferente a la atmosférica o cambiara durante la reacción, se presenta entonces un efecto en la termodinámica y en la cinética del proceso que repercute sin duda en la actividad y selectividad de la reacción (Gholami et al., 2021).

2.11.3. Efecto del Tiempo Espacial (W/F)

Como se indicó en la sección 2.5, el tiempo espacial para una reacción heterogénea se refiere a la relación del peso del catalizador (W) sobre el flujo másico del reactante (F_{AO}). Nominalmente, se define como:

$$\tau' \approx \frac{W}{F_{AO}} = \frac{g_{cat}}{\frac{g_{reactante}}{t}} \approx t$$

En la tabla 2-3 se ilustra el efecto del tiempo espacial en la conversión de n-C₆. De acuerdo con los trabajos de Konno et al., (2012), Para un catalizador dado, MFI-150, un mayor W/F disminuyó la conversión de n-C₆.

Tabla 2-3. Efecto del tiempo espacial W/F en el craqueo catalítico de n-C₆.

Referencia	Catalizador	P	T	W/F	X _{C₆}	Selectividad (% mol)		
						C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼
	Si/Al	atm	°C	h	%			
Konno et al., (2012)	nanoMF I(50)	1	550	0.5	93	12	16	6
	nanoMF I(80)	1	550	0.5	82	14	21	8
	nanoMF I(150)	1	550	0.5	68	12	29	11
	nanoMF I(300)	1	550	0.5	26	8	32	16
Konno et al., (2012)	MFI(S)-150	1	650	0.125	94	21	33	4
	MFI(M)-150	1	650	0.125	92	23	30	7
	MFI(L)-150	1	650	0.125	95	24	29	6

2.12. Relevancia de las olefinas ligeras

Las olefinas tienen la fórmula general: C_nH_{2n} , tienen un doble enlace carbono-carbono (C=C) (IUPAC 2014). Este doble enlace, es un enlace corto por lo que resulta más fuerte que el enlace simple, se requiere mayor energía para romper un enlace doble, y estos enlaces son más reactivos, debido a que, son susceptibles a las reacciones de adición como la polimerización (Stauffer et al., 2007). Las olefinas ligeras tienen de C_2 a C_4 y las superiores son $\geq C_5^+$. Las olefinas ligeras son etileno (C_2H_4), propileno (C_3H_6) y butileno (C_4H_8) y, se producen industrialmente por pirólisis y craqueo catalítico (Kumar, 2017). Las olefinas no son naturales, se forman durante un proceso de conversión del petróleo o de biomasa (Fahim, 2010). Las olefinas ligeras son los componentes básicos de la industria petroquímica, ya que se suministra cientos de millones de toneladas de materias primas a la industria química (Blay et al., 2018).

La obtención de productos químicos valiosos como las olefinas ligeras forman parte de *“los bloques de construcción”* en la industria química ya que son intermediarios para polímeros y otros productos (Ruiz et al., 2013).

La creación de productos a partir de polímeros utilizando olefinas no es un tema nuevo, diferentes empresas de manera global se encuentran compitiendo actualmente en el mercado de los plásticos. Las industrias proponen productos innovadores que puedan igualar los productos obtenidos de fuentes fósiles, pero, aunque los productos del crudo se mantengan como la primera opción, los bioproductos son un reemplazo directo de los plásticos tradicionales que ayudan a disminuir el impacto y la huella de carbono en el planeta. Entre las empresas que utilizan biopolímeros están: i) Arkema (Francia), ii) BASF (Alemania), iii) Nature Works (EE.UU), iv) Plantic (Australia), v) Novamont (Italia), tanto para los envasados como para los productos alimenticios son las áreas con el mayor mercado a nivel mundial de biopolímeros (Market Research Future 2018).

2.12.1. Etileno

El etileno figura 2-9, es el compuesto orgánico más simple contiene doble enlace carbono-carbono. La fuente natural de este alqueno proviene del petróleo (Encyclopedia Britannica, 2022).

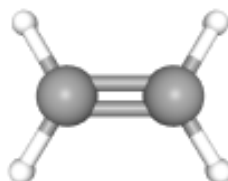


Figura 2-8. Estructura tridimensional del etileno (NIH, 2021)

El uso de etileno como monómero pasa por una polimerización del etileno y resulta el polietileno, un polímero que tiene muchos usos, como la producción de películas de embalaje, revestimientos de alambre y botellas comprimibles (Encyclopedia Britannica, 2022). Debido a la cantidad producida de etileno, una empresa dedica a su obtención produce alrededor de más de 1,500,000 ton/año (Panorama actual de la Química, sitio UNAM, 2017), entendido esto, es necesario e buscar alternativas de fuentes renovables para su producción.

2.12.2. Propileno

El propileno figura 2-10, también llamado propeno, es un hidrocarburo gaseoso su fórmula es C₃H₆ y se obtiene a partir de petróleo (Encyclopedia Britannica 2022).

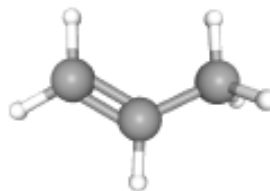


Figura 2-9 Estructura tridimensional del propileno NIH (2021)

Con una producción de 90.6 toneladas métricas en 2021 y el aumento de la producción de propeno se debe al amplio uso de este, como la fabricación de propilenglicol, alcohol isopropílico, poligás químico, acetona, ácido acrílico, etc., y a la fuente natural para la producción de propeno es el petróleo (BlueWeave Consulting Research marzo, 2022).

2.12.3. Butileno

El butileno figura 2-11, se utiliza principalmente en sectores como: automotriz embalaje, farmacéutica, electrónica, etc., además del uso de plásticos para envasados da como resultado en la demanda de buteno y la producción de buteno es alrededor de 10,000 toneladas al año (Transparency Market Research 2021).

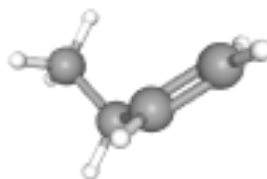


Figura 2-10. Estructura tridimensional del butileno (NIH, 2021)

2.13. Hipótesis

El rompimiento catalítico de n-C₆ es un modelo pertinente del rompimiento catalítico de hidrocarburos selectivo hacia olefinas ligeras utilizando catalizadores a base de zeolita ZSM-5 (microporosa). En el rango de operación de interés, P_{atm}, T 400- 550 C y W/F 0.357 y 0.577 g_{Cat} g_{C₆}⁻¹ h, es posible encontrar un conjunto de condiciones de operación que permitan lograr conversiones de n-C₆ mayores al 80% y selectividades a propileno mayores al 30%, si se regulan apropiadamente:

- i) La acidez del catalizador (específicamente de número de sitios Brönsted).
- ii) Incrementar la fracción de mesoporos del catalizador

3. Justificación

La producción de los productos químicos en las refinerías del futuro dependerá de la existencia de procesos técnicamente eficientes, que demanden menos energía, que no vayan en detrimento del medio ambiente. En este contexto, Así como Alabdullah (2020) indican, se deben promover procesos que permitan:

- i) Diversificar las materias primas, no solo a productos fósiles sino a materiales alternativos que sean renovables, como los residuos agrícolas, o que satisfagan procesos de economía circular, como el caso de los desechos plásticos.
- ii) Eficientar las condiciones de operación del reactor para minimizar la formación de subproductos indeseables.
- iii) Mejorar el diseño estructural y la configuración del sitio activo (tipo, número y densidad de sitios ácidos) del catalizador, para mejorar la estabilidad y controlar mejor la selectividad hacia los productos de interés.

A nivel de laboratorio, un reto básico se centra en evaluar el efecto que las condiciones de operación pueden tener en la conversión de hidrocarburos sobre catalizadores a base de zeolita ZSM-5 con diferente morfología y acidez, para promover la formación selectiva de olefinas ligeras. La adecuada correlación de las propiedades del catalizador con la estabilidad, rendimiento y selectividad es el punto muy relevante para optimizar las condiciones de operación a nivel piloto e industrial.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Validar las condiciones de T y W/F que promueven una alta conversión en el rompimiento catalítico de n-C₆ sobre una zeolita ZSM-5, de forma estable y selectiva hacia olefinas ligeras, evaluando el efecto de la relación de Si/Al en la zeolita y del uso de una estructura jerárquica.

4.2. Objetivos específicos

- Evaluar la estabilidad, conversión y selectividad de la conversión de n-C₆ en olefinas ligeras con una zeolita H-ZSM-5 (microporoso) con diferentes relaciones de Si/Al, a T de 400-550°C y con W/F de 0.2-1.1(g_{Cat}·g_{C6}⁻¹·h.)
- Evaluar la estabilidad, conversión y selectividad de la conversión de n-C₆ en olefinas ligeras con una zeolita jerárquica (micro-mesoporosa), a T de 400-550°C y W/F de 0.2-1.1(g_{Cat}·g_{C6}⁻¹·h.)
- Identificar las mejores condiciones de operación que favorecen la conversión de n-C₆ en olefinas ligeras en el conjunto de materiales y condiciones de operación utilizadas.

5. **METODOLOGÍA**
6. **RESULTADOS**
7. **CONCLUSIONES**

8. Bibliografía

1. Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2018). Biomass Conversion Technologies. Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems, 107–139. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101036-5.00008-2>
2. Afroukhteh-Langaroudi, N., Tarighi, S., & Khonakdara, H. A. (2018). Catalytic Cracking of n-Hexane and n-Heptane over ZSM-5 Zeolite: Influence of SiO₂/Al₂O₃ Ratio. *Petroleum Chemistry*, 58(5), 457–463. <https://doi.org/10.1134/s096554411805002x>
3. Alabdullah, M. A., Gomez, A. R., Vittenet, J., Bendjeriou-Sedjerari, A., Xu, W., Abba, I. A., & Gascon, J. (2020). A Viewpoint on the Refinery of the Future: Catalyst and Process Challenges. *ACS Catalysis*, 10(15), 8131–8140. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02209>
4. Alberti, A., Craciani, G., Dalconi, M., Martucci, A. & Caruso, S. (2001). Location of Brønsted and cation sites in dehydrated zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 13-26. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)80132-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)80132-4)
5. Almusawa, H. Y. (2020). Dynamic Study Of Mo/Zsm-5 Catalyst For Ch₄ Dehydroaromatization. *Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports*. 7578. <http://doi.org/10.33915/etd.7578>
6. Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., & Olazar, M. (2020). Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 129, 109932. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>
7. Atlas Nacional de Biomasa, ANBIO. (2020). Secretaría de Energía. <https://dgel.energia.gob.mx/anbio/>

8. Babitz, S., Williams, B., Miller, J., Snurr, R., Haag, W., & Kung, H. (1999). Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 179(1–2), 71–86. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00301-9](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00301-9)
9. Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. (2017). Light olefins/bio-gasoline production from biomass. *Bioenergy Systems for the Future*, 87-148. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101031-0.00004-1>
10. Ball, P. (2002). Catalyst gets cracking. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/news020729-5>
11. Blay, V., Epelde, E., Miravalles, R., & Perea, L. A. (2018). Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking. *Catalysis Reviews*, 60(2), 278-335. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1432017>
12. Cai, R., Pei, X., Pan, H., Wan, K., Chen, H., Zhang, Z., & Zhang, Y. (2020). Biomass Catalytic Pyrolysis over Zeolite Catalysts with an Emphasis on Porosity and Acidity: A State-of-the-Art Review. *Energy & Fuels*, 34(10), 11771-11790. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02147>
13. Chen C., Zhang, Q., Meng, Z., Li, C., & Shan, H. (2015). Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Applied Petrochemical Research*, 5(4), 277-284. <https://doi.org/10.1007/s13203-015-0129-7>
14. Chen G., Zhang, R., Ma, W., Liu, B., Li, X., Yan, B., Cheng, Z., & Wang, T. (2018). Catalytic cracking of model compounds of bio-oil over HZSM-5 and the catalyst deactivation. *Science of The Total Environment*, 631-632, 1611-1622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.147>

15. Chen, L.-H., Sun, M.-H., Wang, Z., Yang, W., Xie, Z., & Su, B.-L. (2020). Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application. *Chemical Reviews*, 120(20), 11194-11294. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>
16. Corma, A., Corresa, E., Mathieu, Y., Sauvanaud, L., Al-Bogami, S., Al-Ghrami, M. S., & Bourane, A. (2017). Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil. *Catalysis Science & Technology*, 7(1), 12–46. <https://doi.org/10.1039/c6cy01886f>
17. Edward Furimsky (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. 199(2), 147–190. doi:10.1016/s0926-860x(99)00555-4
18. Fahim, Mohamed A. (2010). Fundamentals of Petroleum Refining || Refinery Feedstocks and Products.11–31. doi:10.1016/B978-0-444-52785-1.00002-4
19. Fogler, S. H. (1998). Elements of Chemical Reaction Engineering (Subsequent). Prentice Hall
20. Gnansounou, E., & Dauriat, A. (2010). Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4980-4991. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.009>
21. Hafeez, Sanaa (2019). Plastics to Energy || Catalytic Conversion and Chemical Recovery, (), 147–172. doi:10.1016/B978-0-12-813140-4.00006-6
22. Hao, J., Cheng, D. G., Chen, F., & Zhan, X. (2021). n-Heptane catalytic cracking on ZSM-5 zeolite nanosheets: Effect of nanosheet thickness. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110647. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110647>
23. Hattori, H., & Ono, Y. (2018). Catalysts and catalysis for acid–base reactions. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 133–209. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811631-9.00004-1>

24. Hernández-Giménez, A. M., Heracleous, E., Pachatouridou, E., Horvat, A., Hernando, H., Serrano, D. P., Lappas, A. A., Bruijnincx, P. C. A., & Weckhuysen, B. M. (2020). Effect of Mesoporosity, Acidity and Crystal Size of Zeolite ZSM-5 on Catalytic Performance during the Ex-situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass. *ChemCatChem*, 13(4), 1207–1219. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001778>
25. Hu, C., Liu, C., Liu, Q., Zhang, H., Wu, S., & Xiao, R. (2020). Effects of steam to enhance the production of light olefins from ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *Fuel Processing Technology*, 210, 106562. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106562>
26. Hu, X., Zhang, Z., Gholizadeh, M., Zhang, S., Lam, C. H., Xiong, Z., & Wang, Y. (2020). Coke Formation during Thermal Treatment of Bio-oil. *Energy & Fuels*, 34(7), 7863-7914. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01323>
27. Ibarra, Á., Hita, I., Azkoiti, M. J., Arandes, J. M., & Bilbao, J. (2019). Catalytic cracking of raw bio-oil under FCC unit conditions over different zeolite-based catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 372-382. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.032>
28. Isernia, L., Quesada, A., Lujano, J. & Imbert, F. (2000). Mechanism of n-hexane cracking on MFI (Si/Al-10). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2483-2488. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(00\)80842-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(00)80842-3)
29. IHS Markit, 2019 Trade Outlook in the Chemicals Industry <https://ihsmarkit.com/research-analysis/trade-outlook-in-the-chemicals-industry.html>
30. Kerstens, D., Smeyers, B., van Waeyenberg, J., Zhang, Q., Yu, J., & Sels, B. F. (2020). State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Advanced Materials*, 32(44), 2004690. <https://doi.org/10.1002/adma.202004690>

31. Klaimy, S., Ciotonea, C., Dhainaut, J., Royer, S., Casetta, M., Duquesne, S., Tricot, G., & Lamonier, J. - F. (2020). Flash Catalytic Pyrolysis of Polyethylene over (Alumino)silicate Materials. *ChemCatChem*, 12(4), 1109–1116. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901819>
32. Konno, H., Okamura, T., Kawahara, T., Nakasaka, Y., Tago, T., & Masuda, T. (2012). Kinetics of n -hexane cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 490–496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.157>
33. Konno, H., Okamura, T., Nakasaka, Y., Tago, T., & Masuda, T. (2012). Effects of Crystal Size and Si/Al Ratio of MFI-type Zeolite Catalyst on n-Hexane Cracking for Light Olefin Synthesis. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 55(4), 267–274. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.267>
34. Kubo, K., Iida, H., Namba, S., & Igarashi, A. (2012). Selective formation of light olefin by n-heptane cracking over HZSM-5 at high temperatures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.021>
35. Kumar, N. (2017). *Encyclopedia of Sustainable Technologies || Direct Conversion of Syngas to Chemicals Using Heterogeneous Catalysts.*, (), 605–610. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10250-7
36. Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., & Dastjerdi, B. (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109763. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>
37. Levenspiel, O. (1998). *Chemical Reaction Engineering (3rd Revised ed.)*. Wiley.

38. Li, F., Ding, S., Wang, Z., Li, Z., Li, L., Gao, C., Zhong, Z., Lin, H., & Chen, C. (2018). Production of Light Olefins from Catalytic Cracking Bio-oil Model Compounds over La₂O₃-Modified ZSM-5 Zeolite. *Energy & Fuels*, 32(5), 5910-5922. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b04150>
39. Li, X., Li, W., Rezaei, F., & Rownaghi, A. (2017). Catalytic cracking of n-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 333, 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.001>
40. Li, Z., Li, F., Zhao, T., Yu, H., Ding, S., He, W., Song, C., Zhang, Y., & Lin, H. (2020). The effect of steam on maximizing light olefin production by cracking of ethanol and oleic acid over mesoporous ZSM-5 catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 10(19), 6618-6627. <https://doi.org/10.1039/d0cy00306a>
41. Lizundia, E., Nguyen, T.-D., Vilas, J. L., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2017). Chiroptical luminescent nanostructured cellulose films. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(5), 979-987. <https://doi.org/10.1039/c6qm00225k>
42. LUKYANOV, D., SHTRAL, V., & KHADZHIEV, S. (1994). A kinetic model for the hexane cracking reaction over H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 146(1), 87–92. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(94\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(94)90011-6)
43. Maghfirah, A., Ilmi, M. M., Fajar, A. T. N., & Kadja, G. T. M. (2020). A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite. *Materials Today Chemistry*, 17, 100348. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100348>
44. Market Research Future. (2018). Light Olefins Market Research Report –Global Forecast to 2023 | MRFR. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/light-olefin-market-1037>

45. McKinsey Energy Insights. (2021). Butylene. <https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/butylene/>
46. Miao, G. (2020). Study on the catalytic performance of Ag-P/HZSM-5 Catalyst for n-heptane at different reaction temperature and residence time. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 546, 042072. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/546/4/042072>
47. Nakasaka, Y., Okamura, T., Konno, H., Tago, T., & Masuda, T. (2013). Crystal size of MFI-type zeolites for catalytic cracking of n-hexane under reaction-control conditions. Microporous and Mesoporous Materials, 182, 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.010>
48. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 6325, Ethylene. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylene>.
49. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 8252, Propylene. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propylene>.
50. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 7844, 1-Butene. from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Butene>.
51. Nishu, ; Liu, Ronghou; Rahman, Md. Maksudur; Sarker, Manobendro; Chai, Meiyun; Li, Chong; Cai, Junmeng (2020). A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. Fuel Processing Technology, 199(), 106301, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106301
52. Nungaray Arellano, Jesús, & González Reynoso, Orfil, & González García, Yolanda (2005). Potencial del bagazo de Agave tequilero para la producción de

biopolímeros y carbohidrasas por bacterias celulolíticas y para la obtención de compuestos fenólicos. e-Gnosis, (3),0.[fecha de Consulta 9 de Julio de 2022]. ISSN:. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=73000314>

53. Oficina regional de la FAO para América Latina y el Caribe. (1996, octubre). Memoria - Reunión regional sobre generación de electricidad a partir de biomasa (N.o 7). <https://www.fao.org/3/t2363s/t2363s00.htm#Contents>
54. Olatunji O., Akinlabi S., Madushele N. (2020) Application of Lignocellulosic Biomass (LCB). In: Daramola M., Ayeni A. (eds) Valorization of Biomass to Value-Added Commodities. Green Energy and Technology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38032-8_1
55. Pérez-Ramírez, J., Verboekend, D., Bonilla, A. & Abelló, S. (2009). Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators. *Advanced Functional Materials*, 19(24), 3972-3979. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901394>
56. Palčić, A., y Valtchev, V. (2020). Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 606, 117795. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117795>
57. Piemonte, V. (2016)]. Membrane Technologies for Biorefining || Bio-oil production and upgrading. 263–287. doi:10.1016/b978-0-08-100451-7.00011-6
58. Primo, Ana; Garcia, Hermenegildo (2014). Zeolites as catalysts in oil refining. *Chem. Soc. Rev.*, 43(22), 7548–7561. doi:10.1039/C3CS60394F
59. Qi, T., Shi, J., Wang, X., Dong, K., Luo, Y., Teng, J., Chu, G.-W., Zou, H.-K., & Sun, B. (2021). Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite in a rotating packed bed: Mechanism, property, and application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110679. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110679>

60. Qu, H., Ma, Y., Li, B., & Wang, L. (2020). Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. *Emergent Materials*, 3(3), 225-245. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00088-z>
61. Ren, X., Cai, H., Zhang, Q., Zhang, D., & Lin, X. (2021). Evaluation of zeolite catalysts on product distribution during sweet sorghum bagasse catalytic pyrolysis. *Energy*, 214, 118799. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118799>
62. Rezaei, P. S., Shafaghat, H., & Daud, W. M. A. W. (2014). Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 469, 490–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>
63. Rownaghi, A. A., Rezaei, F., & Hedlund, J. (2012). Selective formation of light olefin by n-hexane cracking over HZSM-5: Influence of crystal size and acid sites of nano- and micrometer-sized crystals. *Chemical Engineering Journal*, 191, 528–533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.023>
64. SADER, secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural (2017). Plantas oleaginosas, energía comestible e industrial. [gob.mx. https://www.gob.mx/agricultura/es/articulos/plantas-oleaginosas-energia-comestible-e-industrial](https://www.gob.mx/agricultura/es/articulos/plantas-oleaginosas-energia-comestible-e-industrial)
65. SAPO-11. (2020). Molecular Sieves | ACS Material. <https://www.acsmaterial.com/sapo-11.html>
66. SEMARNAT, 2018. Energías renovables, gran oportunidad para México. [gob.mx. https://www.gob.mx/semarnat/articulos/energias-renovables-gran-oportunidad-para-mexico-172759](https://www.gob.mx/semarnat/articulos/energias-renovables-gran-oportunidad-para-mexico-172759)
67. Serrano-Ruiz, J. C., Luque, R., & Clark, J. H. (2013). The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future. *The Role of Catalysis for the*

Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, 557–576.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-56330-9.00017-6>

68. Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T. N., Murthy Konda, N. V. S. N., Garcia, M. C., Wang, L., Hallett, J., & Shah, N. (2019). The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71, 1-80. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.006>
69. Shekhawat, D., Spivey, J. J., & Berry, D. A. (2016). *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier Science.
70. Soltanian, S., Lee, C. L., & Lam, S. S. (2020). A review on the role of hierarchical zeolites in the production of transportation fuels through catalytic fast pyrolysis of biomass. *Biofuel Research Journal*, 7(3), 1217-1234. <https://doi.org/10.18331/brj2020.7.3.5>
71. Souza, M. J., Fernandes, F. A., Pedrosa, A. M., & Araujo, A. S. (2008). Selective cracking of natural gasoline over HZSM-5 zeolite. *Fuel Processing Technology*, 89(9), 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.014>
72. Speight, James G. (2013). Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies || Catalytic Cracking, (), 39–67. doi:10.1016/B978-0-12-404570-5.00003-X
73. Stedile, T.; Ender, L.; Meier, H.F.; Simionatto, E.L.; Wiggers, V.R (2015). Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50(), 92–108. doi:10.1016/j.rser.2015.04.080
74. Tan Y.L.; Abdullah, A.Z.; Hameed, B.H. (2018). Catalytic fast pyrolysis of durian rind using silica-alumina catalyst: Effects of pyrolysis parameters. *Bioresource Technology*, 264(), 198–205. doi:10.1016/j.biortech.2018.05.058

75. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). (2014). IUPAC - alkenes (A00224). International Union of Pure and Applied Chemistry. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00224>
76. The Welding Institute (TWI) (2022) What is X-RAY diffraction analysis (XRD) and how does it work. From <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>
77. Top 5 Vendors in the Global Biopolymers Market From 2017-2021: Technavio. (2017, 12 enero). Business Wire. <https://www.businesswire.com/news/home/20170112005066/en/Top-5-Vendors-in-the-Global-Biopolymers-Market-From-2017-2021-Technavio>
78. Wade, Leroy G. "isopropyl alcohol". Encyclopedia Britannica, Invalid Date, <https://www.britannica.com/science/isopropyl-alcohol>. Accessed 5 July 2021.
79. Wang, J. X., Cao, J. P., Zhao, X. Y., Liu, S. N., Huang, X., Liu, T. L., & Wei, X. Y. (2020). Comprehensive research of in situ upgrading of sawdust fast pyrolysis vapors over HZSM-5 catalyst for producing renewable light aromatics. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.04.013>
80. Wang, W., Ren, J., Li, H., Deng, A., & Sun, R. (2015). Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via SnCl₄ catalysts in aqueous and biphasic systems. *Bioresource Technology*, 183, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.068>
81. Wang, Y., Yokoi, T., Namba, S., Kondo, J. N., & Tatsumi, T. (2015). Catalytic cracking of n-hexane for producing propylene on MCM-22 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 504, 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.018>

82. WIELERS, A. (1991). Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking. *Journal of Catalysis*, 127(1), 51–66. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90208-I](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90208-I)
83. Worstell, Jonathan (2014). *Adiabatic Fixed-Bed Reactors || Fundamentals of Fixed-Bed Reactors*, (), 13–33. doi:10.1016/B978-0-12-801306-9.00002-9
84. Xu, B., Sievers, C., Hong, S., Prins, R. & Vanbokhoven, J. (2006). Catalytic activity of Brønsted acid sites in zeolites: Intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure of the acid sites. *Journal of Catalysis*, 244(2), 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.022>
85. Yogalakshmi K N., T, P. D., P, S., S, K., R, Y. K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G. & J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
86. Zhai, Q., Li, F., Wang, F. et al., Liquefaction of poplar biomass for value-added platform chemicals. *Cellulose* 25, 4663–4675 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1872-6>
87. Zhang X.; Yan, Ying (2018). Catalytic combustion of isopropanol over Co–ZSM-5 zeolite membrane catalysts in structured fixed-bed reactor. *Royal Society Open Science*, 5(8), 180587. doi:10.1098/rsos.180587
88. Zhang, H., Wang, Y., Shao, S., & Xiao, R. (2016). Catalytic conversion of lignin pyrolysis model compound- guaiacol and its kinetic model including coke formation. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep37513>
89. Zhang, Qi; Chang, Jie; Wang; Xu, Ying (2006). Upgrading Bio-oil over Different Solid Catalysts. *Energy & Fuels*, 20(6), 2717–2720. doi:10.1021/ef060224o

90. Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrlin, M., Bazin, P., Travert, A. & Thibault-Starzyk, F. (2020). Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *Journal of Catalysis*, 385, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>
91. ZSM-22. (2020). Microporous Molecular Sieve - Materials - Molecular Sieves. <https://www.acsmaterial.com/zsm-22.html>