

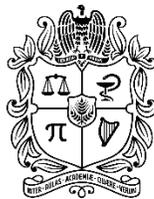
UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de tamices moleculares en base zeolita X para la separación de un efluente del proceso de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM).

Héctor Darío Díaz Ortiz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia

2021



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluation of molecular sieves based on zeolite X for the separation of an effluent from the Oxidative Coupling of Methane (OCM) process.

Héctor Darío Díaz Ortiz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Bogotá, Colombia

2021

Evaluación de tamices moleculares en base zeolita X para la separación de un efluente del proceso de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM).

Héctor Darío Díaz Ortiz

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

Doctor, Magíster e Ingeniero Químico. Gerardo Rodríguez Niño

Codirector (a):

Doctor, Magíster e Ingeniero Químico Álvaro Orjuela Londoño

Línea de Investigación:

Materiales y tecnologías de separación

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en procesos químicos y bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Bogotá, Colombia

2021

*A Ana Victoria, Ximena, Bleidy y Melisa,
quienes han sido un apoyo incondicional durante este
largo proceso. A ellas, todo mi amor y cariño.*

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Héctor Darío Díaz Ortiz

Fecha 09/04/2021

Agradecimientos

Después de este largo recorrido quisiera expresar mis agradecimientos a:

El Ingeniero Alvaro Orjuela Londoño, quien con paciencia y dedicación tomo la tutoría de este estudio y brindó todas las herramientas para llevar a cabo esta investigación.

El profesor Gerardo Rodríguez Niño, director de la investigación, quien estuvo al pendiente de los detalles y problemas presentados en el proceso.

A Karla Guerrero, estudiante de doctorado y amiga incondicional quien me ayudó a sortear muchos de los inconvenientes que se presentaron en la parte investigativa y personal.

La Universidad Nacional de Colombia, por el apoyo económico y académico brindado durante el curso mis estudios de Maestría, a través del programa "Beca de Asistente Docente"

La Universidad Técnica de Berlín, por el apoyo para el desarrollo de la parte del trabajo que correspondió en esa ciudad.

Resumen

Los procesos industriales actuales para la obtención de olefinas de alta pureza generalmente involucran el uso de destilación criogénica a alta presión en la separación de olefinas y parafinas. Sin embargo, este proceso consume una gran cantidad de energía y requiere grandes costos de capital y operativos. Para reducir el consumo de energía y mejorar el potencial económico del proceso, se requieren nuevas técnicas de separación. Entre las diferentes alternativas con potencial para implementar en la industria se destaca la adsorción selectiva con variación de presión, la cual permite la remoción selectiva de etileno de la mezcla de gases. A pesar de que el proceso es bien conocido, es necesario el desarrollo de materiales cada vez más selectivos y adecuados para la operación industrial. La mayoría de los esfuerzos de investigación en este tema se han centrado en el uso de carbones activados y silicatos cristalinos (zeolitas).

Teniendo en cuenta lo anterior, se sintetizó una zeolita tipo Na-X mediante tratamiento hidrotermal. La síntesis se llevó a cabo en reactores discontinuos a diferentes composiciones de gel, temperaturas y tiempos de cristalización. El diseño experimental siguió un método Box Behnken utilizando como meta la cristalinidad del material adsorbente (caracterizado por XRD). Posteriormente, el material sintetizado se sometió a un proceso de intercambio iónico con calcio, con el fin de mejorar el rendimiento y la selectividad para la adsorción de etileno. Una vez obtenida, la zeolita Ca-X, se sometió a un proceso de aglomeración para obtener tamices moleculares granulados (aprox. 3 mm de diámetro). Las partículas obtenidas se caracterizaron midiendo el área superficial, distribución de poros, capacidad de adsorción e isothermas de adsorción con gases OCM. Los resultados indican que el material es adecuado para ser utilizado como adsorbente en sistemas de separación por oscilación de presión para gases OCM.

Palabras clave: Zeolitas, Adsorción, Procesos de Separación.

Abstract

Current industrial processes for the isolation of high purity olefins generally involve high pressure cryogenic distillation of olefins and paraffins. This process consumes a large amount of energy and requires large capital and operating costs. To reduce energy consumption and improve the economic potential of the process, new separation techniques are required. Among the different alternatives, selective adsorption and pressure variation can be used for the selective removal of ethylene from the gas mixture. Although the process is well known, it is necessary to develop more selective materials suitable for industrial operation. Most research efforts on this topic have focused on the use of activated carbons and crystalline silicates (zeolites).

Considering the above, a Na-X type zeolite was synthesized by hydrothermal treatment. The synthesis was carried out in batch reactors at different gel compositions, temperatures, and crystallization times. The experimental design followed a Box Behnken method using the crystallinity of the adsorbent material (characterized by XRD) as a goal. Subsequently, the synthesized material was subjected to an ion exchange process with calcium, to improve the performance and selectivity for the adsorption of ethylene. Once obtained, the Ca-X zeolite was subjected to an agglomeration process to obtain granulated molecular sieves (approx. 3 mm in diameter). The particles obtained were characterized by measuring the surface area, pore distribution, adsorption capacity and adsorption isotherms with OCM gases. The results indicate that the material is suitable for use as an adsorbent in pressure swing separation systems for OCM gases.

Keywords: Zeolites, Adsorption, Separation processes

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras	XVII
Lista de tablas	XXI
Introducción	1
Capítulo 1 Marco Conceptual	5
1.1 Proceso de acoplamiento oxidativo de metano	5
1.2 Proceso de adsorción con cambios de presión	9
1.3 Zeolitas	10
1.3.1 Zeolita X	12
1.3.2 Síntesis de zeolitas.....	13
Capítulo 2 Metodología para la producción y caracterización de zeolita Ca-X como tamiz molecular	15
2.1 Síntesis de zeolita Na-X.....	15
2.1.1 Homogenización de las materias primas.....	15
2.1.2 Caracterización de las materias primas	16
2.1.3 Activación del silicio.....	16
2.1.4 Formulación de las mezclas de síntesis.....	18
2.1.5 Preparación del gel de síntesis para la obtención de zeolita X.....	19
2.1.6 Cristalización de fases.....	19
2.1.7 Recuperación del producto	20
2.1.8 Caracterización del producto	21
2.1.9 Estudios exploratorios.....	22
2.1.10 Ensayos en reactor de 5 litros.....	23
2.2 Intercambio catiónico para la obtención de la zeolita Ca-X.....	23
2.2.1 Reactivos.....	24
2.2.2 Ensayos de intercambio iónico	24
2.2.3 Caracterización del producto	25
2.2.4 Intercambio iónico a escala	26
2.3 Aglomeración de zeolita Ca-X	26
2.3.1 Caracterización de las materias primas	27
2.3.2 Definición de la temperatura de calcinación.....	27
2.3.3 Producción del material aglomerado.....	28
2.4 Evaluación del tamiz molecular	28
2.4.1 Caracterización del tamiz molecular.	29

2.4.2 Adsorción de gases y mezclas sobre el tamiz molecular.....	29
Capítulo 3 Resultados: Producción y caracterización de zeolita Ca-X como tamiz molecular.	33
3.1 Síntesis de Zeolita Na-X	33
3.1.1 Homogenización de las materias primas	33
3.1.2 Caracterización de las materias primas.....	36
3.1.3 Activación del silicio.	38
3.1.4 Estudios exploratorios.....	40
3.1.5 Ensayos a escala piloto.....	45
3.2 Intercambio catiónico para la obtención de zeolita Ca-X.....	46
3.3 Aglomeración de zeolita Ca-X.....	47
3.4 Evaluación del tamiz molecular.....	49
3.4.1 Caracterización del tamiz molecular	49
3.4.2 Adsorción de gases y mezclas sobre el tamiz molecular.	51
Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones.....	60
4.1 Conclusiones	60
4.2 Recomendaciones	61
Bibliografía	63
Anexo A. Diseño experimental para la producción de zeolita Na-X.....	67
Anexo B. Difractogramas de zeolita Na-X	68
Anexo C. Curvas de ruptura para componentes involucrados en el proceso de acoplamiento oxidativo de metano.....	81

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1 Mecanismo de reacción del proceso OCM.	7
Figura 1-2 Diagrama de flujo del proceso OCM.	8
Figura 1-3 Factor de separación para el sistema binario etileno/metano para diferentes adsorbentes.	13
Figura 2-1 . Esquema de Tratamiento para la extracción del silicio	17
Figura 2-2 zonas potenciales de obtención de zeolita X según bibliografía.	18
Figura 2-3 Procedimiento para la producción de zeolita X	20
Figura 2-4 Patrón de zeolita X	21
Figura 2-5 Procedimiento para la producción de zeolita Ca-X por medio de intercambio iónico.	26
Figura 2-6 Rampa de calentamiento para el conformado térmico de los aglomerados de zeolita X.	28
Figura 2-7 Equipo para la medición de isotermas de adsorción Belsorp Mini II ®.....	30
Figura 2-8 Diagrama de instrumentación y tubería del sistema de adsorción de la miniplanta UniCat.....	30
Figura 3-1 Ceniza de cascarilla de arroz (Molinos roa). Izquierda, ceniza de cascarilla de arroz sin calcinar. Derecha, ceniza de cascarilla de arroz calcinada	33
Figura 3-2 Análisis termogravimétrico de la ceniza de cascarilla de arroz.	34
Figura 3-3 Rampa de calentamiento para calcinación de las cenizas.	35
Figura 3-4 Difractograma obtenido para la ceniza de cascarilla de arroz calcinada.	36
Figura 3-5 Fotografía de microscopia electrónica de barrido de la ceniza calcinada.....	37
Figura 3-6 Conversión de óxido de silicio a silicato de sodio en función de las relaciones molares de H ₂ O/SiO ₂ y NaOH/SiO ₂ . 30 minutos de reacción a 150 °C.	38
Figura 3-7 Conversión de silicio a silicato de sodio en función de la temperatura y el tiempo de reacción.	39
Figura 3-8 Efecto de la temperatura de cristalización sobre la cristalinidad de la zeolita X. la formulación 1 Al ₂ O ₃ :4 SiO ₂ :16 Na ₂ O:325 H ₂ O cristalizadas a 60 °C, 80 °C y 100 °C por un periodo de 8 horas.....	41
Figura 3-9 Efecto del tiempo de cristalización sobre la cristalinidad de la zeolita X. la formulación 1 Al ₂ O ₃ : 4 SiO ₂ : 16 Na ₂ O : 325 H ₂ O cristalizadas a 90 °C por un periodo de 4, 8 y 12 horas.....	42
Figura 3-10 Efecto de la composición del gel de síntesis sobre la cristalinidad de la zeolita X. las formulaciones cristalizadas a 90 °C por un periodo de 8 Horas. a)	

SiO₂/Al₂O₃=6; NaOH/Litro=3; b) SiO₂/Al₂O₃=4; NaOH/Litro=2.5; C) SiO₂/Al₂O₃=8; NaOH/Litro=2.5; d) SiO₂/Al₂O₃=6; NaOH/Litro=2.5; e) SiO₂/Al₂O₃=6; NaOH/Litro=2..... 43

Figura 3-11 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado sobre la cristalinidad de las diferentes variables analizadas 44

Figura 3-12 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado sobre la masa obtenida de cristales de las diferentes variables analizadas..... 45

Figura 3-13 Difractogramas de zeolita Na-X Producida a escala..... 46

Figura 3-14 Ensayos de intercambio catiónico para producción de zeolita Ca-X..... 47

Figura 3-15 Microscopia electrónica de barrido obtenida de la zeolita Ca-X sintetizada. 50

Figura 3-16 distribución de tamaño de partícula para (—) Zeolita Na-X, (---) Zeolita Ca-X y (····) patrón de zeolita Na-X 51

Figura 3-17 Isotermas de adsorción de nitrógeno para (▲) Zeolita Na X, (.) Zeolita CaX, (■) tamiz molecular 52

Figura 3-18 isotermas de adsorción para CO₂, CH₄ y N₂ sobre tamiz molecular de zeolita Ca-X. los marcadores representan la información experimental recolectada a 298 K (■), 313 K (•) and 328 K (▷) y las líneas representan sus correspondientes ajustes al modelo de Langmuir-Freundlich a diferentes temperaturas..... 53

Figura 3-19 Calor isoestérico de adsorción para (—) dióxido de carbono, (---) Metano and (····) Nitrógeno con respecto a la carga superficial. 55

Figura 3-20 Curva de ruptura para una mezcla de 4 componentes a 30 °C y 5 Bar 56

Figura 3-21 Curva de ruptura para una mezcla de 4 componentes a 30 °C y 2 Bar 57

Figura 3-22 curva de ruptura para dióxido de carbono 80% - Metano 20% at 30°C y 5 barg 58

Figura 3-23. Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30 °C. 59

Figura B-1 Difractograma para el ensayo de síntesis B1 de zeolita X 68

Figura B-2 Difractograma para el ensayo de síntesis B2 de zeolita X 68

Figura B-3 Difractograma para el ensayo de síntesis B3 de zeolita X 69

Figura B-4 Difractograma para el ensayo de síntesis B4 de zeolita X 69

Figura B-5 Difractograma para el ensayo de síntesis B5 de zeolita X 70

Figura B-6 Difractograma para el ensayo de síntesis B6 de zeolita X 70

Figura B-7 Difractograma para el ensayo de síntesis B7 de zeolita X 71

Figura B-8 Difractograma para el ensayo de síntesis B8 de zeolita X 71

Figura B-9 Difractograma para el ensayo de síntesis B9 de zeolita X 72

Figura B-10 Difractograma para el ensayo de síntesis B10 de zeolita X 72

Figura B-11 Difractograma para el ensayo de síntesis B11 de zeolita X 73

Figura B-12 Difractograma para el ensayo de síntesis B12 de zeolita X 73

Figura B-13 Difractograma para el ensayo de síntesis B13 de zeolita X 74

Figura B-14 Difractograma para el ensayo de síntesis B14 de zeolita X 74

Figura B-15 Difractograma para el ensayo de síntesis B15 de zeolita X 75

Figura B-16 Difractograma para el ensayo de síntesis B16 de zeolita X 75

Figura B-17 Difractograma para el ensayo de síntesis B17 de zeolita X 76

Figura B-18 Difractograma para el ensayo de síntesis B18 de zeolita X 76

Figura B-19 Difractograma para el ensayo de síntesis B19 de zeolita X 77

Figura B-20 Difractograma para el ensayo de síntesis B20 de zeolita X.....	77
Figura B-21 Difractograma para el ensayo de síntesis B21 de zeolita X.....	78
Figura B-22 Difractograma para el ensayo de síntesis B22 de zeolita X.....	78
Figura C-23 Difractograma para el ensayo de síntesis B23 de zeolita X.....	79
Figura B-24 Difractograma para el ensayo de síntesis B24 de zeolita X.....	79
Figura B-25 Difractograma para el ensayo de síntesis B25 de zeolita X.....	80
Figura C-1 Curvas de ruptura para el etileno a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C	81
Figura C-2 Curvas de ruptura para el etileno a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C	82
Figura C-3 Curvas de ruptura para el etano a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C.....	82
Figura C-4 Curvas de ruptura para el etano a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C.....	83
Figura C-5 Curvas de ruptura para el Metano a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C.....	83
Figura C-6 Curvas de ruptura para el Metano a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C.....	84
Figura C-7 Curvas de ruptura para el dióxido de carbono a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C.	84
Figura C-8 Curvas de ruptura para el dióxido de carbono a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C.	85
Figura C-9 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-metano 20% a 6 bar y 30°C.	85
Figura C-10 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-metano 20% a 6 bar y 90°C.	86
Figura C-11 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.	86
Figura C-12 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.	87
Figura C-13 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30°C.	87
Figura C-14 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 90°C.	88
Figura C-15 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30°C.	88
Figura C-16 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etileno 20% a 6 bar y 90°C.	89
Figura C-17 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.	89
Figura C-18 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.	90
Figura C-19 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 3 bar y 30°C.	90
Figura C-20 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 3 bar y 90°C.	91
Figura C-21 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.	91
Figura C-22 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.	92
Figura C-23 mezcla de dióxido de carbono 22% etano 17%, etileno 25% metano 36% a 90°C y 2 barg	92
Figura C-24 Mezcla de Dióxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 30°C y 5 barg	93
Figura C-25 Mezcla de Dióxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 90°C y 5 barg	93
Figura C-26 Mezcla de Dióxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 30°C y 2 barg	94

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Rendimiento de las plantas de producción de olefinas de acuerdo con la materia prima utilizada. Tomado de [8].....	6
Tabla 1-2 Costos de equipos y operación del proceso OCM. Tomado de [12]	8
Tabla 1-3. Unidades de construcción básicas de zeolitas. Modificado de [18].....	11
Tabla 2-1. Variables de análisis para la digestión de la cascarilla.	17
Tabla 2-2 índices de Miller y picos de difracción para la identificación de la estructura FAU según la fuente de radiación. Modificado de ASTM D3906-97 [26]	22
Tabla 2-3 Formulaciones para la obtención de zeolita X.	23
Tabla 3-1 Pérdida de masa para cada una de las muestras calcinadas.....	36
Tabla 3-2 Composición de las materias primas por medio de FRX y AAS.....	38
Tabla 3-3 Límites de las variables de diseño.	43
Tabla 3-4 Cantidad de zeolita escalada y cristalinidad relativa.....	46
Tabla 3-5 variación del grado de cristalinidad de la zeolita X con respecto a la temperatura.....	48
Tabla 3-6 Resistencia mecánica obtenida para diferentes temperaturas de calcinación.	48
Tabla 3-7 Propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular sintetizado	49
Tabla 3-8 Parámetros de la isoterma de Langmuir-Freundlich para CH ₄ , CO ₂ and N ₂ sobre el tamiz molecular de zeolita Ca-X.....	54
Tabla A-1 Diseño experimental con resultados de masa y cristalinidad para cada una de las muestras sintetizadas	67

Introducción

El uso de recursos fósiles como materias primas para la producción de químicos básicos ha hecho que la mayoría de los compuestos con los que interactuamos en nuestra vida cotidiana provengan de la industria petroquímica. Esta industria, fundamentada sobre una materia prima no renovable, tiene como limitante las reservas disponibles de petróleo y gas, las cuales según la *British petroleum company* en su reporte del 2017, están proyectadas para una duración de 50.6 y 52.5 años respectivamente [1]. Por esta razón, la industria química se encuentra en un proceso de transición entre la producción de sustancias de origen fósil hacia una producción de compuestos bio-basados provenientes de fuentes renovables.

En este proceso de transición se hace necesario encontrar sustitutos tanto para las materias primas como para los procesos productivos en la generación de bienes de consumo. En el caso del gas natural (compuesto principalmente de Metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular) se puede encontrar un sustituto inmediato en el Biogás (55-70% metano, 45-30% Dióxido de carbono e impurezas menores al 5%) [2]; este es obtenido a partir de la degradación de materia orgánica, convirtiéndolo así en un recurso renovable. De manera semejante, el proceso para la generación de etileno se fundamenta en el craqueo de naftas o gasóleos de bajo punto de ebullición, provenientes del petróleo o del gas natural. Este proceso puede ser reemplazado por tecnologías más amigables como la producción a partir de metanol, la deshidratación de etanol hacia etileno, o el acoplamiento oxidativo de metano [3]. Dentro de estos procesos productivos, la purificación del etileno conlleva una alta demanda energética debido a que los procesos de separación utilizados actualmente requieren sistemas de enfriamiento, fundamentados en etapas de compresión y expansión.

Basados en la problemática de la purificación del etileno, esta tesis tiene como finalidad evaluar la efectividad de un tamiz molecular de zeolita X, preparado a partir de cenizas de cascarilla de arroz, para la separación y purificación de etileno producido vía acoplamiento oxidativo de metano. De esta manera en el primer capítulo de este documento se presenta un acercamiento al proceso de acoplamiento oxidativo de metano (proceso OCM), identificando las razones por las cuales la implementación industrial de este proceso no ha sido llevada a cabo. En segunda instancia, se muestra el proceso de adsorción con cambios de presión como una alternativa viable para aumentar el potencial industrial del proceso OCM, reemplazando el sistema tradicional de destilación criogénica junto con el uso de zeolitas como agentes adsorbentes factibles dentro del proceso de purificación de etileno.

En el capítulo 2, se presenta la metodología utilizada para la producción y caracterización de zeolita X a partir de dos diferentes fuentes de silicio y aluminato de sodio comercial. Posteriormente se muestran los procedimientos experimentales utilizados para la definición de las variables de los procesos de intercambio iónico y aglomeración, con el fin de producir de un tamiz molecular activo en la separación de etileno. Posteriormente se reporta la caracterización de dichos tamices, la cual fue realizada en la miniplanta UniCat de la Universidad Técnica de Berlín, en donde se evaluaron las curvas de ruptura del material adsorbente utilizando diferentes mezclas de CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 y N_2 . De igual manera se midieron las isothermas de adsorción de los gases por medio de métodos volumétricos y gravimétricos.

El capítulo 3 presenta los resultados relacionados a las etapas de síntesis, a pequeña escala (lotes de 100 g) hasta lotes de 4 kg; los valores encontrados para los análisis de intercambio iónico y la aglomeración del material, al igual que los resultados de la caracterización por adsorción del tamiz molecular obtenido.

Por último, en el Capítulo 4, se presentan algunas conclusiones y consideraciones relacionadas con la síntesis de zeolita X a escala laboratorio y piloto; al igual que de los procesos de intercambio iónico, aglomeración u adsorción.

Finalmente, el desarrollo de este trabajo va más allá de proponer un material adsorbente para la recuperación de etileno por medio del proceso PSA implementado en el proceso OCM. Este proyecto busca mostrar el potencial que tiene el país para desarrollar

materiales adsorbentes útiles en los procesos de purificación de gases al igual que la posibilidad del desarrollo de una industria para la producción de zeolitas con diversos usos, tales como catalizadores en refinería, separación de gases, detergentes, etc.

Capítulo 1 Marco Conceptual

En el presente capítulo se presenta una revisión del proceso de acoplamiento oxidativo de metano (proceso OCM) al igual que se explica el proceso tradicional para la producción de etileno. De igual manera se expone por qué es necesario mejorar el proceso de separación y se propone el proceso de adsorción con cambios de presión (PSA por sus iniciales en inglés) como una alternativa para disminuir el consumo de energía y los costos de procesamiento. Adicional a esto se describen algunas generalidades de las zeolitas como agentes adsorbentes factibles de utilizar en el proceso PSA.

1.1 Proceso de acoplamiento oxidativo de metano

El etileno es un compuesto orgánico perteneciente a las olefinas, y uno de los productos químicos *commodities* más importantes de la industria petroquímica, y en la actualidad alcanza un volumen de producción de cerca de 180 millones de toneladas [4], [5]. Cerca del 60% de la producción mundial de este compuesto está destinada a la generación de productos poliméricos (i.e. polietileno de diferentes densidades, EPDM), y como intermediario para la síntesis de otros monómeros más especializados. El 40% restante se destina a la industria química como producto intermedio para la síntesis de sustancias de uso masivo o especialidades químicas [6].

El proceso convencional de producción de etileno implica el craqueo de una corriente de hidrocarburos proveniente de refinería, las cuales son usualmente naftas y gasóleos (en Asia y Europa) o gas licuado de petróleo (en Estados Unidos) [7]. Como se muestra en la tabla 1.1., cuando el craqueo se realiza a partir de hidrocarburos de entre 2 y 4 carbonos, se obtiene principalmente etileno y propileno; mientras que al utilizar naftas y gasóleos a los productos mencionados anteriormente se le suman compuestos aromáticos y olefinas de variada longitud de cadena [8].

Tabla 1-1. Rendimiento de las plantas de producción de olefinas de acuerdo con la materia prima utilizada. Tomado de [8].

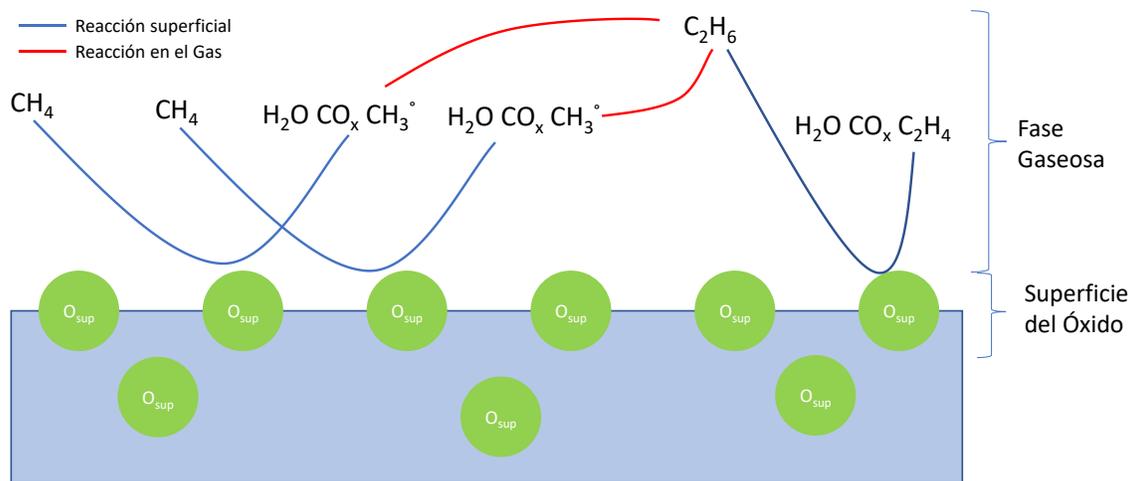
Producto	Libras producidas por libra de alimento				
	Materia prima				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Etileno	0.80	0.40	0.36	0.23	0.18
Propano/Propileno	0.03	0.18	0.20	0.13	0.14
Butano/Butileno	0.02	0.02	0.05	0.15	0.06
Butadieno	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04
Fuel gas	0.13	0.38	0.30	0.26	0.18
Gasolina	0.01	0.01	0.06	0.17	0.17
Gasóleo	-	-	-	0.02	0.08
Brea	-	-	-	-	0.08

Debido a que el petróleo es un recurso natural no renovable, y que a medida que se agotan los pozos de extracción la calidad del crudo va decreciendo (i.e. aumenta la cantidad de compuestos con mayor número de carbono y mayor contenido de metales [2]), se espera que los costos de producción de etileno aumenten a medida que se van agotando las reservas. Adicional a esta problemática, para el año 2014 las emisiones de dióxido de carbono generadas en el proceso de producción de etileno alcanzaron los 300 millones de toneladas, dos veces la cantidad de etileno producida para el mismo año [4]. Por esta razón es necesario desarrollar nuevos métodos para la producción de etileno a partir de materias primas alternativas, que sean más sostenibles en el largo plazo. En ese sentido, el acoplamiento oxidativo de metano surge como una alternativa tecnológica para la síntesis de etileno y otros productos intermedios. Este proceso genera menos emisiones y puede utilizar una materia prima actualmente subutilizada en la industria química (i.e. metano), y con la capacidad para ser obtenida por rutas biobasadas (i.e. biogas, corrientes de gasificación, recuperación de CO₂).

La reacción de oxidación acoplada de metano implica la formación de radicales metilos (CH₃[•]) debido a la abstracción de un átomo de hidrógeno presente en el CH₄. Esto ocurre por interacción entre una molécula de CH₄ y el sitio activo de un catalizador, por lo general un óxido metálico. Como se observa en la Figura 1-1, los radicales metilos producidos sobre el catalizador regresan al seno del gas e interactúan entre ellos formando C₂H₆. Este último interactúa nuevamente con la superficie del catalizador produciendo H₂ y C₂H₄. Para que estas reacciones sean favorables, el proceso se debe realizar a altas temperaturas (700 – 900°C) empleando un catalizador de alta selectividad (óxidos de manganeso y wolframio). si estas

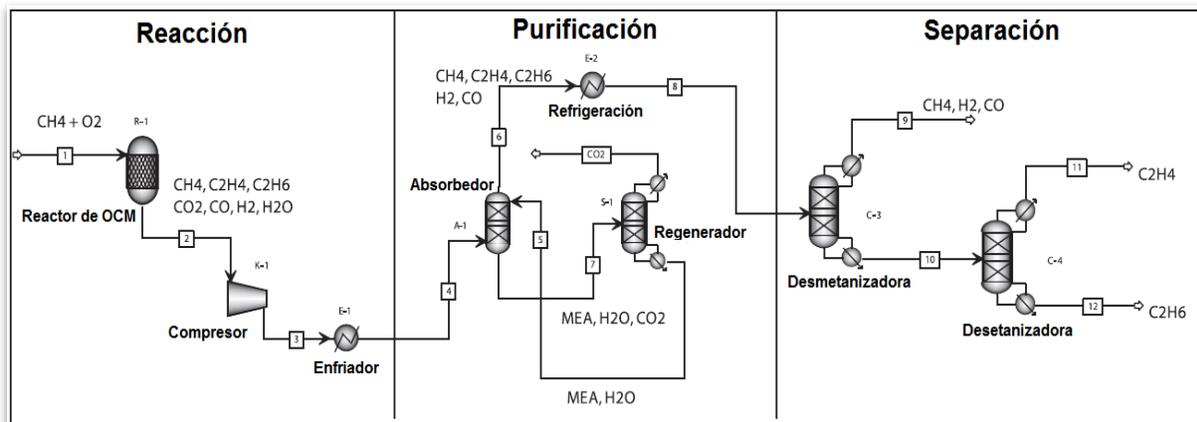
condiciones no son satisfechas, adicional a la producción de etileno, etano e hidrógeno, también se puede dar la combustión parcial o total de los hidrocarburos hacia CO, CO₂ y H₂O [9].

Figura 1-1 Mecanismo de reacción del proceso OCM. Modificado de [10]



Debido a que las tecnologías que se encuentran actualmente generan una alta producción de gases de combustión, Actualmente la investigación sobre el proceso OCM está enfocada en mejorar la conversión de la reacción ya que se requiere realizar una oxidación controlada para reducir la producción de CO₂. Según estudios realizados por Godini et al., la conversión de la reacción se encuentra alrededor del 40% con una selectividad hacia etileno entre el 45 y el 55 %, debido a esto, la mezcla obtenida a la salida del reactor contiene una variedad de sustancias que hacen que los procesos de separación y recuperación de etano y etileno sean costosos[11]. En la figura 2 se puede observar la estructura tradicional del proceso de producción de etileno por medio de acoplamiento oxidativo de metano.

Figura 1-2 Diagrama de flujo del proceso OCM. modificado de [12]



En este proceso se alimenta el reactor con gas natural endulzado y oxígeno, pre-acondicionados a 700 °C y 0.5 MPa. Una vez la mezcla de gases sale del reactor, pasa por un sistema de absorción por medio de aminas las cuales quimisorben el CO₂ de la corriente. Ya retirado el CO₂, la mezcla se enfría por medio de procesos de compresión y expansión para llevar a cabo una destilación criogénica, lo que permite que el C₂H₆ y el C₂H₄ se separen del CH₄, el CO y el H₂. En una etapa final, el C₂H₆ y el C₂H₄ son fraccionados a bajas temperaturas. Es justamente en esta última sección donde se han encontrado los principales problemas para la implementación del proceso OCM, ya que una baja conversión de metano hacia etano y etileno hace que los costos de separación por medio de destilación criogénica sean elevados. En el 2012, se realizó una estimación de los costos de una planta de producción de etileno con una capacidad de 240.000 t/año, utilizando destilación criogénica como proceso de recuperación de etileno. En este se encuentra que cerca el 97% de los costos de operación del proceso estaban relacionados con la zona de recuperación de etileno y la remoción del dióxido de carbono (Ver tabla 2) [12].

Tabla 1-2 Costos de equipos y operación del proceso OCM. Tomado de [12]

Sección del proceso	Costo de equipos Millones de euros	Sección del proceso	Costos de Energía y Servicios
Reactor OCM	24.4	Reactor OCM	3 %
Remoción de CO ₂	11.9	Remoción de CO ₂	43.3 %
Separación de Etileno	8.7	Separación de Etileno	53.7 %
Compresión de Gases	30.9	Proceso OCM	100 %

1.2 Proceso de adsorción con cambios de presión

Entre las diferentes alternativas de procesamiento, la adsorción-desorción selectiva con cambio de presión se presenta como un método capaz de viabilizar la implementación industrial de la OCM. Ideado en la década de 1960 por Skarstrom, el proceso PSA consta de dos pasos, una presurización del lecho la cual genera que uno o varios componentes específicos se adhieran a la superficie del material adsorbente, y otro de desorción en el que por despresurización del lecho se retiran las sustancias previamente adsorbidas [13]. Este proceso se lleva a cabo en configuraciones de dos columnas empacadas con un material adsorbente, operando en conjunto, lo que permite el procesamiento en continuo de un alimento gaseoso. En los años posteriores a la invención del proceso, se patentaron algunas mejoras permitiendo realizar una separación con bajo consumo de energía. Esto permitió la aplicación en procesos industriales de gran escala como la separación de oxígeno y nitrógeno, la separación de isómeros, la deshidratación de gas natural, aire, solventes y refrigerantes [14].

Gracias a la amplia aplicación de este proceso de separación, se hace necesario el diseño de materiales adsorbentes para realizar separaciones específicas. Esto debido a que, el valor de un material adsorbente reside en su capacidad para remover preferencialmente un componente desde una mezcla específica. Si bien la afinidad del material adsorbente con el compuesto que se desea retirar o purificar es importante, también es clave que el material sea altamente poroso, ya que este se traduce en una mayor área superficial, aumentando la capacidad de adsorción del material. Por esta razón, entre los adsorbente más utilizados en los procesos PSA se encuentran el carbón activado, la sílica gel, la alúmina, las resinas y las zeolitas. Entre estos materiales, y adicional a su alta área superficial y a su selectividad por algunos compuestos, las zeolitas cuentan con una red porosa de tamaño bien definido que le brindan propiedades de tamiz molecular. Esto permite realizar exclusión de acceso hacia algunos compuestos gaseosos, basado en su tamaño molecular, y así evitar su adsorción en la superficie.

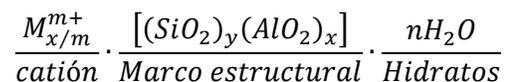
Algunas aplicaciones de este proceso se encuentran en la deshidratación de etanol por medio de zeolita 3A, utilizando la diferencia de tamaños moleculares entre el etanol y el agua. Este tipo de materiales también se utiliza en la purificación de oxígeno para su uso con aplicaciones medicinales, en la remoción de dióxido de carbono en los procesos de

generación de hidrógeno y amoníaco, al igual que en el proceso de concentración de metano proveniente de biogás.

Si bien estas tecnologías han sido ampliamente difundidas a nivel internacional desde su invención, Colombia no cuenta con desarrollos propios de tecnologías de PSA, ni con tecnologías para la producción de esta clase adsorbentes. Por esta razón, el grupo de investigación de procesos químicos y bioquímicos desde el año 2010 se ha venido trabajando en la síntesis y aglomeración de zeolitas tipo A, para su uso como agentes adsorbentes en la deshidratación de etanol y el tratamiento de corrientes del proceso OCM.

1.3 Zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos compuestos principalmente por aluminosilicatos de elementos alcalinos o alcalinotérreos, tales como sodio, potasio y calcio. En general, la estructura molecular de las zeolitas se puede representar por medio de la fórmula:

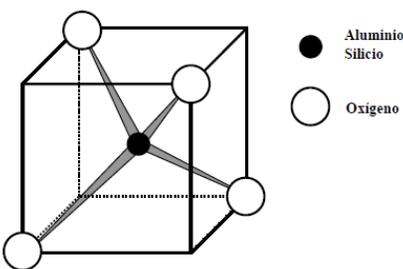
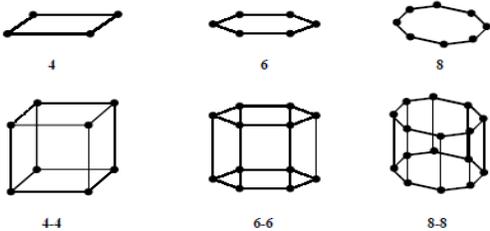
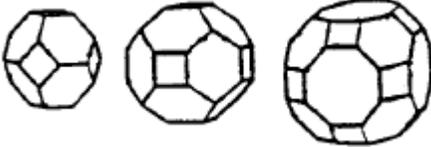


La estructura fundamental en una zeolita corresponde a un arreglo tetraédrico del tipo TO_4 , donde el átomo T puede ser aluminio o silicio. Cuando el silicio está presente en la estructura básica, la carga neta de la unidad es neutra, ya que el Si^{+4} balancea las cargas aportadas en cada uno de los vértices de oxígeno del tetraedro. Una situación diferente aparece si el átomo T es aluminio, dado que el Al^{+3} no balancea todas las cargas negativas de la estructura, dejándola con una carga negativa, y dando cabida al balanceo de la carga por medio de la incorporación de un catión. En general, en el caso de las zeolitas de origen natural, estos cationes corresponden a sodio, calcio o magnesio.

Las estructuras fundamentales de TO_4 se entrelazan entre sí, generando matrices regulares que dan origen a unidades secundarias y terciarias como se muestra en la tabla 3. Durante la formación de un cristal de zeolita, se presentan combinaciones entre las diferentes estructuras, dando lugar a diferentes tipos de estructuras, las cuales dependen de la estructura global y de su composición. Adicional a esto, en la literatura se proponen clasificaciones para las zeolitas de acuerdo con la relación Si/Al, ya que dependiendo de

esta relación se generan algunas propiedades de acidez o basicidad en la estructura, y a la vez que se presentan mayor o menor cantidad de cationes en la misma.

Tabla 1-3. Unidades de construcción básicas de zeolitas. Modificado de [18]

Unidad	Descripción	Estructura (ejemplo)
Primaria	Estructuras tetraédricas de SiO_4 o AlO_4 , donde los átomos de aluminio y silicio se unen entre sí en varios arreglos regulares a través de los átomos de oxígeno.	
Secundaria	Poliedros hechos de varios tetraedros de SiO_4 o AlO_4 (unidades primarias de construcción), donde su geometría determina la forma y el tamaño del poro.	
Terciaria	Estructuras cristalinas complejas conformadas por la unión de las unidades de construcción secundaria (adsorbentes).	

En general, las zeolitas presentan propiedades como: estabilidad en la estructura a temperaturas por debajo de 1000 K, propiedades de intercambio catiónico reversible y catalíticas. Estas características las hacen ser utilizadas para procesos reactivos, de intercambio iónico y separación de gases. Cabe resaltar que estas propiedades varían de acuerdo a la relación Si/Al, el tipo de cationes intercambiables y la estructura del cristal[15].

La uniformidad de tamaño de poros internos, así como la uniformidad en la estructura cristalina permite que algunas moléculas de interés puedan ingresar y ser adsorbidas sobre las paredes de estos poros, esta propiedad es la que caracteriza a las zeolitas como tamices moleculares. De igual manera, gracias a la carga negativa generada por el

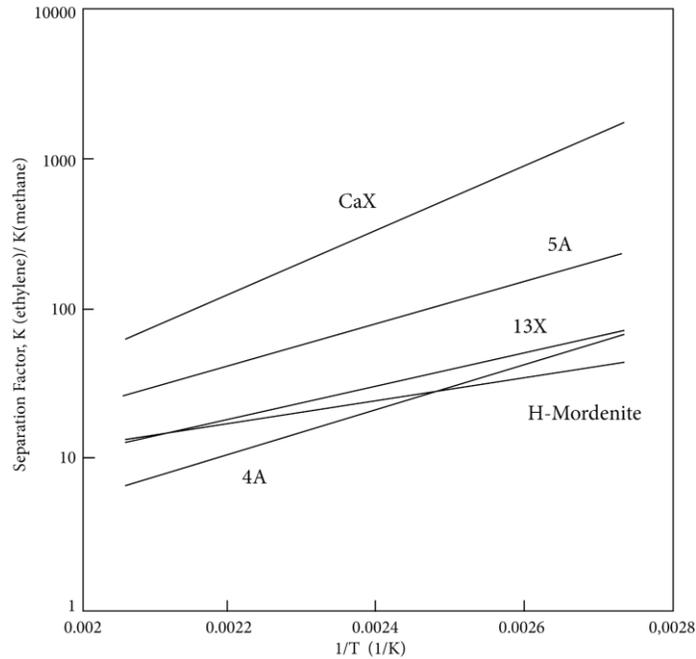
aluminio en la estructura tetraédrica, se hace posible la presencia de sitios especiales en el cristal que permite la intervención de un catión intercambiable, el cual hace viable controlar el tamaño de los poros del material adsorbente, generando mayor selectividad tanto por poro como por ataque a diferentes enlaces [15]–[17].

1.3.1 Zeolita X

La zeolita X es un mineral perteneciente a la familia de las faujasitas, dentro de las cual también se encuentra la zeolita Y, y otros intermedios estructurales entre la estructura FAU y EMT. Esta zeolita se caracteriza por tener una relación Si/Al menor a 3 (mostrando una alta cantidad de cationes en su estructura con respecto a la zeolita Y) y por estar compuesta por unidades básicas de sodalita y d6r (prismas hexagonales de arreglos de TO_4). Los poros de esta estructura están formados por anillos de 12 miembros, los cuales tienen un diámetro relativamente grande de 7.4 Å, comparado con otras estructuras zeolíticas. Cada cavidad del poro está rodeada por 10 unidades de sodalita y tiene un diámetro interno de 12 Å, dándole un amplio espectro para usos como tamiz molecular y agente adsorbente. Justamente por esta razón la zeolita X se ha evaluado como material adsorbente en la separación de olefinas y parafinas (e.g. etano/etileno).

Como explican Triebe et al [17], la adsorción selectiva de etileno que se genera sobre la zeolita X cálcica se da por la afinidad entre el calcio de la estructura y el enlace π característico de la molécula de etileno. Por esta razón, la zeolita X cálcica ha demostrado una mayor selectividad por las olefinas que otros tamices moleculares de naturaleza zeolítica. Una comparación de desempeño en la adsorción de etileno metano usando diferentes tipos de zeolitas se evidencia en la Figura 1-3.

Figura 1-3 Factor de separación para el sistema binario etileno/metano para diferentes adsorbentes. Modificado de [17]



1.3.2 Síntesis de zeolitas

La síntesis tradicional de zeolitas se realiza por medio de tratamiento hidrotérmico. Esta reacción requiere diferentes tipos de sustancias de carácter alcalino que contengan aluminio (e.g. Aluminato de sodio, alúmina, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio) y silicio (e.g. Silicato de sodio, cenizas con alto contenido de silicio, tetraetil ortosilicato), al mismo tiempo que se utilizan temperaturas entre 25 y 170 °C.

De esta manera, los pasos de síntesis involucrados en la producción de una zeolita se muestran a continuación [16]:

- Formación del gel de síntesis: en esta etapa se preparan las soluciones de silicato de sodio y de aluminato de sodio para luego ser mezcladas a temperatura ambiente para generar el gel inicial. Dependiendo de la zeolita deseada, las cantidades de los reactivos se deben ajustar.
- Maduración: durante esta etapa se produce la formación y reorganización de los materiales básicos en el gel, tales como las estructuras primarias y secundarias (ver tabla 3). Este procedimiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a

determinadas condiciones de agitación y temperatura para la formación de estructuras específicas. En la mayoría de los casos este procedimiento se lleva a cabo con agitación para homogenizar el gel madre y evitar puntos de concentración diferente, los cuales podrían llevar a la formación de fases cristalinas no deseadas.

- Nucleación: una vez conformadas las estructuras básicas precursoras de las zeolitas, se procede a aumentar la temperatura para favorecer la formación de una fase específica. Este paso se denomina nucleación y se define el grado de cristalinidad de la zeolita.
- Cristalización: ya formados los primeros núcleos cristalinos le sigue una etapa de crecimiento de los cristales donde se presenta la asimilación del aluminosilicato de la solución. Este proceso puede demorar entre unas pocas horas o varios días dependiendo del material deseado.

Una vez terminado el proceso de cristalización se hace necesario filtrar el producto y recuperar los sólidos para su caracterización. Las aguas obtenidas aún contienen silicio, el cual puede ser reutilizado para síntesis posteriores. El sólido obtenido es un polvo blanco que contiene aglomerados cristalinos de entre 1 y 5 μm .

A nivel comercial, las zeolitas se encuentran disponibles en presentaciones de polvos o en forma de aglomerados obtenidos por procesos de extrusión y/o esferonización entre otros, obteniendo tamaños de partícula entre 0,1 y 6mm. Esto se hace posible gracias a la adición de agentes aglomerantes y humedad para generar fuerzas cohesivas entre las partículas de zeolita. Estos aglomerados se pueden utilizar para la separación de gases o vapores, fenómeno que puede ser explicado por diferentes efectos [19]:

- Exclusión por forma o tamaño molecular: selectividad a ciertos componentes en la mezcla debido a su estructura o diámetro cinético respecto a la forma o tamaño de los poros en la estructura.
- Selectividad termodinámica: hace referencia a la medida de la adsorción preferencial por ciertos componentes sobre otros, entre aquellos que acceden por los poros y llegan a la superficie del material.
- Selectividad cinética: Debida a la capacidad de ciertos adsorbatos de ingresar a los poros más rápido que otros componentes.

Capítulo 2 Metodología para la producción y caracterización de zeolita Ca-X como tamiz molecular.

En este capítulo se describen los fundamentos y se presentan los diferentes ensayos realizados en la síntesis de la zeolita X a partir silicato sódico extraído de ceniza de cascarilla de arroz tratada y aluminato de sodio. De igual manera se presentan los procedimientos que llevaron al intercambio catiónico para la obtención de la forma cálcica de la zeolita X, a la vez los estudios realizados para la formulación de las mezclas para la granulación de los tamices moleculares y los estudios de adsorción desarrollados sobre el material obtenido.

2.1 Síntesis de zeolita Na-X

La síntesis de la forma sódica de la zeolita X se llevó a cabo utilizando como materias primas Aluminato de sodio (NaAlO_2 , Productos Químicos Panamericanos - PQP) y como fuente de silicio se utilizó cenizas de la cascarilla de arroz, obtenidas de hornos de combustión del proceso de generación energética en el parbolizado del arroz.

2.1.1 Homogenización de las materias primas

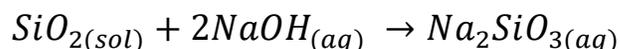
Debido a la heterogeneidad de los lotes de ceniza de cascarilla de arroz, en particular respecto al color y la granulometría, se hizo necesario realizar una homogenización de las muestras por medio de la calcinación. Para este fin, las cenizas de diferentes lotes fueron caracterizadas por medio de termogravimetría en un analizador TGA 2 METTLER TOLEDO para determinar una temperatura de calcinación adecuada para la remoción de la totalidad de material orgánico aún presente en la ceniza.

2.1.2 Caracterización de las materias primas

La ceniza calcinada fue sometida a microscopía diferencial de barrido (SEM) utilizando un equipo Zeiss LEO Gemini 1530, y a sortimetría de nitrógeno en un equipo Belsorp mini II. Ambos equipos estaban disponibles en el departamento de procesos térmicos de la Universidad Técnica de Berlin. Una vez homogenizada la ceniza, se determinó la composición las fuentes de silicio por medio de fluorescencia de rayos X (XRF por sus iniciales en inglés), utilizando un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips (WDXRF). La composición de la solución de aluminato de sodio se determinó por medio de espectroscopia de absorción atómica usando un espectrómetro Thermo Scientific iCE 3000 Series AA. Para esto se determinó el contenido de sodio, silicio, calcio y aluminio con las respectivas lámparas, y reportándolos como sus respectivos sistemas de óxidos. Una vez caracterizados, los materiales fueron almacenados a temperatura ambiente y sin contacto directo con el aire ambiente. Con el fin de caracterizar y trabajar con los diferentes materiales, muestras de 250 gramos fueron extraídas de los contenedores y almacenadas en desecadores con el fin de evitar la adsorción de agua o dióxido de carbono provenientes del ambiente.

2.1.3 Activación del silicio.

Para la producción de zeolita X a partir de la cascarilla de arroz, se propuso la activación y extracción del silicio presente en la cascarilla de arroz. Para esto se realizó un procedimiento similar al utilizado en la producción de silicato de sodio a partir de arena [20]. Para este propósito, se determinaron las proporciones necesarias de agua, hidróxido de sodio y ceniza de cascarilla de arroz para realizar una extracción eficiente del silicio, de acuerdo con la siguiente reacción.



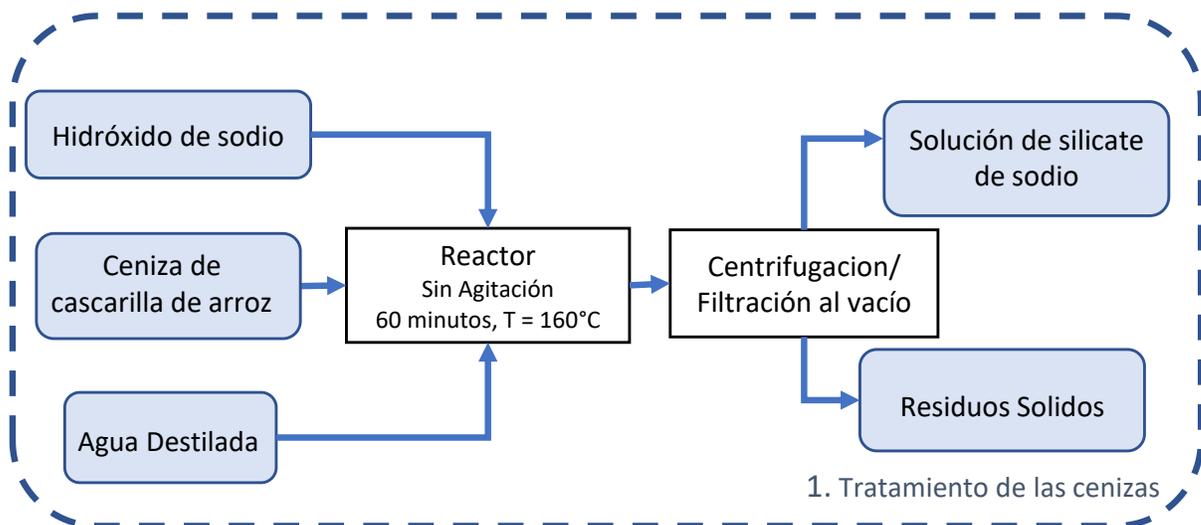
Para este fin, se utilizaron reactores metálicos de 150 ml aproximadamente, los cuales fueron cargados con 100 gramos de mezcla reactiva. En esta etapa se evaluaron diferentes condiciones de operación, entre las que se incluyeron: la relación de agua - óxido de silicio, la de Hidróxido de sodio – óxido de silicio, la temperatura de operación, y el tiempo de reacción. Las variables analizadas se encuentran listadas en la tabla 2.1.

Tabla 2-1. Variables de análisis para la digestión de la cascarilla.

Variable	Límite inferior	Límite superior
Relación NaOH/SiO ₂	1	4
Relación H ₂ O/SiO ₂	12	22
Temperatura (°C)	120	180
Tiempo de reacción (min)	20	80

Los lodos obtenidos fueron centrifugados y posteriormente filtrados para la obtención de la solución, la cual contiene el silicato de sodio requerido para la síntesis de zeolita X. La solución obtenida fue colectada y utilizada en las horas siguientes para evitar posibles precipitaciones de óxido de silicio debido a impurezas que pudieran estar presentes en la solución. Los sólidos remanentes de la centrifugación y la filtración fueron lavados y secados para la cuantificación de su masa.

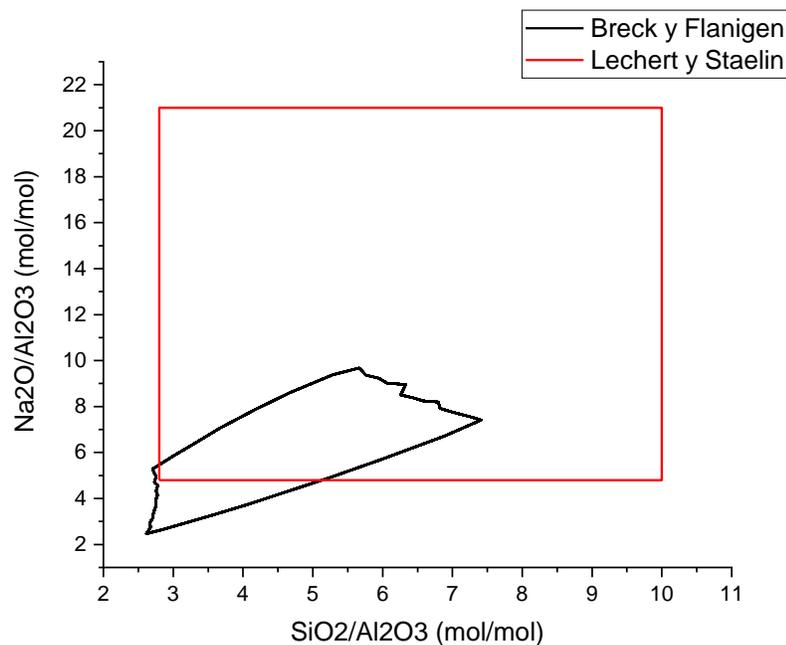
Figura 2-1 . Esquema de Tratamiento para la extracción del silicio



2.1.4 Formulación de las mezclas de síntesis.

Para la producción de los geles de síntesis utilizados en este trabajo se calcularon las cantidades requeridas de reactivo con base en 1 mol de óxido de aluminio presente en la mezcla. Las mezclas se formularon de acuerdo con la nomenclatura $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = x$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = y$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = z$. Según lo reportado por Lechert y Staelin [21], la zeolita X puede ser obtenida fácilmente en los siguientes intervalos: $5 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 21$; $2.5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$; $150 < \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 800$. Por otra parte, Breck y Flanigen [22], propusieron un diagrama ternario para la producción de diferentes fases zeolíticas, dentro de las cuales se encuentra una zona específica para la obtención de la zeolita X a partir de silicato de sodio, aluminato de sodio e hidróxido de sodio. En la figura 2.2 se presenta un diagrama modificado donde se presentan las zonas de obtención de zeolita X en un diagrama con coordenadas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Vs $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 2-2 zonas potenciales de obtención de zeolita X según bibliografía.



A partir de los valores obtenidos en la figura 2.2 se definen las relaciones de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los valores para la cantidad de agua adicionada a la mezcla están directamente relacionados con la cantidad de sodio presente en la formulación. Según Kühl

[23], una alta concentración de sodio en el gel de síntesis resulta en la formación de estructuras tipo celdas beta, dando paso a la formación de sodalita. Por otra parte, una baja concentración de sodio conlleva una baja velocidad de formación de puntos de nucleación para la estructura FAU, generando la formación de zeolita K. De igual manera, según lo reportado por Lechert [24], la relación H_2O/Al_2O_3 no debe ser inferior a 80 debido a problemas con la homogenización del gel de síntesis causadas por las altas viscosidades al momento de la formación del gel [21].

2.1.5 Preparación del gel de síntesis para la obtención de zeolita X.

La obtención de la zeolita X se realizó a partir de la mezcla de soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio previamente preparadas. Estas se mezclaron en reactores de acero inoxidable tipo 304, con una altura de 16.5 cm y un diámetro interno de 3.5 cm (Volumen aproximado de 150 ml). A estos reactores se les cargaron mezclas de 100 gramos de gel de síntesis con unas relaciones molares de la forma $Na_2O/Al_2O_3 = x$; $SiO_2/Al_2O_3 = y$; $H_2O/Al_2O_3 = z$. Los valores numéricos de las relaciones molares están definidos por la zona de trabajo seleccionada previamente; Para la preparación de la zeolita a partir de la ceniza de cascarilla de arroz, la solución de silicato producida por medio de la digestión básica de las cenizas fue mezclada junto con agua y la solución de silicato de sodio. La cantidad adicionada de silicato de sodio, aluminato de sodio y agua se calcularon con base en estos.

2.1.6 Cristalización de fases

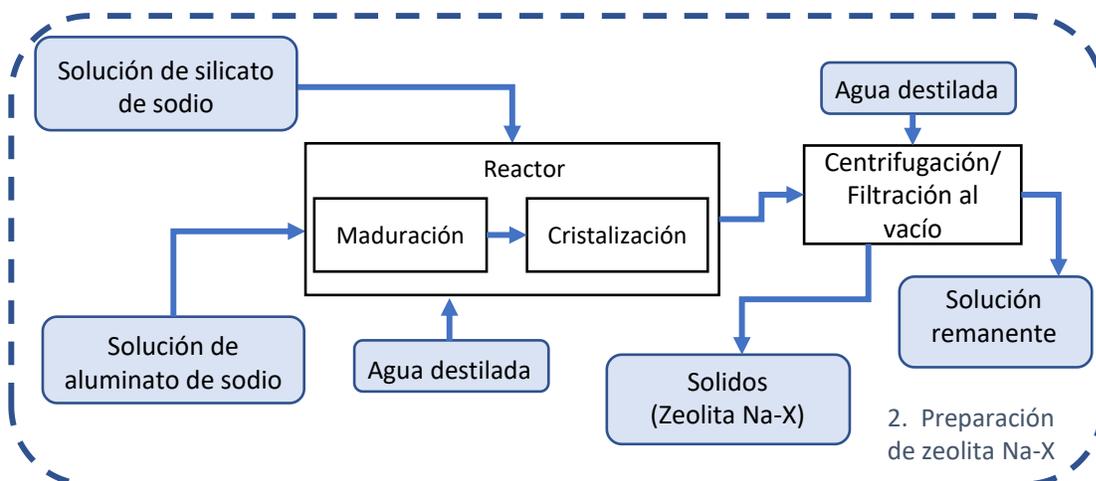
La cristalización de la zeolita X se llevó a cabo en dos etapas. En primera instancia, el gel producido anteriormente fue agitado durante 30 minutos a temperatura ambiente. Según Lechert [24], el tiempo de maduración influencia la distribución del tamaño de partícula de zeolita X. Lo anterior es debido a que la agitación a la cual se somete la mezcla permite homogenizar la concentración de las especies en el gel. Por esta razón, se genera una fijación de silicio y aluminio sobre una mayor cantidad de sitios de nucleación, generando partículas más homogéneas. Por otra parte, a tiempos de homogenización largos, se

hacen presentes otras fases de zeolita tales como hidroxisodalita y zeolita LTA [23]. Una vez cumplida la etapa de maduración, el reactor fue introducido a un horno de convección con temperatura controlada, modificando el tiempo de cristalización al igual que la temperatura a la cual fue sometido.

2.1.7 Recuperación del producto

Una vez completado el tiempo de reacción, el reactor fue introducido en un recipiente con agua a temperatura ambiente con el fin de enfriarlo y detener la cristalización. La mezcla de sólidos y líquidos obtenida se transfirió a tubos Falcon para su centrifugación y posterior filtración. Los sólidos que permanecieron en los tubos Falcon fueron lavados y centrifugados varias veces hasta disminuir el pH por debajo de 10 [25]. Las aguas madres fueron colectadas y analizadas por medio de espectrometría de absorción atómica para la determinación de sodio, silicio y aluminio. A las aguas de lavado se les determino el pH para conocer la cantidad de agua requerida para alcanzar la condición de pH establecida. Los sólidos lavados y filtrados fueron secados a 105 °C para su posterior cuantificación y caracterización. Un esquema resumido de la síntesis de zeolita X se presenta en la Figura 2-3.

Figura 2-3 Procedimiento para la producción de zeolita X



2.1.8 Caracterización del producto

Los cristales de zeolita obtenidos después de la síntesis hidrotérmica fueron analizados por medio de difracción de rayos X con el fin de establecer el grado de cristalinidad y las fases zeolíticas obtenidas. Se utilizó un difractómetro Bruker D8 con tubo de Cobalto y detector Sol-X, analizando la muestra con un tiempo de paso de 2 segundos, un tamaño de paso de 0.02 y un intervalo de medición de $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

La identificación de la fase zeolítica FAU se llevó a cabo por medio de de la norma ASTM D3906-97 [26]. Esta norma permite realizar la comparación de las reflexiones características propias de la estructura cristalina FAU para el cálculo de la cristalinidad relativa. Este parámetro es determinado por medio de la comparación de las áreas bajo la curva de los picos característicos entre una muestra de zeolita y un patrón medido con el mismo instrumento. El espectro de rayos X del patrón se presenta en la Figura 2-4, y los picos característicos para la identificación de la estructura FAU se presentan en la Tabla 2-1.

Figura 2-4 Patrón de zeolita X

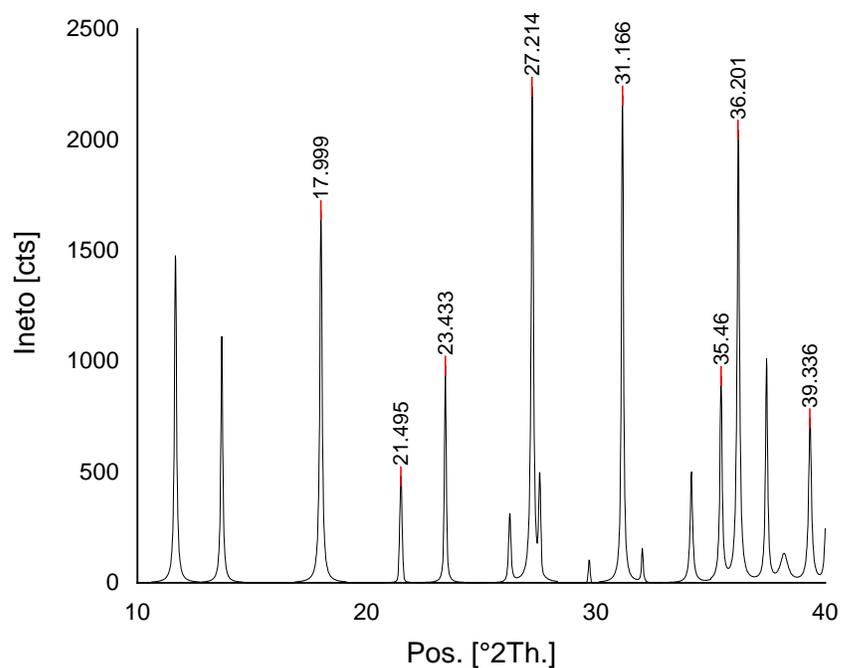


Tabla 2-2 índices de Miller y picos de difracción para la identificación de la estructura FAU según la fuente de radiación. Modificado de ASTM D3906-97 [26]

Pico	hkl	2θ Cu	2θ Co
1	331	17.9 ± 0.2	15.7 ± 0.2
2	511, 333	21.4 ± 0.2	18.7 ± 0.2
3	440	23.3 ± 0.3	20.4 ± 0.3
4	533	27.1 ± 0.4	23.7 ± 0.4
5	641	31.0 ± 0.5	27.1 ± 0.5
6	822, 660	35.3 ± 0.5	30.8 ± 0.5
7	555, 751	36.1 ± 0.5	31.5 ± 0.5
8	664	39.2 ± 0.6	34.2 ± 0.6

De esta manera, la cristalinidad relativa C_r se define como:

$$C_r = \frac{\text{Área Muestra}}{\text{Área patrón}} * 100\%$$

Aquí, el área de la muestra representa la sumatoria de las áreas calculadas bajo los picos característicos para la muestra. Por su parte, el área patrón representa la sumatoria de las áreas calculadas bajo los picos característicos para el patrón de zeolita X. Aquellas muestras en las que se encontró un alto contenido de la fase zeolítica de interés fueron analizadas por medio de fluorescencia de rayos X (XRF por sus iniciales en inglés), utilizando un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips (WDXRF) para determinar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por otra parte, la morfología de la muestra fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido. La muestra fue recubierta con carbono para ajustar la visibilidad de la misma, ya que, al ser un material no metálico, no es posible observar adecuadamente la superficie debido a su baja conductividad [27].

2.1.9 Estudios exploratorios.

Variación de la temperatura

Según la metodología para la síntesis de zeolita X, y con el fin de acotar el intervalo de trabajo para la obtención de zeolita x, se sintetizaron diferentes muestras de zeolita X a partir de la formulación establecida por Lechert y Kacirek [28]: 1 Al_2O_3 : 4 SiO_2 : 16 Na_2O : 325 H_2O . Las formulaciones se cristalizaron a 60, 80 y 100 °C por un periodo de 8 horas.

Variación del tiempo de cristalización

Tomando la formulación establecida por lechert y Kacirek, se prepararon 3 muestras, las cuales se cristalizaron a 90 °C por un periodo de 6, 12 y 18 horas.

Variación de la composición

Fijando una temperatura de cristalización de 90°C y un tiempo de cristalización de 8 horas, se estudió la síntesis de zeolita a diferentes composiciones del gel de síntesis.

Tabla 2-3 Formulaciones para la obtención de zeolita X.

Formulación	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NaOH/Litro
1	4	2.5
2	6	2.5
3	8	2.5
4	6	2
5	6	3

Una vez definidas los límites aceptables de las variables, se definió un análisis exploratorio Box-Behnken con 4 factores continuos, 1 solo bloque y 3 puntos centrales para determinar las condiciones adecuadas para la síntesis de zeolita X a escala laboratorio y poder proceder al escalado de la producción.

2.1.10 Ensayos en reactor de 5 litros.

Una vez obtenido la formulación final para la obtención de zeolita Na-X, se prepararon varios lotes de zeolita en un reactor en acero inoxidable de 5 litros, el cual contaba con manta de calentamiento y sistema de control de temperatura. Los sólidos resultantes fueron analizados de igual manera que los obtenidos a partir de los reactores de 150 ml.

2.2 Intercambio catiónico para la obtención de la zeolita Ca-X

La capacidad de adsorción de un material depende principalmente de la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por esta razón, la composición química, la

estructura molecular y la clase de enlaces presentes en los compuestos son parte del estudio de la sortometría. Ejemplo de esto se observa cuando se analiza la capacidad de separación de una mezcla de etileno-metano, la cual cambia con respecto a la zeolita utilizada para este fin (Figura 1.3). En estudios anteriores [17], se evidencia la dependencia de la adsorción preferencial de etileno con respecto al metano sobre diferentes zeolitas que contienen diferentes cationes en su superficie. En la literatura se reporta un alto grado de separación al utilizar zeolitas cálcicas en lugar de sus homólogos sódicos, esto debido a la interacción selectiva entre el calcio y el doble enlace del etileno [29], [30].

2.2.1 Reactivos.

La zeolita X obtenida a partir de cenizas de cascarilla de arroz en el reactor de 5 litros fue utilizada para llevar a cabo los procesos de intercambio catiónico. La composición química de esta zeolita fue determinada por medio de fluorescencia de rayos X. Ya que el intercambio iónico fue realizado en fase acuosa, se utilizó agua desionizada con una conductividad eléctrica de 0.6 $\mu\text{s/cm}$, para evitar introducir cationes diferentes a los establecidos para este estudio. Se utilizó cloruro de calcio dihidratado (99.5% peso) como fuente de calcio para la modificación de la zeolita Na-X debido a su alta solubilidad en agua y el bajo radio molecular del anión cloruro. El uso de este agente reduce las limitaciones de transferencia de masa hacia el interior de la partícula, y evita modificar estructuralmente la zeolita [31]. Para esto se utilizaron soluciones de cloruro de calcio 0.5 M. La composición de estas soluciones se verificó por medio de espectroscopia de absorción atómica con lampara de calcio.

2.2.2 Ensayos de intercambio iónico

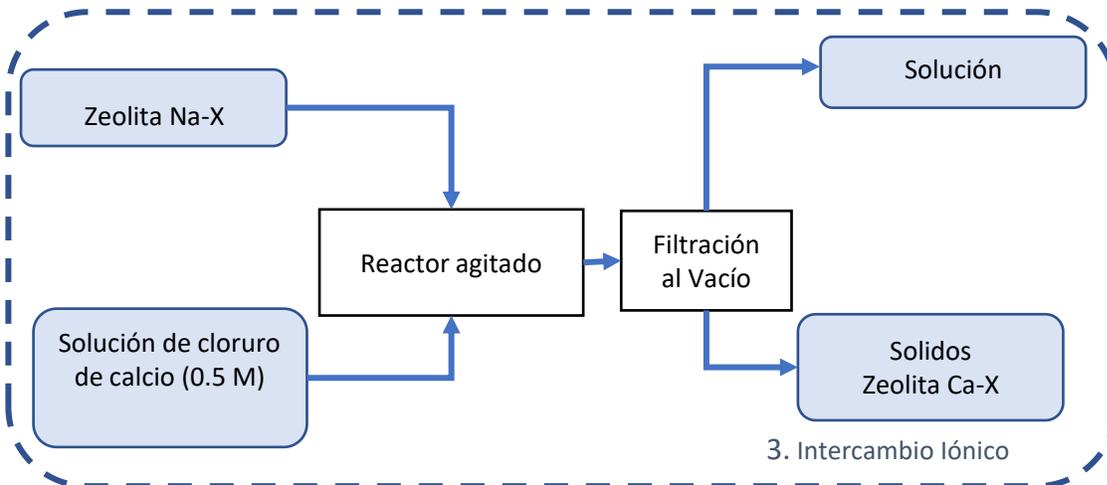
Para la realización de los ensayos de intercambio catiónico, se evaluaron concentraciones de 5, 10 y 20 gramos de zeolita/100 ml de solución. Para la determinación de las curvas de intercambio para cada concentración, se tomaron y agregaron 50 ml de la solución de 0.5 M de cloruro de calcio a recipientes de vidrio con capacidad de 100 ml. Estos fueron depositados en un baño termostático a 60°C y atemperados por 10 minutos bajo agitación constante de 200 RPM. Posteriormente, una cantidad determinada de zeolita sintetizada

fue adicionada a cada uno de los recipientes y se tomó el tiempo de inicio del ensayo. Una vez cumplido el tiempo establecido para cada mezcla, la muestra fue retirada del baño y llevada a un proceso de filtración a vacío, momento en el cual el proceso de intercambio iónico fue detenido. Cada uno de los puntos de la curva fue determinado independientemente de los otros a la misma concentración, debido a que la extracción de una alícuota podría modificar la relación sólido/líquido en la mezcla. Al finalizar el proceso de filtrado, los sólidos depositados en el embudo Buchner fueron lavados con agua destilada para retirar el exceso de iones (calcio, sodio y cloro) que pudieran contener.

2.2.3 Caracterización del producto

Todas las muestras obtenidas anteriormente fueron sometidas a digestión ácida para la determinación de calcio y sodio. La digestión fue realizada con base en la metodología propuesta por García [15]. Una muestra de 0.05 g del sólido obtenido se pesó y mezcló con 4 ml de ácido fluorhídrico y 1 ml de ácido nítrico. Después de 4 días de digestión, se adicionó 50 ml de una solución de ácido bórico saturado con cloruro de cesio. La mezcla resultante fue aforada a 100 ml con agua desionizada y posteriormente agitada y calentada al baño maría. Este método no permite la determinación de silicio ya que este elemento produce compuestos volátiles al reaccionar con el ácido fluorhídrico. Las soluciones obtenidas fueron analizadas por medio de espectrometría de absorción atómica. Las lecturas de concentración fueron obtenidas en ppm (mg de catión por litro de solución). Estas lecturas, junto con las masas y volúmenes iniciales, fueron utilizadas para la determinación de las concentraciones de los cationes en la zeolita. El proceso de intercambio iónico de la zeolita NaX a la forma CaX se resume en el esquema presentado en la Figura 2-5.

Figura 2-5 Procedimiento para la producción de zeolita Ca-X por medio de intercambio iónico.



2.2.4 Intercambio iónico a escala

Los datos obtenidos en el laboratorio fueron utilizados para realizar el intercambio catiónico de la zeolita utilizando un reactor agitado de 5 litros con manta de calentamiento eléctrica. Este reactor cuenta con un sistema de control de temperatura, el cual fue ajustado a 60 °C. En esta etapa se preparó una solución de cloruro de calcio al 0.5 M para intercambiar 300 g de zeolita Na-X. la solución de cloruro de calcio y la zeolita fueron adicionadas al reactor y dejadas por 2 horas para completar el intercambio. El sistema se agitó a una velocidad de 200 RPM para asegurar la suspensión de las partículas sólidas en la mezcla. Una vez terminado el intercambio, el reactor fue descargado y el contenido fue filtrado al vacío para la recuperación de la zeolita modificada. Los sólidos fueron lavados y posteriormente secados en un horno a 105 °C. De manera similar, una muestra de la zeolita modificada fue tomada y analizada por medio del método descrito en 2.2.2.

2.3 Aglomeración de zeolita Ca-X

Las columnas empacadas son ampliamente utilizadas en la industria química. Estas se emplean en operaciones de contacto directo entre diferentes fases, en particular para llevar a cabo procesos de adsorción. Para este proceso se hace fluir un gas o líquido a través de

un lecho de partículas, permitiendo la adsorción selectiva de un soluto particular. En general este proceso tiene amplia aplicación en la separación de gases. En el proceso de adsorción, el tamaño de partícula juega un papel preponderante [32] pues la caída de presión en una columna empacada es inversamente proporcional al tamaño de las partículas del lecho. Debido a la elevada caída de presión en el sistema, no es posible utilizar directamente el polvo de zeolita en las columnas empacadas para la separación de gases. Por esta razón, es necesario llevar a cabo un aumento del tamaño de partícula del material adsorbente para su uso en procesos de adsorción industriales.

2.3.1 Caracterización de las materias primas

La zeolita modificada por medio del intercambio iónico fue utilizada para llevar a cabo los experimentos de aglomeración. Además de la zeolita, se utilizó un agente ligante (Actigel 208®) para brindar resistencia mecánica al material. Los sólidos obtenidos fueron analizados por medio de fluorescencia de rayos X para determinar su composición.

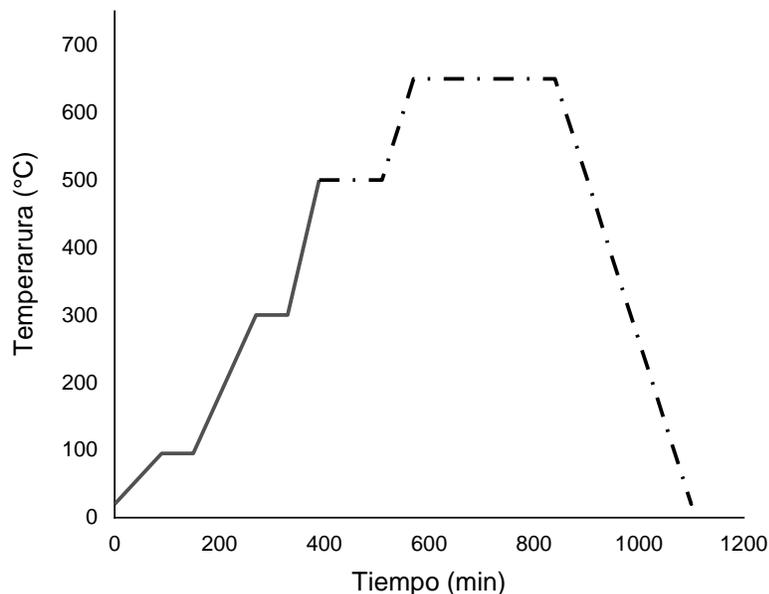
2.3.2 Definición de la temperatura de calcinación.

Para garantizar la estabilidad química y mecánica de los gránulos de zeolita es necesario llevar a cabo un proceso de calcinación. Para determinar la temperatura de calcinación se tuvieron en cuenta dos factores. En primer lugar, la resistencia mecánica obtenida por el aglomerado después del conformado térmico a diferentes temperaturas y, por otra parte, la temperatura a la cual se puede llevar la zeolita sintetizada sin que sufra un cambio o deformación en su estructura cristalina. La zeolita Ca-X fue sometida a tratamiento a 500, 600 y 700 °C para determinar la pérdida de cristalinidad por efecto de la temperatura de calcinación. Para esto, una muestra 1 g de zeolita se calentó con una rampa de 5 °C/minuto hasta 110 °C y permaneció durante 1 hora para retirar la humedad no ligada a la estructura. Una vez seca, la zeolita se llevó a la temperatura de tratamiento establecida a una rampa de 1 °C/minuto. La resistencia mecánica de las partículas producidas según el procedimiento descrito en la sección 2.3.4 fue analizada de acuerdo con la temperatura de calcinación utilizada. Para este propósito, se utilizó un texturómetro de alimentos marca TA Instruments, modelo XT plus.

2.3.3 Producción del material aglomerado.

Las partículas fueron preparadas a partir de una mezcla seca con 20% de agente aglomerante y 80% zeolita Ca-X, y humectadas hasta alcanzar el 40% de agua en la mezcla. Las partículas fueron extrudidas a través de un cilindro manual con orificios de 3 mm de diámetro, y cortadas cada 3 mm con un hilo de aluminio. Los extrudidos cilíndricos fueron depositados inmediatamente en un aglomerador de disco inclinado el cual contenía una mezcla seca de zeolita-aglomerante con la misma composición de la formulación extrudida. Esta acción fue llevada a cabo para redondear los extrudidos, a la vez que se generaba la adición de material seco sobre la superficie de las partículas para evitar la adherencia entre las mismas. Después de 1 hora de procesamiento en el disco inclinado, los sólidos fueron tamizados a través de una malla 8 de la serie Tyler y secados a 110 °C. Posteriormente se ajustó la temperatura de acuerdo a la rampa de calentamiento mostrada en la figura 2-6, hasta llegar a la temperatura de calcinación deseada.

Figura 2-6 Rampa de calentamiento para el conformado térmico de los aglomerados de zeolita X.



2.4 Evaluación del tamiz molecular

La metodología para la evaluación del tamiz molecular fue llevada a cabo con la ayuda de la Universidad Técnica de Berlín, específicamente con el grupo de Dinámica y operación

de procesos de la facultad III. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en la mini planta UniCat gracias a un convenio de cooperación entre las universidades.

2.4.1 Caracterización del tamiz molecular.

El tamiz molecular fue analizado por medio de fluorescencia de rayos X para la determinación de su composición. De igual manera, el material fue sometido a microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo Zeiss LEO Gemini 1530. Esto con el fin de analizar los cambios sufridos en las partículas debido al tratamiento térmico al que fueron sometidas.

2.4.2 Adsorción de gases y mezclas sobre el tamiz molecular.

Determinación de área superficial e isothermas de adsorción

La determinación del área superficial y las isothermas de adsorción de nitrógeno, metano y dióxido de carbono, fue llevada a cabo a través de un sortometro Belsorp mini II® (Figura 2-7) utilizando gases provistos por Linde Germany con pureza grado 5.0. Los conformados de zeolita Ca-X fueron sometidos a un tratamiento preliminar para desgasificar la muestra y liberar la partícula de cualquier sustancia que pudiera estar adsorbida sobre la superficie de la misma. Las esferas se llevaron a una temperatura de 300 °C. El calentamiento se inició una vez fueron comprobadas las condiciones de alto vacío en el preparador de muestras. Para llegar a la temperatura deseada, se utilizó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar hasta los 300 °C y se conservó esta temperatura durante 8 horas. El área superficial de la partícula se determinó por medio de sortometría de nitrógeno a 77 K (análisis BET). Las isothermas de adsorción fueron obtenidas para nitrógeno, metano y dióxido de carbono a 25 °C, 40 °C y 55 °C.

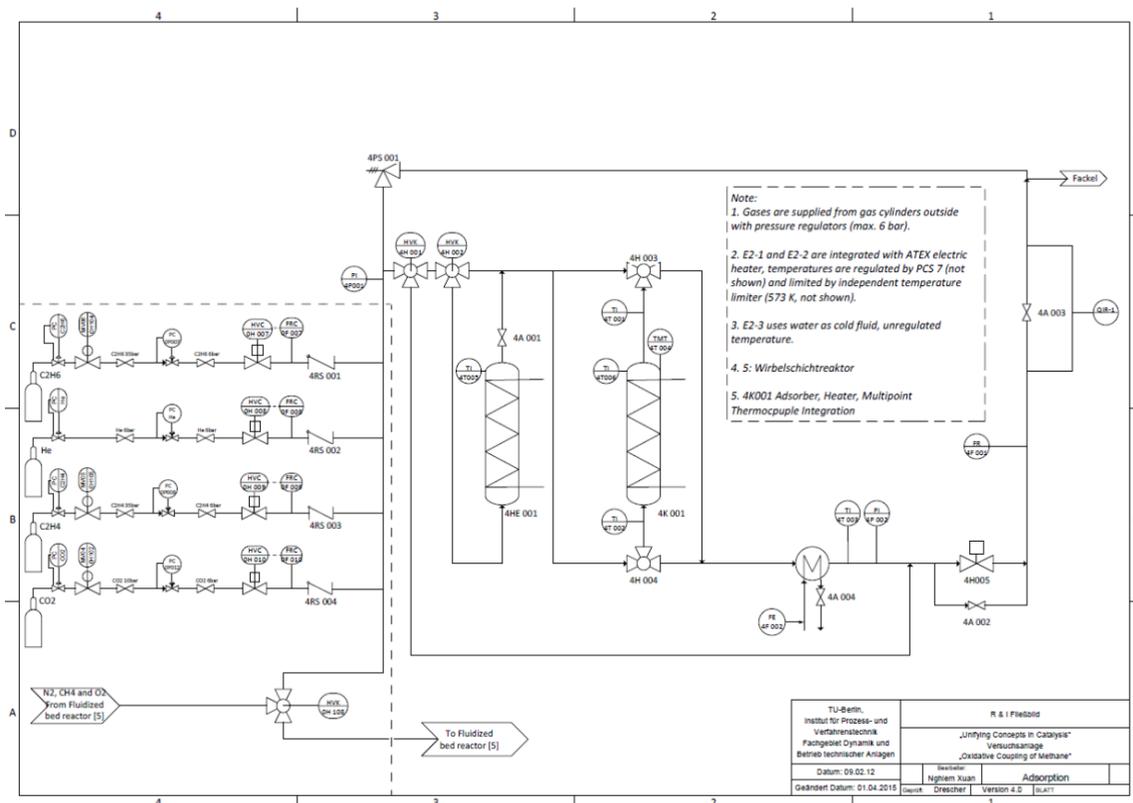
Determinación de Curvas de ruptura.

Las curvas de ruptura permiten caracterizar el desempeño de un material adsorbente en condiciones de operación típicas. Estas fueron determinadas en un módulo de adsorción en la escala piloto, disponible en la miniplant UniCat ubicada en la Universidad Técnica de Berlín, cuyo diagrama de flujo de proceso se presenta en la Figura 2-8

Figura 2-7 Equipo para la medición de isotermas de adsorción Belsorp Mini II ®



Figura 2-8 Diagrama de instrumentación y tubería del sistema de adsorción de la miniplanta UniCat



El sistema está equipado con cilindros a presión y controladores de flujo para cada uno de los gases involucrados, dos columnas empacadas con sistemas de control de temperatura y presión, al igual que dos sistemas de análisis de gases. Las columnas consisten en un sistema de dos columnas fabricadas en acero inoxidable, con una longitud de 1 m y 5 cm de diámetro interno. De igual manera ambas columnas cuentan con calentamiento eléctrico. El sistema está diseñado para operar a temperaturas de entre 20 °C y 200 °C debido a las restricciones del sistema de calentamiento eléctrico. De manera similar, la presión de operación y los flujos de las sustancias en el equipo están dada por los rangos de trabajo de los controladores de flujo másico.

El montaje cuenta con 5 controladores de flujo marca Bronkhorst modelo In-flow (para nitrógeno, metano, etano, eteno y dióxido de carbono), con intervalos de flujo de 400 ml/min hasta 10 l/min y de presión de ingreso entre 2 y 11 bares. Para el momento en que se llevaron a cabo los experimentos, no fue posible recolectar datos de temperatura a través del lecho debido a que la termocupla acoplada al equipo no se encontraba en servicio. La composición de los gases de entrada y salida a las columnas fue determinada por medio de un analizador modular infrarrojo de gases S721X de Sick Corporation. El sistema cuenta de igual manera con cromatografía de gases por medio de un MicroGC 490 agilent, equipado con detector TCD y columna PoraPlot Q para la separación de hidrocarburos ligeros, nitrógeno y dióxido de carbono.

Las curvas de ruptura se obtuvieron para metano, etano, eteno y dióxido de carbono, utilizando nitrógeno como gas de arrastre debido a que este no se adsorbe sobre la zeolita. Se prepararon mezclas al 20% de la sustancia de interés y se midieron las curvas de ruptura a 30 °C, 60 °C y 90 °C, a 3 y 6 bares, para un total de 6 ensayos por sustancia. Para las Mezclas binarias se utilizaron mezclas con una relación 1 a 4 de las sustancias de interés y se midieron a 30 °C y 90 °C a 6 bares. En el caso de la separación del sistema etano-etileno, se realizaron 2 corridas adicionales a 30 °C y 90 °C a 3 bares. Por último, se analizó una mezcla multi-componente con una composición de 22% dióxido de carbono, 17% etano, 25% etileno y 36% metano. Las condiciones de operación exploradas durante el estudio de las curvas de ruptura se resumen en el Anexo 1 (Diseño experimental para la determinación de curvas de ruptura). La determinación de las curvas de ruptura se puede explicar en una secuencia de cinco etapas:

1. Inicio. En esta etapa se da arranque a la planta piloto, encendiendo el sistema de control y abriendo las diferentes válvulas que dan paso a los gases del sistema. De igual manera se configuran las válvulas manuales y automáticas en el sistema.
2. Purga e inertización. Debido a la posibilidad de ingreso de aire al sistema, las columnas se purgan con un flujo de 200 ml/min nitrógeno para desplazar cualquier gas que pueda estar en el interior de estas, a la vez que se someten a una temperatura de 150 °C. Una vez los detectores muestran la presencia de solo nitrógeno, se detiene el flujo y la columna se somete a una presión de 0.91 bar de vacío a la misma temperatura durante 2 horas.
3. Presurización. una vez se purga el sistema, la columna se deja enfriar por medio de convección natural y se le inyecta nitrógeno para ocupar el espacio vacío. Una vez la columna ha alcanzado la temperatura ambiental, el sistema se lleva a la presión y temperatura de trabajo deseada. La presurización se lleva a cabo por medio de un flujo de 1 l/min de nitrógeno.
4. Adsorción: con el sistema cerrado y el flujo de los gases a través del bypass, se determinan los flujos de los gases que se desean analizar. En el caso de la medición de las isothermas para componentes puros, se establece un flujo de 0.2 SLPM (Litros por minuto en condiciones estándar) de la sustancia de interés y un flujo de 0.8 SLPM para el nitrógeno. Una vez verificada la composición del gas, se procede a abrir el paso por la columna de adsorción y a cerrar el bypass. El ensayo se da por terminado cuando la composición de los gases a la salida del sistema es igual a la composición del gas alimentado.
5. Purga e inertización. Se repite el proceso descrito en el numeral 3 para desorber los gases que fueron adsorbidos durante las mediciones.

Capítulo 3 Resultados: Producción y caracterización de zeolita Ca-X como tamiz molecular.

En el presente capítulo se muestran los resultados de los ensayos llevados a cabo para la síntesis de zeolita X a partir de ceniza de cascarilla de arroz. También se presentan los resultados obtenidos en el proceso de intercambio catiónico para la obtención de la forma cálcica de la zeolita X. Finalmente se describen los resultados obtenidos en los estudios de formulación de las mezclas para la granulación de los tamices moleculares y los ensayos de adsorción de gases.

3.1 Síntesis de Zeolita Na-X

3.1.1 Homogenización de las materias primas

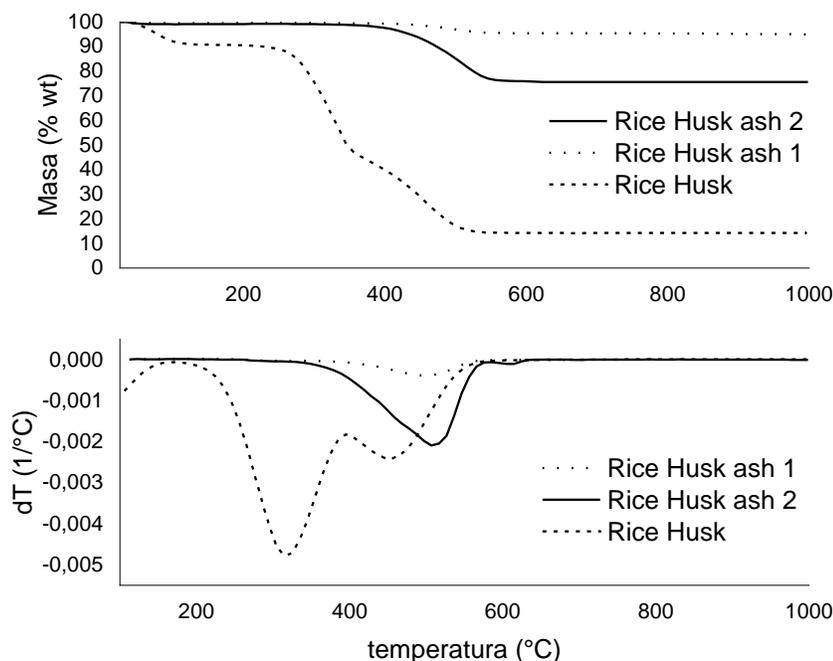
Como se mencionó en el capítulo anterior, por simple inspección se verifica que las cenizas de cascarilla de arroz aún cuentan con material carbonáceo en su estructura Figura 3-1.

Figura 3-1 Ceniza de cascarilla de arroz (Molinos roa). Izquierda, ceniza de cascarilla de arroz sin calcinar. Derecha, ceniza de cascarilla de arroz calcinada



Para determinar la cantidad de material no inorgánico remanente en la estructura, dos muestras de diferentes lotes de ceniza fueron analizadas. Se utilizó una rampa de calentamiento de 1 °C/min. En la figura 3.2 se reportan los resultados de los análisis termogravimétricos.

Figura 3-2 Análisis termogravimétrico de la ceniza de cascarilla de arroz. (---) cascarilla de arroz; (___) Ceniza de cascarilla de arroz 1; (.....) Ceniza de cascarilla de arroz 1



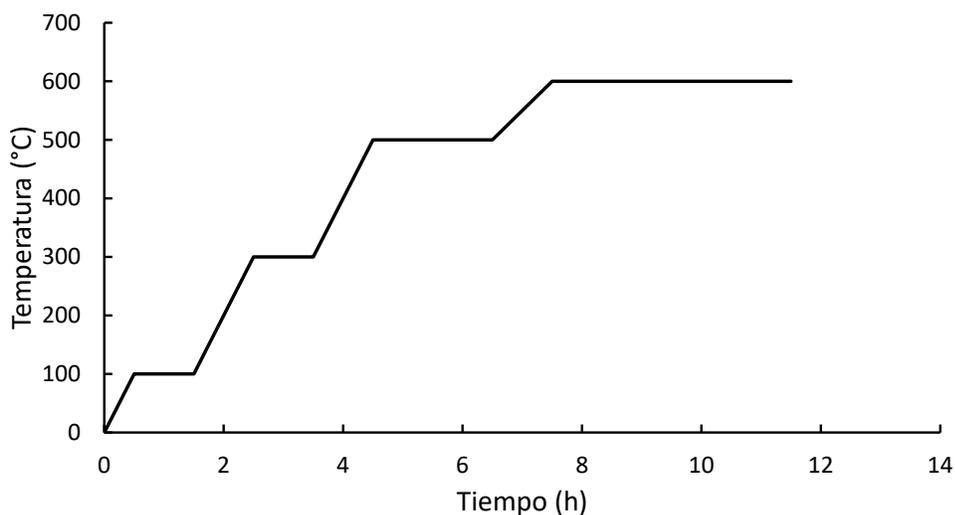
Como se observa, después de los 550 °C la masa de las muestras se mantiene constante, encontrando un contenido de cenizas para la cascarilla de arroz de 14.2 %. Se observan dos instantes de pérdida de masa a diferentes temperaturas, inicialmente por encima de los 300 °C y otro por encima de los 450 °C. Esto es congruente con la degradación de estructuras menos ancladas al material mineral de las cenizas, el cual sufre oxidación completa a bajas temperaturas. Por su parte, el material que reacciona a temperaturas superiores se comporta de forma similar a los coquizados en catalizadores de craqueo, y es de esperar que sean materiales de mayor peso molecular, anclados químicamente o más fuertemente adsorbido sobre las cenizas.

Adicionalmente, este ensayo permitió determinar que el contenido de material inorgánico en las cenizas puede llegar al 75%. Esto es un factor que influiría en el proceso de

extracción de silicio, ya que se podría terminar con material no deseado en la solución de silicato.

Tomando en cuenta estos resultados de los termogramas, y con base en las zonas de pérdida de masa identificadas para la cascarilla sin tratar, se definieron las condiciones de calcinación. La temperatura final de calcinación se definió al verificar la temperatura a la cual, la ceniza con menor contenido de material no orgánico dejaba de perder masa. (figura 3.3).

Figura 3-3 Rampa de calentamiento para calcinación de las cenizas.



Cinco muestras de diferentes quemados de cascarilla de arroz fueron sometidas al procedimiento de calcinación, y se realizó el registro de la masa de las muestras antes y después del procedimiento. Una vez calcinadas las muestras, fueron molidas y mezcladas. Los resultados correspondientes se presentan en la Tabla 3-1, y como se observa, se encuentra una heterogeneidad en la pérdida de peso material. Esto está relacionado con diferencias en los tiempos de residencia de la cascarilla en el quemador. Por otra parte, la cantidad de material carbonáceo que queda depositado sobre la matriz inorgánica depende de la temperatura a la cual se llevó a cabo la quema y de la cantidad de oxígeno presente al momento de la combustión.

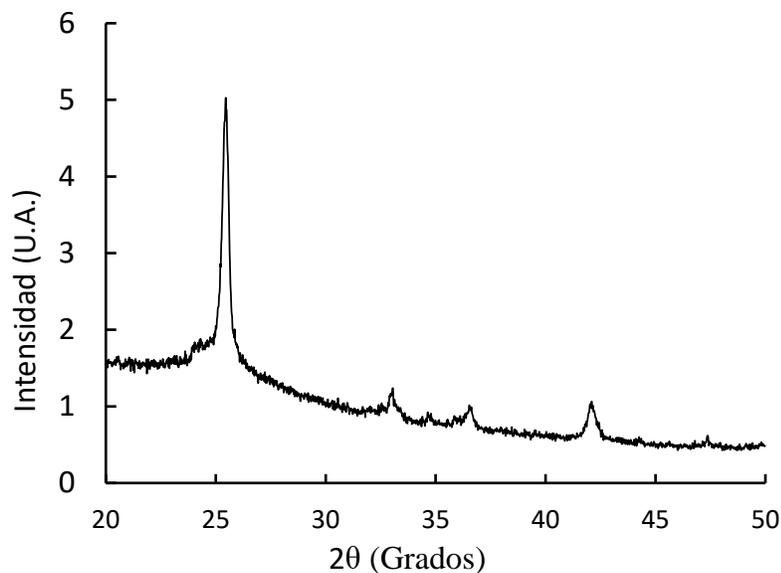
Tabla 3-1 Pérdida de masa para cada una de las muestras calcinadas

Muestra	Masa inicial (g)	Masa Final (g)	% perdida
1	847	741.9	12.4%
2	910	807.1	11.3%
3	865	748.2	13.5%
4	885	789.4	10.8%
5	875	767.4	12.30%

3.1.2 Caracterización de las materias primas

Una fracción de la mezcla calcinada fue tomada y sometida a análisis de difracción de rayos X (ver Figura 3-4) y microscopía electrónica de barrido (ver Figura 3-5).

Figura 3-4 Difractograma obtenido para la ceniza de cascarilla de arroz calcinada.



En la figura 3-4 se puede observar que la ceniza entre 23 y 26 grados se presenta una cresta en el difractograma, mostrando una presencia de material amorfo en la mezcla. Por otra parte, se evidencia la presencia de picos en 25.5, 33, 34.7, 36.6 y 42.1 grados, correspondientes a las reflexiones del óxido de silicio con fase cristalina α -cristobalita. Esta

reportado que la inhalación de las diferentes fases cristalinas del silicio está altamente ligada a casos de neumoconiosis debido a la deposición del material particulado en los pulmones [33],[34]. Esto hace necesario el uso de tapabocas durante los periodos de experimentación. De igual manera, en la Figura 3-5, se pueden observar algunas estructuras propias de la naturaleza de la cascarilla de arroz, reflejando la función del silicio como agente estructural en la materia orgánica [35].

Figura 3-5 Fotografía de microscopía electrónica de barrido de la ceniza calcinada.



En la tabla 3-2 se reportan las composiciones obtenidas de aluminato de sodio (fuente de aluminio), y de la ceniza de cascarilla de arroz (Fuentes de silicio). Las composiciones se encuentran expresadas como sistemas de óxidos para facilitar el cálculo de las formulaciones, en la posterior activación de la ceniza y la producción de la zeolita.

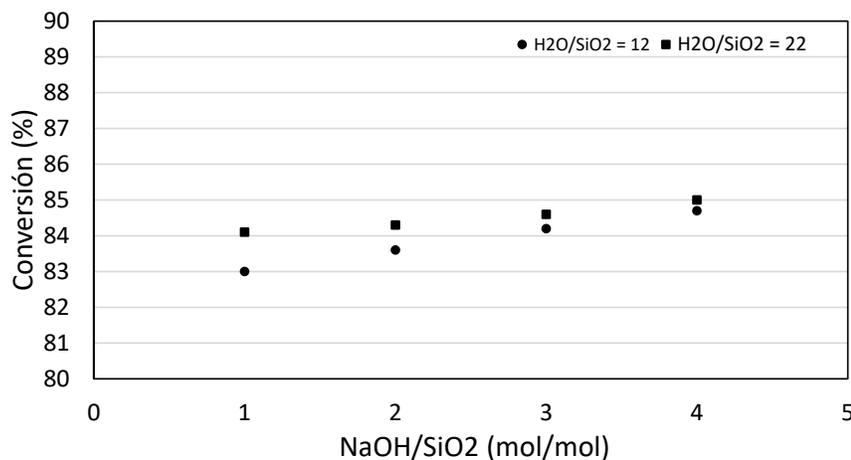
Tabla 3-2 Composición de las materias primas por medio de FRX y AAS.

Componente	Silicato de sodio (%p)*	Aluminato de sodio (%p)**
SiO ₂	23.620	0.056
Al ₂ O ₃	0.230	18.397
Na ₂ O	19.14	10.491
K ₂ O	0.90	0.067

3.1.3 Activación del silicio.

Como se explicó en la sección 2.1.3, múltiples experimentos fueron realizados para determinar las mejores condiciones en la extracción del silicato. La cantidad de agua e hidróxido de sodio adicionados a las cenizas fueron las primeras variables analizadas y los intervalos de estudio se definieron respecto a reportes de la literatura [20]. Los resultados de esta exploración se encuentran representados en la figura 3-6.

Figura 3-6 Conversión de óxido de silicio a silicato de sodio en función de las relaciones molares de H₂O/SiO₂ y NaOH/SiO₂. 30 minutos de reacción a 150 °C.

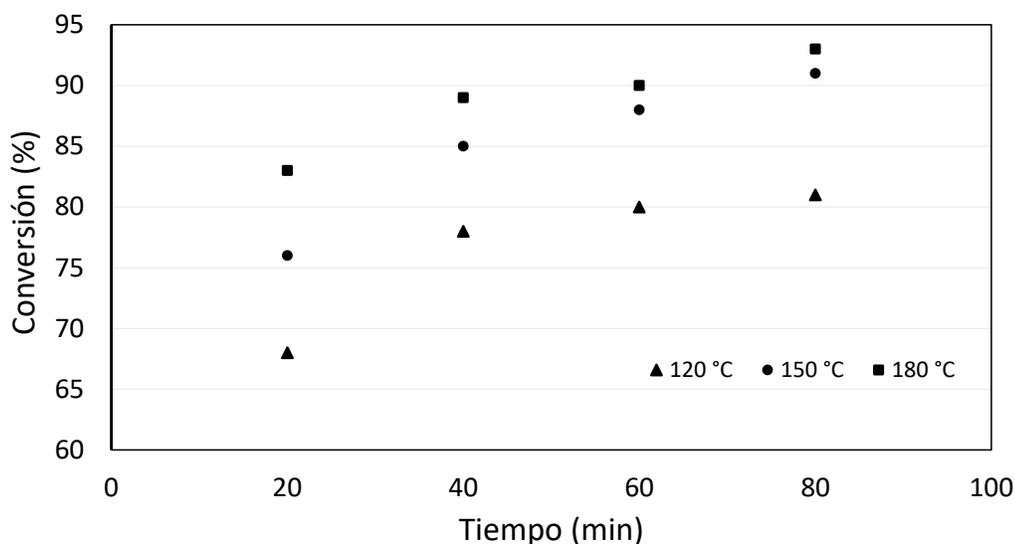


Como se verifica, la conversión del óxido de silicio en silicato soluble no se ve afectada de forma significativa por la cantidad de agua o de hidróxido de sodio presente en la muestra. También se encontró que para aquellos ensayos en los cuales se tiene una mayor relación H₂O/ SiO₂, se presentan menores viscosidades al momento de realizar la filtración, facilitando la recuperación de la solución. Es de notar que, si bien la conversión cambia

poco en ambos casos, esto se puede deber a la temperatura de reacción a la cual se están llevando a cabo los experimentos.

En la figura 3-7 es posible observar que el incremento en la temperatura conlleva al incremento en la conversión hacia el silicato, encontrando una conversión del 83% a una temperatura de 180°C en tan solo 20 minutos. Según la tendencia encontrada para 120°C, es de esperarse una conversión constante a tiempos mayores de 80 minutos. Para tiempos mayores de 60 minutos se alcanzan conversiones mayores al 80% para las temperaturas trabajadas.

Figura 3-7 Conversión de silicio a silicato de sodio en función de la temperatura y el tiempo de reacción.



Basados en estos resultados, se decidió trabajar con una relación de NaOH/SiO₂ de 2, debido a que se maneja una conversión similar que para las de mayor relación. Además, una mayor adición de NaOH tendría incidencia directa en los parámetros de trabajo en la producción de zeolita, aumentando los niveles de ion sodio en el proceso de cristalización y llevando a fases no deseadas. Por otra parte, se definió el uso de un valor de 22 para el parámetro H₂O/SiO₂, debido a que nos permite una mayor dilución de los iones sodio y facilita la separación por medio de filtración.

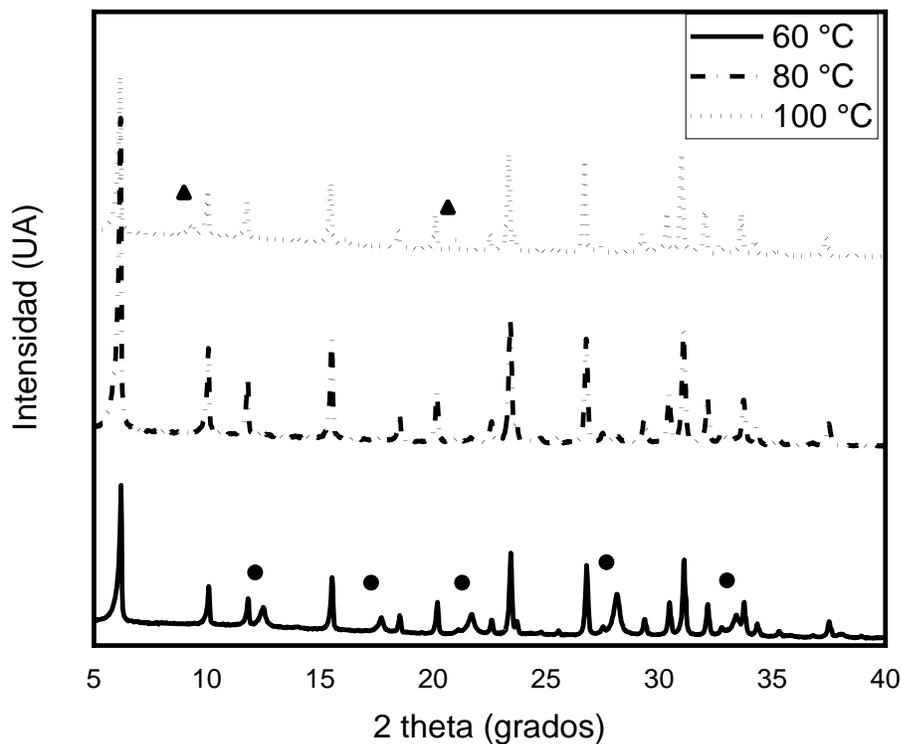
3.1.4 Estudios exploratorios.

Siguiendo los procedimientos expuestos entre las secciones 2.1.4 y 2.1.8, se analizaron las variaciones de temperatura, tiempo de cristalización y la formulación de la mezcla.

Variación de la temperatura

La figura 3-8 se reportan los difractogramas de tres muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de cristalización, utilizado un gel con composición $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:4 \text{ SiO}_2:16 \text{ Na}_2\text{O}:325 \text{ H}_2\text{O}$ y utilizando un tiempo de 8 horas. Para las tres temperaturas de cristalización se encontró la presencia de la fase cristalina Faujasita. Al usar una $T_c=60 \text{ }^\circ\text{C}$ se encuentran varias reflexiones que coinciden con la formación de la zeolita P. A $T_c=80 \text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra una mejora en la cristalinidad de la muestra, reflejado en el crecimiento de los picos característicos de la estructura GIS (zeolita P). Adicional a esto, se encuentra que no aparecen otras fases cristalinas a esta temperatura. Por otra parte, a $T_c=100 \text{ }^\circ\text{C}$, se encuentra la aparición de la estructura FER acompañando a la estructura FAU.

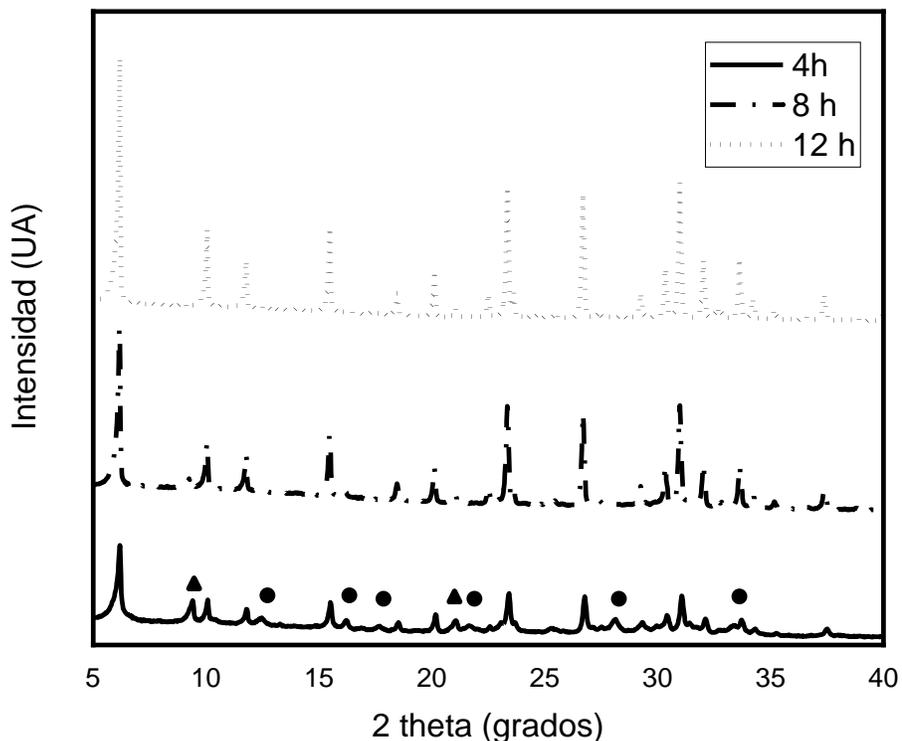
Figura 3-8 Efecto de la temperatura de cristalización sobre la cristalinidad de la zeolita X. la formulación $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:4 \text{ SiO}_2:16 \text{ Na}_2\text{O}:325 \text{ H}_2\text{O}$ cristalizadas a 60°C , 80°C y 100°C por un periodo de 8 horas. Las reflexiones resaltadas representan: ▲ Estructura FER; ● Estructura GIS



Variación del tiempo de cristalización

Para evaluar los cambios debidos a la variación de los tiempos de cristalización, se sintetizaron tres muestras utilizando un gel de síntesis de composición $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 16 \text{ Na}_2\text{O} : 325 \text{ H}_2\text{O}$, las cuales se cristalizaron a 90°C por un periodo de 4, 8 y 12 horas. Basado en los resultados presentados en la figura 3-9, se encontró que a bajos tiempos de cristalización se presenta la formación de una estructura FAU, a la vez que aparecen estructuras GIS y FER (resultado a 4 horas). Por otra parte, cuando se aumenta el tiempo de cristalización, se observa un aumento de cristalinidad de la fase FAU, representado en el incremento de los picos en las reflexiones presentes a 2θ igual a $6.2; 23.4$ y 27.2 . También se observa la desaparición de otras fases cristalinas.

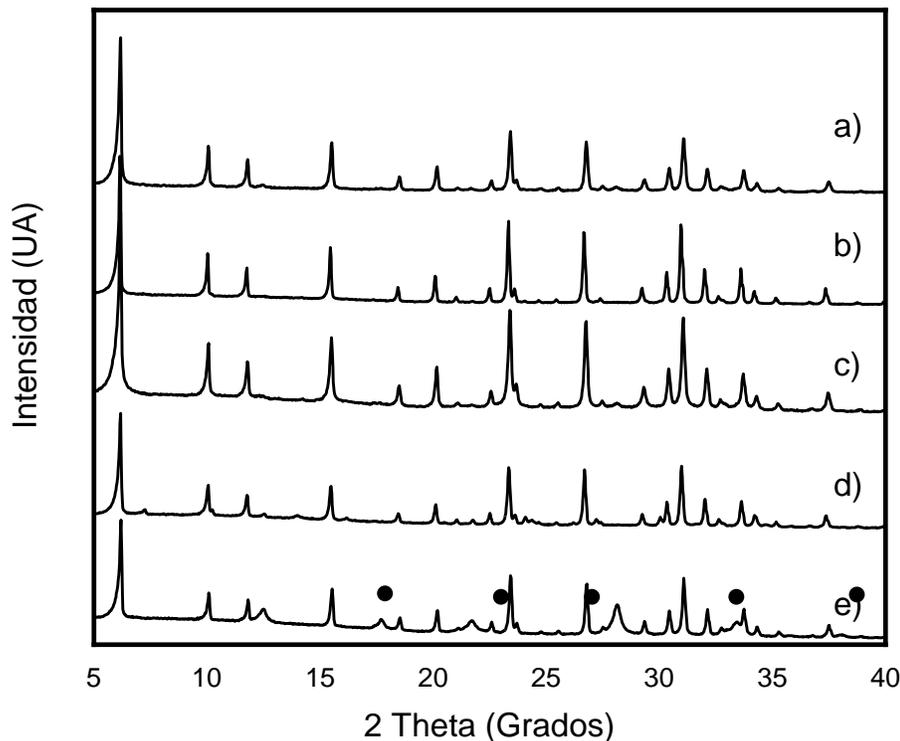
Figura 3-9 Efecto del tiempo de cristalización sobre la cristalinidad de la zeolita X. la formulación $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 16 \text{ Na}_2\text{O} : 325 \text{ H}_2\text{O}$ cristalizadas a 90°C por un periodo de 4, 8 y 12 horas. Las reflexiones resaltadas representan: \blacktriangle Estructura FER; \bullet Estructura GIS



Variación de la composición

En la Figura 3-10 se puede observar la incidencia de la composición del gel de síntesis al variar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Como se observa, esta variación genera cambios en la cristalinidad relativa de las muestras, sin notar presencia de fases diferentes. Por otra parte, al variar la cantidad de sodio presente en el gel de síntesis, se aprecia la aparición de la fase GIS cuando se trabaja a bajas concentraciones de sodio.

Figura 3-10 Efecto de la composición del gel de síntesis sobre la cristalinidad de la zeolita X. las formulaciones cristalizadas a 90 °C por un periodo de 8 Horas. a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$; $\text{NaOH/Litro}=3$; b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$; $\text{NaOH/Litro}=2.5$; C) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8$; $\text{NaOH/Litro}=2.5$; d) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$; $\text{NaOH/Litro}=2.5$; e) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6$; $\text{NaOH/Litro}=2$. Las reflexiones resaltadas representan estructura GIS.



Teniendo en cuenta los análisis exploratorios, se decidió realizar un análisis de superficie de respuesta por el método Box-Behnken con 4 factores continuos, 1 bloque y 3 puntos centrales para un total de 27 ensayos. De esta manera se analizaron las variables que se muestran en la tabla 3-3.

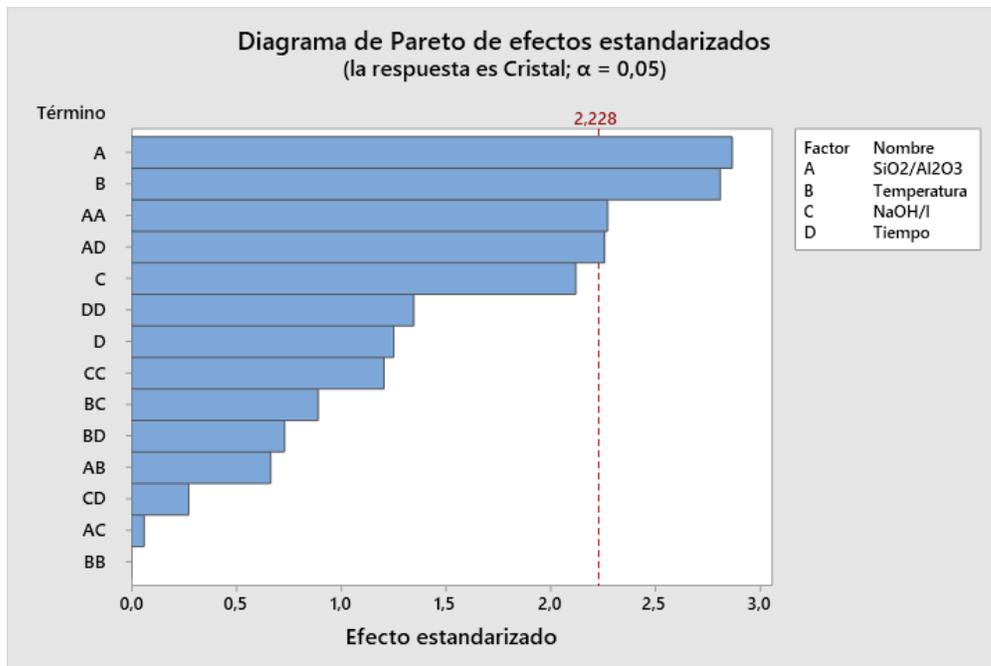
Tabla 3-3 Límites de las variables de diseño.

Variable	Mínimo	Máximo
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	3	7
Temperatura (°C)	70	100
NaOH/litro (mol/litro)	2.2	2.8
Tiempo (horas)	8	14

Las tablas que recopila las condiciones de operación de este diseño de experimentos, y los resultados correspondientes, se encuentran en el Anexo 1. Para realizar el análisis de la superficie de respuesta, se tomaron dos variables de respuesta, la cristalinidad de la

muestra y la cantidad de zeolita producida por lote. Los resultados de la superficie de respuesta fueron analizados con la ayuda del software minitab 19, observado el efecto de los parámetros evaluado por medio de diagramas de Pareto. Dichos diagramas se presentan en la Figura 3-11 y 3-12.

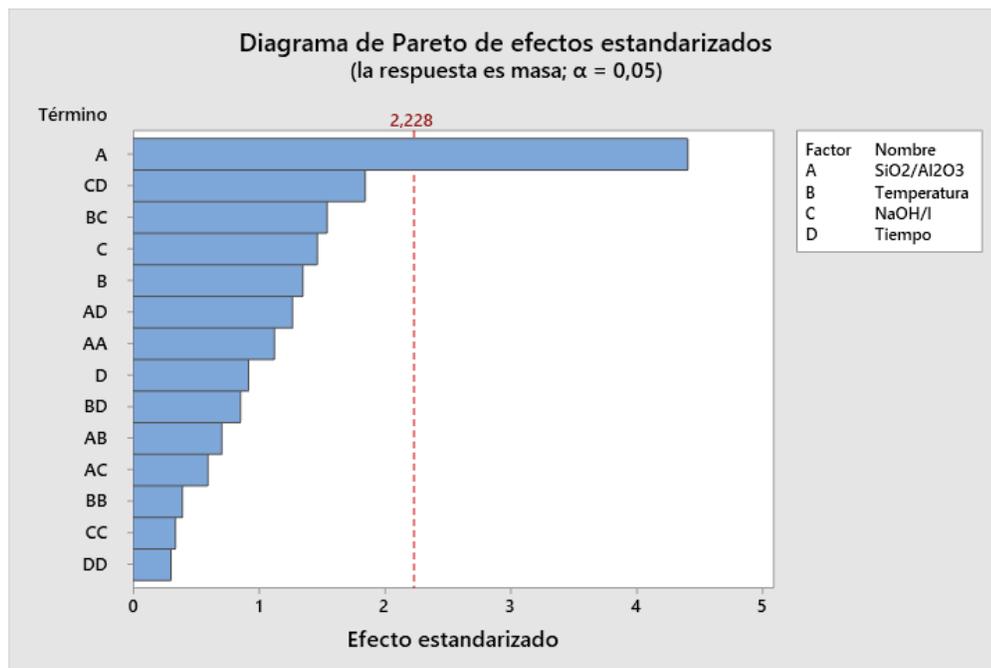
Figura 3-11 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado sobre la cristalinidad de las diferentes variables analizadas



Como se observa en la Figura 3-11, y como era de esperarse, los mayores efectos en la cristalinidad se dan por la modificación de la relación silicio/aluminio. Según lo reportado por Lechert et al [28], al modificar la concentración de NaOH en el gel de síntesis, dentro del intervalo requerido para la obtención de zeolita X, su incidencia sobre la aparición de otras fases tiende a ser baja. En comparación, la relación de SiO₂/Al₂O₃, modifica tanto la aparición de zeolita X como la posible presencia de zeolita A y zeolita Y. El efecto de las variables estudiadas sobre el rendimiento másico de la cristalización se presenta en la Figura 3-12. Debido a que la zeolita X tiene una baja relación Si/Al, es de esperarse que aquellas formulaciones que contienen una menor relación SiO₂/Al₂O₃ generen una mayor cantidad de cristales. Esto es debido a que dispondrán de una mayor cantidad de silicio

para fijarse en las estructuras, y podrán genera una mayor cantidad de cristales al final de la cristalización.

Figura 3-12 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado sobre la masa obtenida de cristales de las diferentes variables analizadas



Basados en estos ensayos, y teniendo en cuenta que dentro del sistema se observó una baja en la cristalinidad de las muestras cuando se acercaban al punto central con baja concentración de NaOH, se decidió tomar los valores para el ensayo que representaban la mejor muestra de todas las desarrolladas. En este caso, se evidenció que la muestra 11 cuenta con una alta cristalinidad y una buena cantidad de zeolita producida.

3.1.5 Ensayos a escala piloto

Los ensayos a escala piloto se realizaron utilizando una formulación del ensayo 11 (1 Al₂O₃ : 3 SiO₂ : 4.62 Na₂O : 225.4 H₂O) a una temperatura de 85 °C y durante 14 h. Se produjeron 3 lotes de zeolita a partir de un gel madre de 4 kg. Los resultados de estos ensayos se reportan en la Figura 3-13 y en la Tabla 3-4. Para los tres ensayos de escalado, se encontró la formación de zeolita Na-X con una cristalinidad superior al 90% comparada con el patrón

de medición. De igual manera, no se encontró la presencia de otras fases en el proceso de síntesis.

Figura 3-13 Difractogramas de zeolita Na-X Producida a escala

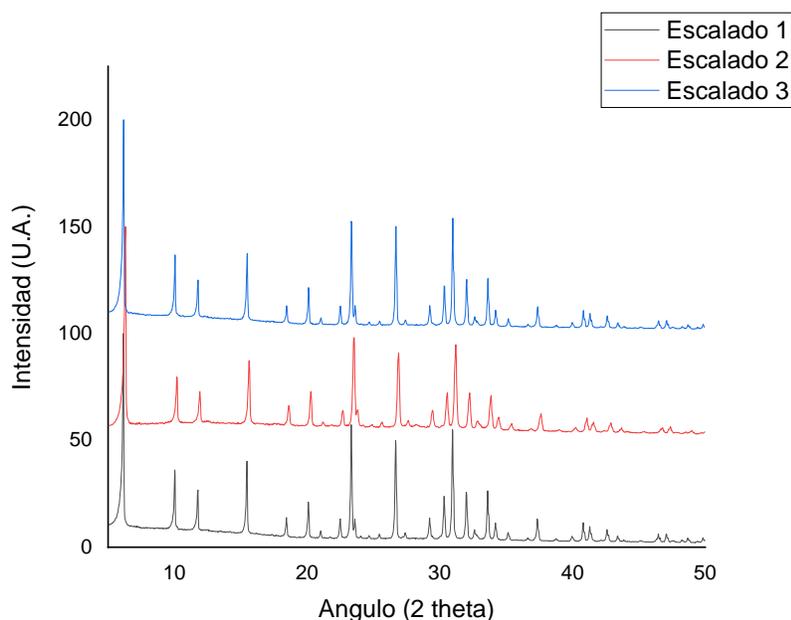


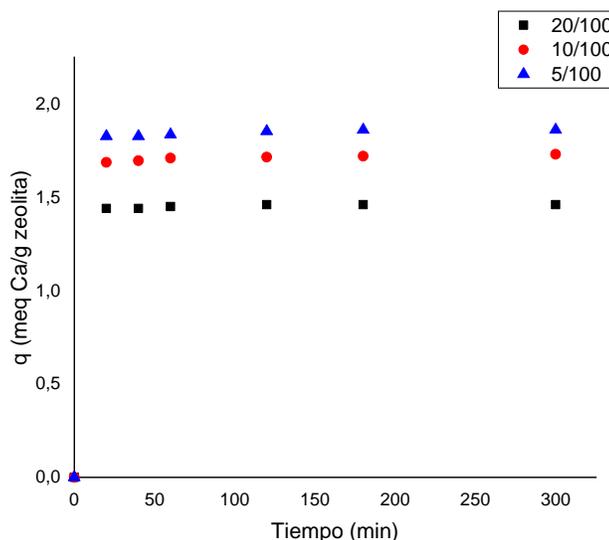
Tabla 3-4 Cantidad de zeolita escalada y cristalinidad relativa

Muestra	Cristalinidad	Cantidad producida	Otras fases
Escalado 1	95,4%	358,5 g	No
Escalado 2	93,6%	361,7 g	No
Escalado 3	94,7%	355,8 g	No

3.2 Intercambio catiónico para la obtención de zeolita Ca-X.

Los ensayos para la evaluación del grado de intercambio iónico se llevaron a cabo utilizando cloruro de calcio, debido a su alta solubilidad en agua y al pequeño tamaño del anión, el cual facilita la movilidad del calcio a través de la solución. El proceso de intercambio iónico se llevó a cabo poniendo en contacto soluciones de cloruro de calcio al 0,5 M, y variando la cantidad de zeolita agregada a la solución a una temperatura de 60° C. En la figura 3-14 se encuentran los resultados obtenidos a partir de los ensayos de intercambio iónico.

Figura 3-14 Ensayos de intercambio catiónico para producción de zeolita Ca-X



Como se observa, el sodio incorporado en la zeolita se retiró y sustituyó eficazmente con calcio. Durante este procedimiento se pudo determinar por medio de espectroscopia de absorción atómica que a 60 °C, con una relación de 100 ml de solución de cloruro de calcio al 0,5M a 10 gramos de zeolita X, y con una agitación de 200 RPM durante 2 horas, se obtiene una zeolita Ca-X con una relación Na/Ca de 0,57. Esto indica que se ha logrado un intercambio del 85,7% de sodio que se encontraba en la zeolita.

3.3 Aglomeración de zeolita Ca-X.

Debido a la posibilidad de un cambio en la estructura cristalina de la zeolita Ca-X, se hace necesario evaluar el comportamiento de la cristalinidad con respecto a la temperatura máxima a la cual será sometida en el proceso de calcinación. Con el fin de plantear una escala comparativa, se estableció como patrón de medida la zeolita Ca-X sin tratamiento térmico, utilizando las reflexiones mostradas en la tabla 2-1. Como es posible observar en la tabla 3-5, la pérdida de cristalinidad con respecto a la temperatura máxima de calcinación no supera el 4%. Esto concuerda con lo expresado en [36], [37], ya que la pérdida de cristalinidad para la zeolita X se encuentra a temperaturas superiores a 800°C.

Tabla 3-5 variación del grado de cristalinidad de la zeolita X con respecto a la temperatura

Muestra	Cristalinidad relativa
Ca-X 500 °C	98.5%
Ca-X 600 °C	97.9%
Ca-X 700 °C	96.6%

Para la aglomeración de zeolita Ca-X se preparó una mezcla seca con el 20% de agente aglomerante y el 80% zeolita Ca-X. Para esto se probaron diferentes niveles de humectación, encontrando que al alcanzar el 40% de agua en la mezcla, se obtenía la suficiente plasticidad inicial para iniciar el proceso de extrusión sin generar extrudidos inestables. Para valores inferiores al 40%, no se lograba el flujo de salida de la mezcla por los orificios del aparato, mientras que para valores superiores al 45% se producían mezclas que no conservaban la forma y tendían a aglomerarse.

Los aglomerados obtenidos después de su paso por el aglomerador de disco salían con los bordes suavizados y con forma esférica. Estas partículas fueron sometidas al proceso de calcinación descrito en la figura 2-6. Una vez salían los aglomerados del proceso de calcinación, se encontraba una coraza frágil recubriendo un núcleo que, al tacto, presentaba buena resistencia mecánica. Esta coraza era producto del proceso de esferonización de la partícula, debido a que el polvo de zeolita y el aglomerante presente en el equipo se adhería a la superficie del extrudido sin generar fuerzas cohesivas fuertes. Esto ayudaba a que los extrudidos no se pegaran unos a otros. En la tabla 3-6, se puede observar que el incremento en la temperatura de calcinación conlleva a un incremento en la resistencia mecánica de la partícula, como se reporta en la literatura [38].

Tabla 3-6 Resistencia mecánica obtenida para diferentes temperaturas de calcinación.

Temperatura	Resistencia Mecánica
500 °C	33.2 N
600 °C	48.3 N
700 °C	56.8 N

3.4 Evaluación del tamiz molecular

3.4.1 Caracterización del tamiz molecular

En la tabla 3-7 se encuentran los resultados obtenidos de los análisis de FRX, reportados con base en los óxidos correspondientes, al igual que las relaciones entre los componentes de la matriz de zeolita, y los valores de intercambio iónico.

Tabla 3-7 Propiedades fisicoquímicas del tamiz molecular sintetizado

Material	Propiedad	Valor
Zeolita CaX	Formula	1.02 CaO: 0.29Na ₂ O: 1Al ₂ O ₃ : 2.43 SiO ₂
	Relación Si/Al	1.21
	Relación Na/Ca	0.57
Tamiz Molecular	Intercambio ionico %	85.3%
	Langmuir Surface (m ² /g)	815.3
	Densidad de empaque (m ³ zeolita/m ³ lecho)	0.5658

Según los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido, los polvos obtenidos mediante síntesis e intercambio iónico tienen estructuras cristalinas definidas, con un tamaño de cristal inferior a 1 micra (Figura 3-14, imágenes c. Y d.). Este tamaño es característico del corto tiempo de maduración del gel de síntesis durante el proceso de nucleación. Como se reporta en la literatura para la síntesis de zeolita X [28], cuanto mayor es el tiempo de maduración del gel de síntesis, mayor es el tamaño de los cristales. Por otro lado, en la figura 3-15a. y 3-15b se pueden ver diferentes tamaños de aglomerados de polvo. En la figura 3-16, se reporta la distribución de tamaño acumulativo del sintetizado Na-X y Ca-X, y se comparan con la distribución de un patrón de polvo de zeolita de Na-X. Puede verse que la distribución de tamaño de las tres muestras es similar entre la muestra patrón y los sintetizados, mostrándonos propiedades de adherencia entre partículas similares debido al uso de los mismos procesos de producción.

Figura 3-15 Microscopia electrónica de barrido obtenida de la zeolita Ca-X sintetizada

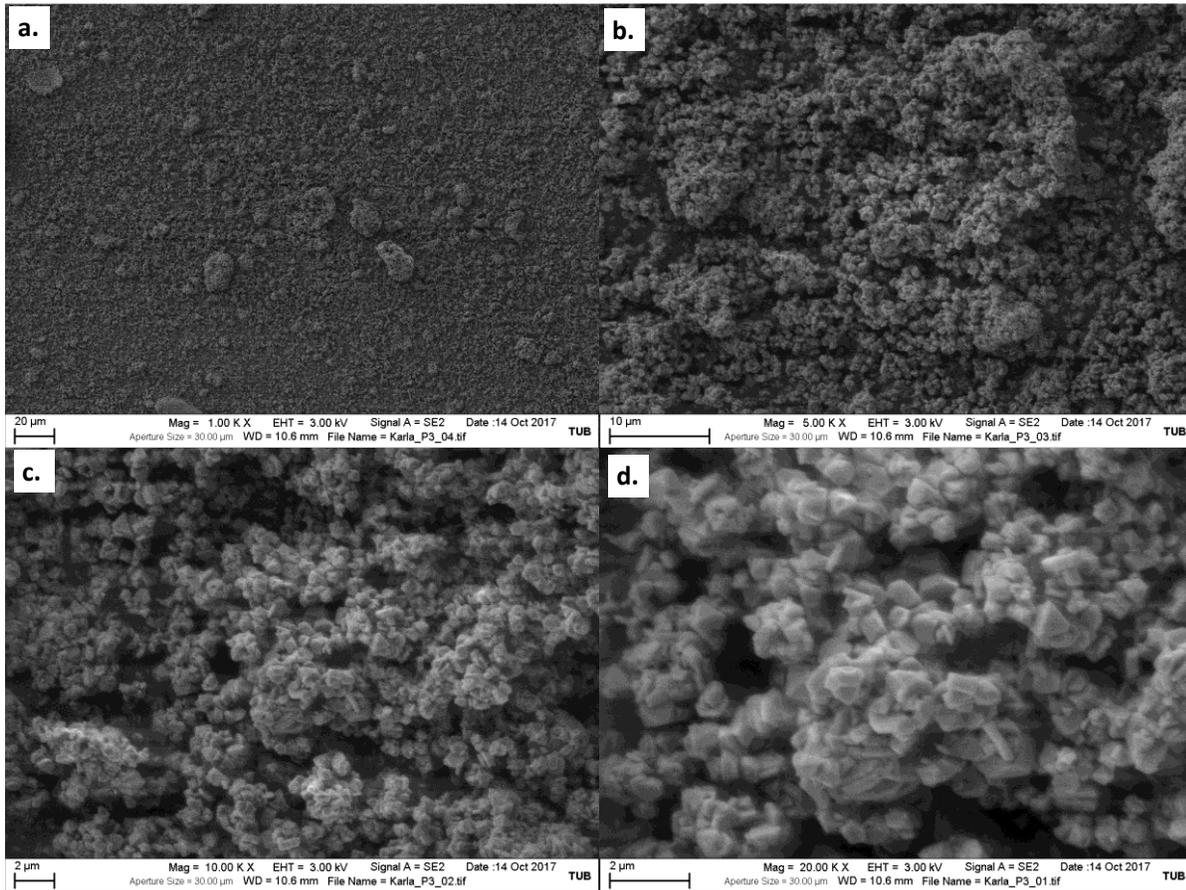
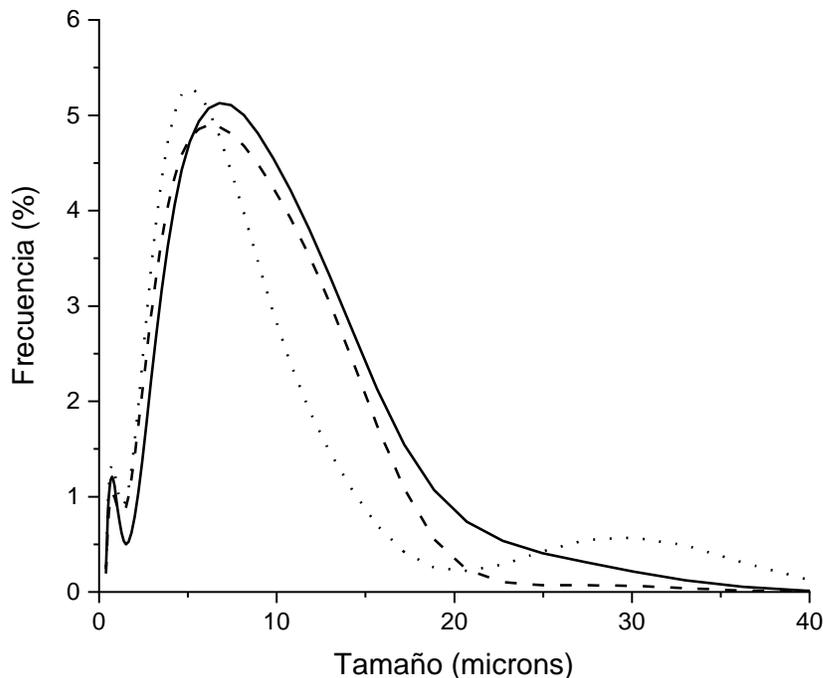


Figura 3-16 distribución de tamaño de partícula para (—) Zeolita Na-X, (---) Zeolita Ca-X y (····) patrón de zeolita Na-X

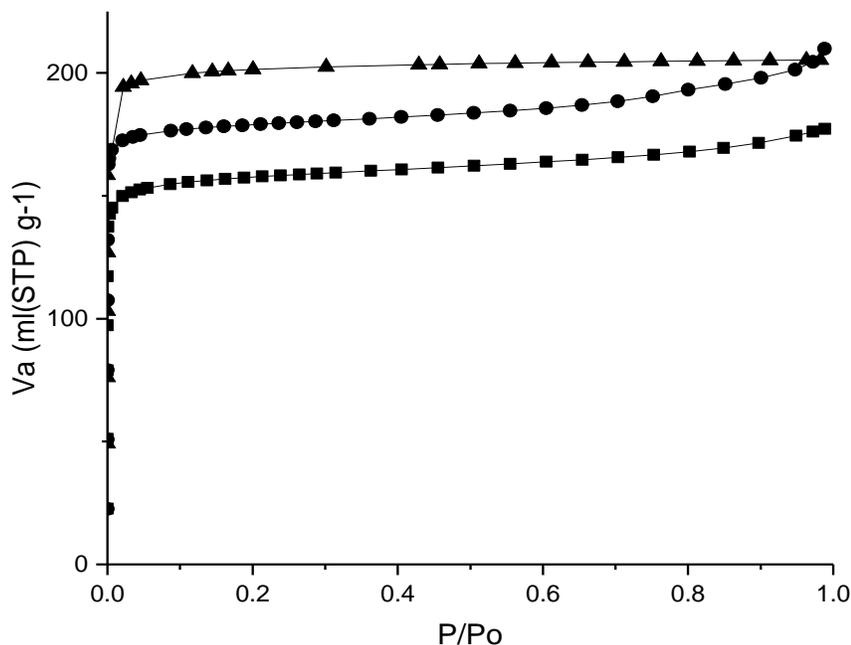


3.4.2 Adsorción de gases y mezclas sobre el tamiz molecular.

Determinación de área superficial e isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se muestran en la figura 3-17. Ambas isothermas, a decir la de la zeolita CaX y la de las perlas de tamiz molecular CaX, tienen las características de material microporoso de tipo I. Esto se evidencia debido a que casi todo el nitrógeno adsorbido se encuentra por debajo de una presión relativa de 0.1, mostrando una adsorción en monocapa. Para el tamiz molecular se observó cierta adsorción sobre una presión relativa de 0.6; este efecto es el resultado de la mezcla de macro y mesoporosidad dada por el aglomerante (i.e. actigel 208a), que es un material macroporoso [39]–[42].

Figura 3-17 Isotermas de adsorción de nitrógeno para (▲) Zeolita Na X, (•) Zeolita CaX, (■) tamiz molecular

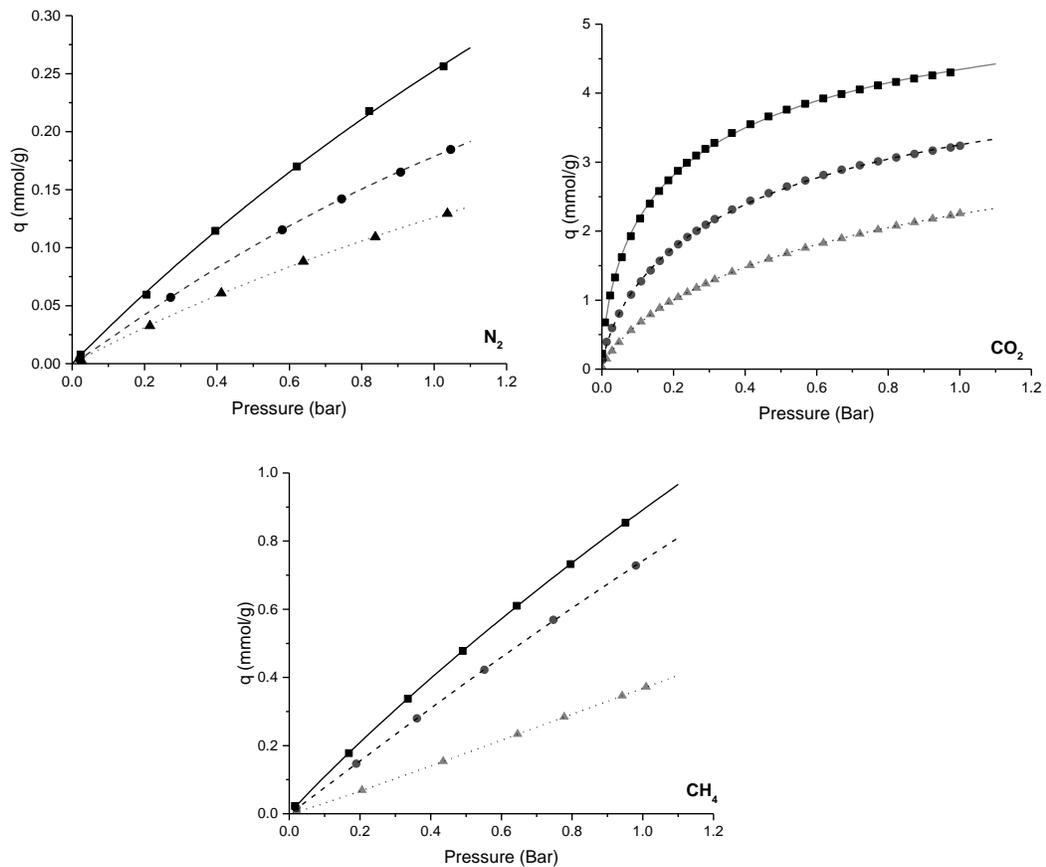


Las isotermas de adsorción para CO₂, N₂ y CH₄ a 25, 40 y 55 °C se midieron en el tamiz molecular sintetizado. Los resultados se presentan en la Figura 3-18. Todas las isotermas mostraron un comportamiento del tipo Langmuir-Freundlich (ecuación de Sips).

$$q = Q_s \frac{bP^{\frac{1}{n}}}{1 + bP^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ecuación de Sips}$$

Como era de esperar, se observó una reducción de la capacidad de absorción a temperaturas más altas. Según el modelo de Langmuir-Freundlich para un componente puro, la cantidad adsorbida (q , mmol/g) a la presión de equilibrio (P , bar) se puede calcular a partir de la cantidad adsorbida saturada (Q_s , mol/kg). En este caso, la constante de afinidad (b , 1/bar) se puede interpretar como la fuerza de la interacción entre el gas adsorbido y la superficie adsorbente, y n puede relacionarse con la heterogeneidad del sistema [43]–[45].

Figura 3-18 isotermas de adsorción para CO_2 , CH_4 y N_2 sobre tamiz molecular de zeolita Ca-X. los marcadores representan la información experimental recolectada a 298 K (■), 313 K (●) and 328 K (▴) y las líneas representan sus correspondientes ajustes al modelo de Langmuir-Freundlich a diferentes temperaturas.



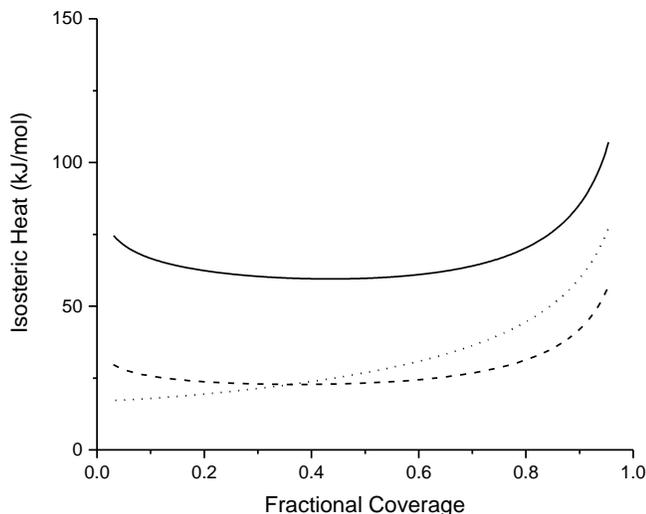
La regresión de los datos de adsorción con un modelo tipo Langmuir para los diferentes gases se realizó mediante el método de mínimos cuadrados programado en Excel. Para analizar la desviación del modelo propuesto con los datos experimentales, se calculó la desviación relativa absoluta promedio (AARD) y se muestra en la Tabla 3.8 junto con los parámetros ajustados para cada componente.

Tabla 3-8 Parámetros de la isoterma de Langmuir-Freundlich para CH₄, CO₂ and N₂ sobre el tamiz molecular de zeolita Ca-X

Componente	Temperatura	q (mmol/g)	b (1/Bar)	n	AARD
CH ₄	298	7.594	0.133	1.041	0.201%
	313	6.615	0.126	0.968	0.272%
	328	5.757	0.068	0.910	0.032%
CO ₂	298	6.244	2.283	1.566	0.891%
	313	5.355	1.546	1.400	1.051%
	328	4.628	0.943	1.305	0.479%
N ₂	298	0.831	0.435	0.920	0.651%
	313	0.553	0.475	0.916	0.383%
	328	0.366	0.523	0.909	0.776%

El modelo de Langmuir-Freundlich tiene una desventaja relacionada con el modelo de Freundlich, que no puede representar adecuadamente la forma de la isoterma a baja presión debido a que no representa el límite correcto de la ley de Henry [46]. Para el modelo de Langmuir-Freundlich, la constante de equilibrio de adsorción b depende de la temperatura y está relacionada con el calor isoestérico de adsorción (ΔH) a la carga fraccional de 0.5, esto significa que el calor de adsorción debe cambiar con la carga superficial. Por esta razón, el calor isoestérico de adsorción se calculó de acuerdo con la ecuación de van't Hoff como una función de la carga superficial de las isotermas en regresión [9], [38], [43], [46]. Los valores del calor isoestérico para los diferentes grados de cobertura de la superficie del adsorbente, para los diferentes gases, se presentan en la Figura 3-19

Figura 3-19 Calor isoestérico de adsorción para (—) dióxido de carbono, (---) Metano and (····) Nitrógeno con respecto a la carga superficial.



Según los resultados, la capacidad de adsorción a temperatura y presión medidas es mayor para el dióxido de carbono, seguido del metano y luego el nitrógeno. En comparación con otros trabajos, la capacidad de adsorción es similar para cada componente y debido al proceso de intercambio iónico, el aumento de la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄ para la zeolita Ca-X se puede atribuir a las interacciones de polaridad inducidas con el ión calcio en la superficie de la zeolita [17], [41], [43], [47]–[50]. Como la capacidad de adsorción de nitrógeno y metano es baja, a baja presión estas isotermas tienen un comportamiento lineal, debido a que la cobertura completa de la superficie solo se logra a altas presiones.

La capacidad de adsorción y la selectividad observada para el tamiz molecular Ca-X indica que es un material adsorbente adecuado para la separación de dióxido de carbono. Esto puede tener aplicaciones en la purificación de los efluentes del proceso de OCM, o también para aplicaciones de purificación de gas natural, de captura de CO₂, y de refinación de biogás aún en condiciones de operación de baja presión. Las isotermas de adsorción para etano y eteno no fueron determinadas en este trabajo debido a las limitaciones encontradas en los equipos de laboratorio usados en este trabajo.

Determinación de Curvas de ruptura.

Los datos obtenidos mediante los experimentos realizados en la planta piloto de la universidad técnica de Berlín se encuentran consignados en el anexo C. En las figuras 3.19 y 3.20 se presentan las curvas de ruptura de una mezcla de dióxido de Carbono al 22%, Etano al 17%, etileno al 25% y metano al 36%, a 30°C a 5 barg y 2 barg, respectivamente. Esta mezcla fue utilizada con base en los resultados obtenidos en el reactor de oxidación parcial de metano. En ambas curvas se puede evidenciar la selectividad de adsorción del tamiz molecular preferencialmente al CO₂, seguido de etileno, etano y metano, respectivamente. Se puede observar que, bajo las condiciones evaluadas, no hay una separación significativa entre los diferentes componentes, haciendo que este sistema sea poco eficiente para la separación de esta mezcla multicomponente.

Figura 3-20 Curva de ruptura para una mezcla de 4 componentes a 30 °C y 5 Bar

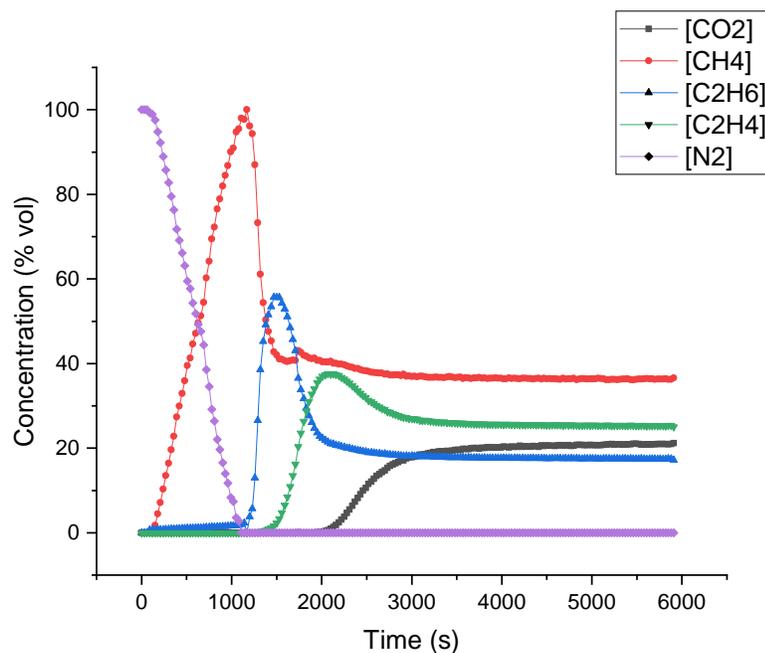
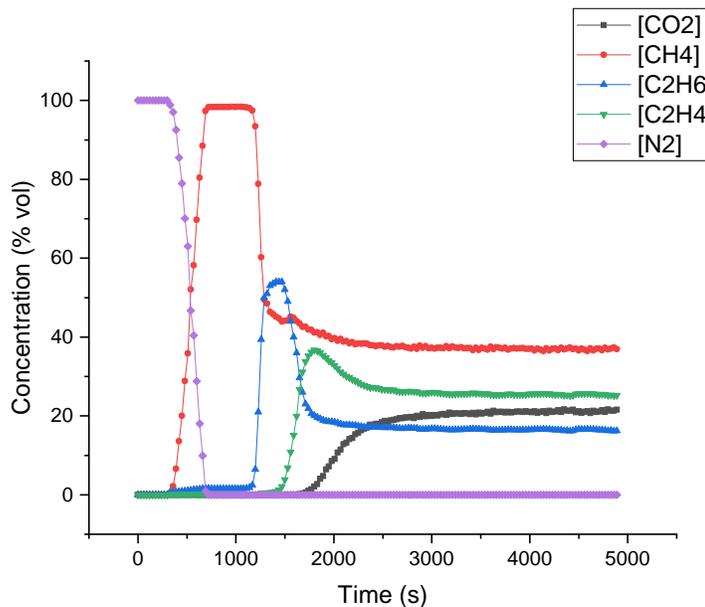


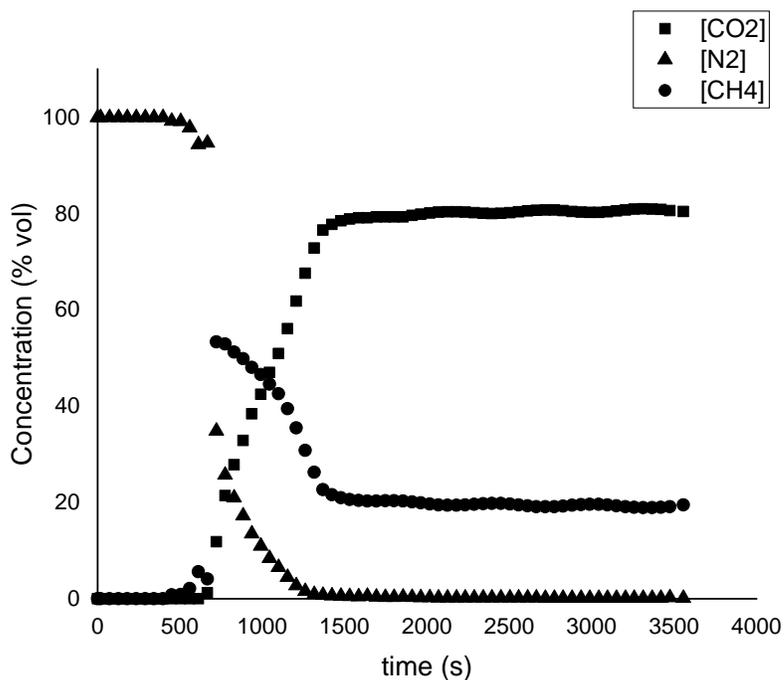
Figura 3-21 Curva de ruptura para una mezcla de 4 componentes a 30 °C y 2 Bar



Por otra parte, se puede observar en la figura 3-21 que hay una mayor selectividad hacia la adsorción de dióxido de carbono respecto de la de metano. En este caso, la adsorción selectiva del CO₂ evita que el metano se adsorba sobre la superficie. Sin embargo, esto también afecta la separación entre etileno y etano, los cuales no presentan tiempos de ruptura en la columna muy diferentes (~ 1200 s para etano y ~1500 para etileno). Esto indica que el tamiz molecular CaX biobasado puede ser potencialmente utilizado como adsorbente en una etapa de remoción de metano de un efluente de OCM.

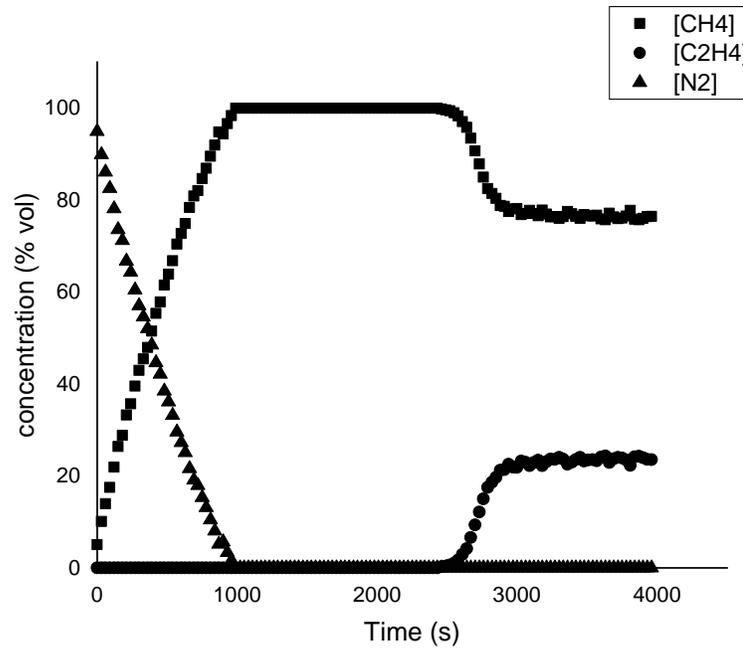
De igual manera, para el ensayo de separación de la mezcla dióxido de carbono – metano, se esperaba la salida rápida y en alta concentración de metano con una buena separación debido a la baja adsorción del metano con una salida retardada del dióxido. Como se puede observar en la figura 3.22 se encontró que, de forma contraria, en un sistema binario la alta concentración de un gas fácilmente adsorbido por el tamiz (Dióxido de carbono) genera un efecto de frenado a la salida del sistema para el material de baja adsorción debido a que se obtendrá una caída del flujo por la adsorción del dióxido de carbono.

Figura 3-22 curva de ruptura para dióxido de carbono 80% - Metano 20% at 30°C y 5 barg



En el caso de la mezcla metano- etileno, donde el etileno es adsorbido preferencialmente sobre el tamiz que el metano, se encuentra la tendencia esperada que se describió anteriormente. En este caso, la alta concentración del metano permitió una baja caída del flujo en la columna, permitiéndole separar el etileno del metano hasta el punto de saturación de la columna.

Figura 3-23. Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30 °C.



Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En este documento se presentó una descripción detallada del proceso de producción del tamiz molecular de zeolita Ca-X. Los difractogramas XRD del material sintetizado mostraron los picos característicos de una estructura de faujasita, y se verificó la formación de una estructura de zeolita Na-X. A través de resultados de espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos X se verificó la conformación de una estructura cristalina con una relación Si / Al de 1.21, y con un tamaño de cristal menor a 1 micra. Fue posible determinar que no ocurre ningún cambio de fase cristalina cuando el material se expone a un proceso de intercambio iónico con una solución de cloruro de calcio. Como resultado, del proceso de intercambio iónico la zeolita Ca-X tiene una relación Na / Ca de 0,57, intercambiando el 85,7%. Además, se sintetizó un material de alta porosidad (área superficial 815 m² / g). Otros estudios de equilibrio de adsorción a diferentes temperaturas con gases efluentes OCM indicaron que el material muestra una mayor afinidad por el CO₂, seguido por el etileno, etano, metano, mientras que el nitrógeno no presenta adsorción apreciable. Las isothermas de adsorción de los componentes puros se ajustaron con un modelo de Langmuir-Freundlich y se obtuvieron los parámetros de adsorción.

Adicional a esto, se encontró que el tamiz molecular preparado tiene una buena eficiencia para la separación de mezclas binarias cuando se presentan en concentraciones apropiadas de acuerdo con la selectividad del tamiz. Esto se puede evidenciar de forma directa en la separación de dióxido de carbono y metano, donde debido a la alta carga de dióxido de carbono, no se evidencia una separación efectiva, mientras que cuando estas

sustancias se encuentran en mezclas más complejas, se encuentra un alto tiempo de separación entre las sustancias.

4.2 Recomendaciones

- Se hace necesaria la implementación de un sistema para la prueba de materiales adsorbentes a pequeña escala con diferentes sistemas de control para la evaluación de la capacidad de adsorción a nivel local.
- De igual manera, la actualización del equipo de sortometría perteneciente al laboratorio de ingeniería química se hace necesaria debido a su antigüedad y a la necesidad de fortalecer del área de caracterización de materiales en el departamento.
- La extrusión de pellets y su posterior esferonización se muestra como una alternativa viable para la mejora de las propiedades mecánicas del aglomerado, por esto, se hace necesario una ampliación en la investigación nacional en este campo.
- Los datos obtenidos para la determinación de las curvas de ruptura pueden ser utilizados en trabajos posteriores para el modelamiento y simulación del fenómeno de adsorción.

Bibliografía

- [1] British Petroleum Co, "Statistical Review of World Energy 2017," *bp.com*. 2017, Accessed: Feb. 26, 2018. [Online]. Available: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [2] H. K. Abdel-Aal, M. A. Aggour, and M. A. Fahim, *Petroleum and Gas Field Processing*, Segunda ed. CRC Press, 2015.
- [3] K. M. Sundaram, M. M. Shreehan, and E. F. Olszewski, "Ethylene," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [4] X. S. Nghiem, "Ethylene Production by Oxidative Coupling of Methane : New Process Flow Diagram Based on Adsorptive Separation." p. 142, 2014.
- [5] P. Magnussen, "Ethylene-Keystone to the Petrochemical Industry.," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 53, no. 2, pp. 116–116, Jan. 1981, doi: 10.1002/cite.330530212.
- [6] ICIS, *Ethylene Production and Manufacturing Process*. 2007.
- [7] H. Zimmermann, R. Walzl, H. Zimmermann, and R. Walzl, "Ethylene," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [8] W. L. Leffler, in *Nontechnical Language Fourth Edition*. PennWell Corp, 2010.
- [9] D. Salerno, H. Arellano-Garcia, and G. Wozny, "Ethylene separation by feed-splitting from light gases," *Energy*, vol. 36, no. 7, pp. 4518–4523, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.03.064.
- [10] Y. Gambo, A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. A. Abdulrasheed, "Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 59, pp. 218–229, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JIEC.2017.10.027.
- [11] H. R. Godini, A. Gili, O. Görke, U. Simon, K. Hou, and G. Wozny, "Performance Analysis of a Porous Packed Bed Membrane Reactor for Oxidative Coupling of Methane: Structural and Operational Characteristics," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 877–890, Feb. 2014, doi: 10.1021/ef402041b.
- [12] H. R. Godini *et al.*, "Concurrent reactor engineering, separation enhancement and process intensification; comprehensive UniCat approach for Oxidative Coupling of

- Methane (OCM),” *Czas. Tech. Mech.*, vol. R. 109, z., 2012, Accessed: Mar. 02, 2018. [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-6174cdc6-59d6-45c1-a3af-f802183e8f83>.
- [13] C. W. Skarstrom, *Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption*, no. US2944627 A. 1960.
- [14] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, First. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- [15] A. Garcia, “Síntesis , Caracterización y Evaluación de un Tamiz Molecular para la Deshidratación de Etanol Azeotrópico,” Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2012.
- [16] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Segunda ed. Michigan: Wiley, 2003.
- [17] R. W. W. Triebe, F. H. H. Tezel, and K. C. C. Khulbe, “Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites,” *Gas Sep. Purif.*, vol. 10, no. 1, pp. 81–84, Jan. 1996, doi: 10.1016/0950-4214(95)00016-X.
- [18] J. M. Gomez Martin, “Síntesis, Caracterización Y Aplicaciones Catalíticas De Zeolitas Básicas,” Tesis Doctoral, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Madrid, 2001.
- [19] “Gas Separation by Zeolites,” in *handbook of zeolite science and technology*, Michigan: CRC Press, 2003, p. 1204.
- [20] F. Jendoubi, A. Mgaidi, and M. El Maaoui, “Kinetics of the dissolution of silica in aqueous sodium hydroxide solutions at high pressure and temperature,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 75, no. 4, pp. 721–727, Aug. 1997, doi: 10.1002/cjce.5450750409.
- [21] H. Lechert and H. Kacirek, “Investigations on the crystallization of X-type zeolites,” *Zeolites*, vol. 11, no. 7, pp. 720–728, Sep. 1991, doi: 10.1016/S0144-2449(05)80178-2.
- [22] D. Breck, E. F.-M. sieves, and undefined 1968, “Synthesis and properties of Union Carbide zeolites L, X and Y,” *Soc. Chem. Ind. London*.
- [23] G. H. Kühn, “Crystallization of low-silica faujasite ($\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \sim 2.0$),” *Zeolites*, vol. 7, no. 5, pp. 451–457, Sep. 1987, doi: 10.1016/0144-2449(87)90014-5.
- [24] H. Lechert, “The mechanism of faujasite growth studied by crystallization kinetics,” *Zeolites*, vol. 17, no. 5–6, pp. 473–482, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0144-2449(96)00041-3.
- [25] P. Recovery, C. Size, and G. H. Kiihl, “Low-silica Type X (LSX),” vol. 7, no. 1987, pp. 3–5, 2001.
- [26] ASTM, “ASTM D3906-03. Standard Test Method for Determination of Relative X-ray

- Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials,” vol. i, no. Reapproved 2008. pp. 1–7, 2008, doi: 10.1520/D3906-03R08.2.
- [27] K. Jansen, H. E. Robson, and K. P. C. N.-R. Lillerud, “Characterization of zeolites by SEM,” *Verif. Synth. Zeolitic Mater.*, vol. 2nd Revise, pp. 55-57 ST-Characterization of zeolites by SEM, 2001, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044450703-7/50109-5>.
- [28] “Chapter 44 - FAU Linde Type X Si(55), Al (45),” in *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Amsterdam: Elsevier Science, 2001, pp. 150–152.
- [29] A. Van Miltenburg, W. Zhu, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, “Adsorptive Separation of Light Olefin/Paraffin Mixtures,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. 5, pp. 350–354, May 2006, Accessed: Jul. 18, 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876206729045?via%3Dihub>.
- [30] D. M. Ruthven and S. C. Reyes, “Adsorptive separation of light olefins from paraffins,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 104, no. 1–3, pp. 59–66, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.01.005.
- [31] H. Ramírez *et al.*, “Synthesis of coal fly ash zeolite for the catalytic wet peroxide oxidation of Orange II,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 5, pp. 4277–4287, Feb. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3315-1.
- [32] H. de la Hoz, *Evaluacion Hidraulica de torres empacadas*, 1st ed. Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [33] S. Liu, N. Liu, and J. Li, “Silicosis caused by rice husk ashes,” *J. Occup. Health*, vol. 38, no. 2, pp. 57–62, Apr. 1996, doi: 10.1539/joh.38.57.
- [34] A. M. Yusof, N. A. Nizam, and N. A. A. Rashid, “Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites,” *J. Porous Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 39–47, Feb. 2010, doi: 10.1007/s10934-009-9262-y.
- [35] C. A. Arcos, D. Macías Pinto, and J. E. Rodríguez Páez, “La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 47, pp. 7–20, 2007.
- [36] P. R. dos Santos de Castroa, A. Á. B. Maia, and R. S. Angélica, “Study of the thermal stability of faujasite zeolite synthesized from kaolin waste from the Amazon,” *Mater. Res.*, vol. 22, no. 5, p. 20190321, Mar. 2019, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0321.
- [37] N. M. Musyoka, L. F. Petrik, E. Hums, A. Kuhnt, and W. Schwieger, “Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 2, pp. 575–582, May 2015, doi: 10.1007/s11164-013-1211-3.
- [38] L. García *et al.*, “Synthesis and Granulation of a 5A Zeolite-Based Molecular Sieve and Adsorption Equilibrium of the Oxidative Coupling of Methane Gases,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 4, pp. 1550–1557, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jced.7b00061.
- [39] J. A. C. Silva, A. F. Cunha, K. Schumann, and A. E. Rodrigues, “Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 187, pp. 100–107, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.12.017.

-
- [40] C. W. Purnomo, C. Salim, and H. Hinode, "Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 162, pp. 6–13, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.06.007.
- [41] V. P. Mulgundmath, F. H. Tezel, T. Saatcioglu, and T. C. Golden, "Adsorption and separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X zeolite," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 90, no. 3, pp. 730–738, Jun. 2012, doi: 10.1002/cjce.20592.
- [42] Y. Li and R. T. Yang, "Hydrogen storage in low silica type X zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 34, pp. 17175–17181, 2006, doi: 10.1021/jp0634508.
- [43] S. Hosseinpour, S. Fatemi, Y. Mortazavi, M. Gholamhoseini, and M. T. Ravanchi, "Performance of CaX Zeolite for Separation of C₂H₆, C₂H₄, and CH₄ by Adsorption Process; Capacity, Selectivity, and Dynamic Adsorption Measurements," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 349–355, Dec. 2010, doi: 10.1080/01496395.2010.508478.
- [44] G. Narin *et al.*, "Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 133, pp. 452–475, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.seppur.2014.06.060.
- [45] P. A. P. Mendes, A. M. Ribeiro, K. Gleichmann, A. F. P. Ferreira, and A. E. Rodrigues, "Separation of CO₂/N₂ on binderless 5A zeolite," *J. CO₂ Util.*, vol. 20, pp. 224–233, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.05.003.
- [46] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998.
- [47] T. Montanari *et al.*, "CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 314–319, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.10.038.
- [48] R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher, and J. Losch, "Adsorption of CO₂ on Zeolites at Moderate Temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 3, pp. 1153–1159, May 2005, doi: 10.1021/ef040059h.
- [49] S. Oddy, J. Poupore, and F. H. Tezel, "Separation of CO₂ and CH₄ on CaX zeolite for use in Landfill gas separation," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 91, no. 6, pp. 1031–1039, Jun. 2013, doi: 10.1002/cjce.21756.
- [50] H. Ahn, J.-H. Moon, S.-H. Hyun, and C.-H. Lee, "Diffusion Mechanism of Carbon Dioxide in Zeolite 4A and CaX Pellets," *Adsorption*, vol. 10, no. 2, pp. 111–128, Jun. 2004, doi: 10.1023/B:ADSO.0000039867.14756.ac.

Anexo A. Diseño experimental para la producción de zeolita Na-X

Tabla A-1 Diseño experimental con resultados de masa y cristalinidad para cada una de las muestras sintetizadas

Ensayo	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Temperatura °C	NaOH(mol)/l	Tiempo (h)	masa (g)	Cristalinidad
B1	3	70	2,5	11	9,1336	76,8%
B2	7	70	2,5	11	8,0014	62,2%
B3	3	100	2,5	11	8,7505	97,3%
B4	7	100	2,5	11	6,33	63,7%
B5	5	85	2,2	8	6,4623	58,5%
B6	5	85	2,8	8	8,3557	47,9%
B7	5	85	2,2	14	7,8248	52,1%
B8	5	85	2,8	14	6,3619	50,4%
B9	3	85	2,5	8	8,6406	58,7%
B10	7	85	2,5	8	5,5344	25,2%
B11	3	85	2,5	14	9,0277	98,3%
B12	7	85	2,5	14	8,0376	87,4%
B13	5	70	2,2	11	9,4715	10,0%
B14	5	100	2,2	11	6,0056	97,8%
B15	5	70	2,8	11	8,0188	32,4%
B16	5	100	2,8	11	7,8322	69,3%
B17	3	85	2,2	11	7,9409	98,6%
B18	7	85	2,2	11	5,2729	70,6%
B19	3	85	2,8	11	10,1561	88,9%
B20	7	85	2,8	11	6,4021	58,9%
B21	5	70	2,5	8	6,6386	10,0%
B22	5	100	2,5	8	6,3502	32,8%
B23	5	70	2,5	14	6,2697	10,0%
B24	5	100	2,5	14	7,5391	66,6%
B25	5	85	2,5	11	7,0675	53,2%

Anexo B. Difractogramas de zeolita Na-X

Figura B-1 Difractograma para el ensayo de síntesis B1 de zeolita X

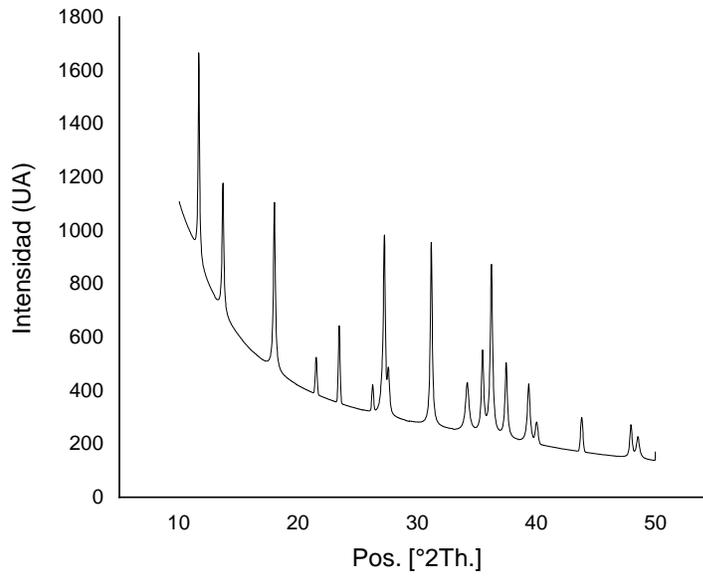


Figura B-2 Difractograma para el ensayo de síntesis B2 de zeolita X

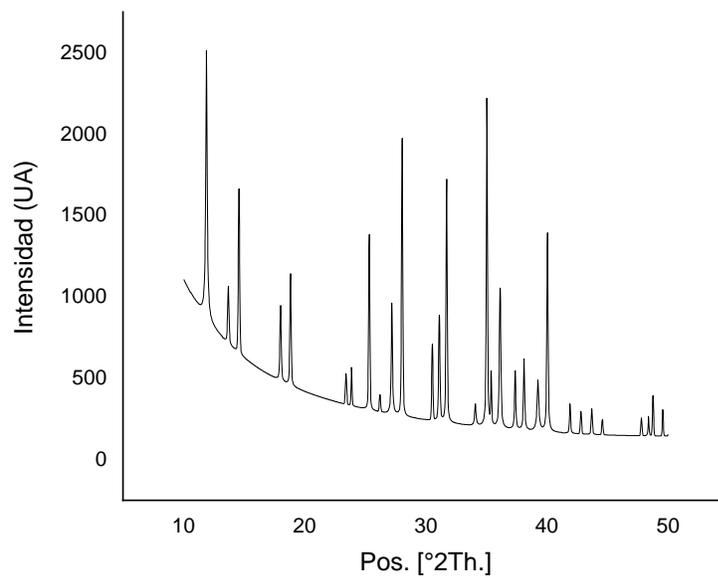


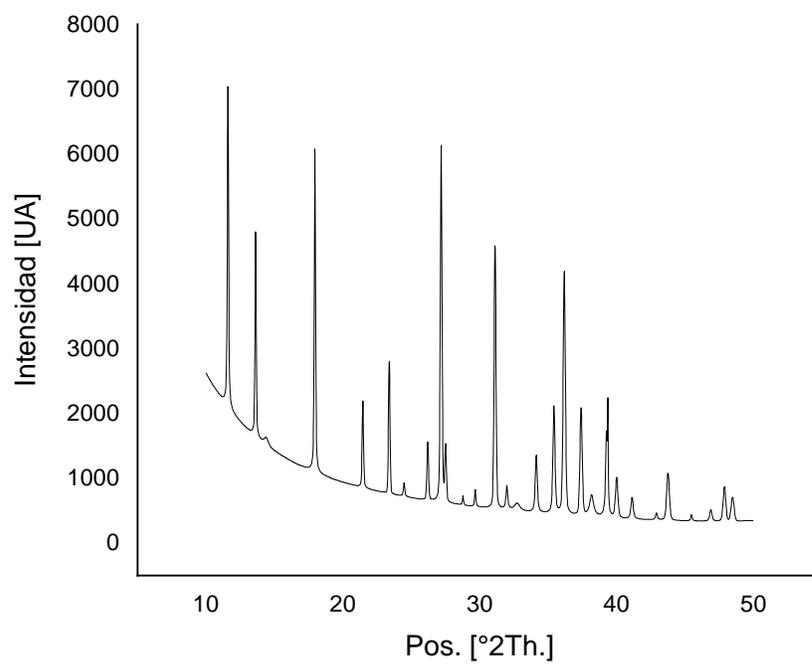
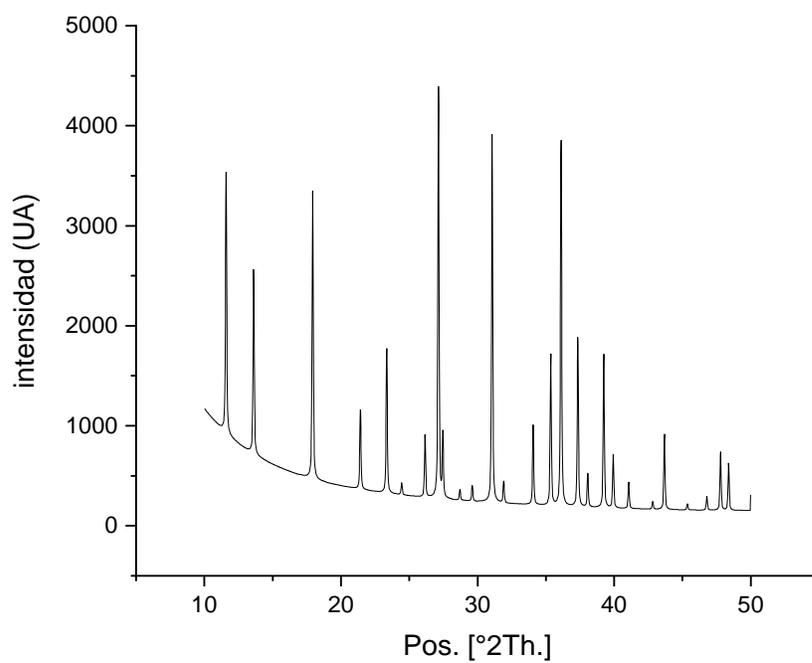
Figura B-3 Difractograma para el ensayo de síntesis B3 de zeolita X**Figura B-4** Difractograma para el ensayo de síntesis B4 de zeolita X

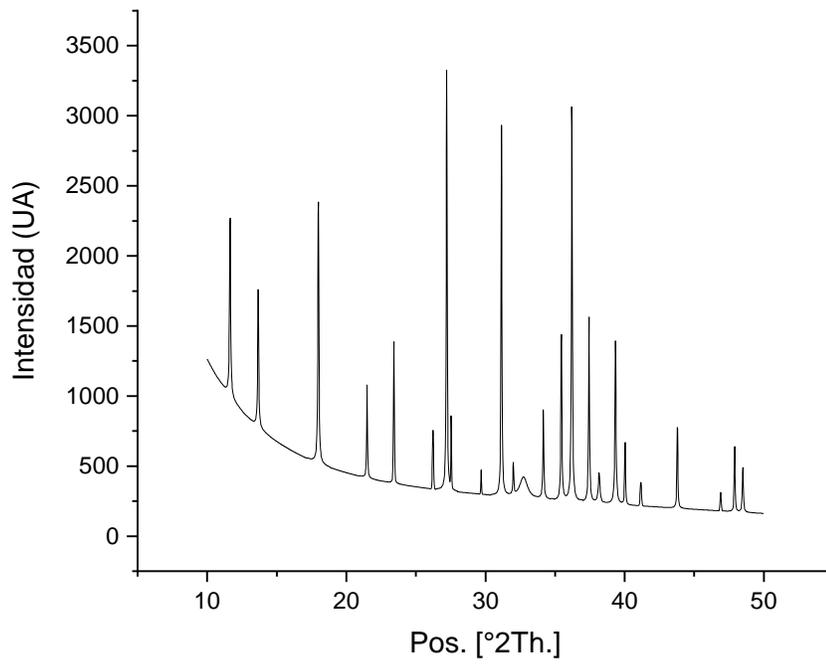
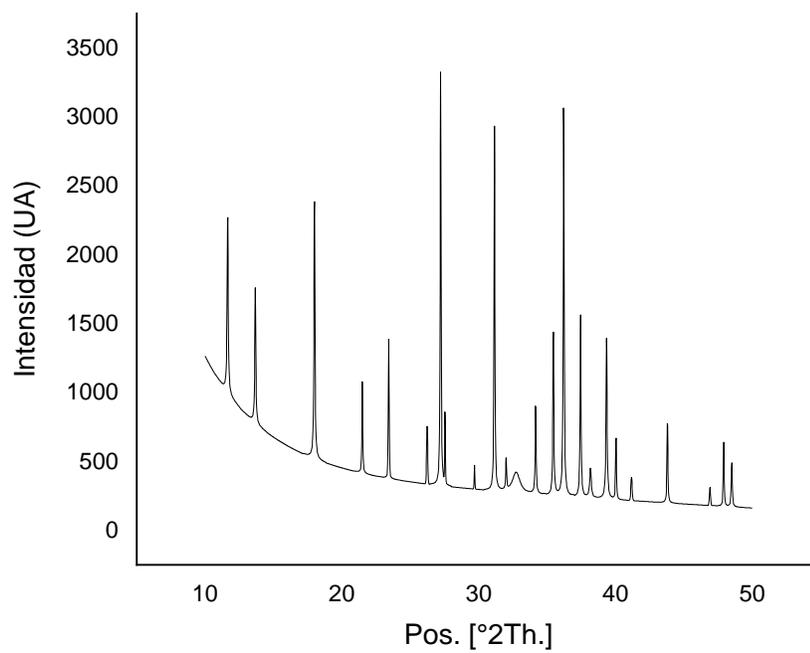
Figura B-5 Difractograma para el ensayo de síntesis B5 de zeolita X**Figura B-6** Difractograma para el ensayo de síntesis B6 de zeolita X

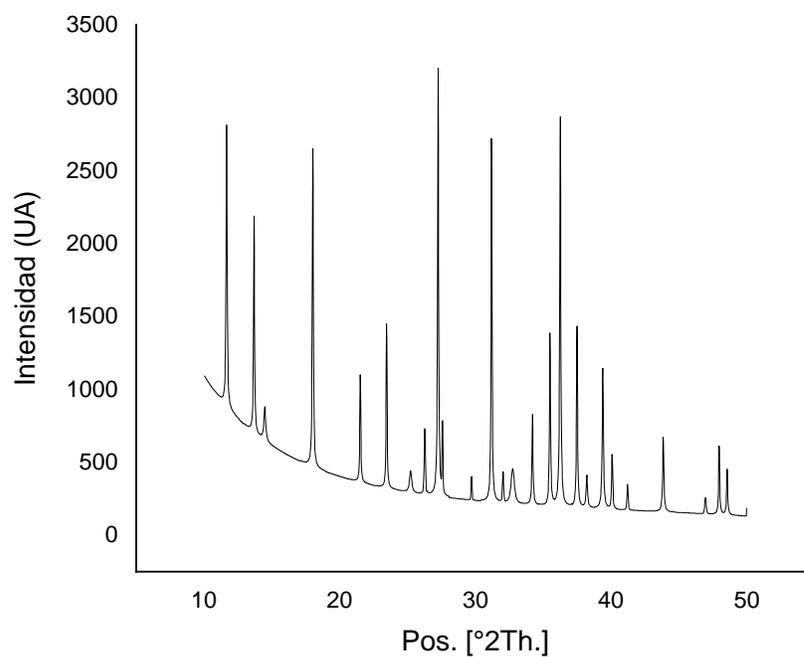
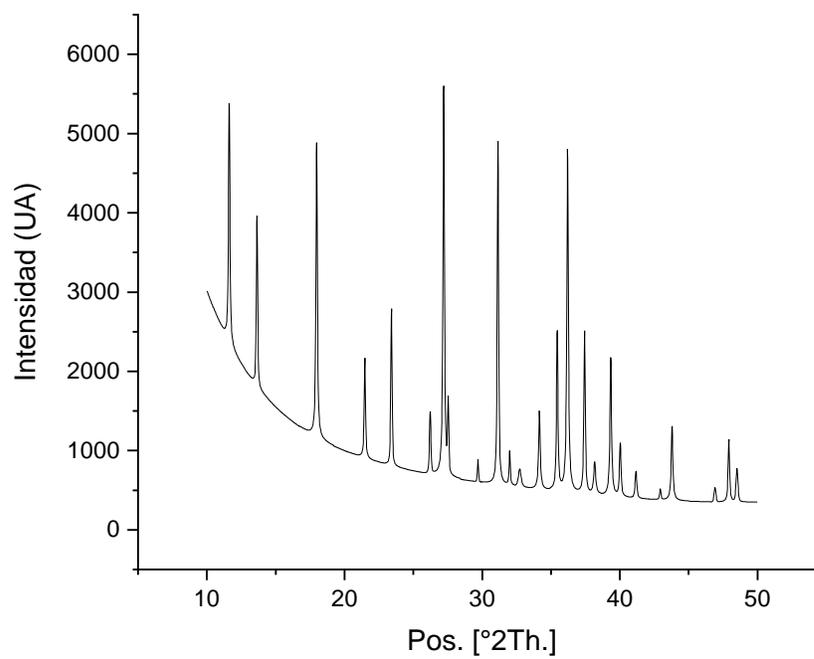
Figura B-7 Difractograma para el ensayo de síntesis B7 de zeolita X**Figura B-8** Difractograma para el ensayo de síntesis B8 de zeolita X

Figura B-9 Difractograma para el ensayo de síntesis B9 de zeolita X

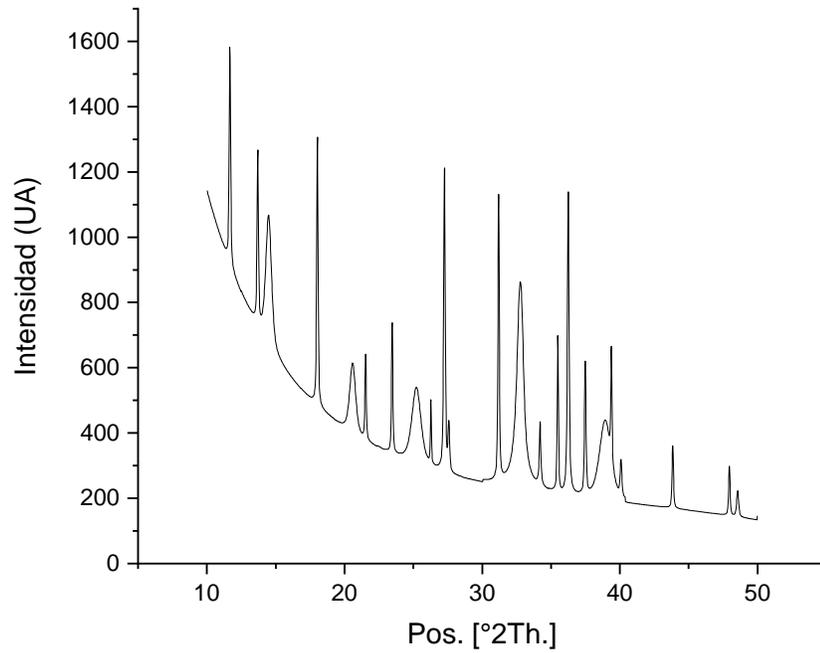


Figura B-10 Difractograma para el ensayo de síntesis B10 de zeolita X

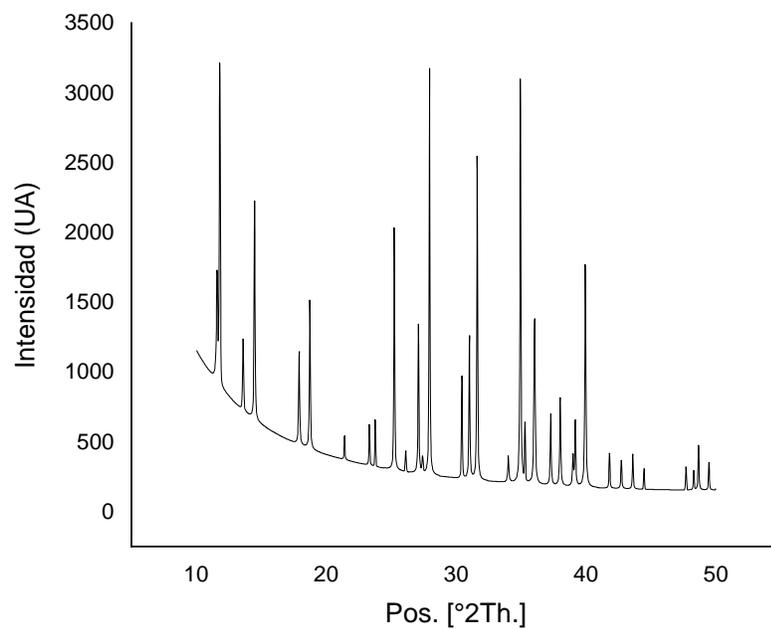


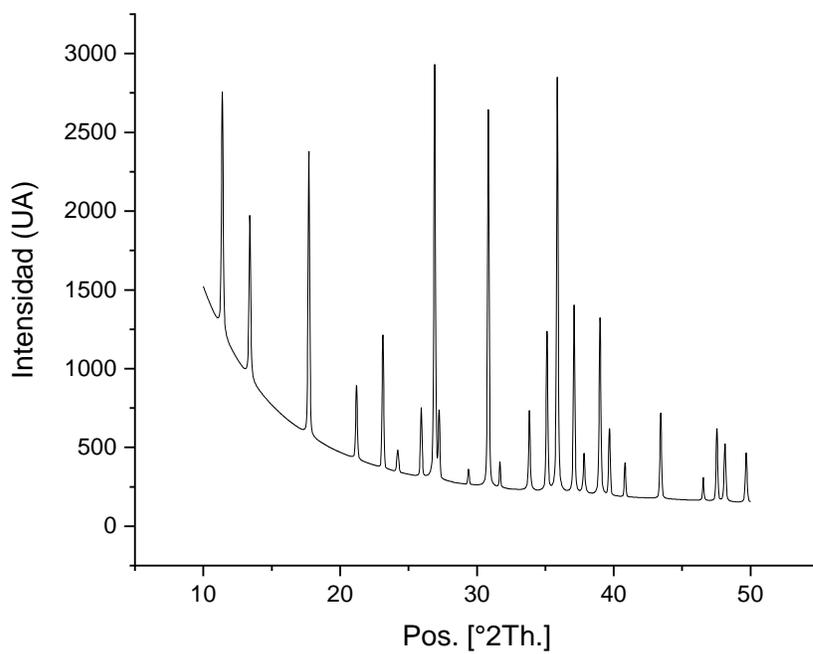
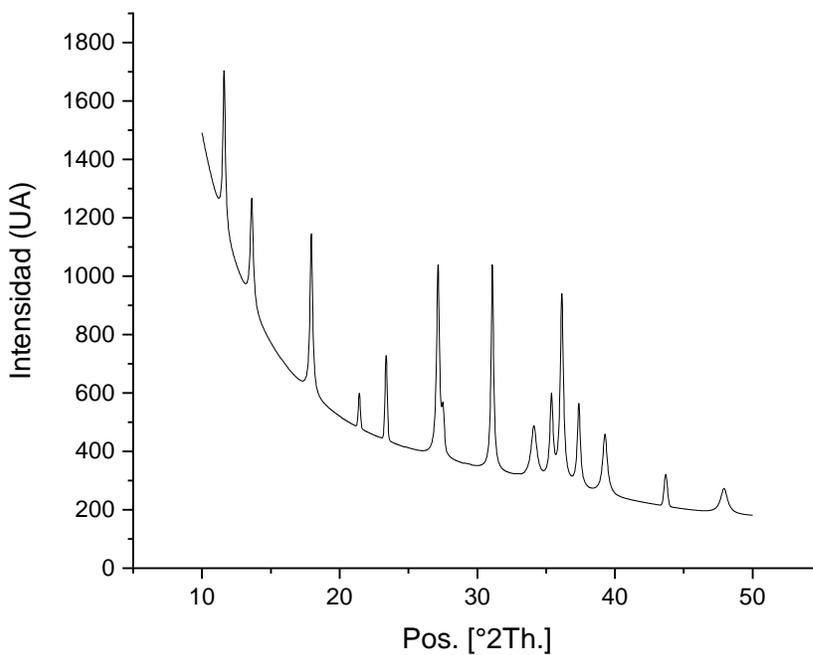
Figura B-11 Difractograma para el ensayo de síntesis B11 de zeolita X**Figura B-12** Difractograma para el ensayo de síntesis B12 de zeolita X

Figura B-13 Difractograma para el ensayo de síntesis B13 de zeolita X

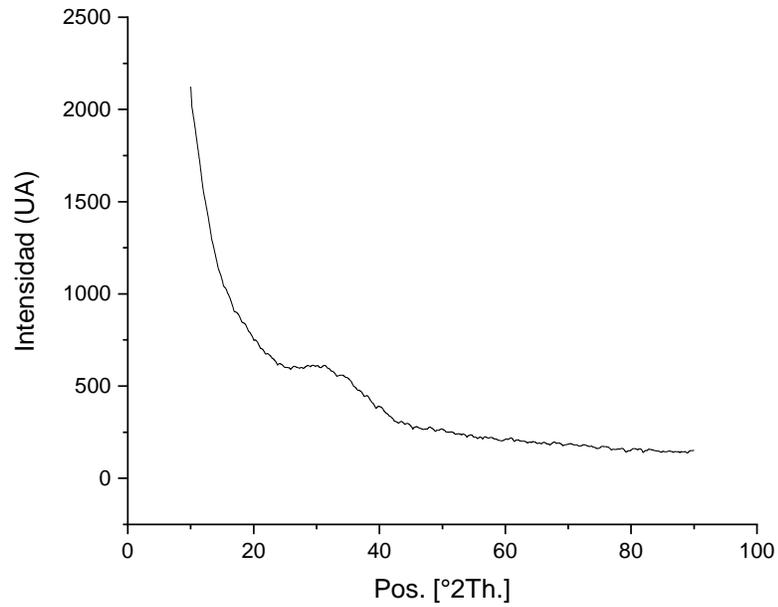


Figura B-14 Difractograma para el ensayo de síntesis B14 de zeolita X

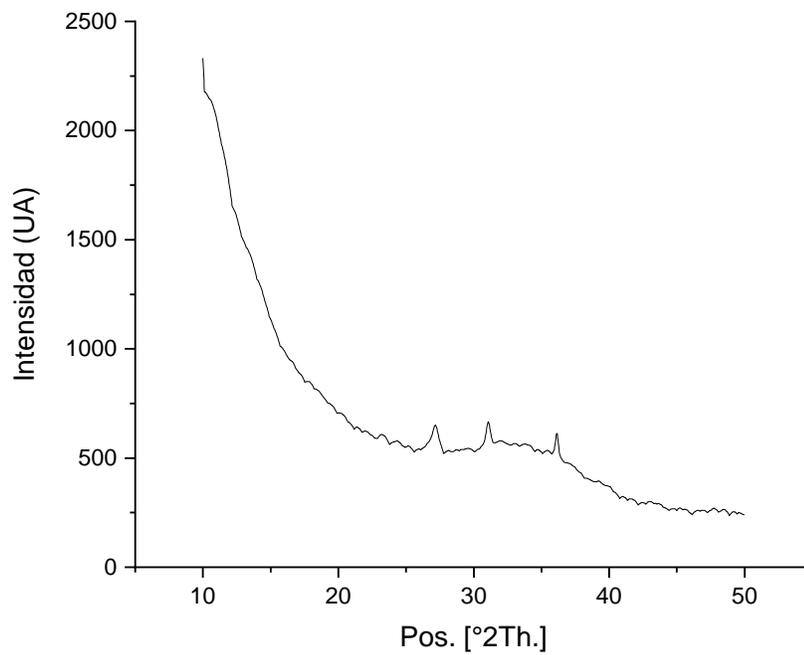


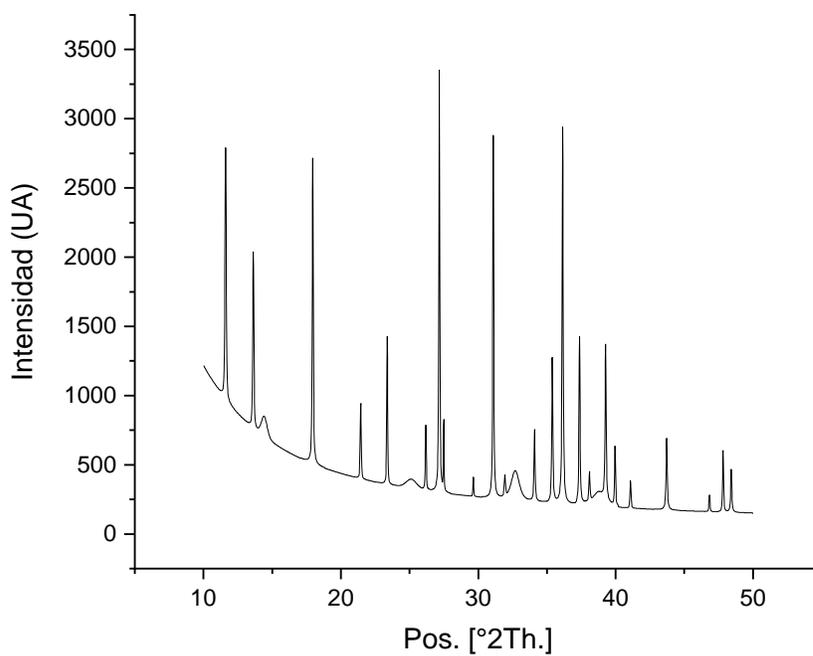
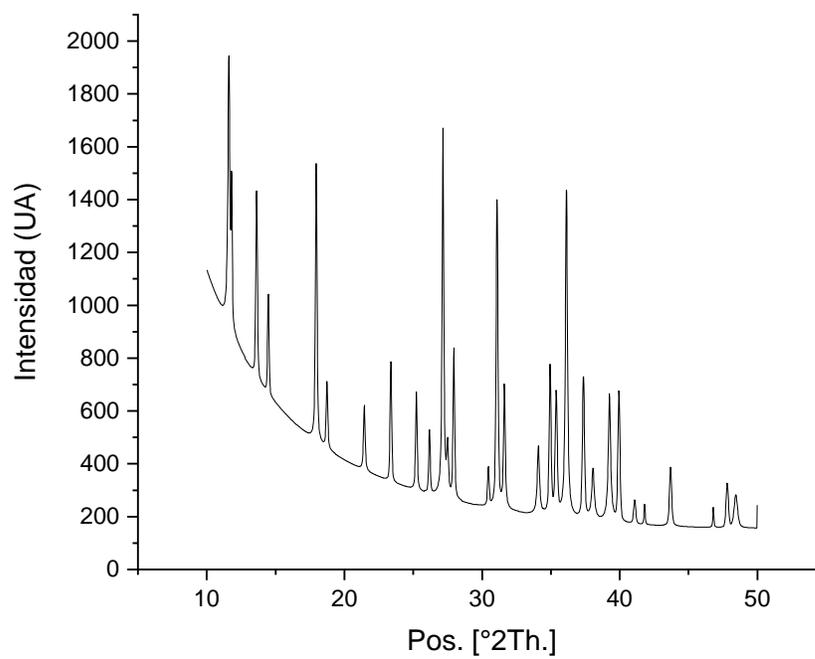
Figura B-15 Difractograma para el ensayo de síntesis B15 de zeolita X**Figura B-16** Difractograma para el ensayo de síntesis B16 de zeolita X

Figura B-17 Difractograma para el ensayo de síntesis B17 de zeolita X

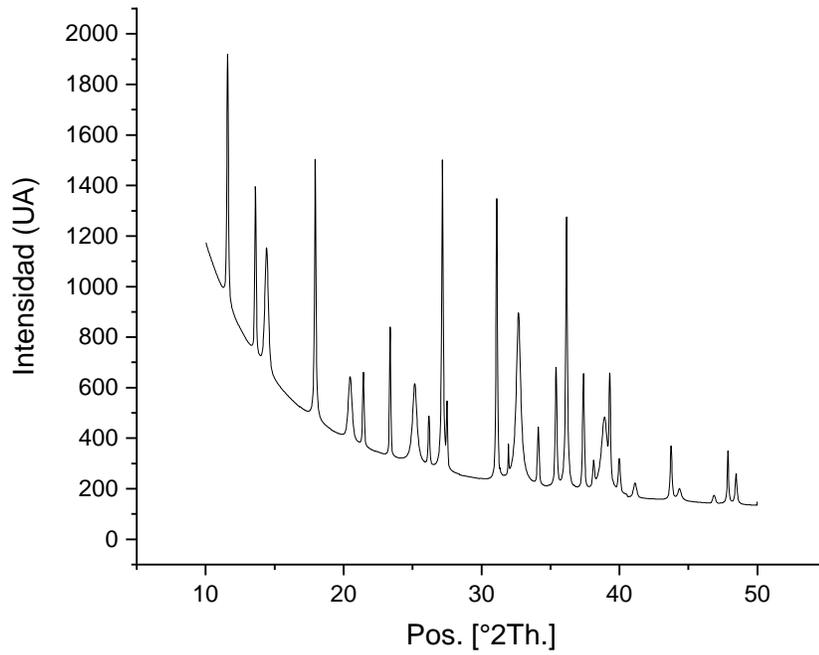


Figura B-18 Difractograma para el ensayo de síntesis B18 de zeolita X

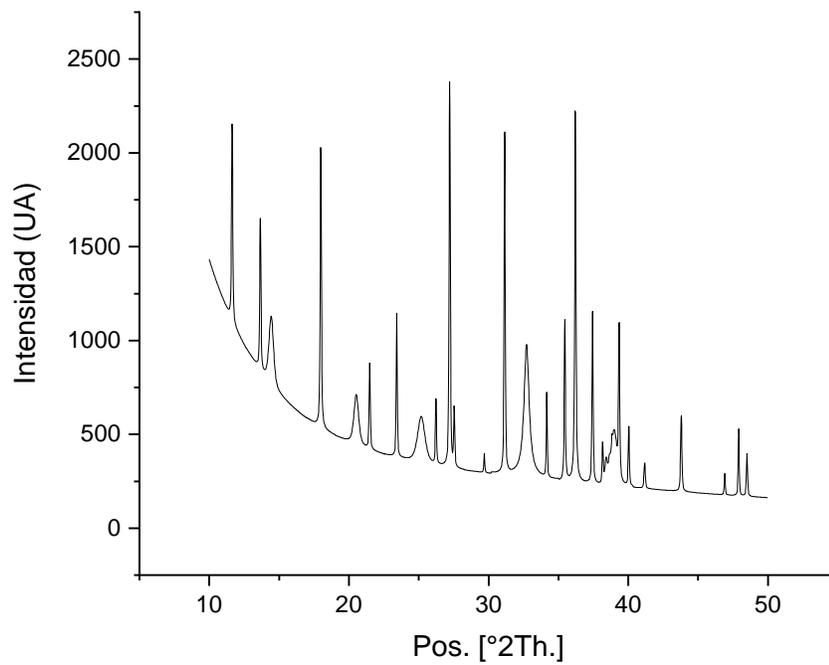


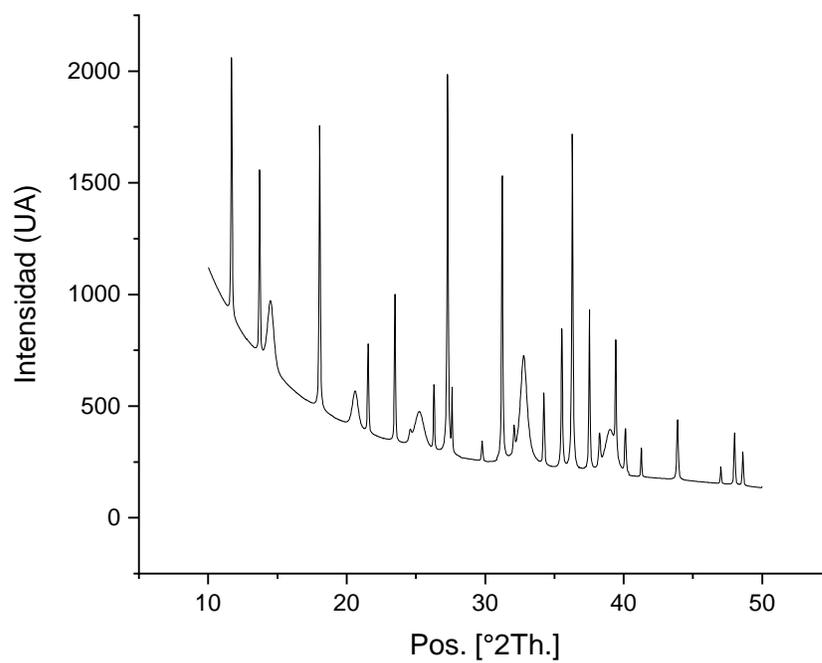
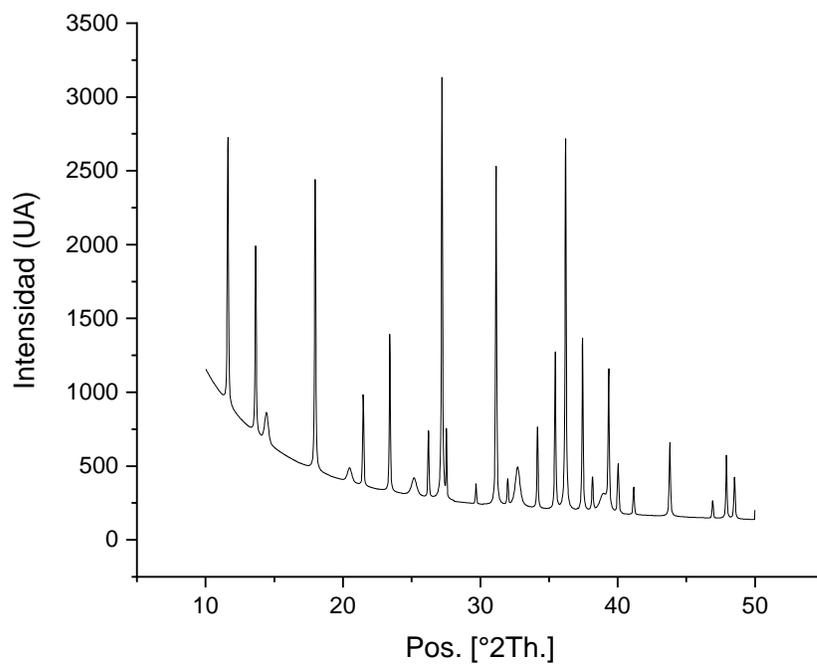
Figura B-19 Difractograma para el ensayo de síntesis B19 de zeolita X**Figura B-20** Difractograma para el ensayo de síntesis B20 de zeolita X

Figura B-21 Difractograma para el ensayo de síntesis B21 de zeolita X

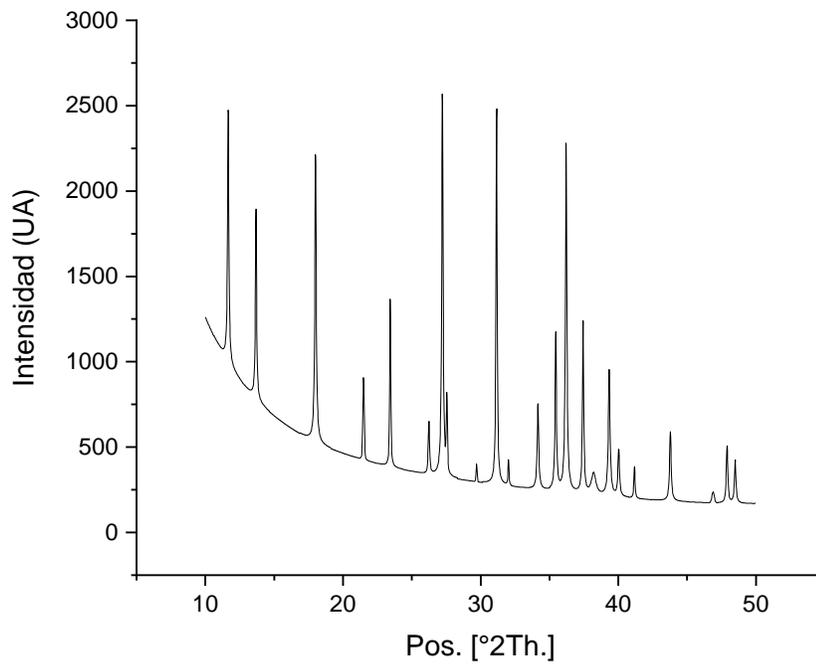


Figura B-22 Difractograma para el ensayo de síntesis B22 de zeolita X

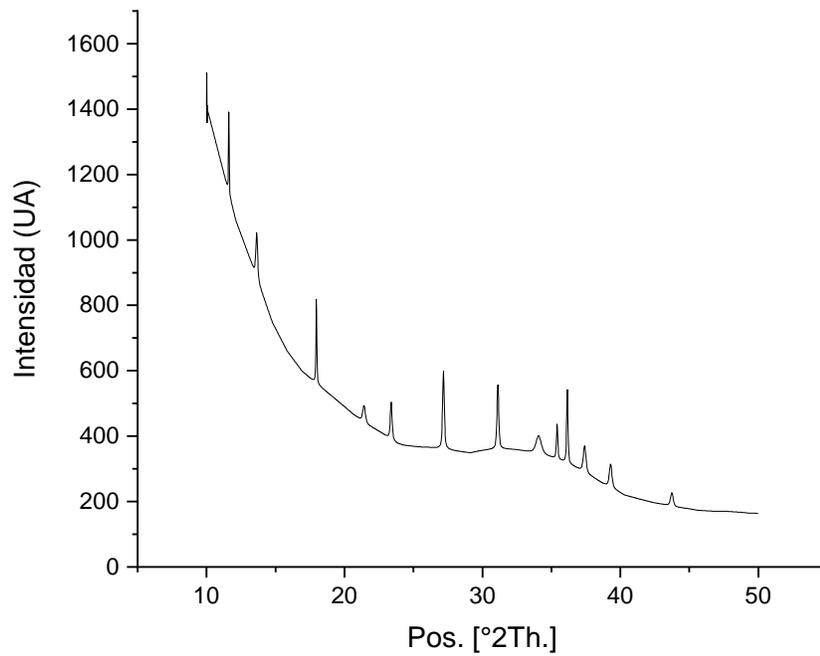


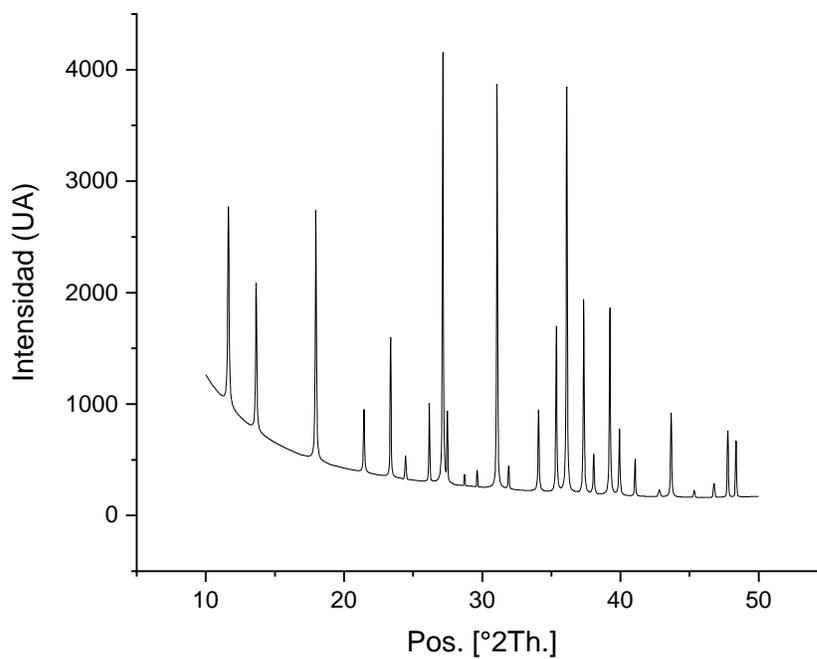
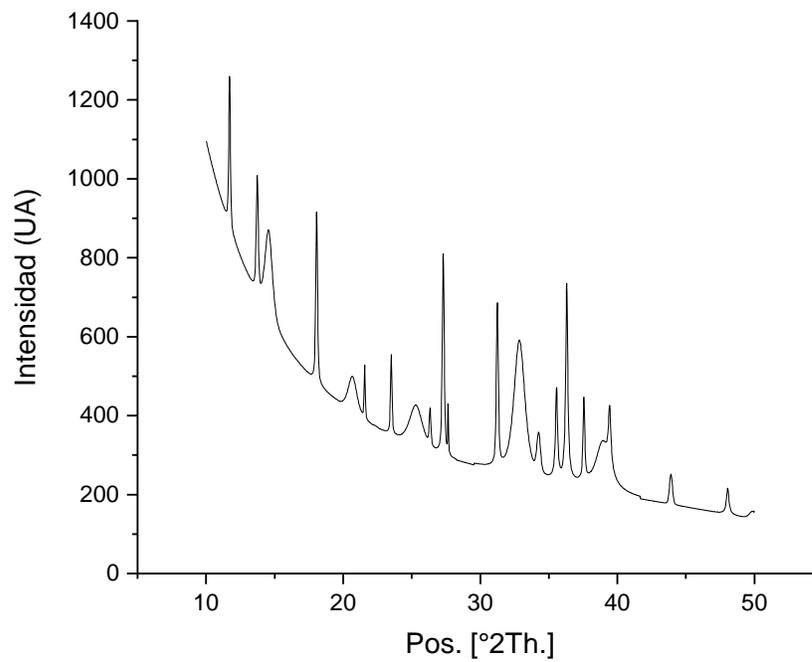
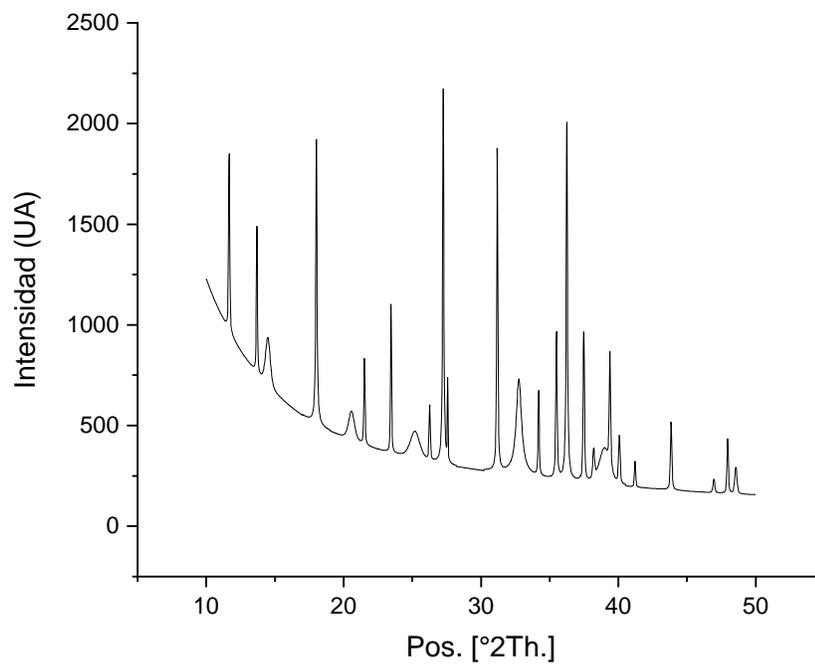
Figura C-23 Difractograma para el ensayo de síntesis B23 de zeolita X**Figura B-24** Difractograma para el ensayo de síntesis B24 de zeolita X

Figura B-25 Difractograma para el ensayo de síntesis B25 de zeolita X



Anexo C. Curvas de ruptura para componentes involucrados en el proceso de acoplamiento oxidativo de metano.

Figura C-1 Curvas de ruptura para el etileno a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C

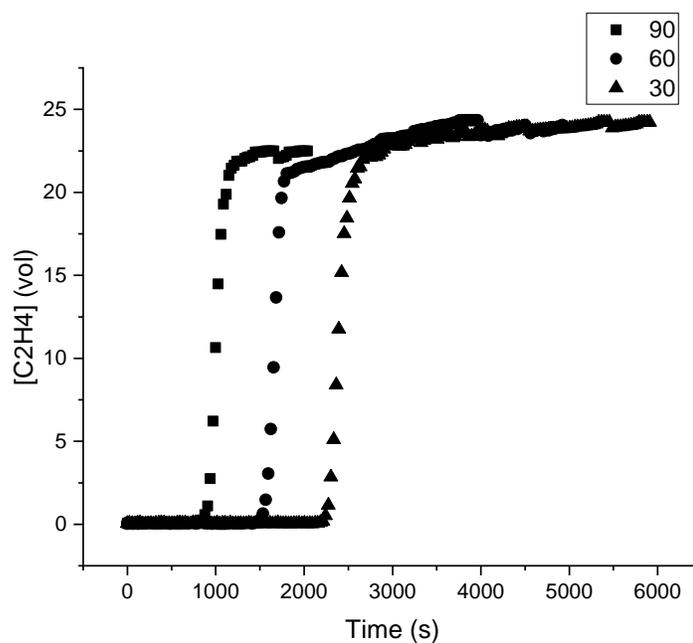


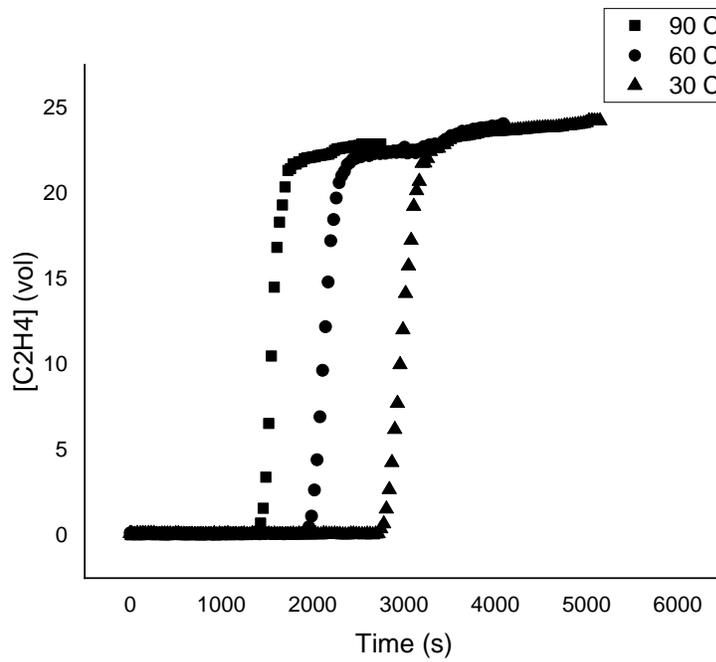
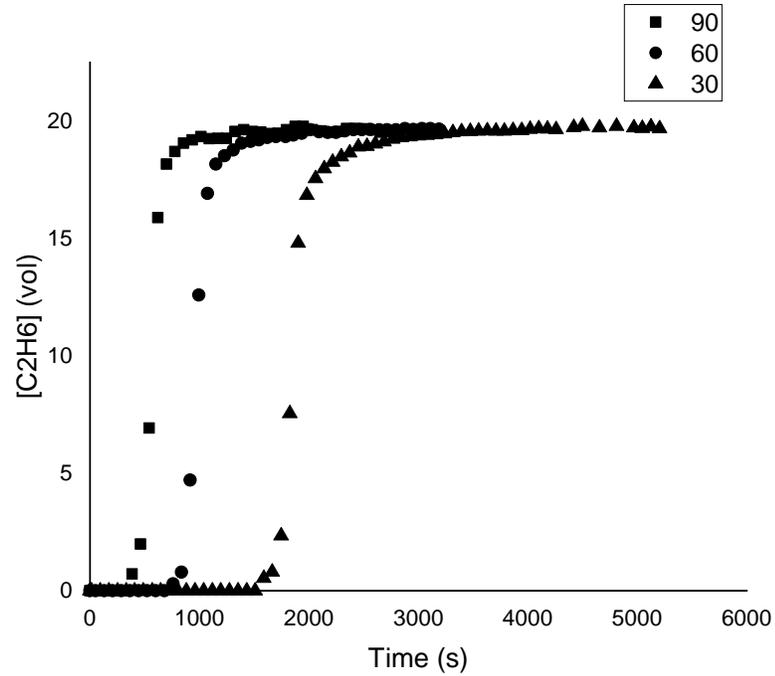
Figura C-2 Curvas de ruptura para el etileno a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C**Figura C-3** Curvas de ruptura para el etano a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C

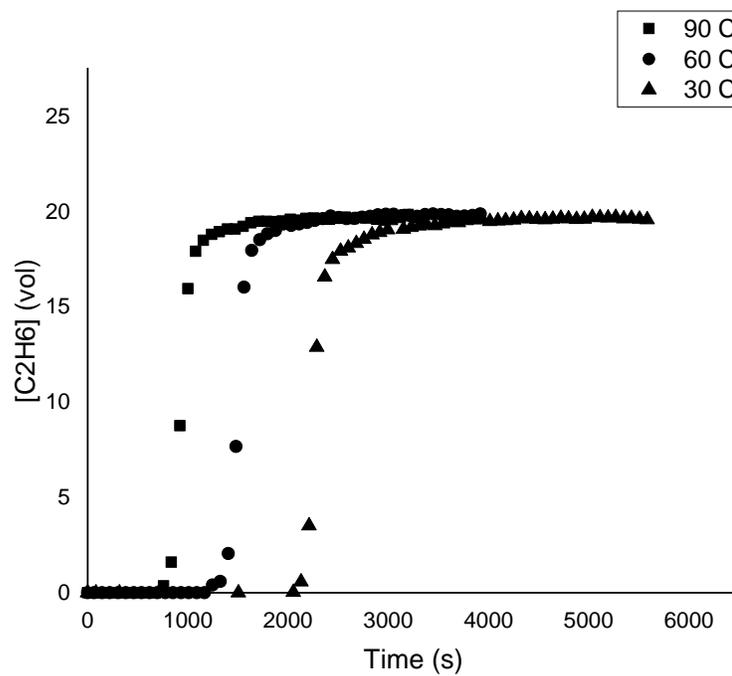
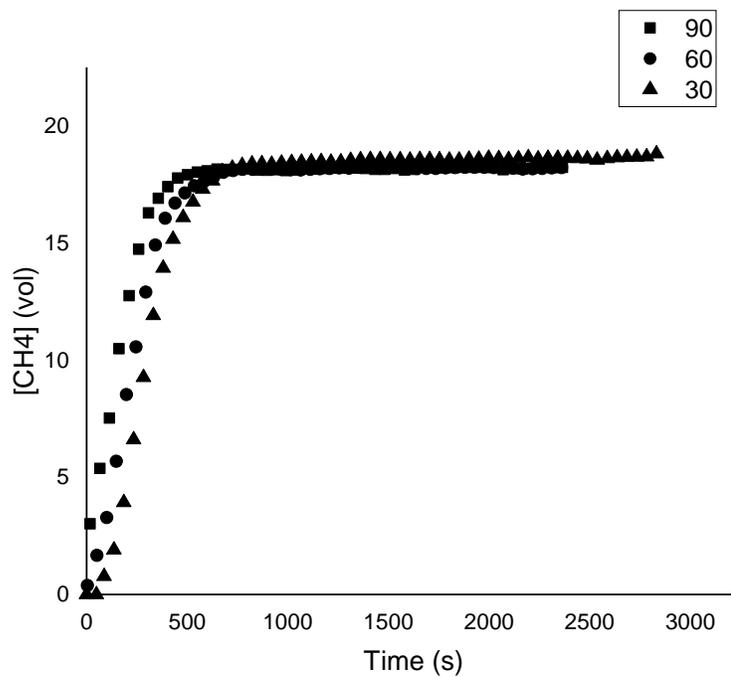
Figura C-4 Curvas de ruptura para el etano a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C**Figura C-5** Curvas de ruptura para el Metano a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C

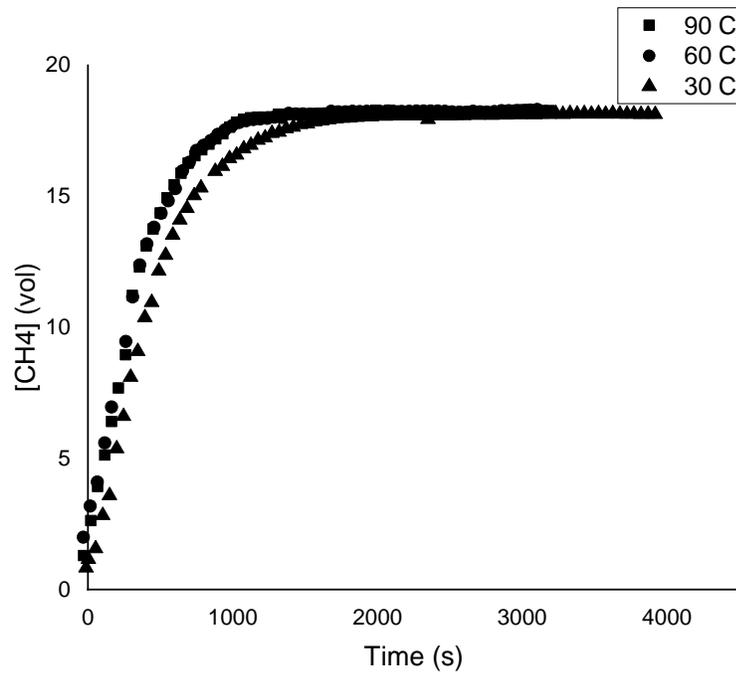
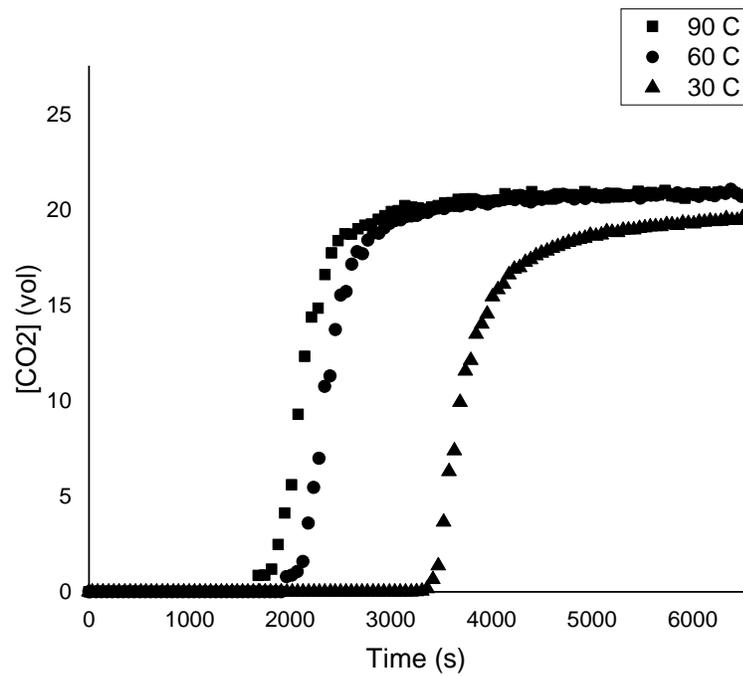
Figura C-6 Curvas de ruptura para el Metano a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C**Figura C-7** Curvas de ruptura para el dióxido de carbono a 6 bar y 30°C, 60°C y 90°C

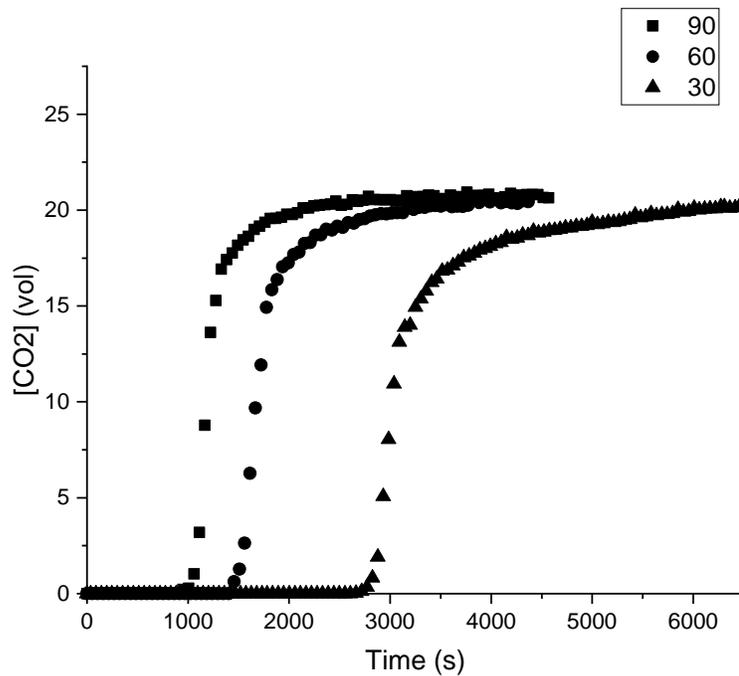
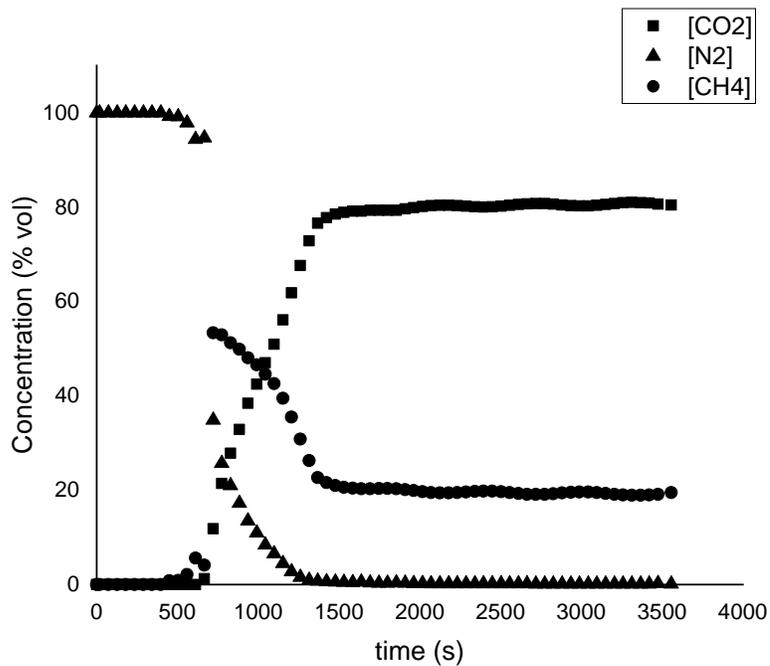
Figura C-8 Curvas de ruptura para el dióxido de carbono a 3 bar y 30°C, 60°C y 90°C**Figura C-9** Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-metano 20% a 6 bar y 30°C.

Figura C-10 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-metano 20% a 6 bar y 90°C.

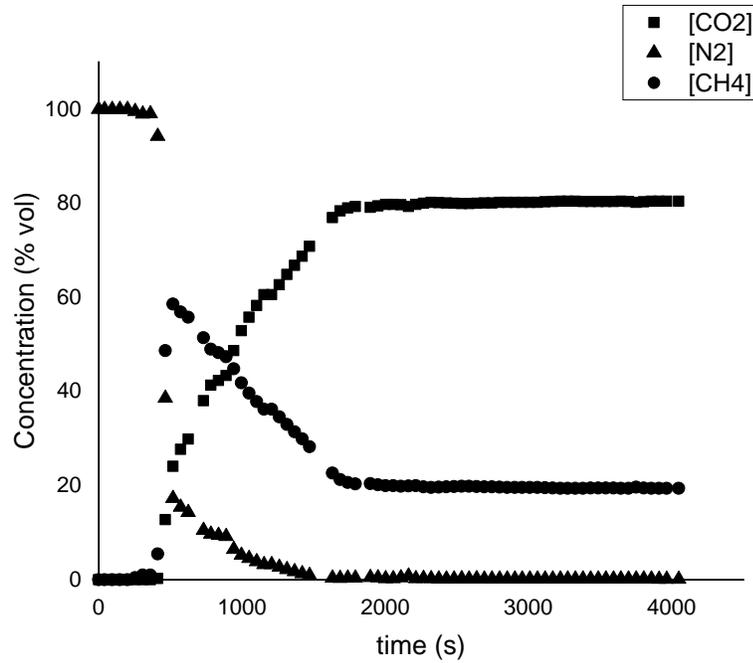


Figura C-11 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.

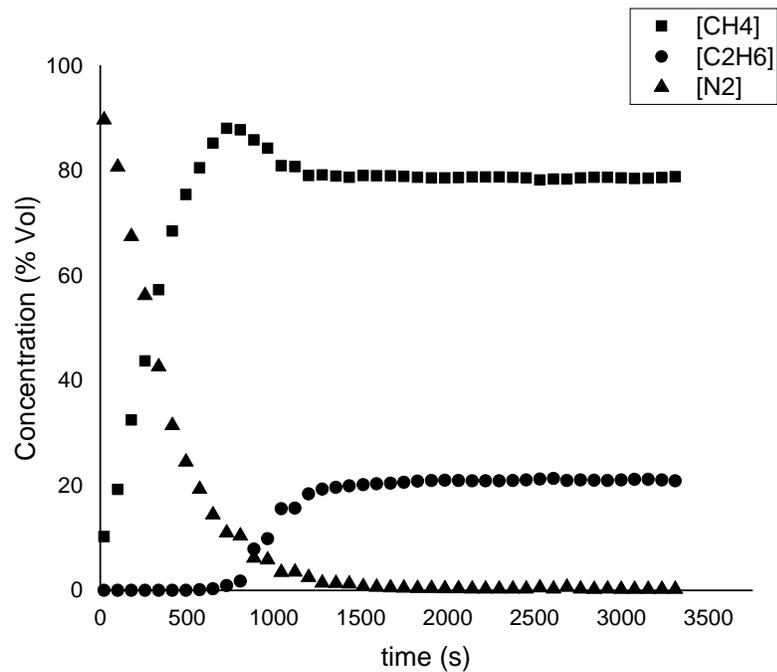


Figura C-12 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.

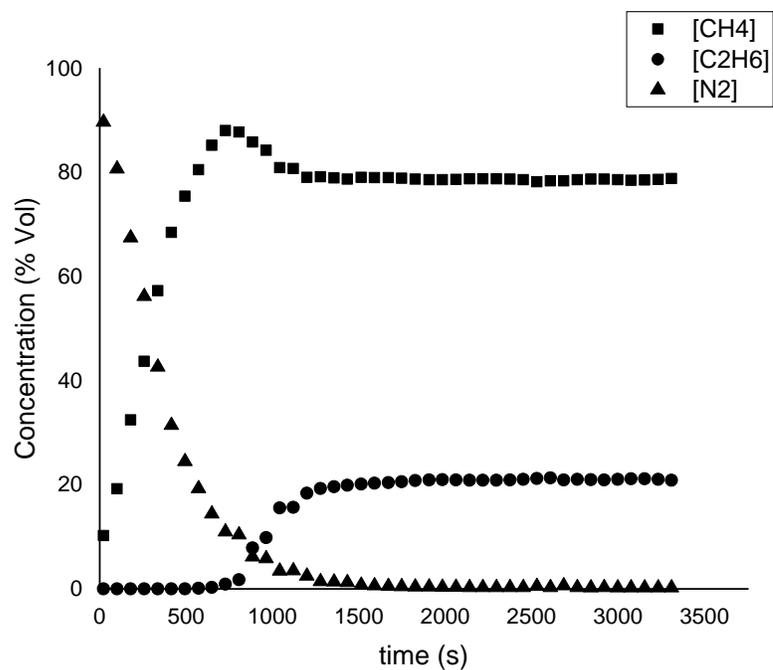


Figura C-13 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30°C.

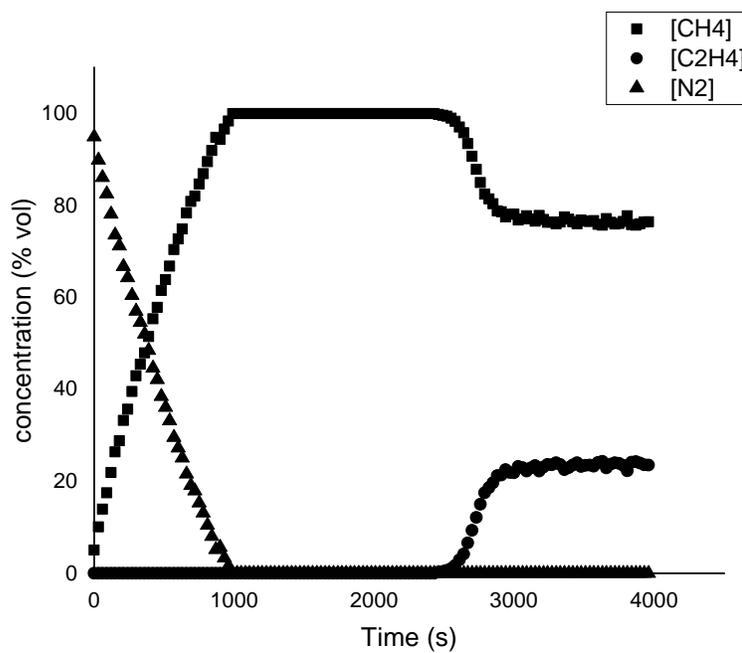


Figura C-14 Curvas de ruptura para la mezcla Metano 80%-Etileno 20% a 6 bar y 90°C.

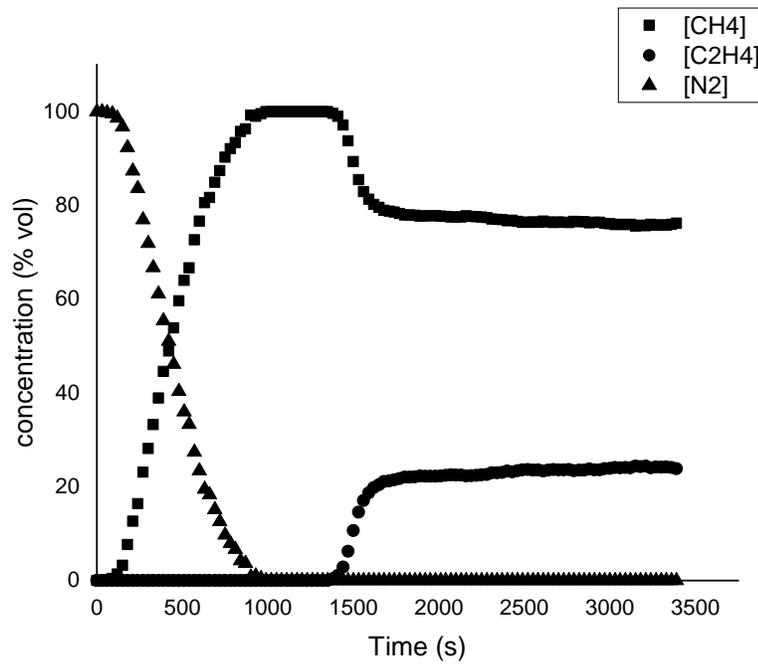


Figura C-15 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etileno 20% a 6 bar y 30°C.

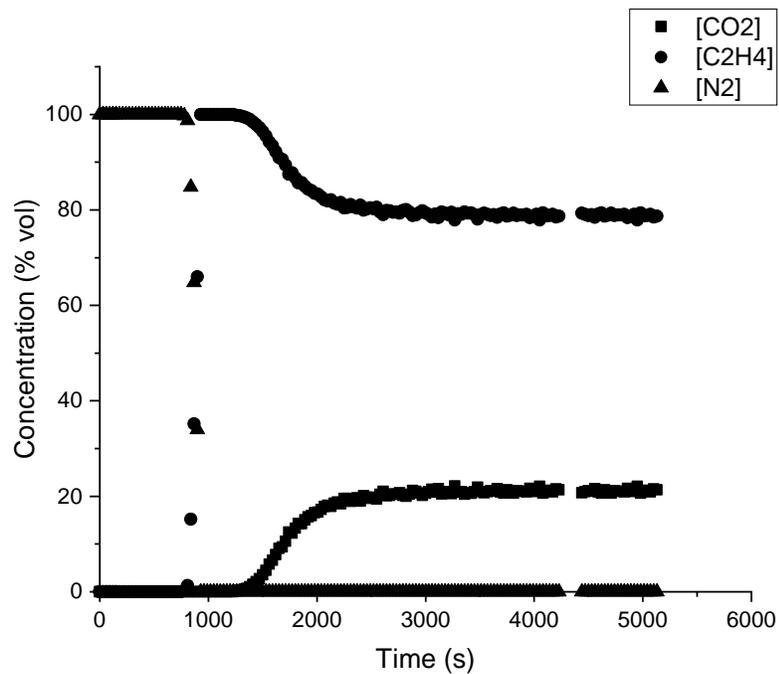


Figura C-16 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etileno 20% a 6 bar y 90°C.

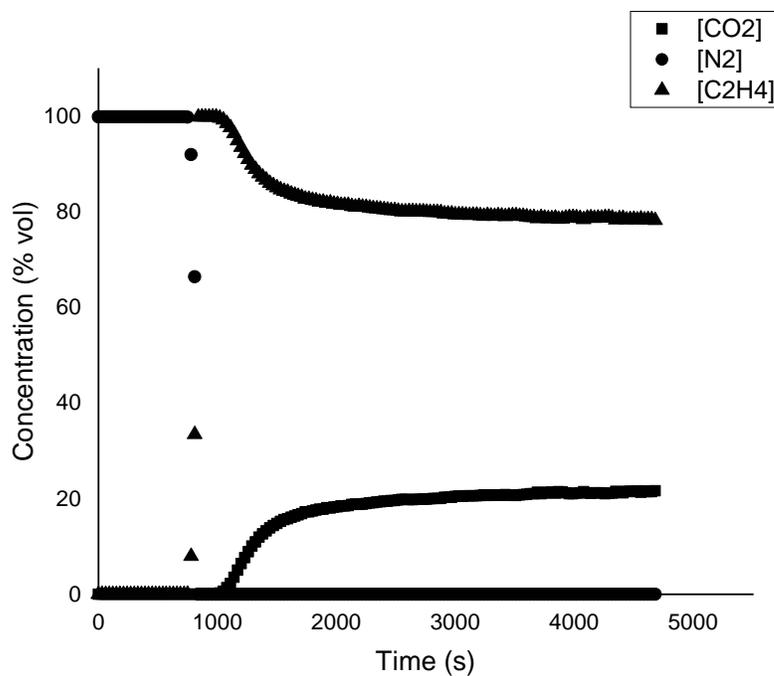


Figura C-17 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.

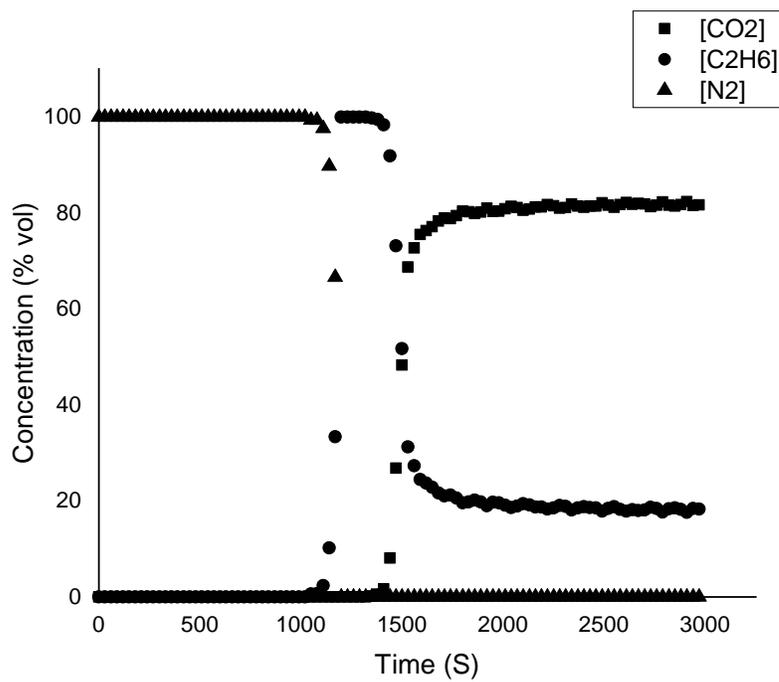


Figura C-18 Curvas de ruptura para la mezcla dióxido de carbono 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.

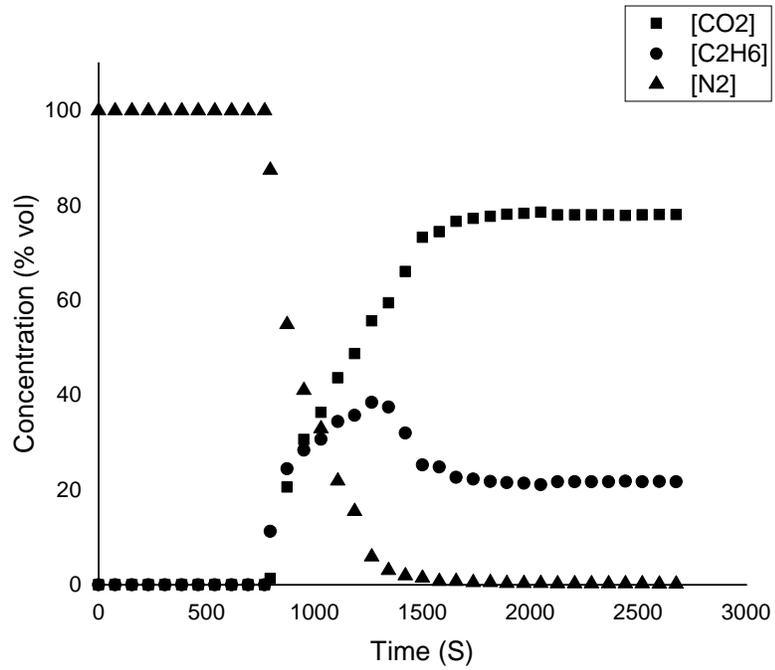


Figura C-19 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 3 bar y 30°C.

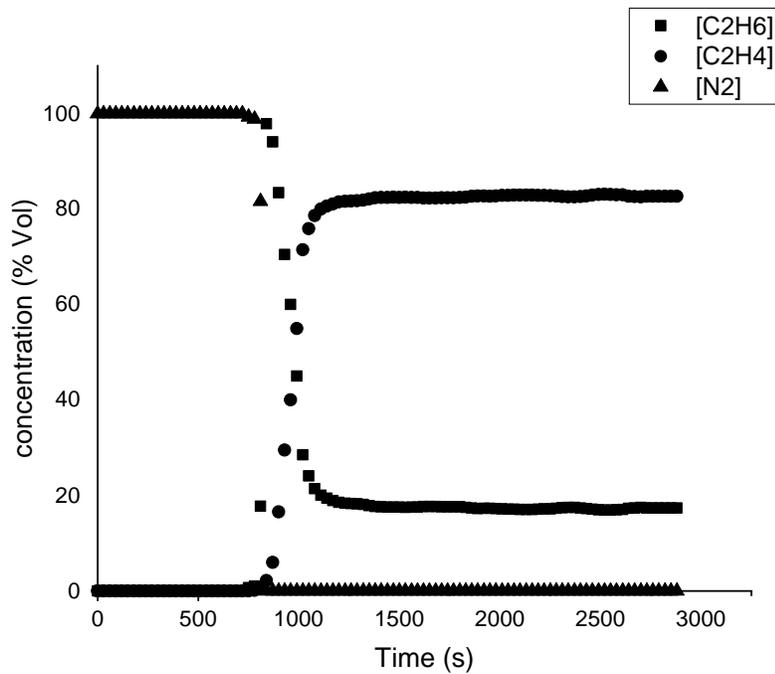


Figura C-20 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 3 bar y 90°C.

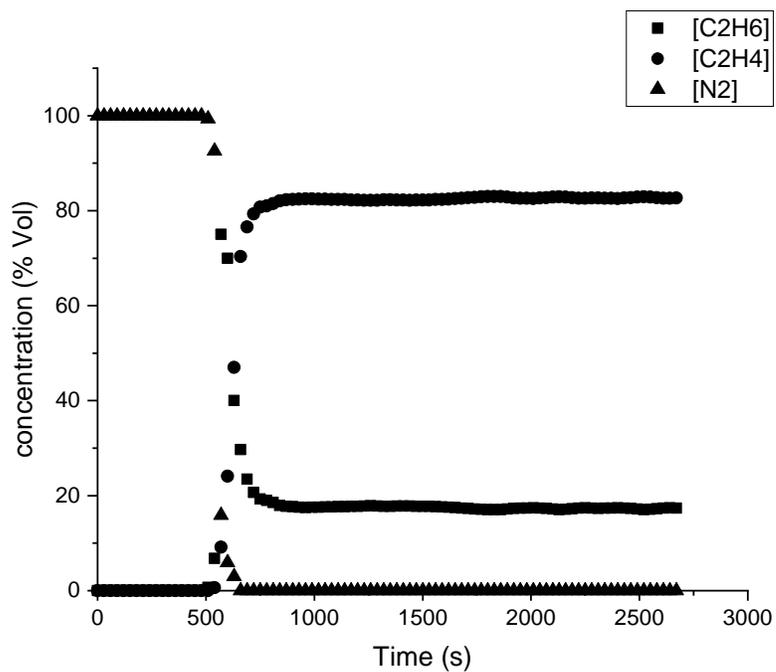


Figura C-21 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 6 bar y 30°C.

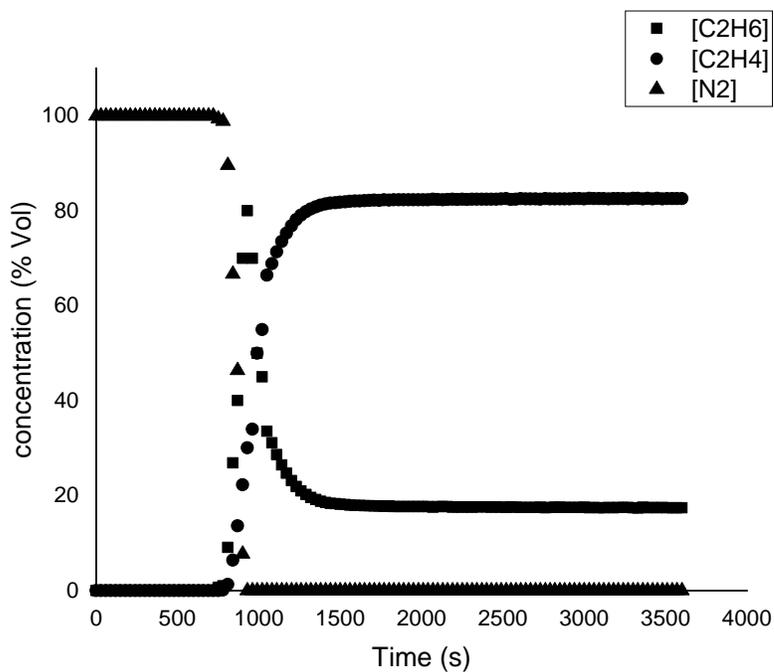


Figura C-22 Curvas de ruptura para la mezcla Etileno 80%-Etano 20% a 6 bar y 90°C.

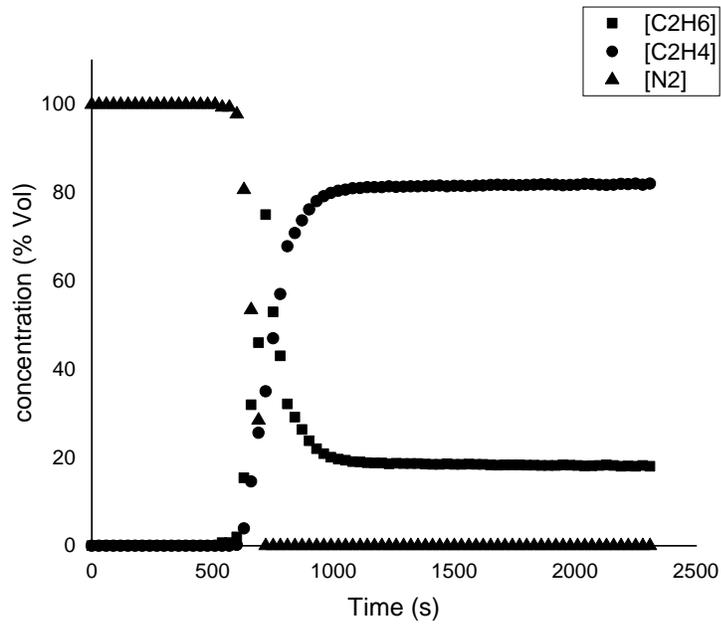


Figura C-23 mezcla de dióxido de carbono 22% etano 17%, etileno 25% metano 36% a 90°C y 2 barg

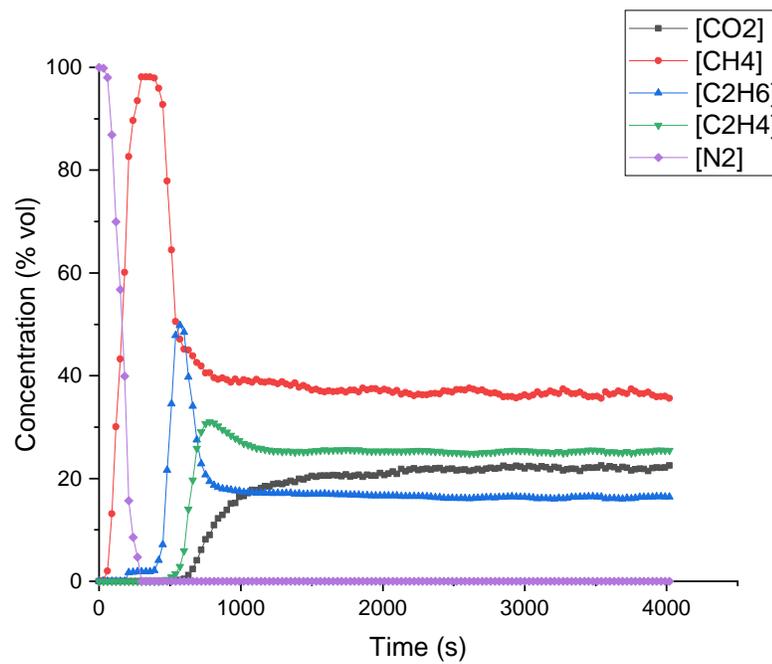


Figura C-24 Mezcla de Dioxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 30°C y 5 barg

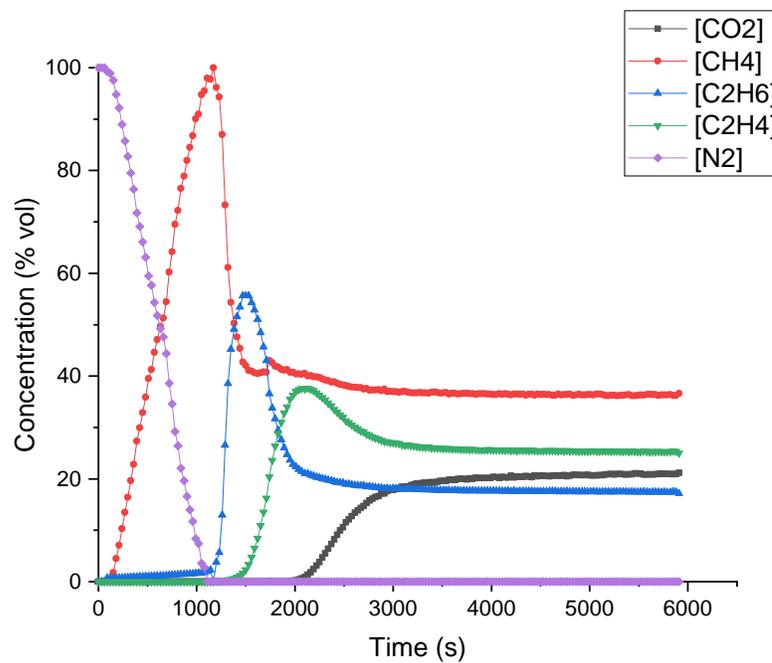


Figura C-25 Mezcla de Dioxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 90°C y 5 barg

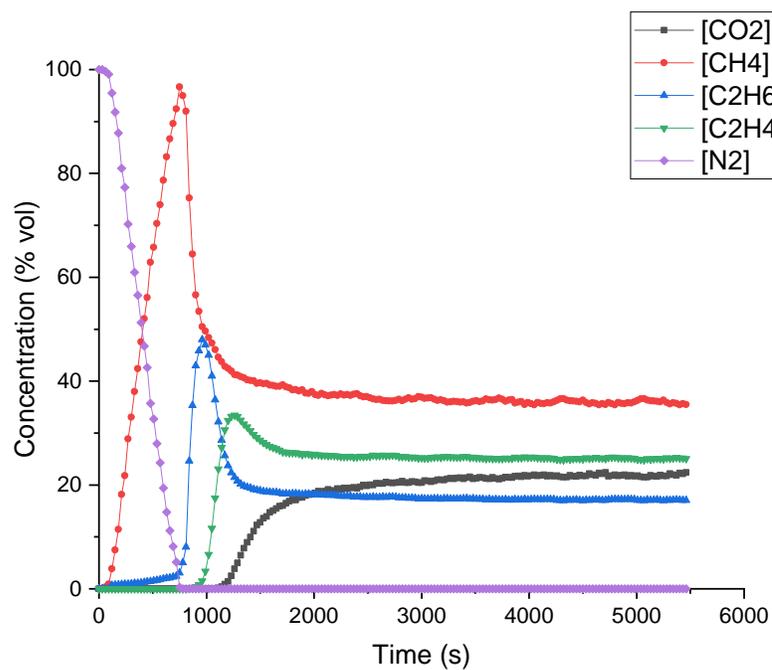


Figura C-26 Mezcla de Dioxido de carbono 22% Etano 17% etileno 25% metano 36% at 30°C y 2 barg

