

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE COBALTO EN LA SELECTIVIDAD DE LA
REACCIÓN DE METANOL A HIDROCARBUROS EN CATALIZADORES
BIFUNCIONALES TIPO Co/H-ZSM-5”**

**TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

POSTULANTE: RONALD MAURICIO LARA PRADO

TUTORES: Dr. SAUL CABRERA MEDINA

Dr. LUIS LOPEZ NINA

TRIBUNAL: Dr. HERIBERTO CASTAÑETA

DR. JORGE VELASCO

La Paz – Bolivia

2018

DEDICATORIA

A mis padres que con mucho cariño
me inculcaron los valores necesarios
para ser quien soy, a mis amigos,
docentes y familiares por brindarme
su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de la manera más sincera a todas aquellas personas que han sido parte de mi vida y de mi formación académica.

En primer lugar, a Dios por permitirme seguir mis sueños y mis metas, y por llenar de bendición cada día de mi vida.

A mis padres Fátima Prado y Ronald Lara por su apoyo incondicional en todas las circunstancias que se presentaron a lo largo de mi vida.

A mis tutores el Dr. Saúl Cabrera y el Dr. Luis Lopez por permitirme ser parte del gran mundo de la química inorgánica, y por guiarme en este camino de investigación, estudio constante y por su ayuda en el presente trabajo, agradecerles por todos sus consejos, guía, amistad y apoyo a lo largo de este periodo.

A los Institutos de Investigaciones Químicas (IIQ), al Instituto del Gas Natural (IGN) y a la Dirección de Investigación, Formación y Desarrollo Tecnológico (DIFDT) de la empresa Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos (YPFB), por permitirme realizar mis prácticas profesionales en sus ambientes. A los proyectos de investigación “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible (ASDI-UMSA)” y “Renewable Energy and Fuels for the Transportation Sector (TWAS-UMSA)”.

A los investigadores Dr. Gustavo García, Dr. Jorge Velasco y Lic. Edgar Cardenas, por su constante apoyo y consejos durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Ing. Mario Blanco del Instituto de Investigaciones Geológicas y de Medio Ambiente (IGEMA), por su constante colaboración con la parte de caracterización estructural, y apoyo con el manejo de distintos equipos.

Un agradecimiento a mis amigos y compañeros de la universidad, tanto de la carrera como de las distintas áreas de investigación, por estar presentes en muchos de los momentos importantes de mi vida.

RESUMEN

Se realizó el estudio del efecto de variar la concentración de cobalto, en la selectividad de la reacción de metanol a hidrocarburos, para esto se obtuvieron catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5, los cuales fueron caracterizados y puestos a prueba para analizar su desempeño catalítico (Conversión y Selectividad).

Durante las pruebas de obtención de zeolita H-ZSM-5 se descartó el uso de Etilendiamina como surfactante, debido a que por sus propiedades químicas este no puede actuar como agente direccionante hacia estructura de dicha zeolita. Dado que las pruebas con Etilendiamina salieron negativas, se sintetizó zeolita H-ZSM-5 por el método tradicional con TPA-OH como surfactante.

Los resultados de desempeño catalítico obtenidos muestran conversiones de metanol entre 83,2% y 88,4% a 10 horas de evaluación, También se obtuvo un cambio en la distribución de productos (selectividad), favoreciendo la producción de olefinas de cadena corta (Etileno y Propileno), y dimetil éter, el cual es un compuesto nuevo en la distribución de productos respecto al catalizador sin adición de cobalto.

Para identificar cual es el efecto que aporta el cobalto a la zeolita, se consideró el tamaño de partícula metálica, grado de reducibilidad y cuantificación de coke depositado en tiempo total de reacción; y se correlacionaron estos datos con la distribución de productos. Sin embargo, es necesaria más investigación a través de técnicas de caracterización post-reacción para tener un entendimiento a mayor profundidad.

A partir del análisis de los resultados se cree que la mayor selectividad hacia etileno y propileno además de la formación de DME están dadas por reacciones secundarias que ocurren durante la reacción: primero los sitios activos de cobalto son oxidados por la presencia de agua, (comúnmente en la reacción MTH). Y en segundo se cree que los óxidos de cobalto presentes en el catalizador poseen un efecto de desactivación gradual de la zeolita H-ZSM-5 eliminando sitios ácidos por dealuminación.

Palabras Clave: Metanol a hidrocarburos, catalizadores bifuncionales, Co/H-ZSM-5, selectividad a olefinas, formación de Dimetil éter.

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Reservas de Gas Natural en Bolivia.....	12
1.2 Situación de los combustibles y otros productos en Bolivia.....	13
1.2.1 Producción e importación de combustibles: Caso diésel.....	14
1.2.2 Opciones tecnológicas para la obtención de combustibles.....	15
1.2.3 Otros productos químicos.....	16
2. CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	17
2.1 Reacción de Metanol a Hidrocarburos (MTH).....	18
2.1.1 Mecanismo de reacción general para la reacción de metanol a Hidrocarburos.....	19
2.1.2 Distribución de productos MTH.....	20
2.2 Materiales Zeolíticos.....	22
2.2.1 Función ácida de la zeolita.....	25
2.2.2 Zeolita ZSM-5.....	26
2.3 Cobalto como catalizador.....	28
2.4 Catalizadores Bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5 en la reacción de metanol a hidrocarburos.....	31
3. CAPÍTULO 3. OBJETIVOS.....	32
3.1. Objetivo General.....	33
3.2 Objetivos Específicos.....	33
4. CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.....	34
4.1 Síntesis de Zeolita H-ZSM-5 a partir de diatomita.....	35
4.1.1. Lixiviación ácida de Diatomita.....	35
4.1.2. Síntesis Hidrotermal.....	36
4.1.3 Intercambio Iónico.....	36
4.1.4 Caracterización de zeolita H-ZSM-5.....	37

4.1.4.1 Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	37
4.1.4.2 Identificación de fases cristalinas	37
4.2. Preparación de catalizadores de Cobalto.....	38
4.2.1 Impregnación de cobalto por humedad incipiente.....	38
4.3. Caracterización de los catalizadores obtenidos.....	39
4.3.1 Difracción de rayos X en polvo.....	39
4.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	39
4.4 Acondicionamiento del reactor y Cromatógrafo de gases.....	41
4.4.1. Instalación de nuevos accesorios en reactor.....	41
4.4.2 Determinación de tiempos de retención en cromatografía de gases.....	44
4.5.2 Factores relativos de respuesta en cromatografía de gases.....	45
4.5 Pruebas catalíticas para la conversión de metanol a olefinas.....	46
4.5.1 Activación del catalizador.....	46
4.5.2. Determinación de condiciones de operación. Equilibrio termodinámico.....	47
4.5.3. Pruebas de catalizadores en condiciones definidas.....	48
4.7.2.1. Conversión de metanol.....	48
4.7.2.2. Distribución de productos.....	49
4.7.2.3. Formación de Coke.....	49
5. CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
5.1 Obtención de Zeolita H-ZSM-5.....	54
5.1.1. Tratamiento ácido de la diatomita.....	54
5.1.2 Pruebas de síntesis utilizando Etilendiamina como surfactante.....	56
5.1.3. Síntesis con TPA-OH como surfactante.....	60
5.1.4. Caracterización de la Zeolita H-ZSM-5.....	61
5.2. Caracterización de catalizadores tipo Co/H-ZSM-5.....	64
5.2.1. Difracción de Rayos X.....	64
5.2.1.1. Catalizador con 5% de cobalto.....	64
5.2.1.2 Catalizador con 10% de Cobalto.....	66

5.2.1.3 Catalizador con 25% de Cobalto.....	68
5.2.2 Reducción a temperatura programada.....	69
5.2.2.1 Análisis de Catalizador H-ZSM-5.....	69
5.2.2.2. Análisis de Catalizadores tipo Co/H-ZSM-5.....	70
5.2.2.3. Determinación del grado de reducibilidad.....	73
5.2.2.3.1. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	73
5.2.2.3.2. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	74
5.2.2.3.3. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	74
5.2.2.3.4. Comparación del grado de reducibilidad para catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM5.....	74
5.2.3. Pruebas de reactor y cromatógrafo de gases.....	75
5.2.3.1. Determinación de tiempo de retención.....	75
5.2.3.2 Determinación de factores relativos de respuesta.....	78
5.2.3.3. Determinación de condiciones de operación.....	79
5.2.3.3.1. Equilibrio termodinámico.....	81
5.2.3.3.1.1. Efecto de la temperatura.....	81
5.2.3.3.1.2. Efecto de la presión.....	84
5.2.4 Evaluación del Desempeño catalítico.....	85
5.2.4.1 Conversión de metanol.....	85
5.2.4.2. Distribución de productos y selectividad.....	87
5.2.4.2.1. Selectividad de reacción sobre H-ZSM-5.....	87
5.2.4.2.2. Selectividad de reacción sobre 5%Co/H-ZSM-5.....	92
5.2.4.2.3. Selectividad de reacción sobre 10%Co/H-ZSM-5.....	96
5.2.4.2.4. Selectividad de reacción sobre 25%Co/H-ZSM-5.....	99

5.2.4.3. Determinación de Coke depositado.....	103
5.2.4.3.1. Calibración del equipo.....	104
5.2.4.3.2. Coke depositado en H-ZSM-5.....	105
5.2.4.3.3. Coke depositado en 5%Co/H-ZSM-5.....	105
5.2.4.3.4. Coke depositado en 10%Co/H-ZSM-5.....	106
5.2.4.3.5. Coke depositado en 25%Co/H-ZSM-5.....	106
5.2.4.3.6. Determinación del porcentaje de coke depositado en reacción.....	107
5.2.4.3. Efecto de Cobalto como catalizador sobre zeolita H-ZSM-5.....	110
5.2.4.3.1. Análisis distribución de productos con catalizador H-ZSM-5.....	110
5.2.4.3.2 Efecto de cobalto en catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	110
5.2.4.3.3 Efecto de cobalto en catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	112
5.2.4.3.4 Efecto de cobalto en catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	113
6. CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	117
6.1 Conclusiones.....	117
6.1.1. Obtención de Zeolita H-ZSM-5.....	117
6.1.2 Preparación de catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5.....	117
6.1.3 Caracterización de catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5.....	117
6.1.4 Evaluación del desempeño catalítico de catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5.....	118
6.1.4.1. Efecto de la adición de 5% de cobalto.....	118
6.1.4.2. Efecto de la adición de 10% de cobalto.....	118
6.1.4.3. Efecto de la adición de 25% de cobalto.....	118
6.1.5. Evaluación del efecto de añadir cobalto en catalizadores bifuncionales en la selectividad de la reacción MTH.....	119
6.2. Recomendaciones.....	119

6.2.1. Obtención de zeolita H-ZSM-5.....	119
6.2.2. Caracterización de catalizadores tipo Co/H-ZSM-5.....	119
6.2.3. Efecto de cobalto en la selectividad de la reacción MTH.....	120
REFERENCIAS.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Valores de venta interna y externa para Gas Natural boliviano.....	12
Figura N° 2. Distribución de gas natural en el mercado interno.....	12
Figura N°3. Relación entre el consumo de energías secundarias y su producción.....	13
Figura N°4 Situación actual de la obtención de Diesel en Bolivia.....	14
Figura N°5. Opciones tecnológicas que permiten la obtención de combustible.....	15
Figura N° 6. Resumen esquematizado del proceso MTH (MOGD).....	19
Figura N° 7. Mecanismo de reacción, deshidratación de metanol por efecto de la función ácida de la zeolita H-ZSM-5.....	19
Figura N° 8 Influencia de la Velocidad Espacial de líquidos por hora (LHSV) en la distribución de productos.....	20
Figura N° 9. Conformación del óxido de silicio visto desde una perspectiva Bidimensional.....	23
Figura N° 10 Configuraciones geométricas bidimensionales posibles.....	24
Figura N° 11. Algunas configuraciones tridimensionales posibles.....	24
Figura N° 12. Equilibrio entre un silicoaluminato con acidez de Brönsted provocada por el protón ácido, y un ácido de Lewis debido a la presencia del Aluminio.....	25
Figura N° 13. Mecanismo de deshidratación de metanol por acción de zeolita H-ZSM-5.....	26
Figura N° 14. Mecanismo de estabilización de carga, por interacción electrostática con especie reactiva formada.....	26
Figura N° 15 Conformación espacial de la Zeolita ZSM-5 y forma del poro.....	27
Figura N°16 Estructura del catalizador ZSM-5.....	27
Figura N° 17. Sitio activo tipo escalón.....	29
Figura N° 18 Sitio activo tipo corner.....	29
Figura N° 19 Mecanismo de reacción obtención de Parafinas y olefinas por reacción de Fischer Tropsch.....	30
Figura N° 20 Distribución de productos en reacción sobre distintos catalizadores en base a cobalto.....	30
Figura N° 21. Mecanismo de reacción inserción de CO, para reacciones Fischer Tropsch.....	31
Figura N° 22 Muestra de diatomita en estado natural.....	35
Figura N° 23 Autoclave de acero inoxidable utilizado para lixiviación ácida, posterior a tratamiento hidrotermal.....	35
Figura N° 24. Sistema de reflujo utilizado para intercambio iónico.....	36
Figura N° 25. Equipo de fluorescencia de rayos X Rigaku.....	37

Figura N° 26. Equipo de Difracción de Rayos X PANalytical.....	37
Figura N° 27. Ejemplo de muestra impregnada con nitrato cobaltoso.....	38
Figura N° 28 Celda de cuarzo con catalizador de catalizador.....	39
Figura N° 29. Equipo ChemBET TPR/TPD Quantachrom Analysis.....	40
Figura N° 30. Válvula de Alivio.....	41
Figura N° 31. Trampa para líquidos instalada en el reactor.....	42
Figura N° 32. Sistema de inyección de líquidos y bomba de HPLC.....	42
Figura N° 33. Salida del reactor acoplada en línea a un cromatógrafo de gases.....	43
Figura N° 34. Esquema del sistema interno del cromatógrafo de gases.....	44
Figura N° 35. Esquema del sistema interno del cromatógrafo de gases.....	45
Figura N° 36. Rampa de calentamiento utilizada para la reducción del catalizador y flujos de N ₂ e H ₂ utilizados respectivamente.....	46
Figura N° 37 Reactor de lecho fijo utilizado para evaluar los catalizadores.....	48
Figura N° 38. Equipo TG-DTA-DSC 1600°.....	50
Figura N° 39. Rampa de calentamiento a la cual se realizaron los análisis de ATG.....	50
Figura N° 40. Esquema resumen de la obtención de zeolita ZSM-5 a partir de diatomita natural.....	53
Figura N° 41. Comparación entre diatomita natural, y diatomita tratada con ácido.....	55
Figura N° 42. Difractograma síntesis ZSM-5 con EDA 12 horas de reacción.....	56
Figura N° 43. a) Difractograma síntesis ZSM-5 con EDA 36 horas de reacción. b) 72 horas de reacción. c) 36 horas de reacción, variando relación SiO ₂ /Na ₂ O. d) Síntesis hidrotermal a 80°C. e) Síntesis hidrotermal a 120°C.....	57
Figura N° 44. Mecanismo de formación de zeolita ZSM-5 a partir de compuestos diaminados como la hexanodiamina.....	58
Figura N° 45. Estructura de EDA.Figura N° 43. Comparación de la muestra obtenida experimentalmente y un estándar de zeolita H-ZSM-5.....	59
Figura N° 46. Comparación de la muestra obtenida experimentalmente y un estándar de zeolita H-ZSM-5.....	60
Figura N° 47. Estructura de la molécula de Tetrapropilamonio (TPA).....	62
Figura N° 48. Mecanismo de reacción de formación de núcleos de zeolita ZSM-5 por medio de formación de miscelas hidrofóbicas.....	62
Figura N° 49. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 5%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.....	63
Figura N° 50. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 5%Co/H.ZSM-5.....	64
Figura N° 51. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 10%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.....	65
Figura N° 52. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 10%Co/H.ZSM-5.....	66
Figura N° 53. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 25%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.....	67
Figura N° 54. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 25%Co/H.ZSM-5.....	67

Figura N° 55. Análisis de reducción a temperatura programada de catalizador H-ZSM-5, comparado con el análisis de la celda vacía.....	69
Figura N° 56. Comparación de resultados obtenidos por reducción a temperatura programada, para los 3 catalizadores con adición de cobalto.....	70
Figura N° 57. Resultados de TPR de estándar de Co ₃ O ₄	70
Figura N° 58. Diversas formas y estados en las que el cobalto se halla interactuando con el soporte.....	71
Figura N° 59. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	72
Figura N° 60. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	72
Figura N° 61. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	73
Figura N° 62. Cromatograma obtenido a partir de inyección de una muestra estándar	75
Figura N° 63. Cromatograma obtenido mediante la inyección neumática de metanol p.a.....	75
Figura N° 64. Cromatograma referencial el cual permite identificar la posición de alquenos, a partir de la posición de alcanos.....	76
Figura N° 65. Influencia de la temperatura en la distribución de productos a 1atm de presión, y LHSV=0,6 h ⁻¹	79
Figura N° 66 Influencia de la Velocidad Espacial de líquidos (metanol) por hora (LHSV) a presiones bajas y temperatura de 371°C, en la distribución de productos.....	80
Figura N° 67. Simulación de distribución de productos a 1bar de presión, variando la temperatura.....	81
Figura N° 68. Simulación de distribución tomando en cuenta variación de olefinas a partir de metanol.....	82
Figura N° 69. Simulación de distribución de productos a 200°C, variando la presión....	83
Figura N° 70. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador H-ZSM-5.....	84
Figura N° 71. Conversión de metanol a lo largo de la reacción sobre Catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	85
Figura N° 72. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	85
Figura N° 73. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	86
Figura N° 74. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.....	87
Figura N° 75. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador H-ZSM-5.....	89
Figura N° 76. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.....	90
Figura N° 77. Distribución de parafinas a lo largo de la reacción.....	90
Figura N° 78. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.....	91

Figura N° 79. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	93
Figura N° 80. Mecanismo de reacción de formación de dimetil éter por deshidratación de metanol	94
Figura N° 81. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.....	94
Figura N° 82. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.....	95
Figura N° 83. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	97
Figura N° 84. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.....	98
Figura N° 85. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.....	98
Figura N° 86. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	101
Figura N° 87. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.....	102
Figura N° 88. Datos obtenidos de calibración del equipo, sometiendo el crisol a análisis sin muestra.....	103
Figura N° 89. Análisis termogravimétrico del catalizador H-ZSM-5 luego de 15 horas de reacción.....	104
Figura N° 90. Análisis termogravimétrico del catalizador 5%Co/H-ZSM-5 luego de 12 horas de reacción.....	104
Figura N° 91. Análisis termogravimétrico del catalizador 10%Co/H-ZSM-5 luego de 12 horas de reacción.....	105
Figura N° 92. Análisis termogravimétrico del catalizador 25%Co/H-ZSM-5 luego de 11 horas de reacción.....	105
Figura N° 93. Datos de ATG utilizados para identificar tipos de coke depositados en catalizadores.....	107
Figura N° 93. Reacción de descomposición de metanol.....	108
Figura N° 94. Formación de carbono a partir de CO.....	108
Figura N° 96. Extrapolación hipotética de los productos en función del tiempo para catalizador 5%Co-ZSM-5.....	109
Figura N° 97. Extrapolación hipotética, generada siguiendo las tendencias observadas para el catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	111
Figura N° 98. Extrapolación hipotética, generada siguiendo las tendencias observadas para el catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	113
Figura N° 99. Diferencia en la intensidad de picos característicos de zeolita H-ZSM.....	114

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Distribución de productos obtenidos en condiciones de operación establecidas, 500°C y una presión entre 2,2 y 3,5 bares.....	21
Tabla 2 Distribución de productos en los modos Diésel y modo gasolina.....	22
Tabla 3. Composición de óxidos presentes en diatomita, diatomita lixiviada y zeolita ZSM-5 obtenida a partir de diatomita lixiviada.....	54
Tabla 4. Resumen de síntesis realizadas con EDA como surfactante.....	56
Tabla 5. Grado de reducibilidad para catalizadores tipo Co/H-ZSM-5.....	73
Tabla 6. Tiempos de retención de diversos productos. Determinados experimentalmente, y por comparación con datos referenciales.....	77
Tabla 7. Datos utilizados para la obtención de factores de respuesta.....	77
Tabla 8. Factores de respuesta referenciales.....	78
Tabla 9. Valores de conversión de metanol para H-ZSM-5.....	84
Tabla 10. Valores de conversión de metanol para 5%Co/H-ZSM-5.....	85
Tabla 11. Valores de conversión de metanol para 10%Co/H-ZSM-5.....	85
Tabla 12. Valores de conversión de metanol para 25%/H-ZSM-5.....	86
Tabla 13. Seguimiento de áreas para cada hora de reacción.....	88
Tabla 14. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador H-ZSM-5.....	88
Tabla 15. Seguimiento de áreas para cada hora de reacción.....	92
Tabla 16. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 5%Co/H-ZSM-5.....	92
Tabla 17. Seguimiento del valor de integración de señales para cada hora de reacción...96	96
Tabla 18. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 10%Co/H-ZSM-5.....	96
Tabla 19. Seguimiento del valor de integración de señales para cada hora de reacción...99	99
Tabla 20. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 25%Co/H-ZSM-5.....	100
Tabla 21. Resumen de la composición porcentual de coke para cada catalizador.....	106

CAPÍTULO 1



INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Reservas de Gas Natural en Bolivia

Según un estudio realizado el 31 de diciembre de 2013 por la empresa canadiense GLJ Petroleum Consultants, Bolivia cuenta con una gran reserva de Gas natural, la cual alcanza los 10,45 trillones de pies cúbicos (TCF), dicha empresa certifica dichos valores y no consideran reservas probables o posibles. Las autoridades del país garantizan que dichas reservas podrán satisfacer los requerimientos del mercado interno, externo y de industrialización hasta el año 2025.

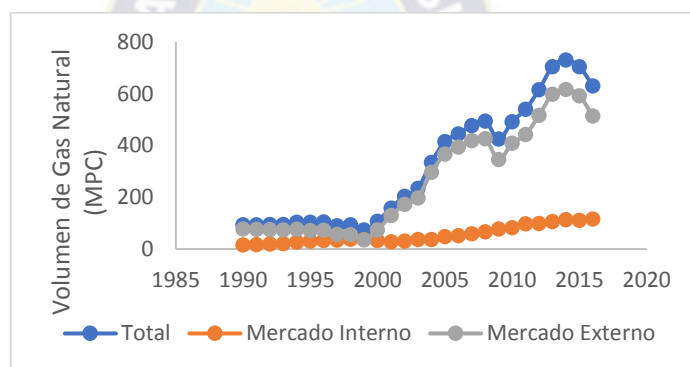


Figura N° 1. Valores de venta interna y externa para Gas Natural boliviano^[1]

Solamente una fracción de gas natural es utilizada para el mercado interno, y a su vez debe satisfacer distintas necesidades de la población boliviana.

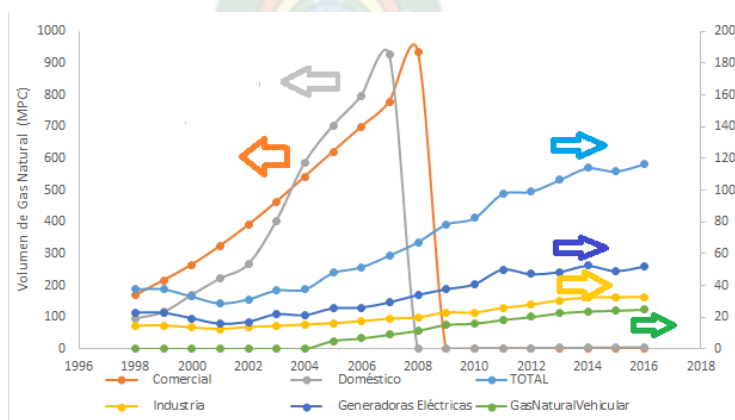


Figura N° 2. Distribución de gas natural en el mercado interno. ^[2]

La grafica permite observar que el sector industrial no tiene un consumo elevado de dicho producto, sin embargo, se puede aprovechar dicho recurso en el sector industrial para otros propósitos. ^[1]

1.2. Situación de los combustibles y otros productos en Bolivia

En todo el mundo el consumo de energía va en constante aumento, y Bolivia no es la excepción, el consumo de energía se puede dividir en energía primaria (Gas natural, petróleo y condensados) y energías secundarias (Diésel, gasolinas, electricidad y GLP). Las fuentes de energías primarias son las ya mencionadas debido a que Bolivia posee campos hidrocarburíferos cuyo petróleo es de baja densidad, lo cual limita la producción de diésel y otros combustibles líquidos.

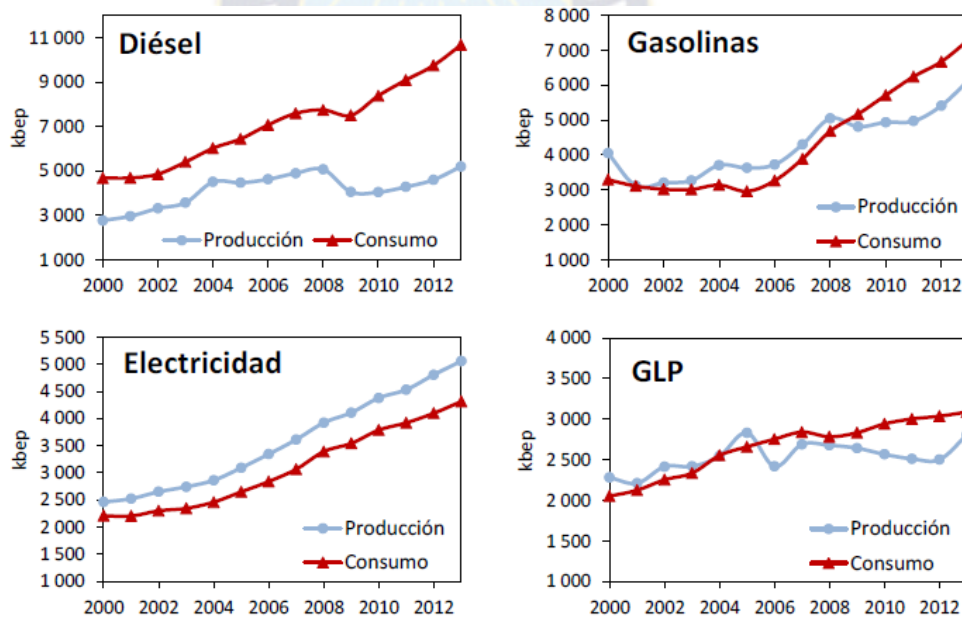


Figura N°3. Relación entre el consumo de energías secundarias y su producción. ^[3]

Los gráficos mostrados muestran una comparación entre la producción nacional y el consumo promedio por año; tal y como se puede observar el mayor déficit se produce respecto a la producción de diésel; estas cantidades representan una cantidad sustancial de

dinero para el país, los cuales alcanzaron un valor de 206 millones de dólares en costos de importación según datos del 2015. [3]

1.2.1. Producción e importación de combustibles: Caso diésel

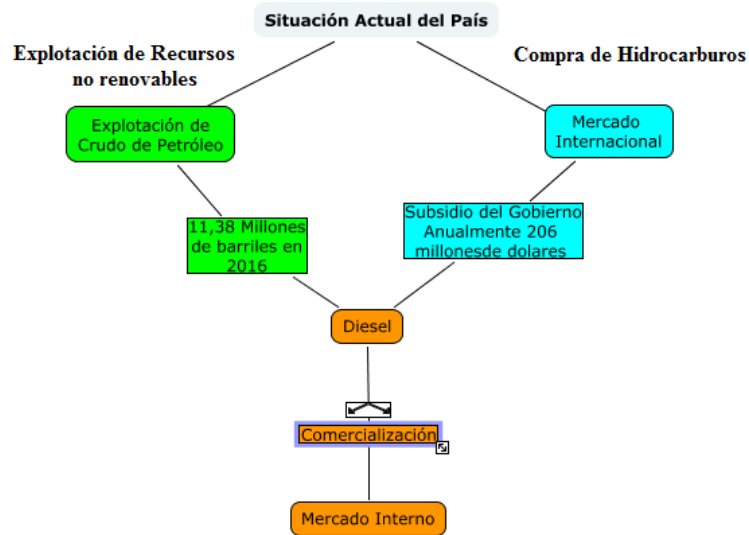


Figura N°4 Situación actual de la obtención de Diesel en Bolivia

El esquema resume las fuentes por las cuales se llega a obtener Diesel, en este cuadro se puede notar que se contempla desde la explotación convencional de nuestro crudo de petróleo inclusive la importación de Diesel del mercado internacional.

Respecto a la explotación del crudo de petróleo YPFB y el estado boliviano invierten dinero anualmente para la explotación de dicho recurso para obtener una amplia gama de destilados, entre los cuales se obtiene Diesel.

Al mismo tiempo el estado boliviano invierte en el mercado internacional para subvencionar las necesidades de Diesel en el país.

1.2.2. Opciones tecnológicas para la obtención de combustibles

A partir de la aplicación de nuevas tecnologías y su mejoramiento, se podría reducir el presupuesto invertido en subvencionar combustibles al país.

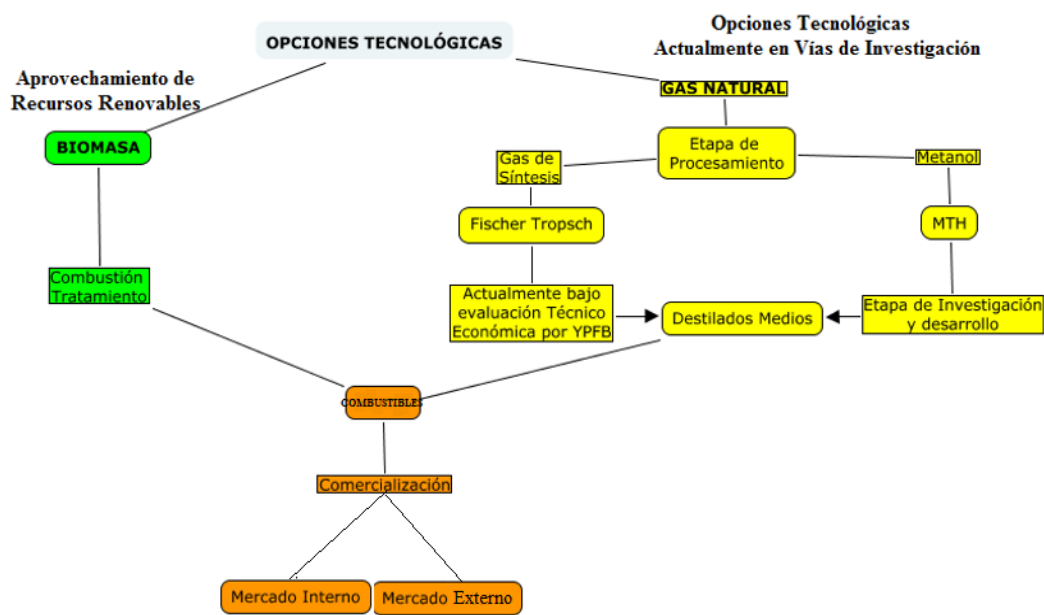


Figura N°5. Opciones tecnológicas que permiten la obtención de combustibles.

Mediante el tratamiento de residuos naturales como ser la Biomasa, se puede obtener gas de síntesis el cual reacciona para obtener destilados medios como ser Diesel, sin embargo, estos procedimientos deben someterse a etapas de evaluación.

Dentro de las opciones tecnológicas se tiene el proceso Fischer Tropsch, tecnología que permite la obtención de crudo sintético a partir de Gas de síntesis, actualmente este proceso se encuentra bajo una evaluación técnico económica a cargo de YPFB.

1.2.3. Otros de productos químicos

Por medio de la reacción de metanol sobre la zeolita H-ZSM-5, se puede llegar a obtener una gama de productos químicos de interés para la industria, por ejemplo se puede contar con la formación de olefinas, las cuales son llevadas a industria para la obtención de plásticos; se puede favorecer la obtención de dimetil éter, como combustible alternativo o como producto intermediario para la obtención de cauchos sintéticos, y otros productos de interés.

El proceso de conversión de Metanol a Hidrocarburos (MTH), es una opción tecnológica que permite la obtención de destilados medios como ser diésel, actualmente se encuentra en vías de investigación.

Los procesos mencionados están basados en reacciones catalíticas, donde mejorar las propiedades del catalizador como ser: selectividad, conversión, estabilidad y otros, es muy importante para mejorar el rendimiento en cada proceso. Es debido a esto que es importante obtener nuevos catalizadores o combinaciones de catalizadores, a través de la modificación de dichos materiales catalíticos. El siguiente trabajo se enfoca en obtener catalizadores bifuncionales y su aplicación en la conversión de metanol a hidrocarburos.

CAPÍTULO 2



ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1. Reacción de Metanol a Hidrocarburos (MTH)

Las Tecnologías MTH se basan en los diversos procesos tecnológicos mediante los cuales se puede obtener distintos tipos de hidrocarburos, en estos procesos se puede llegar a favorecer la obtención de olefinas de cadena pequeña (Methanol to Olefins), o la obtención de Gasolina (Methanol to Gasoline); todo a partir de la correcta elección de catalizador y condiciones de operación. ^[4]

El catalizador preferido para la reacción en cuestión es la zeolita H-ZSM.5, ya que, a partir de la variación de las condiciones de operación, como ser Temperatura, Presión y Velocidad espacial; y la aplicación de distintas unidades de procesamiento, se puede obtener olefinas y destilados medios, entre otro tipo de hidrocarburos.

Para la obtención de olefinas pequeñas se tiene el proceso (MTO), el cual utiliza un catalizador ácido (Zeolita H-ZSM-5), para la obtención de olefinas de cadena corta (C_2^- , C_3^-) y algunos alcanos hasta C_5^+ mediante deshidratación del metanol. Este proceso se realiza a condiciones de presión bajas y temperaturas altas. ^[3,4,5,6]

Para la obtención de gasolina se tiene el proceso (MTG) el cual permite la obtención de gasolina a partir de metanol, esta tecnología también utiliza el catalizador H-ZSM-5, para dicho proceso las temperaturas de operación son más bajas y las presiones más altas respecto a la reacción MTO; sin embargo, posee como un paso intermediario el proceso MTO; dado que esta tecnología engloba ambos procesos, se la conoce como el proceso MOGD (Methanol Olefins Gasoline Distillates) ^[3,4,7]

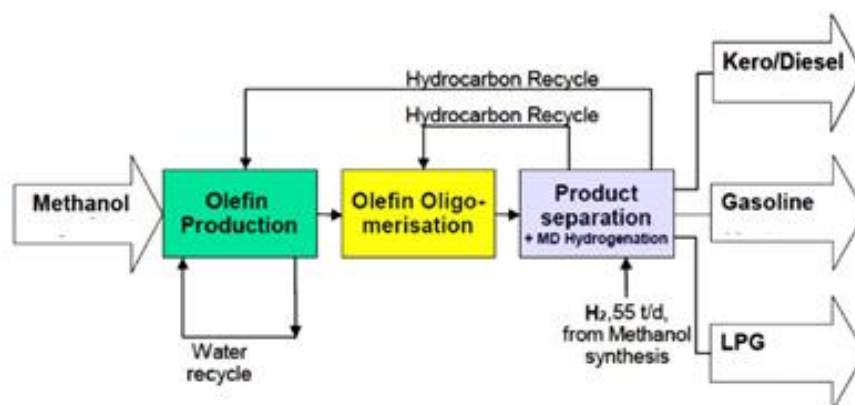


Figura N° 6. Resumen esquematizado del proceso MTH (MOGD). [8]

2.1.1. Mecanismo de reacción general para reacción de metanol a hidrocarburos

La obtención de diversos productos es atribuida a la función ácida que posee la zeolita H-ZSM-5, la cual permite la deshidratación de metanol y favorece la interacción entre radicales de carbono, permitiendo obtener productos desde parafinas, olefinas, destilados medios e inclusive compuestos oxigenados.

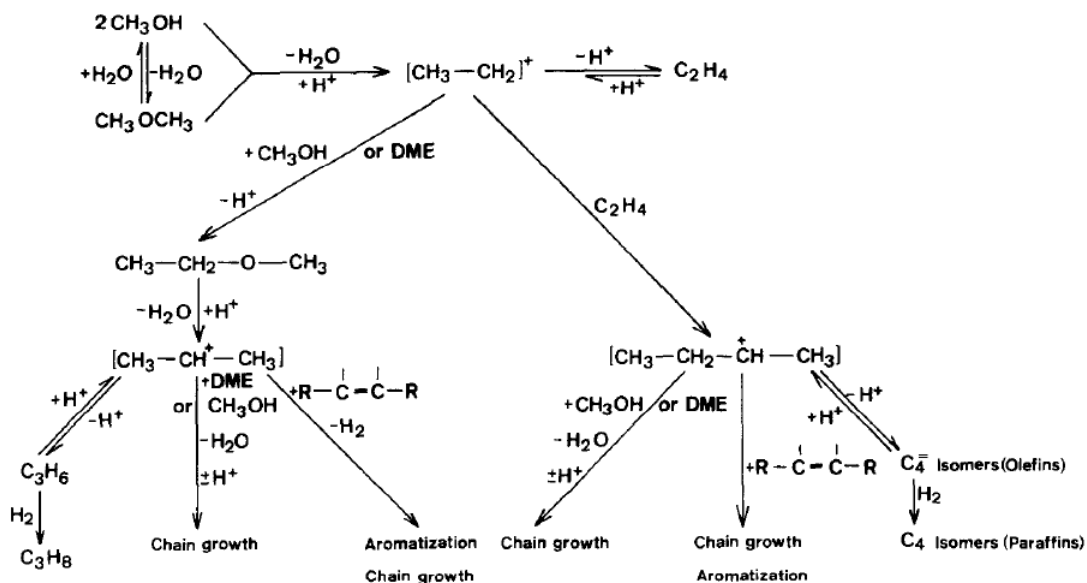


Figura N° 7. Mecanismo de reacción, deshidratación de metanol por efecto de la función ácida de la zeolita H-ZSM-5. [9]

2.1.2. Distribución de productos MTH

La distribución de productos está en función del equilibrio termodinámico, y se puede variar dicha distribución variando las condiciones de operación, la figura a continuación muestra la influencia de la velocidad espacial de líquidos en la distribución de productos. [4,10,11]

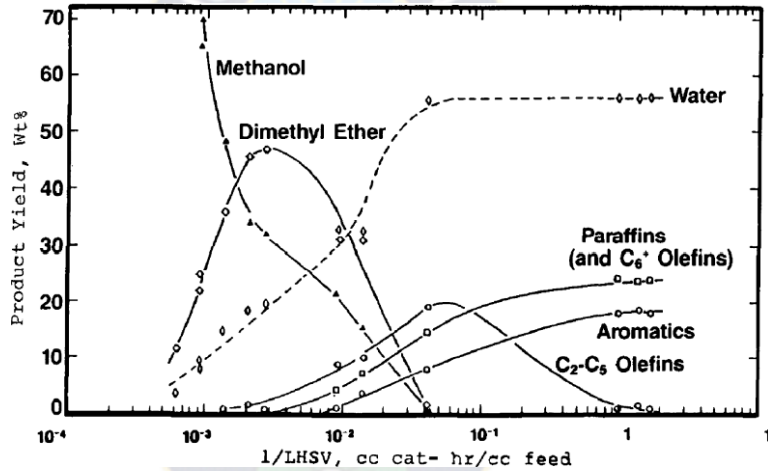


Figura N° 8 Influencia de la Velocidad Espacial de líquidos por hora (LHSV) en la distribución de productos. [11,12]

Para la conversión catalítica de metanol a olefinas se tiene el siguiente procedimiento, primero el metanol ingresa en un reactor de lecho fluidizado el cual permite la conversión completa de metanol y un máximo en la selectividad a olefinas, el catalizador utilizado es la zeolita H-ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 es el catalizador preferido; cuya relación Si/Al es una variable importante en su preparación. A mayor relación Si/Al, mayor grado de selectividad a olefinas, al mismo tiempo que el grado de conversión de metanol disminuye.

Una vez que el metanol entra en contacto con la zeolita este sufre una deshidratación provocada por la función ácida de la zeolita, lo que permite tener sustancias reactivas radicalarias o carbocatiónicas, las cuales son estabilizadas por interacciones electrostáticas con la superficie de la zeolita, facilitando así su crecimiento carbono-carbono dada su alta reactividad.

Tabla 1 Distribución de productos obtenidos en condiciones de operación establecidas, 500°C y una presión entre 2,2 y 3,5 bares. ^[3]

Producto	Porcentaje, peso (%)
OLEFINAS	57.2
Etileno	5.2
Propileno	32.9
Buteno	19.1
ALCANOS	7.5
Metano	2.0
Etano	0.4
Propano	2.1
iso-butano	2.3
n-butano	0.7
HIDROCARBUROS SUPERIORES: >C₅	19.7
POLIAROMÁTICOS TOTALES: >C₅	15.6
<i>Total</i>	100

Una vez obtenidas las olefinas, estas son llevadas a la siguiente unidad de procesamiento, en la cual se realiza la etapa de oligomerización.

Las olefinas C₃-C₅ obtenidas en el anterior proceso, son presurizadas a 50 bar y enviadas a tres reactores adiabáticos los cuales forman parte del proceso, en los cuales se produce Diésel (hasta un 85% de selectividad) y una fracción de Gasolina polimérica. ^[3]

Una mezcla rica en isobuteno pasa por un proceso de alquilación, en el cual se produce gasolina de alto octanaje. La presión de vapor de la mezcla de todas las gasolinas es ajustada con n-butano para producir Gasolina Grado Premium. Finalmente, la fracción de

Diésel es sometida a un hidrotratamiento moderado para saturar las olefinas remanentes, resultando en Diésel de alta calidad.

Para el proceso de oligomerización el catalizador preferido sigue siendo la zeolita H-ZSM-5 por sus propiedades catalíticas, la distribución de productos varía en función a las condiciones de operación, variando las condiciones de operación se tienen dos modos: El modo Diesel se da a temperaturas entre 190-310°C, y presiones de 40-100 bar y un WHSV entre 0.5-1, a partir de estas condiciones de operación se obtiene Diésel hasta un 80% del producto final en peso, mientras que en el modo Gasolina se opera a temperaturas entre 285-375°C y presiones entre 4-30bar. [3,7]

Tabla 2 Distribución de productos en los modos Diésel y modo gasolina. [3,7]

Rango de productos	Modo Diésel	Modo Gasolina
C ₁ -C ₃	1	4
C ₄	2	5
C ₅ -165°C (Gasolina)	18	-
C ₊ -165°C (Diésel)	79	-
C ₅ -200°C (Gasolina)	-	84
C ₊ -200°C (Diésel)	-	7
<i>Total</i>	100	100

2.2. Materiales zeolíticos

Las zeolitas son compuestos cristalinos los cuales poseen microporos, estos llegan a formar canales y cavidades los cuales se encuentran en dimensiones moleculares; las zeolitas están conformadas por unidades de SiO₄ y AlO₄. [13]

La composición química de las zeolitas se puede representar de manera general mediante la siguiente fórmula:



Siendo M uno o varios cationes de compensación de carga con valencia n. En el caso de zeolitas naturales los cationes serán inorgánicos mientras que en el caso de las sintetizadas en el laboratorio podrán ser tanto orgánicos como inorgánicos.

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ vendría dada por x, siendo un número siempre igual o mayor a 2, lo que significa que en una zeolita no se pueden encontrar dos tetraedros AlO_4^- compartiendo el mismo vértice. Este inciso se conoce como la regla de Loewenstein. [14]

Ambos óxidos utilizados tendrán una conformación tetraédrica, esto quiere decir que se tendrá un átomo central el cual se hallará unido a cuatro átomos de oxígeno, dándole así una conformación espacial de forma tetraédrica.

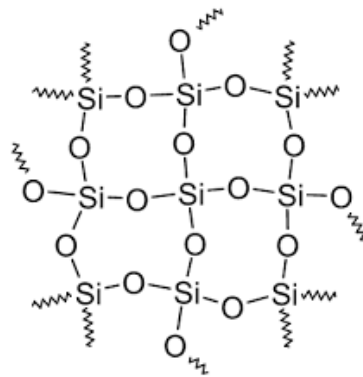


Figura N° 9. Conformación del óxido de silicio visto desde una perspectiva bidimensional [15]

Las características principales para poder caracterizar las zeolitas son: el tamaño de poro, la geometría del poro, la acidez y la conformación espacial que posee el poro (dirección). [16,17]

Las zeolitas pueden poseer diferentes estructuras, por lo que la geometría del poro puede ser variada, a continuación, se muestran algunas geometrías de poro.

n	algunas configuraciones posibles	representación
4		
6		
8		
12		

Figura N° 10 Configuraciones geométricas bidimensionales posibles ^[16]

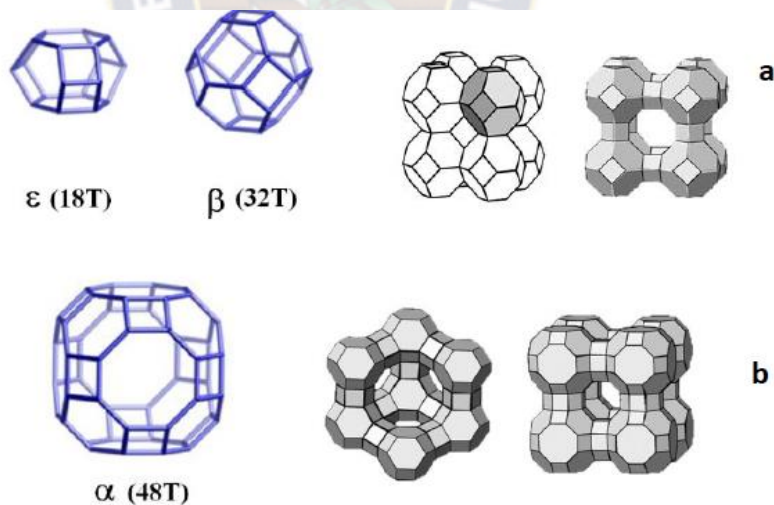


Figura N° 11. Algunas configuraciones tridimensionales posibles ^[17]

Los tamaños de poro son variados sin embargo se encuentran en el orden de los nanómetros, y debido a estas características las zeolitas se utilizan como tamices moleculares.

2.2.1. Función ácida de la zeolita

Debido a que el aluminio puede formar diversas estructuras, y dentro de estas se tiene la estructura tetraédrica, el aluminio puede ser partícipe de redes cristalinas variadas, uno de los ejemplos más claros que se puede observar, es en zeolitas, ya que este puede sustituir átomos de silicio, sin necesidad de modificar la red cristalina formada. ^[10]

Dado que el aluminio solamente posee 3 electrones de valencia y sustituye átomos de silicio, los cuales poseen 4 electrones de valencia, esto provoca una deficiencia de carga en la estructura, dándole así una acidez de Lewis al compuesto. Sin embargo, para evitar que la estructura se encuentre cargada permanentemente, esta llega a estabilizarse mediante la formación de ligantes tipo OH, los cuales tienen una función ácida de Brönsted. ^[18]

Las zeolitas poseen sitios ácidos de Lewis por la presencia de aluminio en sus redes cristalinas, además debido a la deficiencia de carga producida por la introducción de aluminios en la red cristalina se tiene una fuerte acidez de Brönsted fuerte, provocada por la compensación de carga con protones. ^[9,14,19]



Figura N° 12. Equilibrio entre un silicoaluminato con acidez de Brönsted provocada por el protón ácido, y un ácido de Lewis debido a la presencia del Aluminio ^[14]

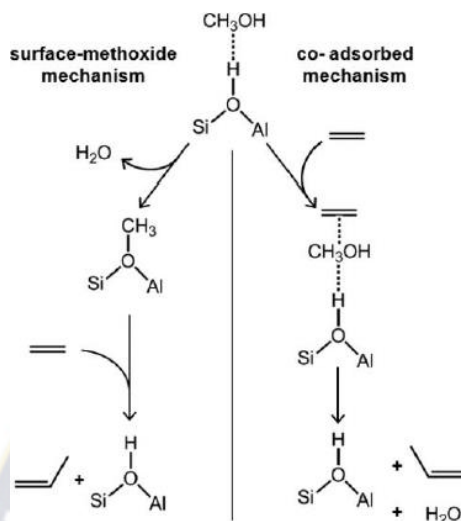


Figura N° 13. Mecanismo de deshidratación de metanol por acción de zeolita H-ZSM-5 [19]



Figura N° 14. Mecanismo de estabilización de carga, por interacción electrostática con especie reactiva formada. [14]

2.2.2. Zeolita ZSM-5

La zeolita en cuestión es un miembro de la familia de pentasil zeolitas sintéticas (ZSM-5) obtenida por la empresa ExxonMobil; es un material cristalino hecho principalmente de Silica y alumina en un entorno tetraédrico; la sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio genera la existencia de sitios activos los cuales son sitios ácidos con propiedades catalíticas. [15].

La zeolita ZSM-5 es una zeolita con un tamaño de poro medio y tridireccional; los canales formados por anillos de 10 miembros, tienen aperturas de 5,1 x 5,5 Å y de 5,3 x 5,6 Å.

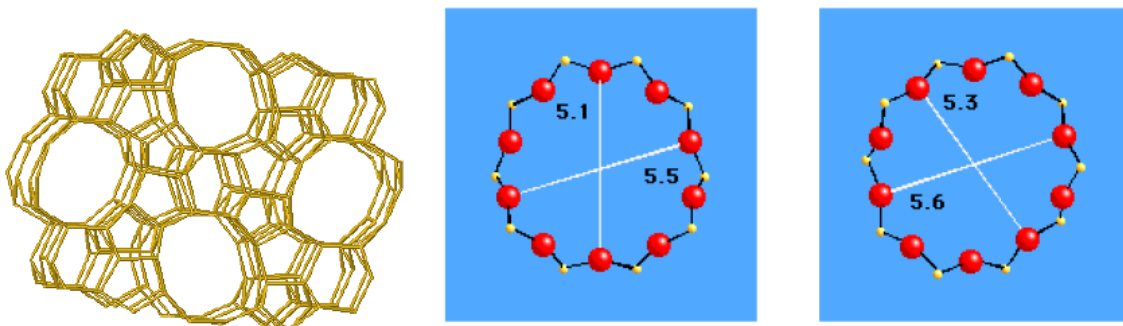


Figura N° 15 Conformación espacial de la Zeolita ZSM-5 y forma del poro. ^[17]

Basado en la química única de esta zeolita, se han desarrollado varios procesos para la conversión de metanol hacia un amplio rango de químicos y combustibles para transportes. ^[4,5,6,7,,20,21]

“Las reacciones catalizadas se dan dentro de los largos canales los cuales imponen restricciones selectivas de forma única, tanto en el trayecto de reacción como en la estructura del producto”. ^[11]

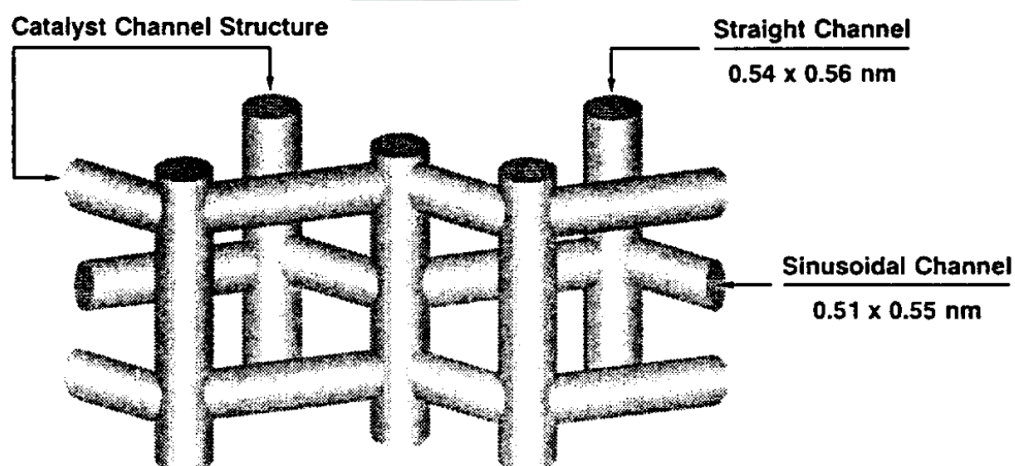


Figura N° 16 Estructura del catalizador ZSM-5 ^[11]

Lo que permite que la zeolita ZSM-5 sea muy utilizada y que sea la preferida en los procesos de obtención de Diesel y gasolina a partir de metanol es la disposición tridimensional que poseen sus canales, y su alta acidez, las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra entre 33 y 44 por lo general, sin embargo la estructura de ZSM-5 puede obtenerse hasta con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$. [3,15,16,17]

Como se mencionó en la sección anterior las zeolitas poseen fuertes sitios ácidos de Brönsted y a la vez posee sitios ácidos de Lewis.

2.3. Cobalto como catalizador

El cobalto puede llegar a ser utilizado en catalizadores brindando nuevas propiedades sobre el material; esto se debe a que al ser un metal conductor posee una gran disponibilidad de electrones, los cuales permiten que el compuesto original posea actividad catalítica diferente o que aumente la fuerza de dicha actividad. [22]

Para la adición del metal en la estructura existen diversos métodos como por ejemplo la impregnación por humedad incipiente, utilizar un intercambiador iónico, deposición mediante rota-evaporación, etc. [23,24,25]

Dentro de la reacción de Fischer Tropsch, el cobalto en estado metálico cumple una función de hidrogenación y de polimerización, dichas funciones dependen de la disposición de los sitios activos; por ejemplo si los sitios activos son de tamaño muy pequeña este tendrá un sitio tipo escalón, esto provocará que los productos que se formen sean principalmente metano, debido a que no existe suficiente interacción entre las especies reactivas de carbono que se generan en la superficie del catalizador.

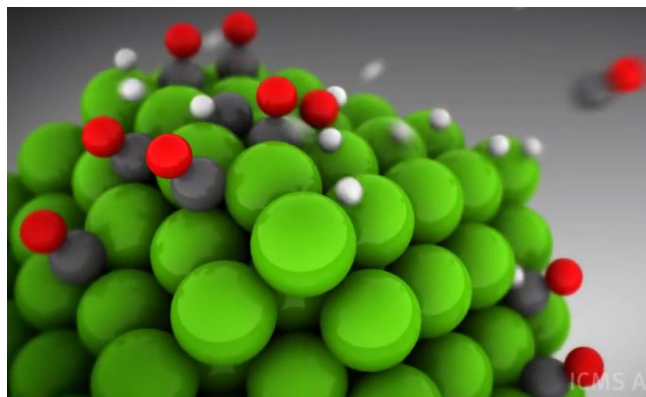


Figura N° 17. Sitio tipo escalón en el cual las especies reactivas de carbono formadas en la superficie no pueden interactuar entre sí. ^[26]

Sin embargo, si el tamaño de los sitios activos es considerablemente mayor, este podrá tener sitios activos tipo corner (Esquina) los cuales si permiten la interacción entre las especies reactivas de carbono, por lo que la distribución de productos permite obtener diversos hidrocarburos de cadena larga, desde hidrocarburos, combustibles, hasta ceras.

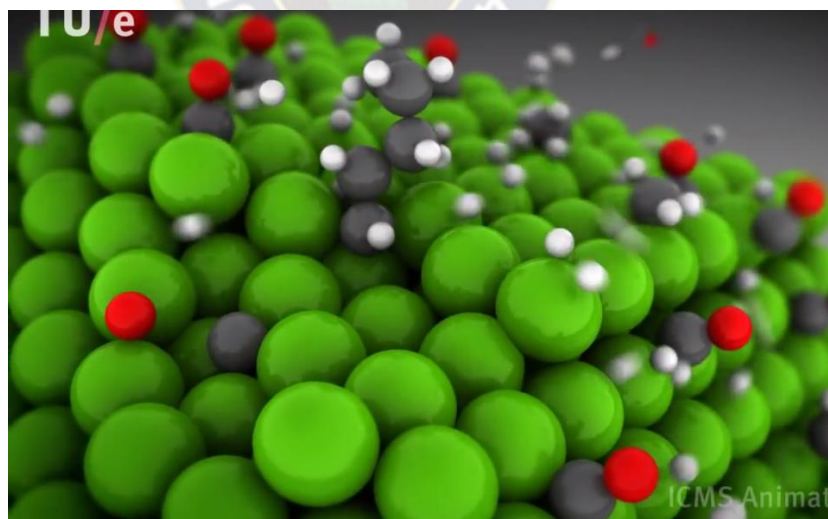


Figura N° 18 Sitios activos tipo corner en los cuales se puede notar claramente la promoción hacia el crecimiento de cadena, por lo tanto, aumenta la interacción carbono-carbono de las especies reactivas de carbono. ^[26]

Un mecanismo de reacción propuesto para la reacción de Fischer Tropsch es el siguiente:

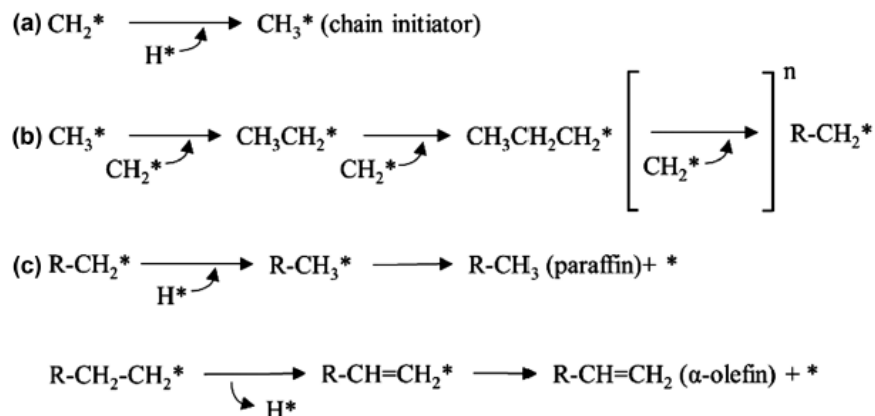


Figura N° 19 Mecanismo de reacción obtención de Parafinas y olefinas por reacción de Fischer Tropsch. [27]

Debido a la alta reactividad de estos sitios activos y dependiendo de la alimentación del sistema se puede obtener diversos productos oxigenados por reacción sobre catalizadores de cobalto, el ejemplo más común para esto, es la obtención de alcoholes. [27,28]

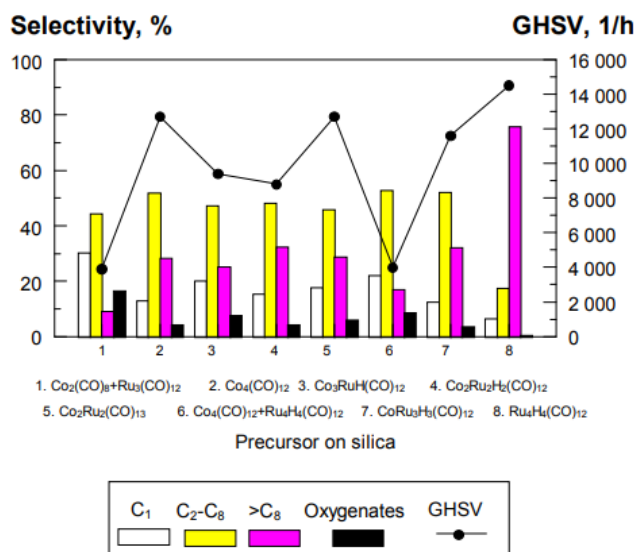


Figura N° 20 Distribución de productos en reacción sobre distintos catalizadores en base a cobalto. [28]

Esta función se da debido a que el cobalto puede mantener el reactivo de entrada en su forma natural, es decir sin modificarlo, en el caso de la reacción Fischer Tropsch al mecanismo de obtención de compuestos oxigenados se le conoce como inserción de CO “CO insertion”. [27]

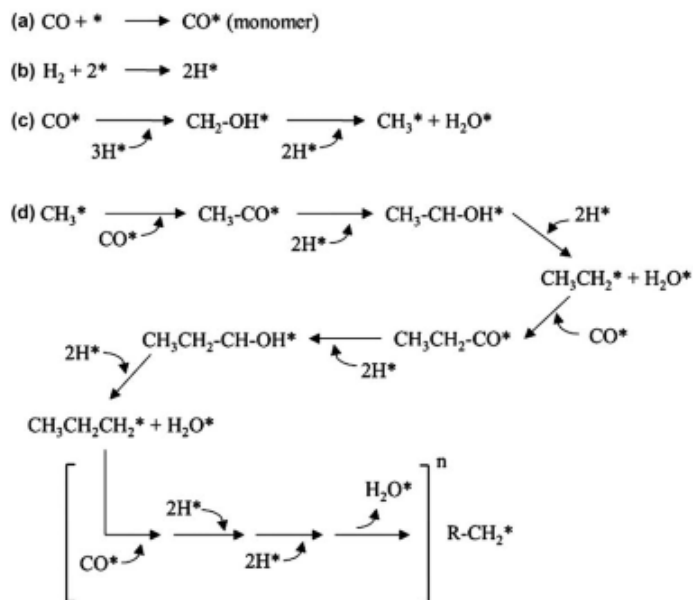


Figura N° 21. Mecanismo de reacción inserción de CO, para reacciones Fischer Tropsch.

2.4. Catalizadores Bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5 en la reacción de metanol a hidrocarburos

No existe información o investigación en el tema, el presente trabajo exploratorio sería uno de los primeros que utiliza catalizadores bifuncionales con Cobalto y zeolita H-ZSM-5 para la evaluación catalítica respecto a la selectividad de la reacción MTH.

Se cree que la función ácida de la zeolita (Deshidratación); en combinación con las funciones catalíticas que puede presentar el cobalto permitan alterar la distribución de productos habitual, obteniendo posibles productos hidrogenados u oxigenados, a partir de la reacción de metanol sobre el nuevo catalizador.

CAPÍTULO 3



OBJETIVOS

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de la adición de cobalto en la selectividad de la reacción MTH, en catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5.

3.2. Objetivos Específicos

- Obtener zeolita H-ZSM-5 a partir de diatomita natural, por medio de procesos químicos (Lixiviación ácida, tratamiento hidrotermal, intercambio iónico).
- Preparar catalizadores bifuncionales con distintas relaciones de Co/H-ZSM-5, (5, 10 y 25% de cobalto), por medio de impregnación por humedad incipiente (incipient Wetness impregnation) sobre H-ZSM-5.
- Caracterizar propiedades fisicoquímicas de los catalizadores bifuncionales Co/H-ZSM-5, a través de las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) y Reducción a temperatura programada (TPR).
- Evaluar el desempeño catalítico (selectividad) de los catalizadores Co/H-ZSM-5 en la reacción MTH, en un microreactor de lecho fijo a escala laboratorio a condiciones de presión, temperatura y velocidad espacial constantes.

CAPÍTULO 4



METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de Zeolita H-ZSM-5 a partir de diatomita

4.1.1. Lixiviación ácida de diatomita (Dealuminización de Diatomita)

La muestra de diatomita fue molida en un mortero de Agata (Ver Fig. 22) hasta obtener un polvo fino, el cual fue trasvasado a un teflón, a la masa de diatomita pesada se le agrega H_2SO_4 6M en una proporción de masas 1:9; todo el sistema se llevó a un autoclave de acero inoxidable a 100°C durante 24 horas. (Ver fig. 23).



Figura N° 22 Muestra de diatomita en estado natural

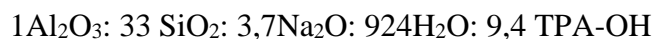
Pasadas las 24 horas se procedió a enfriar el autoclave de manera brusca (Quenching), se filtró la mezcla y se lavó repetidas veces con agua destilada hasta que el pH se hallaba cercano a 7. El sólido obtenido fue secado a 100°C durante 8 horas.



Figura N° 23 Autoclave de acero inoxidable utilizado para lixiviación ácida, posterior a tratamiento hidrotermal

4.1.2. Síntesis Hidrotermal

La composición molar del gel preparado es la siguiente:



Una vez preparada la mezcla, se deja envejecer durante 24 horas con agitación constante a 20°C, pasado el tiempo de envejecimiento se ajusta el pH a 10 con HCl, y se trasvasa la mezcla a un teflón, el cual es llevado a autoclave, a 170°C durante 48 horas.

Pasado el tiempo de tratamiento hidrotermal se procede a filtrar el producto y lavar hasta obtener un filtrado con un pH cercano a 8. Se secó el sólido a 100°C durante 8 horas. Finalmente se calcinó a 550°C durante 6 horas, a una rampa de calentamiento de 5°C/min.

4.1.3. Intercambio iónico

Para realizar el intercambio iónico de los iones Na⁺ con iones H⁺ se armó un sistema de reflujo (Ver fig. 24), se colocó la muestra se colocó dentro de un balón de 250mL con una solución de sulfato de amonio [1M], en una relación de masas 1:9 respectivamente; el intercambio se realizó a 80°C durante 24 horas, en agitación constante.

Posteriormente es lavado con agua destilada un par de veces, filtrada y secada a 100°C durante 6 horas. El procedimiento fue realizado por duplicado.

Finalmente, la muestra es calcinada a 550°C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.



Figura N° 24. Sistema de reflujo utilizado para intercambio iónico.

4.1.4. Caracterización de zeolita H-ZSM-5

4.1.4.1. Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se determinó con la técnica de Fluorescencia de rayos X. Utilizando un equipo **Rigaku** con tubo de cromo. (Ver fig. 25).



Figura N° 25. Equipo de fluorescencia de rayos X Rigaku.

4.1.4.2. Identificación de fases cristalinas

La caracterización de la zeolita fue realizada mediante la técnica de Difracción de Rayos X aplicada en polvos, utilizando el equipo **PANalytical** (Ver fig. 26) con una fuente de rayos X de cobre ($K\alpha_1=1,54$). La muestra fue molida en un mortero de agata, luego depositada en un porta muestra, finalmente por presión se logra que la muestra posea una superficie lisa. Las lecturas se realizaron de 5° a 60° bragg.



Figura N° 26. Equipo de Difracción de Rayos X PANalytical.

La identificación de la fase de interés se realizó por comparación con estándares indexados.

Zeolita ZSM-5 comercial (01-084-0385).

4.2.Preparación de Catalizadores de Cobalto

4.2.1. Impregnación de cobalto por humedad incipiente

Por referencia bibliográfica se tomó como valor promedio un volumen de poro de 0,15mL/g de catalizador ^[22,23,24]

Se utilizó como precursor de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99% de pureza m/m, con dicha sal se prepararon 3 soluciones de cobalto. 1,89M; 1,30M y 0,60M.

Se prepararon 3 catalizadores tipo Co/H-ZSM-5, con concentraciones de 5, 10 y 25% en cobalto.

Para esto se colocó una masa determinada de cobalto y se le añadió gotas de la solución respectiva a cada catalizador teniendo el debido cuidado de no sobrepasar el volumen de poro de la zeolita. Cada muestra se homogenizo moliendo hasta que posea un color homogéneo sobre toda la superficie (Ver fig. 27), una vez impregnada la muestra fue secada a 100°C durante 1 hora, el procedimiento de impregnación se repitió hasta cumplir el número calculado de impregnaciones; finalmente el sólido obtenido fue calcinado a 500°C durante 6 horas.



Figura N° 27. Ejemplo de muestra impregnada con nitrato cobaltoso.

4.3. Caracterización de los catalizadores obtenidos.

4.3.1. Difracción de rayos X en polvo.

La identificación de fases fue realizada con el equipo de Difracción de Rayos X PANalytical con un tubo de rayos X de Cobre ($K\alpha_1=1,54\text{\AA}$). El análisis fue realizado de manera análoga al de zeolita H-ZSM-5.

Para la determinación del tamaño de cristal promedio se hará uso de la ecuación de Scherrer. ^[29,30,31]

$$T = \frac{K\lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 1} \quad [30]$$

Mediante datos experimentales se encontró una aproximación numérica, la cual utiliza un factor que permite calcular el diámetro de cristal esférico de cobalto metálico a partir del tamaño de cristal esférico del óxido mixto de cobalto. ^[31]

$$d(\text{Co}^0) = 0,75 * (\text{Co}_3\text{O}_4) \quad \text{Ec. 2} \quad [31]$$

4.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

El catalizador fue pesado y colocado dentro de una celda de cuarzo, a ambos extremos de la celda se le añade lana de cuarzo calidad cromatográfica para evitar pérdida del catalizador. (Ver Fig. 28).



Figura N° 28 Celda de cuarzo con catalizador de catalizador.

Para realizar el análisis el catalizador primero es desgasificado y deshidratado, para esto fue sometido a tratamiento térmico a 200°C durante 30 minutos con flujo constante de helio.

La muestra tratada se colocó en el equipo, con flujo constante de una mezcla de H_2/N_2 al 5% en hidrógeno; tratada térmicamente de $20^\circ C$ hasta $800^\circ C$ con una rampa de calentamiento de $15^\circ C/min$.

El equipo utilizado fue un ChemBET TPR/TPD Quantachrome Analysis (Ver fig. 29).



Figura N° 29. Equipo ChemBET TPR/TPD Quantachrom Analysis utilizado para las pruebas de TPR.

Para la determinación del grado de reducibilidad de cobalto en los catalizadores se realizó el siguiente procedimiento:

Se calibró el equipo mediante inyección de volúmenes conocidos de H_2 , de tal manera que se le puede asignar cantidades a las áreas obtenidas durante el análisis de TPR. Una vez determinada la cantidad de H_2 consumida durante cada análisis, se puede determinar la

cantidad de cobalto que fue reducido, respecto del cobalto total del sistema, a esto se le conoce como grado de reducibilidad.

Para la determinación del grado de reducibilidad se hará uso de la siguiente ecuación:

$$\%_{Reducibilidad} = \frac{Co_{Reducido}}{Co_{Total}} \times 100\% \quad Ec. 3$$

4.4. Acondicionamiento del reactor y cromatógrafo de gases en línea

El reactor fue acondicionado para que la reacción pueda realizarse en condiciones óptimas; para esto se consideraron aspectos prácticos y de seguridad.

4.4.1. Instalación de nuevos accesorios en reactor

Al reactor se le instalaron diversas piezas por distintos motivos, primero fue implementada una válvula de alivio (Ver fig. 30), la cual tiene la función de prevenir presurización del sistema por errores o fallas en el mismo.



Figura N° 30. Válvula de alivio, instalada en el reactor como mecanismo de seguridad.

Se instaló una trampa para líquidos (Ver fig. 31), para evitar el daño de las columnas cromatográficas provocadas por condensación de los productos dentro del cromatógrafo de gases.



Figura N° 31. Trampa para líquidos instalada en el reactor.

Armado e instalación de un sistema de inyección de líquidos (Ver fig. 32); para esto se enrolló una tubería de 1/8 alrededor de un tubo hueco, dicho tubo se relleno con lana de cuarzo para evitar pérdidas de calor por convección con el aire en el interior del tubo; el tubo relleno fue envuelto con un manto calefactor y fue aislado debidamente para evitar pérdidas de calor.

Finalmente, el sistema fue conectado a una bomba de HPLC, y acoplado a un sistema de precalentamiento de reactivos; todo esto se realizó para asegurar que el metanol inyectado al reactor se encuentre en estado gaseoso durante todo el recorrido.



Figura N° 32. Sistema de inyección de líquidos y bomba de HPLC instalados en el reactor.

Para la operación adecuada del reactor y poder controlar de manera adecuada las distintas variables se utilizaron controladores de flujo másico (MFC), los cuales permiten el control de flujo del Carrier (20mL/min en condiciones STD).

Controladores de temperatura para los mantos de precalentamiento y post calentamiento de reactor.

Para realizar el análisis de los productos formados durante la reacción catalítica, se tiene un cromatógrafo de gases acoplado en línea a la salida del reactor:



Figura N° 33. Salida del reactor acoplada en línea a un cromatógrafo de gases.

Para el correcto funcionamiento del cromatógrafo primero se realizó el seguimiento del esquema del cromatógrafo, el cual se puede apreciar a continuación (Ver Fig. 31).

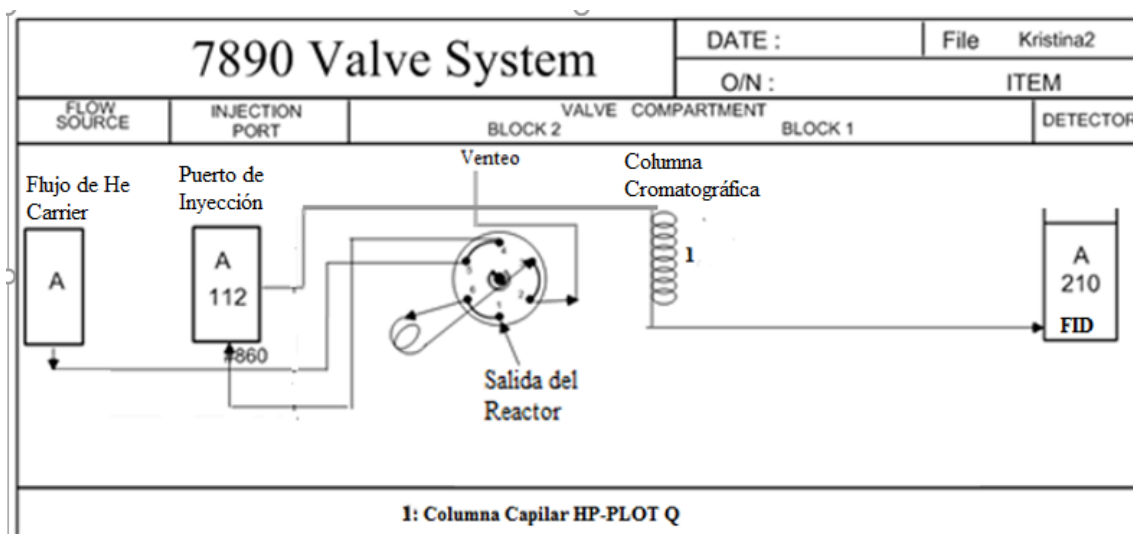


Figura N° 34. Esquema del sistema interno del cromatógrafo de gases.

La salida del reactor se encuentra conectada a la entrada del cromatógrafo, los gases ingresados al cromatógrafo son venteados constantemente, al momento de realizar la inyección, la válvula se mueve inyectando una cantidad conocida de la muestra.

Para el movimiento de válvulas se instaló una compresora conectada directo al sistema neumático de control de válvulas.

Para el correcto funcionamiento se reinstaló la columna capilar HP-PLOT Q, cambiando las ferrulas de carbono, revisando que no existan fugas, y revisando que la columna no posea sangrado.

4.4.2. Determinación de tiempo de retención

La identificación de compuestos y debida cuantificación se realizó con el equipo **Agilent Technologies 7890^a GC System**. (Ver fig. 35).



Figura N° 35. Cromatografo de gases utilizado para la identificación y cuantificación de productos de reacción.

Para la identificación de picos es necesaria la determinación de tiempos de retención que tienen los productos de reacción, para esto se realizaron inyecciones de estándares de alcanos y alcoholes. La columna utilizada en el análisis fue una HP-PLOT-Q y el detector utilizado fue un Detector por ionización a la flama (FID).

Mediante variación de rampas de temperatura y presiones se logró determinar los tiempos de retención de cada estándar utilizado; al momento de realizar la identificación de picos para los distintos productos de reacción, se utilizó los tiempos de retención determinados y por comparación con referencias bibliográficas se determinó los demás compuestos obtenidos [32,33]

4.4.3. Factores relativos de respuesta

Para la determinación de factores relativos de respuesta se utilizó la siguiente ecuación:

$$Rf_{rel} = \frac{n_i * A_{CH_4}}{A_i * n_{CH_4}} \quad EC.4 \quad [32]$$

El factor de respuesta relativo permite correlacionar una determinada cantidad de sustancia, con el área que esta genera al ser detectada por el FID, además este valor es

relativo al área de metano, esto para poder calibrar de manera aún más apropiada y de esta manera realizar una cuantificación más adecuada, por comparación con otro compuesto que también fue determinado en las mismas condiciones.

Dado que el detector FID, detecta las especies radicalarias formadas por la llama de ionización, se debe realizar una corrección por el número de carbonos que posee el elemento a analizar.

4.5. Pruebas catalíticas para la conversión de metanol a olefinas

4.5.1. Activación de los catalizadores.

El catalizador fue colocado en un reactor de lecho fijo sobre un plato poroso, y entre dos porciones de lana de cuarzo calidad cromatográfica. Para la activación se calentó el horno del reactor hasta 500°C y se dejó a dicha temperatura durante 1 hora; de esta manera se eliminan los posibles compuestos que pueden ser adsorbidos por el catalizador como ser agua.

Una vez activado térmicamente se realizó la reducción de los óxidos de cobalto, acorde a las temperaturas de reducción determinadas por TPR.

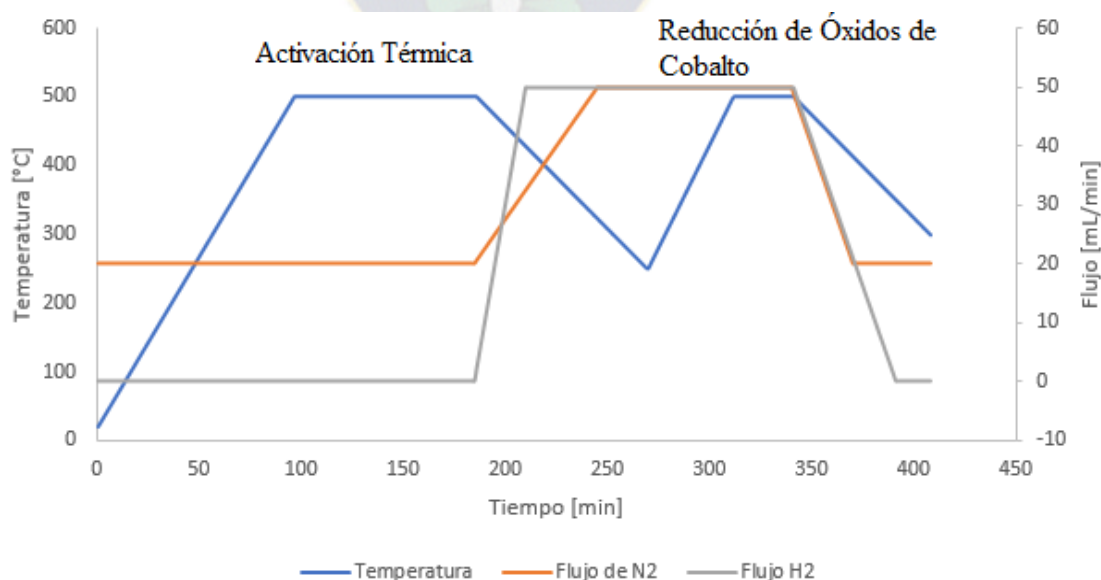


Figura N° 36. Rampa de calentamiento utilizada para la reducción del catalizador y flujos de N₂ e H₂ utilizados respectivamente.

La figura N° 36 muestra la variación de temperaturas y flujos que fueron utilizadas para la activación y correspondiente reducción de los sitios activos de cobalto.

4.5.2. Determinación de condiciones de operación. Equilibrio termodinámico

Para determinar las condiciones óptimas de operación se procedió a realizar simulaciones termodinámicas, por medio del uso del software ChemCad 6, para esto se simuló un reactor de lecho fijo, con alimentación continua de metanol.

Para las simulaciones se tomó un sistema de minimización de la energía libre de Gibbs y se aplicó la ecuación de estado TSRK, (Soave, Redlich-Kwonng), la cual es adecuada para compuestos no polares, e hidrocarburos ligeramente polares, tomando en cuenta, el equilibrio de fases entre líquidos y fase vapor; inclusive tomando en cuenta condiciones supercríticas.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} + \frac{a_c \alpha(T_r)}{V(V+b)} \quad [56]$$

Mediante la aplicación de la ecuación de estado mostrada, el software minimiza la energía libre de Gibbs entre reactivos y posibles productos, permitiendo así obtener simulaciones del comportamiento de la reacción en el equilibrio termodinámico.

4.5.3. Pruebas de catalizadores en condiciones definidas.

Las pruebas se realizaron en un reactor catalítico de lecho fijo (Ver fig. 37), las condiciones de trabajo fueron las siguiente: 495mmHg (Presión atmosférica), LHSV=1,2 (Velocidad espacial de líquidos por hora), temperatura 300°C (Determinada por simulaciones termodinámicas), utilizando un flujo de nitrógeno de 20mL/min como Carrier.

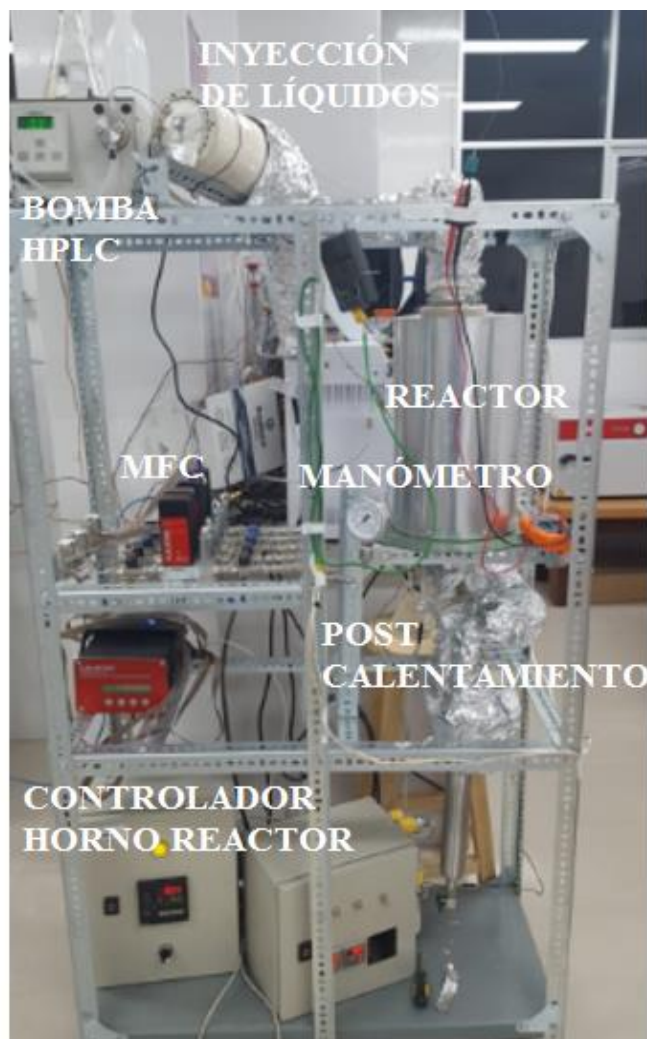


Figura N° 37 Reactor de lecho fijo utilizado para evaluar los catalizadores.

Se realizó seguimiento de la reacción mediante cromatografía de gases, realizando inyección de los productos cada hora, hasta que la distribución de productos sea constante o muestre una clara tendencia.

4.5.3.1. Conversión de metanol

La conversión de metanol estará dada por la cantidad de metanol que reacciona con el catalizador, para este propósito se aplica la siguiente ecuación:

$$X_{CH_3OH} = \frac{F_{Entrada CH_3OH} - F_{Salida CH_3OH}}{F_{Entrada CH_3OH}} \times 100\% \quad Ec. 5 \text{ [33]}$$

Donde “F” representa el flujo molar (mol/min).

Sin embargo, las cuantificaciones se harán mediante seguimiento de carbono por lo tanto la ecuación se corrige a:

$$X_C = \frac{F_{Entrada c} - F_{Salida c}}{F_{Entrada c}} \times 100\% \quad Ec. 6$$

Donde:

$$F = \frac{n_i}{t} = \frac{Rf * A_i}{t} \quad Ec. 7$$

Por lo tanto la ecuación termina siendo:

$$X_C = \frac{A_{Entrada c} - A_{Salida c}}{A_{Entrada c}} \times 100\% \quad Ec. 8$$

4.5.3.2. Distribución de productos

Para la distribución de productos se realizó el seguimiento del carbono, para esto se realizó el cálculo de la selectividad de la reacción, la cual viene expresada por la siguiente ecuación:

$$S_{CH_4-FID} = \frac{n_{CH_4}}{n_{Total}} = \frac{A_{CH_4} * Rf_{rel CH_4}}{\sum_i^n A_i * Rf_{rel i}} \quad Ec. 9 \text{ [33]}$$

La ecuación 9 representa la selectividad del metano respecto a todos los productos obtenidos, el procedimiento a realizar es el mismo para todos los demás productos.

4.5.3.3. Formación de Coke

Los catalizadores fueron sometidos a análisis termogravimétrico (ATG), con un equipo TG-DTA-DSC 1600° (Ver fig. 38), con el cual se cuantificó la cantidad de coke depositado durante todo el proceso de reacción.



Figura N° 38. Equipo TG-DTA-DSC 1600° utilizado para la determinación de carbono tipo coke y compuestos C6+

Las muestras fueron sometidas a un flujo constante de 10mL/min de O₂/He en una concentración del 5%, y a la siguiente rampa de temperaturas (Ver fig. 39).

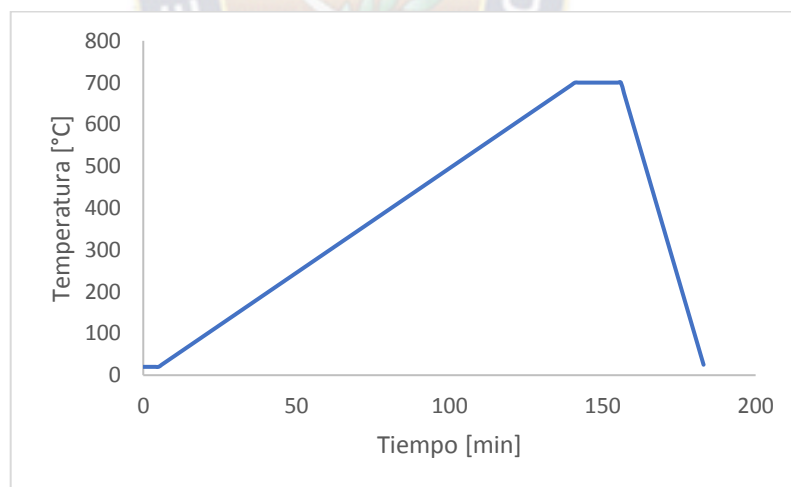


Figura N° 39. Rampa de calentamiento a la cual se realizaron los análisis de ATG.

La cantidad total de coke depositado a lo largo de toda la reacción, será cuantificado por la técnica de ATG, este valor se expresará como el porcentaje de coke formado respecto a la cantidad total de carbono ingresado en el reactor durante todo el tiempo de reacción.

Para estos cálculos se hará uso de la siguiente ecuación:

$$\%Coke_{Total} = \frac{mg\ Coke}{mg\ Carbono\ Total} \quad Ec. 10$$

$$mg\ Carbono\ Total = \frac{t_r * F_{CH_3OH} * \delta_{CH_3OH} * M.A._C * 1000}{P.M._{CH_3OH}} \quad Ec. 11$$

Donde:

t_r =Tiempo total de reacción

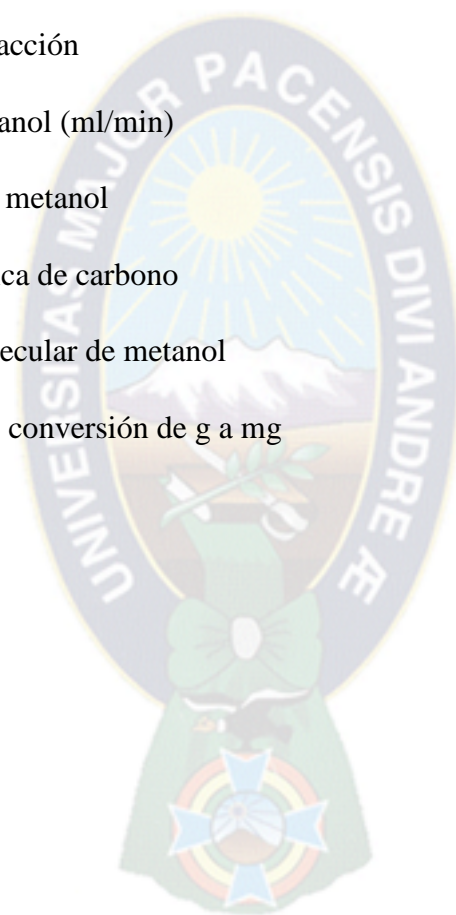
F_{CH_3OH} = Flujo de metanol (ml/min)

δ_{CH_3OH} = Densidad de metanol

M.A. $_C$ = Masa Atómica de carbono

P.M. $_{CH_3OH}$ = Peso Molecular de metanol

1000= Es el factor de conversión de g a mg



CAPÍTULO 5



RESULTADOS Y DISCUSIONES

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Obtención de Zeolita H-ZSM-5

5.1.1. Tratamiento ácido de la diatomita

La diatomita resulta muy interesante para la síntesis de zeolitas, debido a que tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que puede ser variada cambiando el tiempo de tratamiento ácido (lixiviación).

La síntesis de zeolita ZSM-5 puede resumirse con el siguiente esquema.

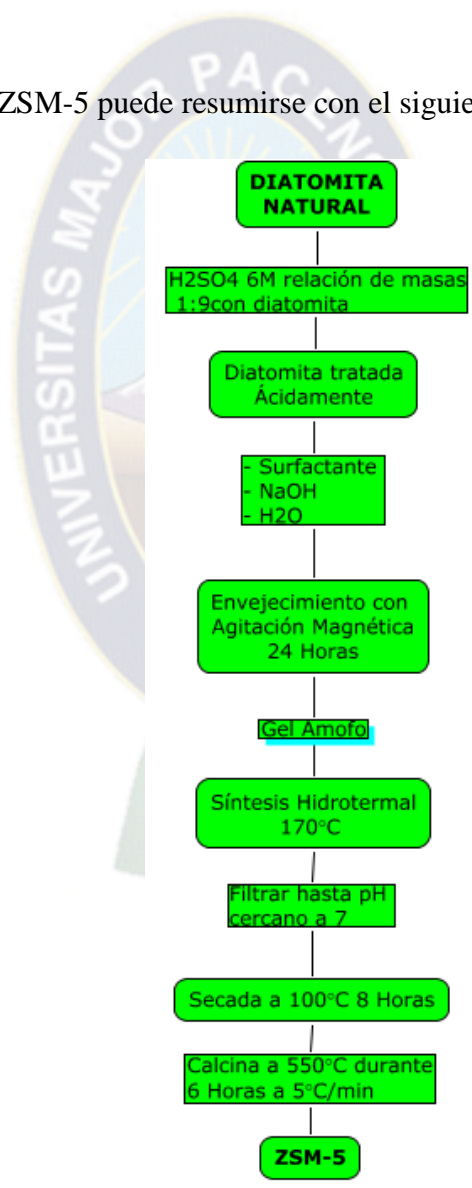


Figura N° 40. Esquema resumen de la obtención de zeolita ZSM-5 a partir de diatomita natural. Basado en la referencia [33,34]

Según referencias bibliográficas la diatomita utilizada en el presente trabajo, (Localidad de Murmuntani cerca de la comunidad de Llica en Potosí), posee la siguiente composición de óxidos^[34,35]:

Tabla 3. Composición de óxidos presentes en diatomita, diatomita lixiviada y zeolita ZSM-5 obtenida a partir de diatomita lixiviada. ^[33,34]

Composition	Diatomaceous earth	Leached diatomaceous earth
SiO ₂	78.8	96.4
Al ₂ O ₃	5.22	2.17
CaO	4.44	0.49
Fe ₂ O ₃	0.22	0.06
K ₂ O	1.29	0.33
MgO	3.30	0.19
Na ₂ O	6.78	0.35
Mol SiO₂/Al₂O₃	15	44

En la referencia se puede apreciar que el ácido sulfúrico permite aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ mediante la disolución de Al₂O₃; además se puede observar que a pesar de la lixiviación existen fases que no pueden ser eliminadas.

La diatomita tratada posee distintas relaciones SiO₂/Al₂O₃, esto debido a que pequeñas variaciones en el método de lixiviación permiten variar dicha relación, factores como que la muestra sea tomada de la misma localidad pero de distinta región puede afectar en la relación SiO₂/Al₂O₃ obtenida, por ciertas diferencias en las fases presentes y/o sus concentraciones. La relación SiO₂/Al₂O₃ fue determinada mediante fluorescencia de rayos X.

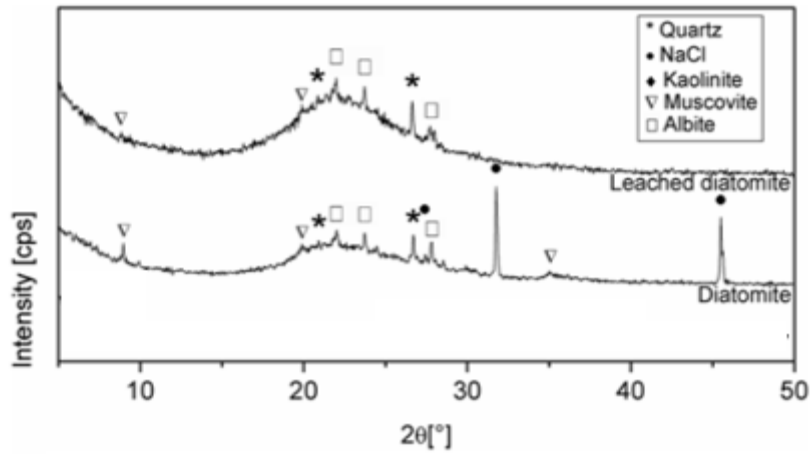


Figura N° 41. Comparación entre diatomita natural, y diatomita tratada con ácido ^[35,36]

5.1.2. Pruebas de síntesis utilizando Etilendiamina como surfactante

De acuerdo a las referencias, es posible obtener zeolita H-ZSM-5 a partir de diatomita^[36,37,38], la síntesis utiliza como surfactante Hidróxido de Tetrapropil amonio (TPA-OH), el cual es el surfactante más común para la obtención de zeolita H-ZSM-5,

Por referencias también se sabe que es posible sintetizar zeolita H-ZSM-5 con distintos surfactantes como ser aminas primarias, secundarias, terciarias, alcoholes y otros ^[36,39,40]; debido a que el costo del TPA-OH es elevado (6,95USD/g), se planteó obtener H-ZSM-5 a partir de un surfactante menos costoso. Para dicho propósito se tomó como surfactante Etilendiamina (EDA) ^[40] cuyo costo se halla alrededor de (0,65 USD/g).

La tabla a continuación muestra las diversas síntesis que se realizaron con Etilendiamina (EDA):

Tabla 4. Resumen de síntesis realizadas con EDA como surfactante.

<u>Variable</u>	<u>SiO₂/Al₂O₃</u> <u>(Si/Al)</u>	<u>SiO₂/Na₂O</u>	<u>SiO₂/Template</u>	<u>H₂O/SiO₂</u>	<u>Hidrotermal</u>
Tiempo de tratamiento hidrotermal	47.7/1	5.5/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 170 °C - 12 h
Tiempo de tratamiento hidrotermal	47.7/1	5,5/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 170 °C - 36 h
Tiempo de tratamiento hidrotermal	47.7/1	5,5/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 170 °C - 72 h
Relación SiO ₂ /Na ₂ O	47.7/1	3,0/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 170 °C - 36 h
Temperatura de tratamiento Hidrotermal	47.7/1	5.5/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 120 °C - 36 h
Temperatura de tratamiento Hidrotermal	64,2/1	5.5/1	3.5/1 (EDA)	28/1	- 80 °C - 36 h

En total se realizaron 6 pruebas variando distintos parámetros para determinar las condiciones óptimas para la obtención de zeolita H-ZSM-5 con EDA.

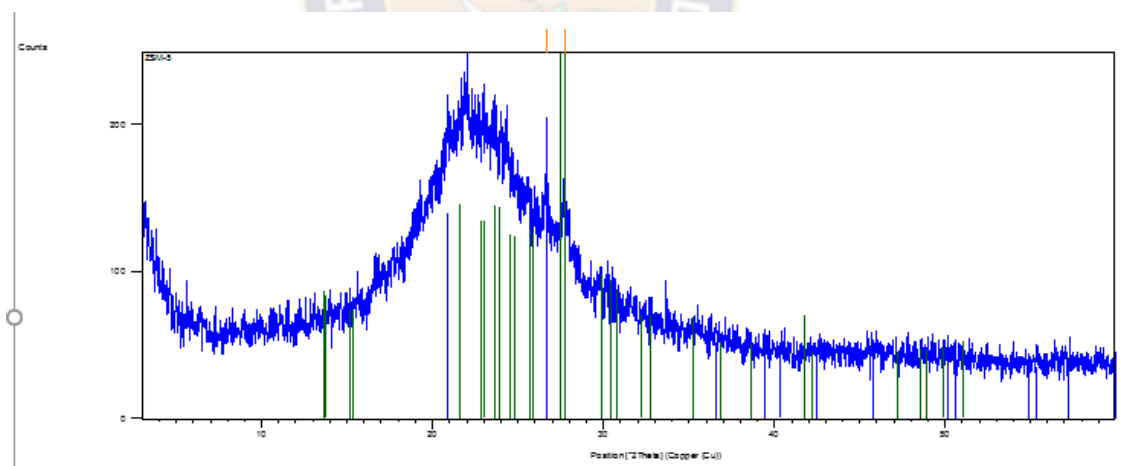


Figura N° 42. Difractograma síntesis ZSM-5 con EDA 12 horas de reacción.

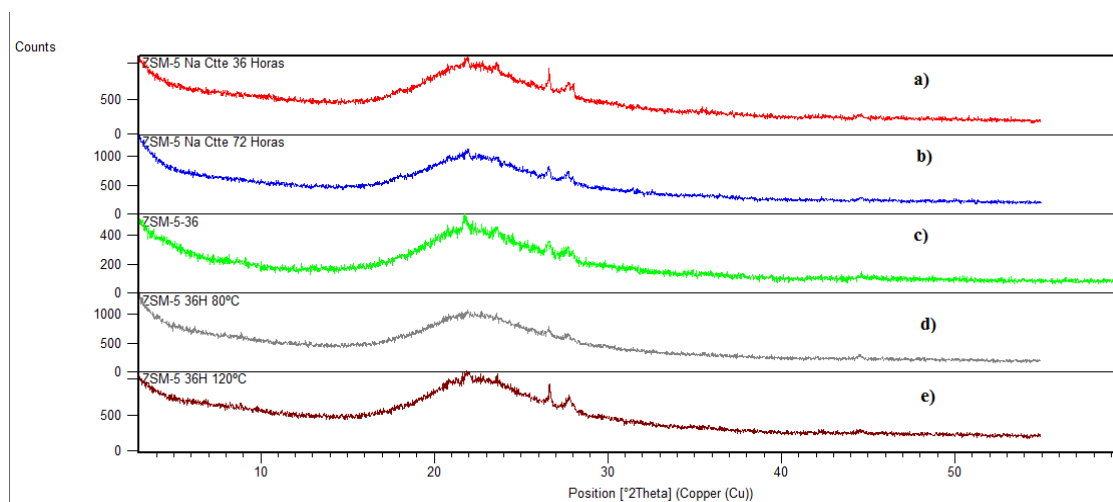


Figura N° 43. a) Difractograma síntesis ZSM-5 con EDA 36 horas de reacción. b) 72 horas de reacción. c) 36 horas de reacción, variando relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. d) Síntesis hidrotermal a 80°C . e) Síntesis hidrotermal a 120°C .

Los picos observados en los difractogramas son característicos de cuarzo ($26,6^\circ$; $27,6^\circ$).

En todos los casos se tomó un tiempo de envejecimiento de 24 horas, esto se realizó para favorecer la formación de núcleos (núcleos de ZSM-5), el tiempo de envejecimiento es mucho mayor que el de otras referencias ^[41] esto se debe a que en dichas referencias se parte de reactivos p.a. los cuales pueden llegar a homogenizarse en la solución de manera mucho más rápida.

Inicialmente se tomó como método de obtención de ZSM-5 a partir de diatomita la referencia ^[36], en la cual obtienen zeolita a un tiempo de 12h de tratamiento hidrotermal. Al ver que la fase amorfa de la diatomita no cambiaba, se consideró aumentar el tiempo de tratamiento, llegando hasta las 72 horas; sin embargo tampoco se presentó ningún tipo de cambio.

Las pruebas posteriores, se realizaron aumentando la cantidad de sodio en el sistema, este parámetro también aumenta el pH inicial, sin embargo tampoco se mostraron resultados positivos.

Según referencias, es posible obtener ZSM-5 a partir de compuestos diaminados como ser la hexanodiamina ^[42,43] (Ver fig. 41), dado que este compuesto puede llegar a formar agregados tetraédricos similares en estructura a la molécula de TPA⁺, por medio de la formación de puentes de hidrógeno, sin embargo estos agregados no son estables a temperaturas elevadas, por lo tanto la siguiente serie de experimentos fueron variando la temperatura, pero los resultados se mantuvieron iguales.

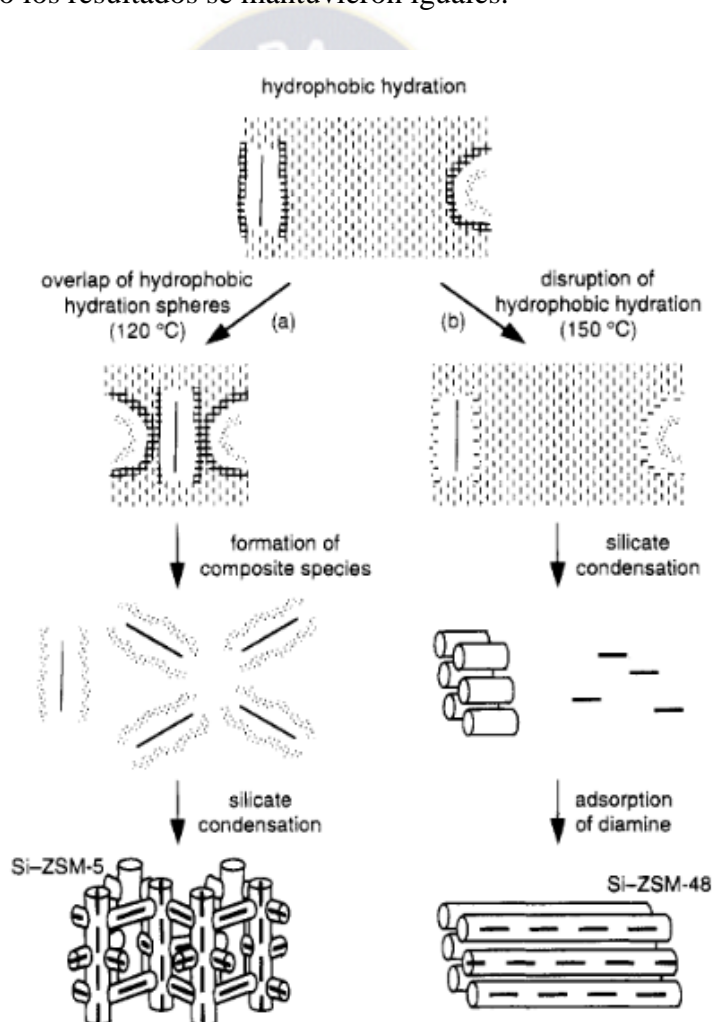


Figura N° 44. Mecanismo de formación de zeolita ZSM-5 a partir de compuestos diaminados como la hexanodiamina. ^[43]

La razón por la que no se obtienen resultados positivos con EDA, y por los cuales se lo descartan como surfactante es debido a que según el mecanismo de reacción de referencia,

el punto determinante en la formación de núcleos es la formación de miscelas hidrofóbicas, las cuales permiten un acercamiento entre ambas moléculas, provocando la formación del núcleo mediante fuerzas de Van der Waals.

Debido a que la molécula de EDA posee dos grupos amino a los extremos (Ver fig. 45), y posee una cadena alifática muy corta en el centro, se tiene un impedimento provocado por la fuerte polaridad de los extremos inhibiendo así las interacciones hidrofóbicas, evitando que se formen núcleos de ZSM-5.

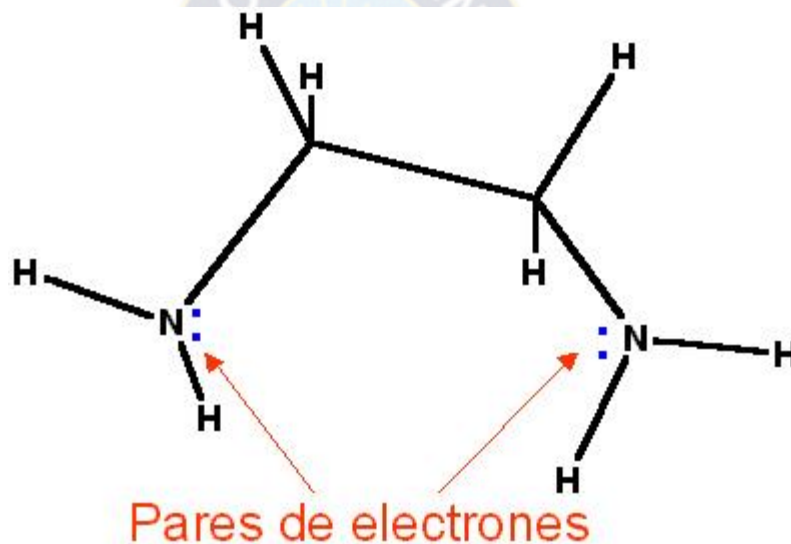


Figura N° 45. Estructura de EDA.

Se propone el estudio de nuevos surfactantes, para poder disminuir los costos de obtención de zeolita H-ZSM-5, algunos posibles surfactantes son: Dietil amina, trietil amina, trietanolamina, etc.

5.1.3. Síntesis con TPA-OH como surfactante

Dado que los resultados con EDA fueron negativos se procedió a la obtención de la zeolita H-ZSM-5 de manera tradicional mediante la aplicación de TPA-OH como surfactante, obteniendo resultados positivos.

Para esto se tomó la siguiente composición de gel:



La mezcla preparada se dejó envejeciendo durante 24 horas y se sometió a síntesis hidrotérmica durante 48 horas a 170°C, todo el resto del procedimiento se mantuvo según lo indicado en secciones anteriores.

5.1.4. Caracterización de la Zeolita H-ZSM-5

La zeolita fue caracterizada por comparación con un estándar indexado. La lectura de los picos fue realizada de 5 a 60° Bragg.

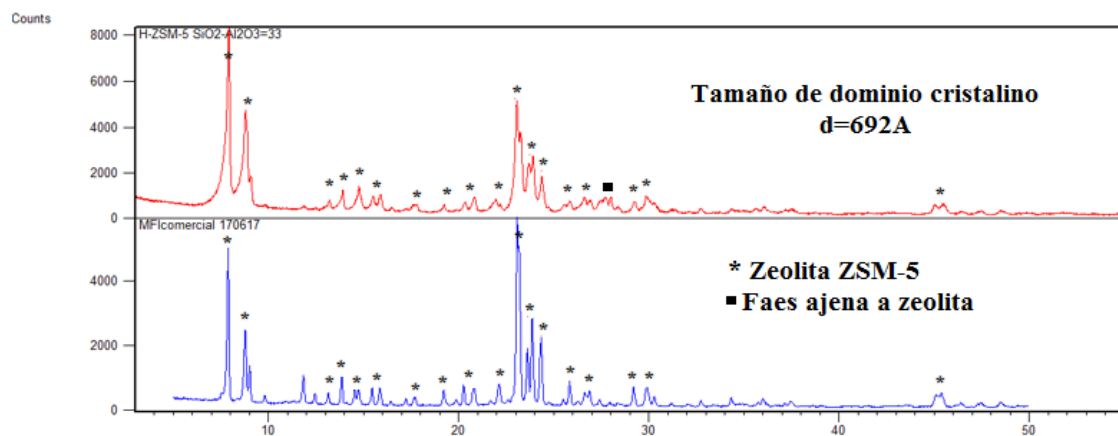


Figura N° 46. Comparación de la muestra obtenida experimentalmente y un estándar de zeolita H-ZSM-5

Como se puede observar en la figura 46, los picos más representativos de la zeolita H-ZSM-5 (7,9°; 8,8°; 23,1°; 23,9 y 24,3°), los cuales pueden verse claramente. Identificando así que dicha fase está presente en la muestra.

Sin embargo, también se puede apreciar menor cristalinidad en la zeolita obtenida respecto al difractograma del estándar, esto se debe a que, al partir de diatomita lixiviada, esta posee ciertos óxidos contaminantes que no pudieron ser eliminados en el proceso de lixiviado.

Observando el mecanismo de formación de núcleos referencial, la molécula de TPA-OH interactúa con el aluminosilicato en dos pasos: ^[43]

Ya que la presencia de aluminios en la red cristalina de la zeolita, provoca deficiencias de carga, debido a que este solamente posee 3 electrones de valencia, la molécula de TPA-OH se aproximará en primera instancia mediante interacciones electrostáticas por una necesidad de compensación de carga, dando así la primera interacción.

Y dado que el TPA-OH es una sal iónica, este poseerá una carga positiva localizada sobre el nitrógeno, (Ver fig. 47), carga que permitirá que el TPA se aproxime a los sitios ácidos de la zeolita. sin embargo, debido a la longitud de las cadenas propilo unidas al nitrógeno, existirá un impedimento estérico.

La segunda interacción se presenta provocada por el impedimento estérico de las 4 cadenas propilo que posee el TPA; ya que cada cadena propilo posee 3 átomos de carbono, se tiene un carácter hidrofóbico alrededor las mismas. Por lo tanto para que se de la nucleación, ocurre una solvatación hidrofóbica formando una miscela con el agua que se encuentra en el medio (ver fig. 48).

Este mismo fenómeno ocurre con los silicoaluminatos del sistema, obteniendo así miscelas hidrofóbicas las cuales pueden interactuar aproximándose de tal manera, que pueda formarse un núcleo provocado por interacciones de Van der Waals.

Por lo tanto, al estar presentes diversos óxidos dispersos en toda la matriz de silicoaluminatos, existirán regiones en las cuales no llegue a formarse núcleos de ZSM-5 por presencia de agentes extraños, los cuales podrían interactuar de diferentes maneras con el surfactante, o simplemente obstruir la función del surfactante como agente direccionante.

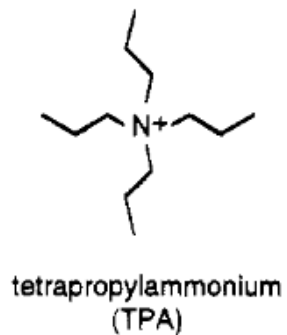


Figura N° 47. Estructura de la molécula de Tetrapropilamonio (TPA). [43]

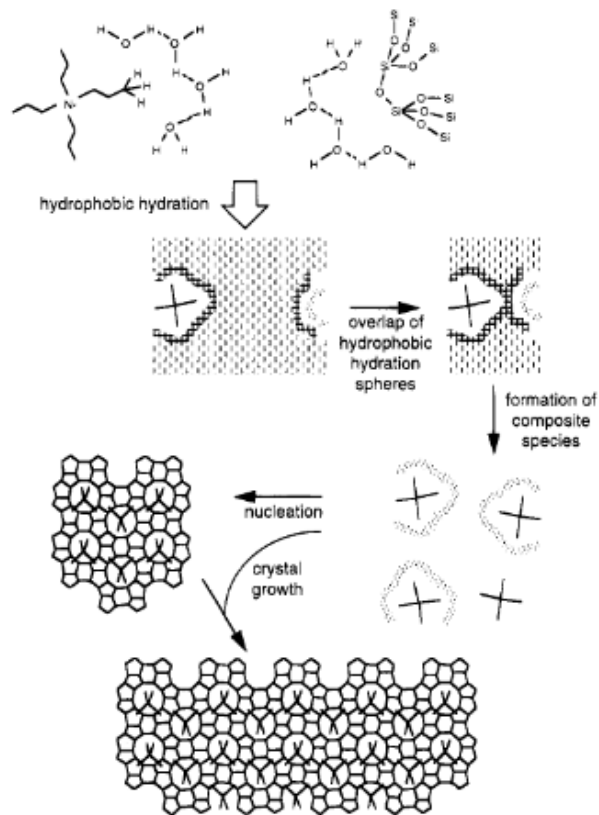


Figura N° 48. Mecanismo de reacción de formación de núcleos de zeolita ZSM-5 por medio de formación de miscelas hidrofóbicas. [43]

5.2. Caracterización de catalizadores tipo Co/H-ZSM-5

5.2.1. Difracción de Rayos X

5.2.1.1. Catalizador con 5% de cobalto

Por comparación del difractograma obtenido, con estándares indexados se identificaron las siguientes fases (Ver fig. 46) Zeolita ZSM-5 (01-084-0385) y Co_3O_4 (01-073-1701)

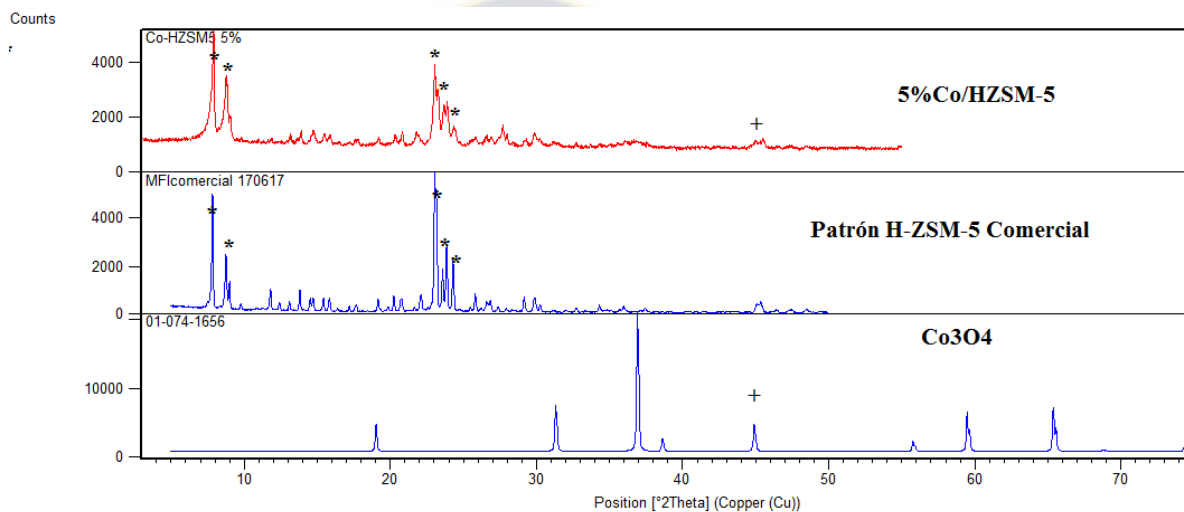


Figura N° 49. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 5%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.

La comparación de picos permite observar que la fase principal presente el sólido estudiado es la de zeolita H-ZSM-5, debido a que la mayoría de las señales características de mayor intensidad ($7,9^\circ$; $8,8^\circ$; $23,1^\circ$; $23,9^\circ$ y $24,3^\circ$) están presentes en el difractograma, existe una pequeña señal alrededor de 45° , la c Zeolita ZSM-5 (01-084-0385) y Co_3O_4 (01-073-1701) cual podría atribuirse a la presencia de óxido mixto de cobalto, sin embargo, la intensidad del pico es demasiado pequeña.

Para poder comparar de manera adecuada los cambios que sufrió la zeolita inicial, se compararán ambos difractogramas (Ver fig. 50).

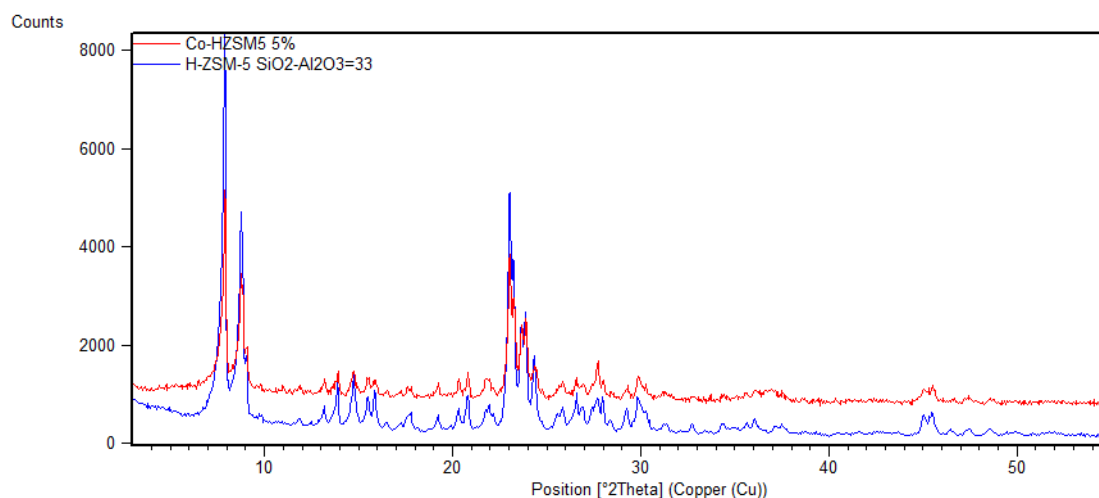


Figura N° 50. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 5%Co/H.ZSM-5

Comparando ambos difractogramas se puede notar con claridad que no se presentan nuevas fases en el sólido analizado, esto puede explicarse debido a que la concentración de cobalto es muy baja, y los aglomerados de óxidos de cobalto no poseen el tamaño suficiente para ser detectados por el equipo, inclusive podrían ser enmascarados por el background.

Sin embargo, se puede asegurar la presencia de cobalto debido a los cambios que sufrió la muestra, por ejemplo luego de la calcinación post impregnación, el sólido pasó de tener un color rosa pálido a ser negruzco, color característico del óxido mixto de cobalto.

Debido a la ausencia de picos característicos de óxido mixto de cobalto, no es posible aplicar la ecuación de Scherrer, para la estimación del tamaño promedio de cristal.

5.2.1.2. Catalizador con 10% de cobalto

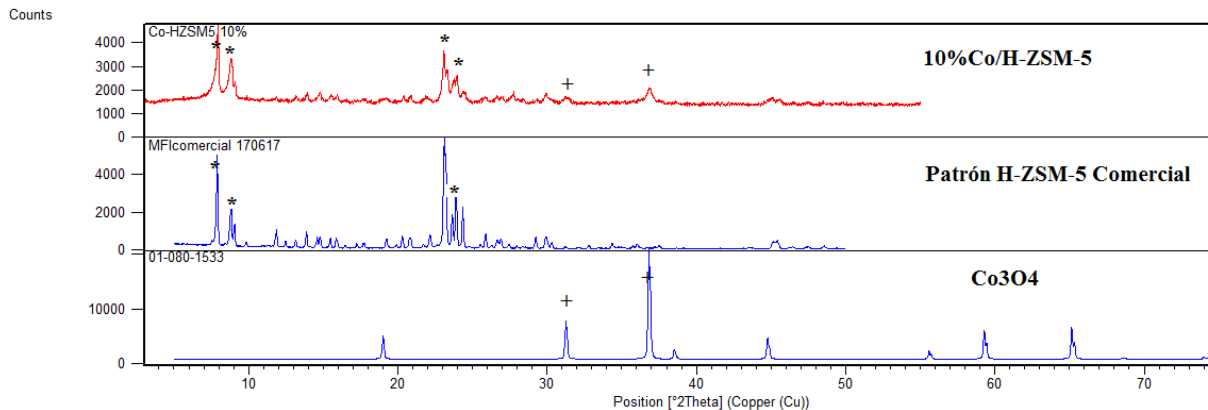


Figura N° 51. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 10%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.

Al igual que con la muestra 5%Co/H-ZSM-5 el difractograma comparado con estándares indica que la fase principal es zeolita H-ZSM-5, además permite observar dos nuevos picos ($31,3^\circ$ y $36,9^\circ$) los cuales confirman la presencia de la fase de óxido mixto de cobalto.

De manera análoga al caso anterior se comparará el difractograma, con el de la muestra sin adición de cobalto para observar los cambios más significativos. (Ver fig. 52).

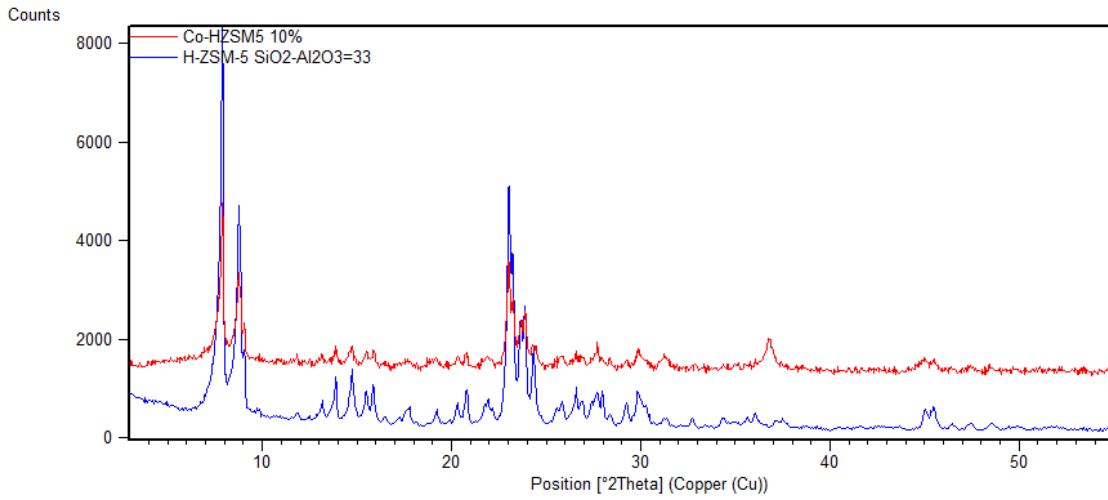


Figura N° 52. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 10% Co/H.ZSM-5

La comparación de señales nos permite observar con claridad la presencia de un nuevo pico ubicado alrededor de 38, el cual es característico del óxido mixto de cobalto.

Mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño promedio de cristal de Co_3O_4 es:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad Ec. 1$$

$$T = 11,9nm.$$

Mediante la ecuación 2 se determinó el tamaño de dominio cristalino de cobalto metálico:

$$d(Co^0) = 0,75 * (Co_3O_4) \quad Ec. 2$$

$$d(Co^0) = 8,9nm$$

5.2.1.3. Catalizador con 25% de cobalto

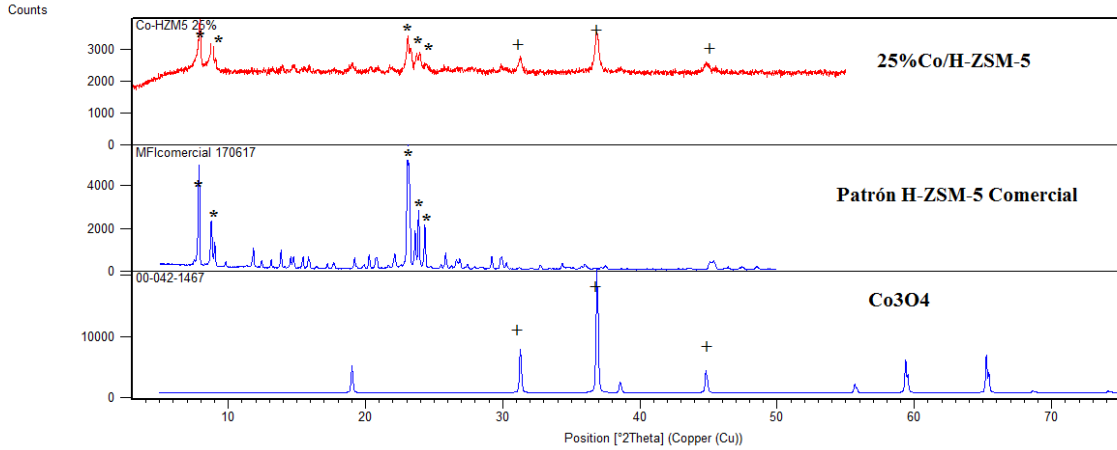


Figura N° 53. Identificación de fases por comparación del difractograma de la muestra 25%Co/H-ZSM-5 y difractogramas de estándares indexados.

Los picos adicionales (31,3° y 36,9°) que posee el difractograma confirman la presencia de la fase de óxido mixto de cobalto.

Nuevamente se realiza la comparación del difractograma obtenido, con el de zeolita sin cobalto, para observar los cambios más significativos. (Ver fig. 54).

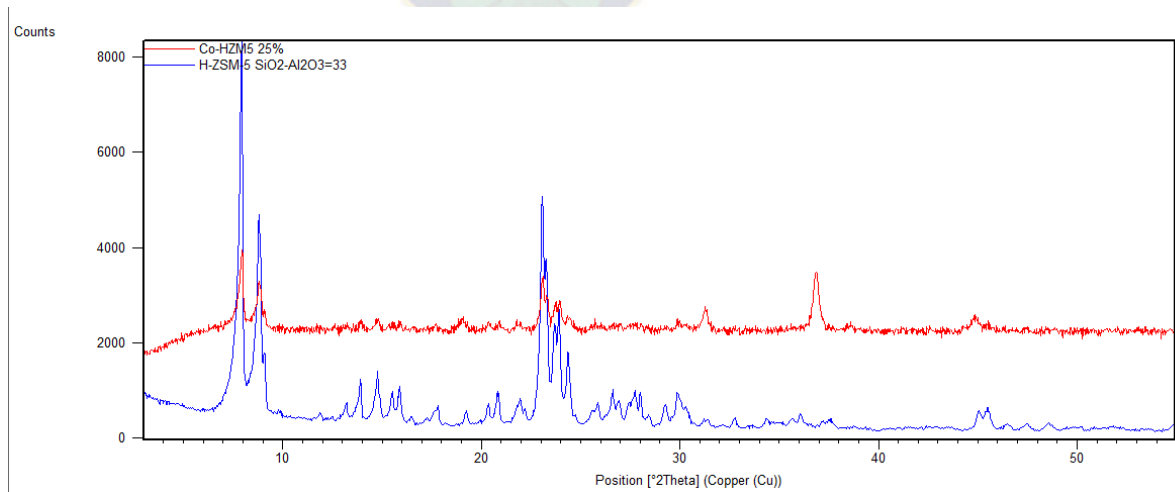


Figura N° 54. Comparación de difractogramas de zeolita H-ZSM-5 y 25%Co/H.ZSM-5

Aplicando la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño promedio de cristal de Co_3O_4 es:

$$T = \frac{K\lambda}{\beta * \text{Cos}(\theta)} \quad \text{Ec. 1}$$

$$T = 23,0\text{nm}$$

Nuevamente aplicando la ecuación 2 se tiene el tamaño de dominio cristalino de cobalto metálico.

$$d(\text{Co}^0) = 0,75 * (\text{Co}_3\text{O}_4) \quad \text{Ec. 2}$$

$$d(\text{Co}^0) = 17,2\text{nm}$$

Cabe mencionar que comparando cada uno de los difractogramas con el de zeolita sin adición de cobalto, se puede apreciar una pérdida en la intensidad de picos, y un aumento considerable en el background del difracto.

Además, este comportamiento tiende a ser más notorio a medida que la concentración de cobalto aumenta; esto se debe a que, a altas concentraciones de cobalto, los sitios activos que se forman son demasiado grandes.

Inicialmente el cobalto se halla dentro de los poros de la zeolita, los cuales tienen un diámetro de 5,5. Å, al momento de crecer, los sitios activos destruirán los poros en los que se encuentren.

Esto se evidencia claramente al observar la pérdida de cristalinidad en los difractos, y es corroborado por el tamaño de dominio cristalino de cobalto determinado por la ecuación de Scherrer.

5.2.2. Reducción a temperatura programada

5.2.2.1. Análisis de Catalizador H-ZSM-5

Tanto la celda como la muestra libre de cobalto se colocaron en el equipo para realizar el análisis de reducción a temperatura programada. La muestra libre de cobalto fue analizada

con flujo de hidrógeno constante, a continuación, se muestra el gráfico obtenido. (Ver fig. 52).

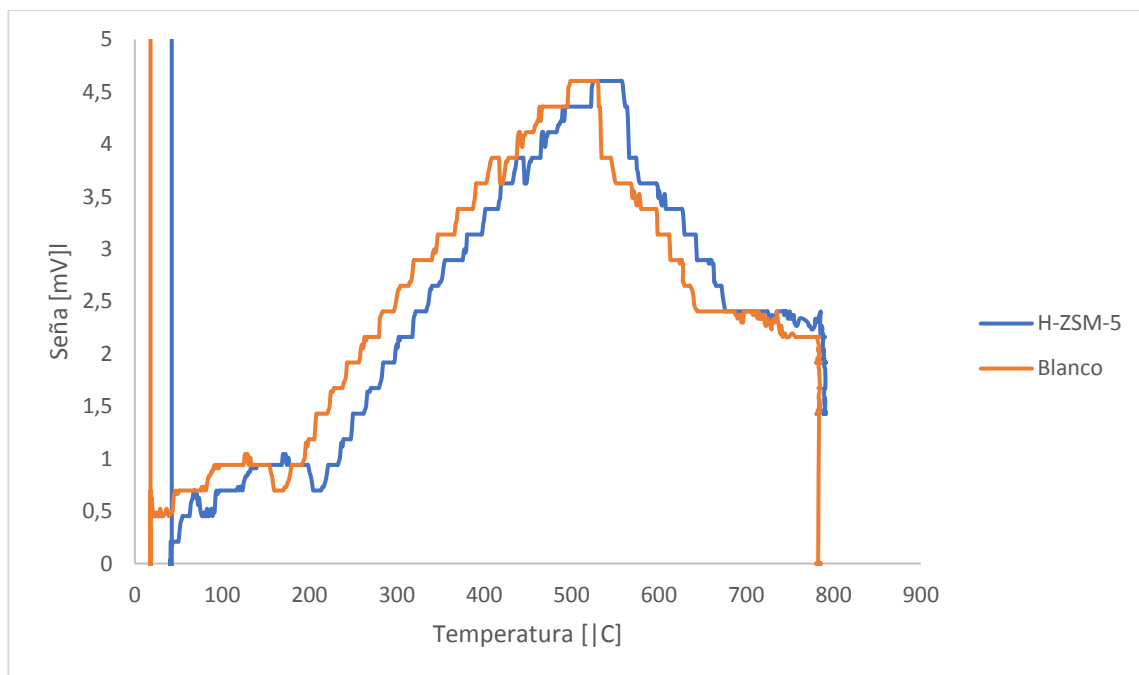


Figura N° 55. Análisis de reducción a temperatura programada de catalizador H-ZSM-5, comparado con el análisis de la celda vacía.

La figura 55 muestra ligeros cambios en la señal, sin embargo, estos cambios se tratan de señales que el detector (TCD) registra y es provocado por las rampas de calentamiento, esta variación no resulta significativa para las pruebas, debido a que es de una intensidad mínima; además el análisis muestra que la zeolita H-ZSM-5 no presenta especies que puedan ser reducidas en el rango de temperatura de 20°C a 800°C

5.2.2.2. Análisis de Catalizadores tipo Co/H-ZSM-5

A continuación, se tiene la comparación entre los resultados obtenidos por reducción a temperatura programada para los catalizadores con adición de cobalto. (Ver fig. 56).

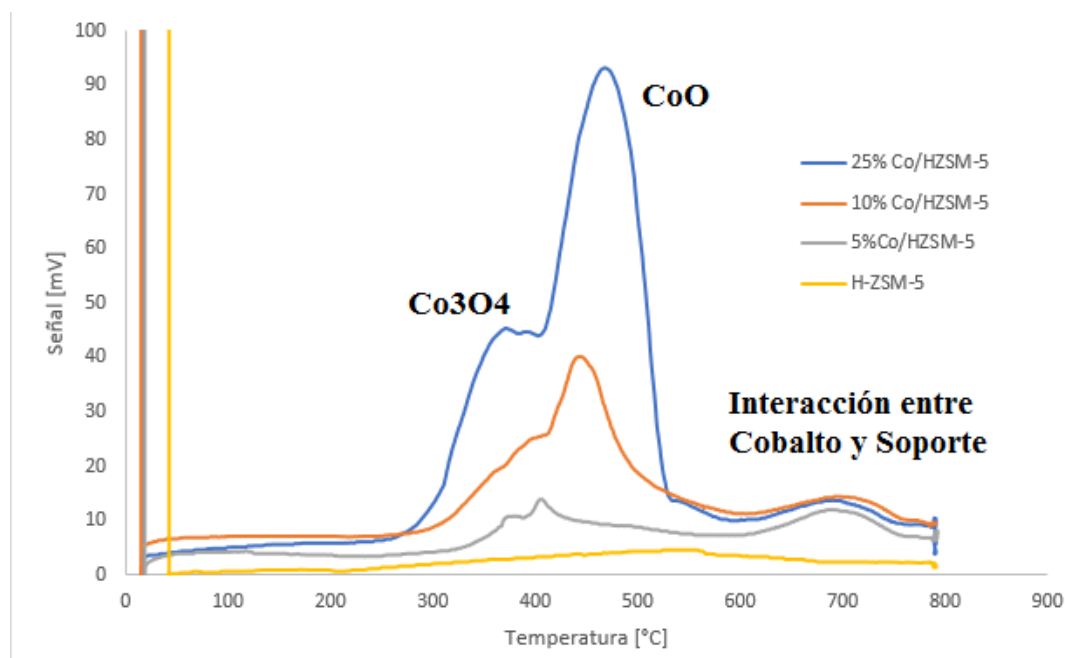


Figura N° 56. Comparación de resultados obtenidos por reducción a temperatura programada, para los 3 catalizadores con adición de cobalto.

Las señales halladas por reducción a temperatura programada (300°C– 450°C; 400°C – 550°C y 600°C – 800°C) pueden compararse con las señales de la referencia, en la cual se identifican las señales que se obtiene al tratar una muestra de Co_3O_4 ^[44,45] (Ver fig. 57).

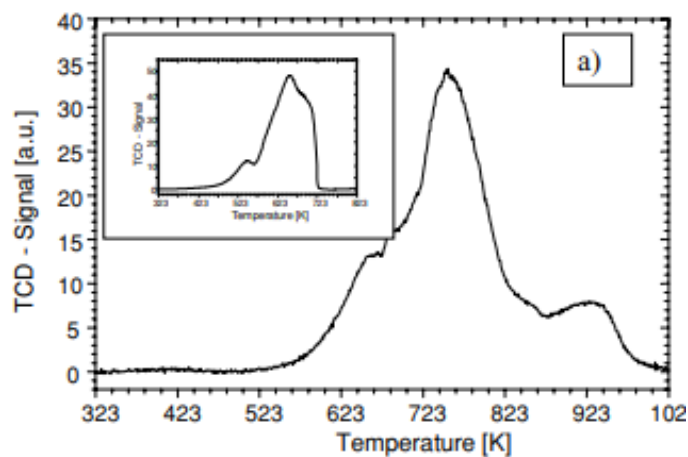


Figura N° 57. Resultados de TPR de estándar de Co_3O_4 ^[45]

En la referencia se identificó que la primera señal corresponde al paso de Co_3O_4 a CoO (250°C - 350°C), la segunda señal al paso de CoO a Co^0 (400°C – 550°C); y finalmente la última señal muestra la interacción entre el soporte y el sitio activo (550°C - 750°C), por lo general se trata de aluminatos de cobalto o algún otro compuesto que requiera temperaturas muy elevadas para lograr su correspondiente reducción.

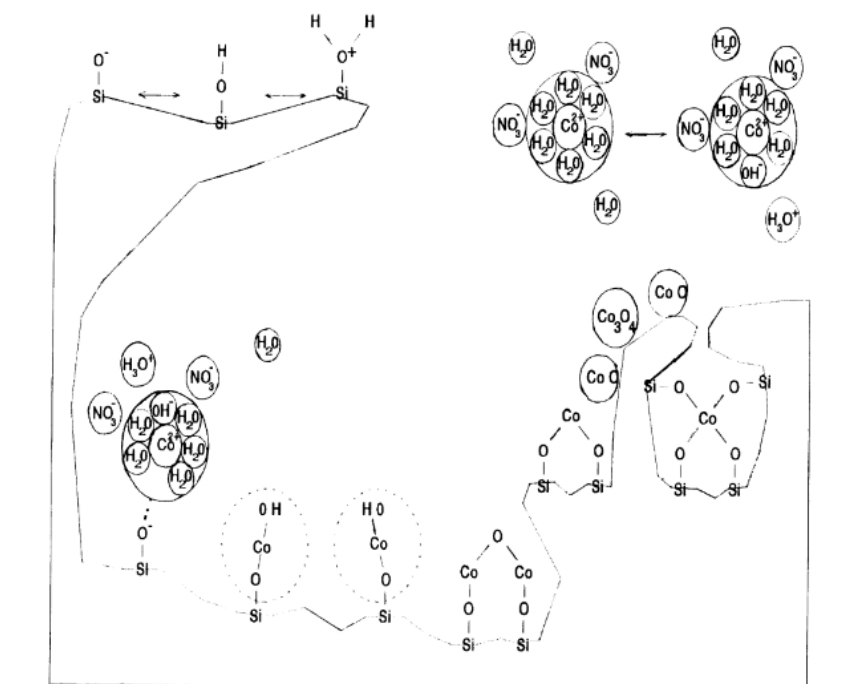


Figura N° 58. Diversas formas y estados en las que el cobalto se halla interactuando con el soporte. ^[60]

La diferencia entre los 3 análisis realizados se nota en la intensidad de los picos (Ver fig. 56), muestra que a mayor concentración de cobalto en el catalizador la señal observada es mayor.

Los resultados hallados permitieron determinar a que temperatura se realizará la activación del catalizador. Debido a que la síntesis de la zeolita, del catalizador. Debido a que la síntesis de la zeolita se realizó a 500°C , se realizó la activación a la misma temperatura para conservar sus propiedades. A esta temperatura se cree reducir las especies de cobalto en las regiones de CoO y Co_3O_4 .

5.2.2.3. Determinación del grado de reducibilidad

Para determinar el grado de reducibilidad de cada catalizador es necesario realizar la deconvolución de señales obtenidas por TPR.

5.2.2.3.1. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 5%Co/H-ZSM-5

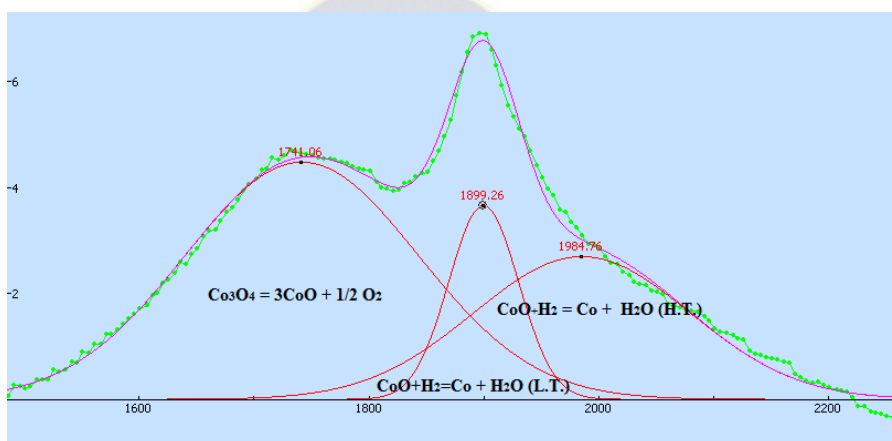


Figura N° 59. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 5%Co/H-ZSM-5.

5.2.2.3.2. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 10%Co/H-ZSM-5

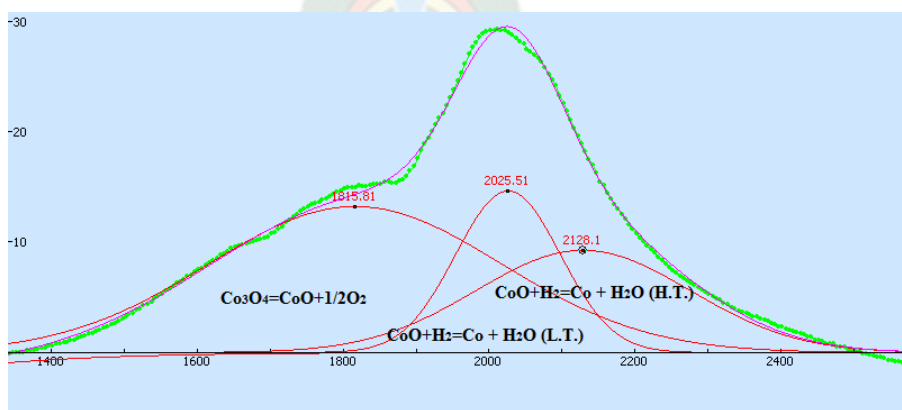


Figura N° 60. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 10%Co/H-ZSM-5.

5.2.2.3.3. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 25%Co/H-ZSM-5

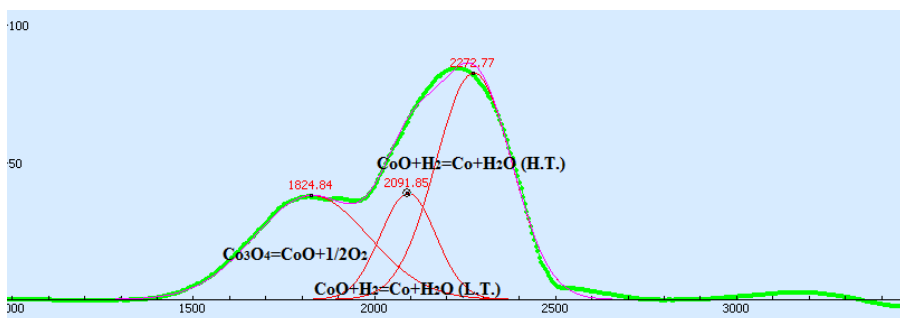


Figura N° 61. Deconvolución de señal obtenida por TPR para catalizador 25%Co/H-ZSM-5.

5.2.2.3.4. Comparación del grado de reducibilidad para catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5

Para la determinación del grado de reducibilidad se aplicará la ecuación 3:

$$\%Reducibilidad = \frac{CO_{Reducido}}{CO_{Total}} \times 100\% \quad Ec. 3$$

La tabla a continuación muestra los grados de reducibilidad calculados para cada catalizador, en base a la calibración con inyección de hidrógeno.

Tabla 5. Grado de reducibilidad para catalizadores tipo Co/H-ZSM-5

	<u>5%Co</u>	<u>10%Co</u>	<u>25%Co</u>
Área CoO L.T.	278,5	2631,8	7435,4
Área CoO H.T.	635,4	3400,2	21727,5
%Reducibilidad Co L.T.	1,6	7,2	8,2
%Reducibilidad Co H.T.	3,6	9,4	23,8
% Reducibilidad Total	5,2	16,6	32

Los grados de reducibilidad fueron calculados a partir de la calibración de áreas por inyección de metanol, por la cual se determinó que para 0,13μmol de H₂ corresponde un área de 5636,6(mV*s).

Observando las figuras 59, 60 y 61, se puede apreciar que se tienen dos curvas de reducción de CoO a Cobalto metálico, identificados con la simbología L.T.= Low Temperature y H.T.= High Temperature. Según referencia bibliográfica la primera señal se trata de los óxidos de cobalto adsorbidos con poca fuerza sobre el soporte, y los de temperatura alta son aquellos óxidos de cobalto adsorbidos con fuerza sobre el soporte. [61]

Correlacionando lo observado en las figuras y los valores obtenidos en la tabla 5, se puede apreciar una tendencia a aumentar el grado de reducibilidad a medida que la concentración de cobalto aumenta. Dado que los cobaltos superficiales son los que reaccionarán con mayor facilidad, al tener aglomerados más grandes, la superficie de los mismos será más grande, permitiendo así que el grado de reducibilidad sea más grande por un aumento de cobaltos propensos a reducirse con mayor facilidad.

Sin embargo, tomando en cuenta que la temperatura de reducción utilizada para la activación del catalizador es de 500°C y comparando este valor con el análisis TPR del catalizador 25%Co/H-ZSM-5 se puede apreciar que se tiene parte del cobalto como CoO sin reducir.

5.2.3. Pruebas de reactor y Cromatógrafo de gases

5.2.3.1. Determinación de tiempos de retención.

A partir de inyecciones neumáticas, de estándares estándar y variando condiciones de temperatura y flujo a través de la columna se logró separar de manera satisfactoria los picos de metano, etano, propano, n-butano, n- pentano y metanol.

La siguiente figura permite la observación de los tiempos de retención determinados experimentalmente.

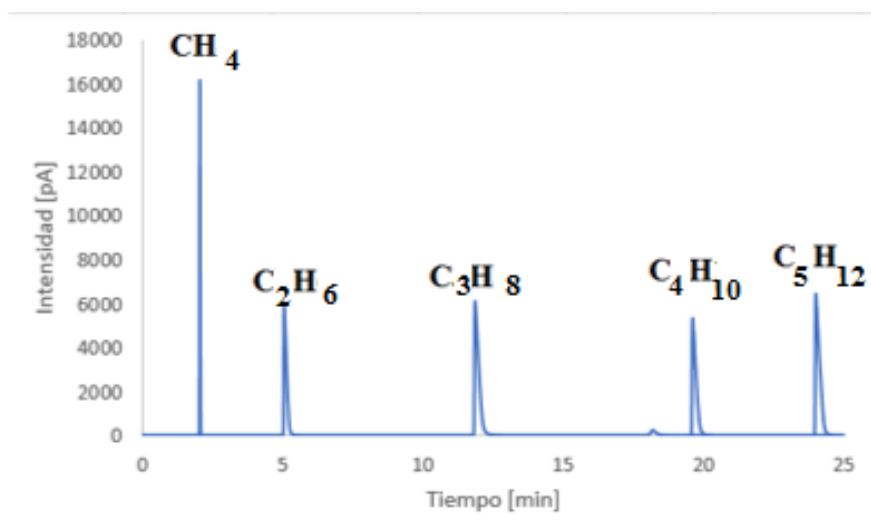


Figura N° 62. Cromatograma obtenido a partir de inyección neumática de una muestra estándar de alcanos.

Posterior a la determinación de los tiempos de retención de alcanos se procedió a la determinación del tiempo de retención de metanol (Ver fig. 63).

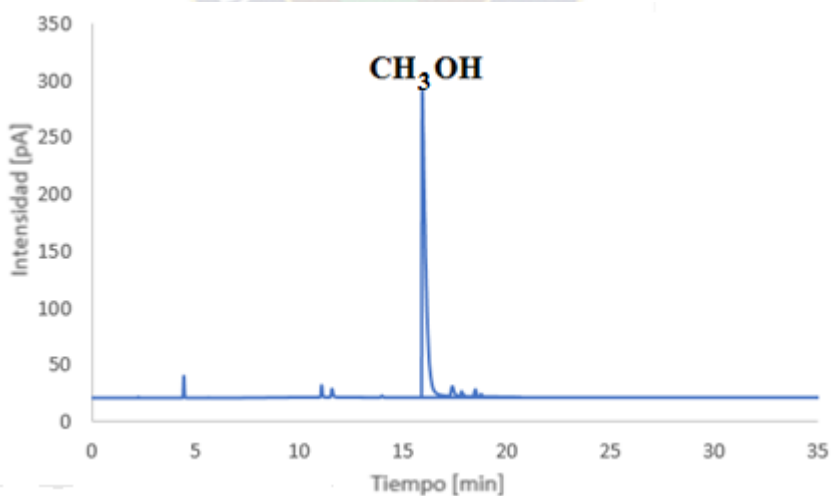


Figura N° 63. Cromatograma obtenido mediante la inyección neumática de metanol p.a.

A partir de los datos obtenidos se determinaron los tiempos de retención para metanol y alcanos desde C_1 hasta C_5 .

Por comparación con cromatograma referenciales se determinó la posición de los picos de ciertos compuestos, como ser alquenos, parafinas mayores, etc. (Ver fig. 64) ^[46]

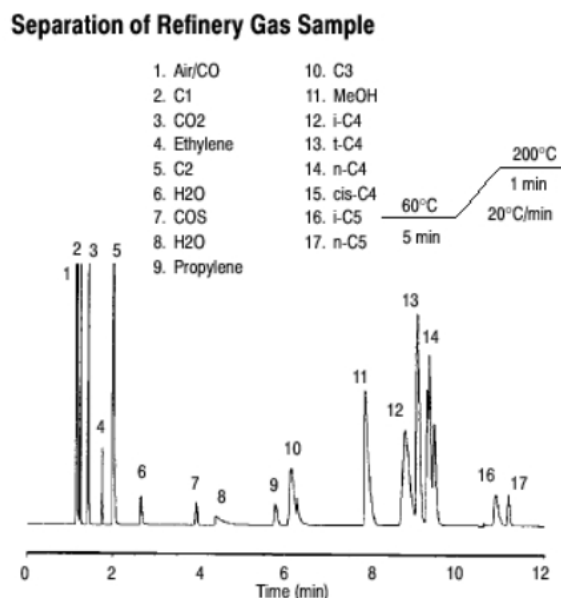


Figura N° 64. Cromatograma referencial el cual permite identificar la posición de alquenos, a partir de la posición de alcanos. ^[46]

Debido a que el cromatograma referencial fue obtenido con una columna HP-PLOT Q, que es la misma que posee el cromatógrafo utilizado en el presente trabajo, los datos pueden ser utilizados.

Tabla 6. Tiempos de retención de diversos productos. Determinados experimentalmente, y por comparación con datos referenciales.

<u>Compuesto</u>	<u>Tiempos de retención [min]</u>
CH4	2,2
C2=	4,4
C3=	11,1
C3-	11,6
DME	13,8

CH3OH	16,2
i-C4	17,4
t-Buteno	17,8
n-C4	18,4
Cis-Buteno	18,6
i-C5	22,1
n-C5	22,8

5.2.3.2. Determinación de factores relativos de respuesta.

Para la cuantificación de los productos obtenidos en reacción es necesario determinar un factor de respuesta relativo, esto con el fin de hallar una relación que permita asignar una cantidad de producto a un área, además este valor debe ser relativo a otro compuesto, el cual debe ser medido en las mismas condiciones.

Para este propósito se aplicó la siguiente ecuación.

$$Rf_{rel} = \frac{n_i * A_{CH_4}}{A_i * n_{CH_4}} \quad Ec. 5$$

Tabla 7. Datos utilizados para la obtención de factores de respuesta.

# Corrida	C1	C2	C3	C4	C5	Metanol
<u>1</u>	22632,6	42250,1	63571	50761,1	63261	211066,5
<u>3</u>	22735,6	42408,8	63776	50852,8	63257,4	230816,1
<u>4</u>	22862,2	42702,2	64206	51187,5	63574,6	203013,4
<u>5</u>	23047,5	43024	64700,3	51574,3	63911,5	230816,1
Promedio	22819,5	42596,3	64063,3	51093,9	63501,1	218928,0
Desviación Estándar	178,7	341,2	500,3	369,0	311,4	14115,4
Coefficiente de Variación	0,8	0,8	0,8	0,7	0,5	0,1
Concentración en Volumen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0
Split	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	50,0
Moles (ni)	3,3E-06	3,3E-06	3,3E-06	1,9E-06	1,9E-06	2E-05
Factores de Respuesta	1,4E-10	7,8E-11	5,2E-11	3,8E-11	3,0E-11	9E-11
Factores de respuesta Relativos	1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,6
Factores de Respuesta Corrigidos	1	1,1	1,1	1,0	1,0	0,6

Los datos obtenidos fueron comparados con tablas referenciales, dado que los valores obtenidos son bastante cercanos entre sí, y todos son aproximadamente 1, se le asignó dicho factor de respuesta a cada compuesto del que no se contaba con un estándar.

Tabla 8. Factores de respuesta referenciales ^[47]

<i>Normal Paraffins (1,3)</i>		<i>Unsaturates (1)</i>	
Methane	0.97	<u>Acetylene</u>	1.07
Ethane	0.97	Ethylene	1.02
Propane	0.98	Hexene-1	0.99
Butane	1.09	Octene-1	1.03
	(1.03) (3)	Decene-1	1.01
Pentane	1.04		
Hexane	1.03	<i>Alcohols (1,3)</i>	
Heptane	1.00	Methanol	0.23
Octane	0.97	Ethanol	0.46
Nonane	0.96	n-Propanol	0.60
		Isopropanol	0.53
<i>Branched Paraffins (1,3)</i>		n-Butanol	0.66
Isopentane	1.05	Isobutanol	0.68
2,2-Dimethylbutane	1.04	sec-Butanol	0.63
2,3-Dimethylbutane	1.03	tert-Butanol	0.74
2-Methylpentane	1.05	Amyl alcohol	0.71
3-Methylpentane	1.04	Methylisobutylcarbinol	0.74
2-Methylhexane	1.02	Methylamyl alcohol	0.65
3-Methylhexane	1.02	Hexyl alcohol	0.74
2,2-Dimethylpentane	1.02	Octyl alcohol	0.85
2,3-Dimethylpentane	0.99	Decyl alcohol	0.84
2,4-Dimethylpentane	1.02	Pentoxol	0.60
3,3-Dimethylpentane	1.03		

5.2.3.3. Determinación de condiciones de operación.

Dado que se quiere evaluar la posibilidad de obtener hidrocarburos dentro del rango de combustibles líquidos como ser gasolina y diésel, se tratará de que las condiciones de operación sean lo más adecuadas posible para poder favorecer dicha fracción.

Para la determinación de condiciones de operación se tomaron en cuenta diagramas de temperatura y Space Velocity referenciales.

Para las condiciones de temperatura se tomó en cuenta la siguiente distribución de productos:

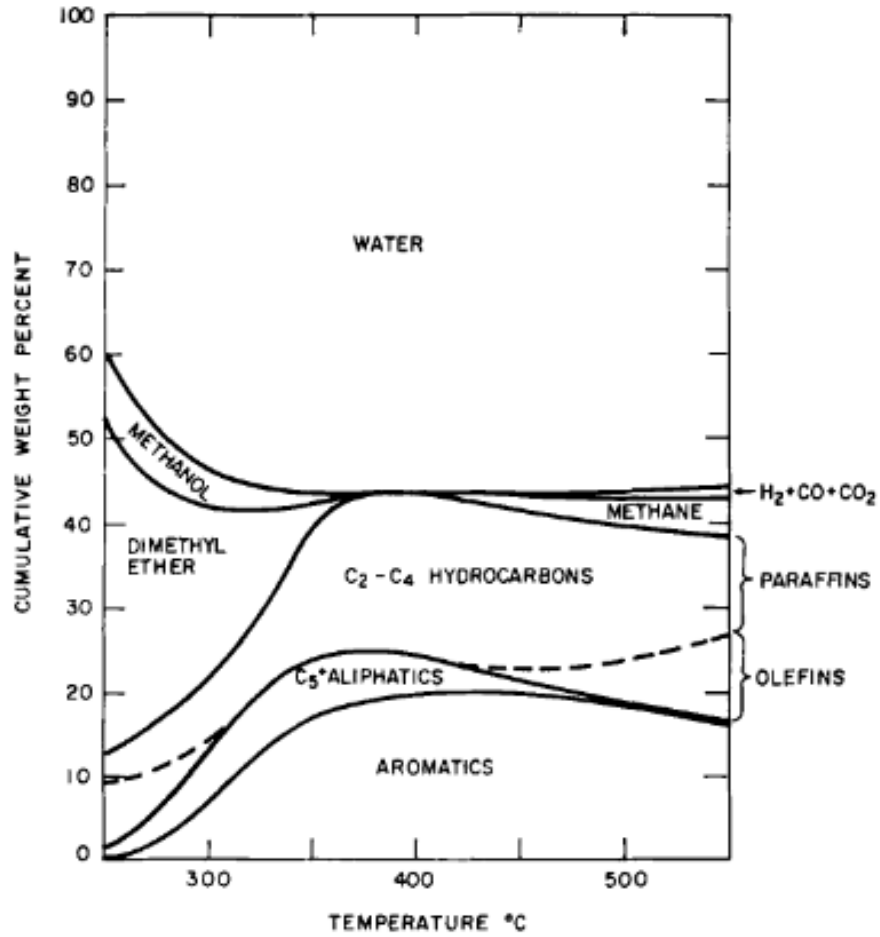


Figura N° 65. Influencia de la temperatura en la distribución de productos a 1atm de presión, y LHSV=0,6 h⁻¹ [56]

A partir de la observación del diagrama de distribución de productos, en función de temperatura se puede notar que a temperaturas entre 320°C a 350°C se favorece la formación de hidrocarburos pesados, y se disminuye la formación de compuestos pequeños.

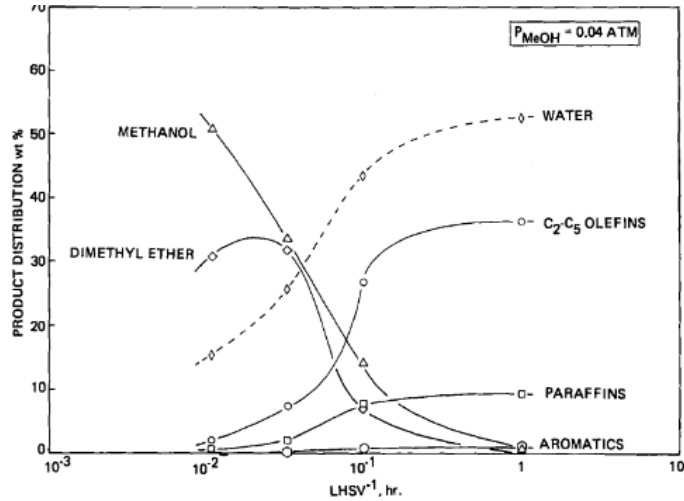


Figura N° 66 Influencia de la Velocidad Espacial de líquidos (metanol) por hora (LHSV) a presiones bajas y temperatura de 371°C, en la distribución de productos [56]

Según el diagrama a menores valores de LHSV se favorece la obtención de hidrocarburos de cadena larga [56]

Dado que los diagramas muestran valores de temperatura y velocidad espacial, adecuados para obtener la distribución de productos necesaria, se fijó la presión de trabajo a presión atmosférica, dado que es el valor más próximo respecto a los diagramas de distribución de productos.

5.2.3.3.1. Equilibrio Termodinámico

5.2.3.3.1.1. Efecto de la temperatura

A partir de las simulaciones termodinámicas minimizando la energía libre de Gibbs, se logró obtener la siguiente distribución de productos en función de la temperatura a 1atm de presión: (Ver fig. 67).

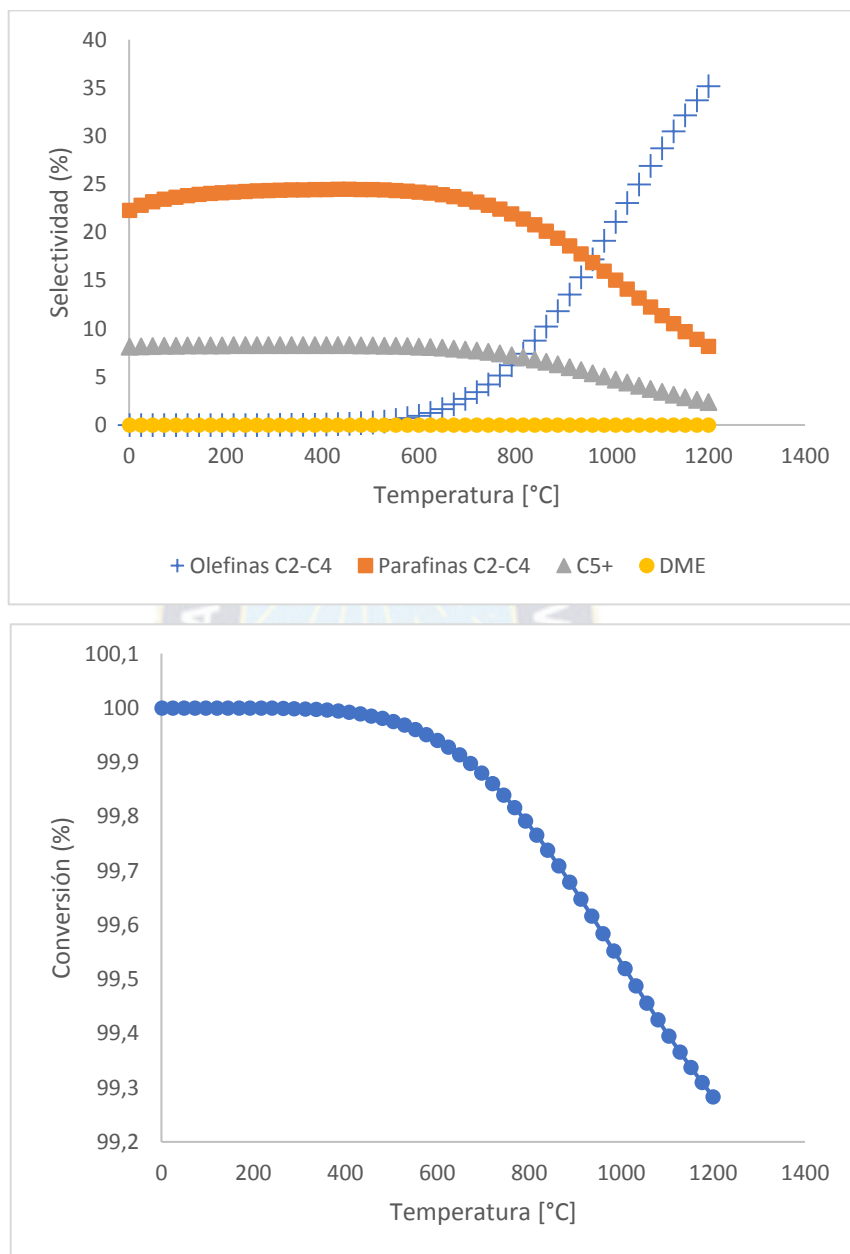


Figura N° 67. Simulación de distribución de productos y conversión de metanol a 1bar de presión, variando la temperatura.

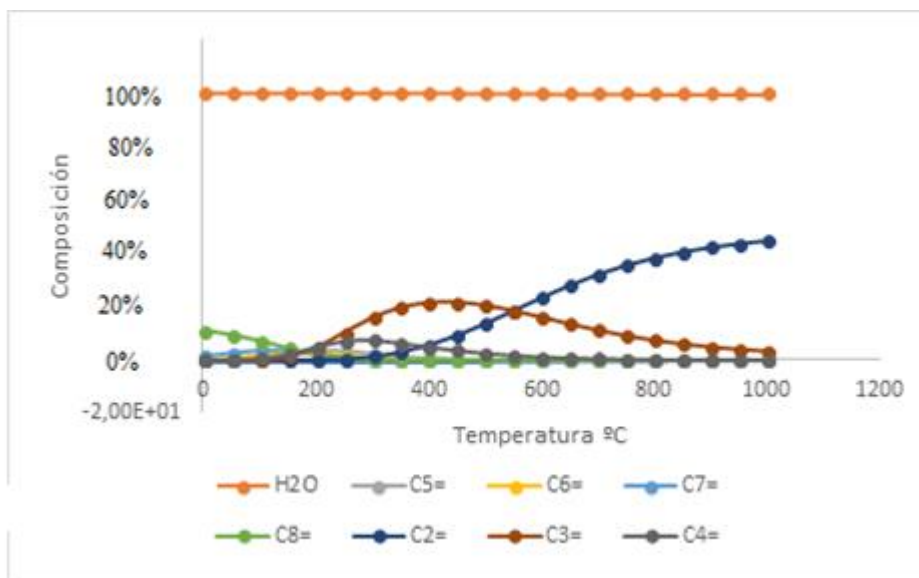


Figura N° 68. Simulación de distribución tomando en cuenta olefinas.

Como se puede observar en la simulación mientras más baja sea la temperatura, la distribución de productos es direccionada a la obtención de hidrocarburos más grandes, por lo tanto, a temperaturas elevadas se favorece más la fracción de hidrocarburos pequeños. Principalmente etileno.

La temperatura escogida fue 300°C, de tal manera que al no ser muy elevada permita obtener una distribución adecuada de productos, y a su vez que tenga suficiente energía para poder vencer la energía de activación y pueda darse la reacción, según la teoría de Arrhenius.

5.2.3.3.1.2. Efecto de la presión

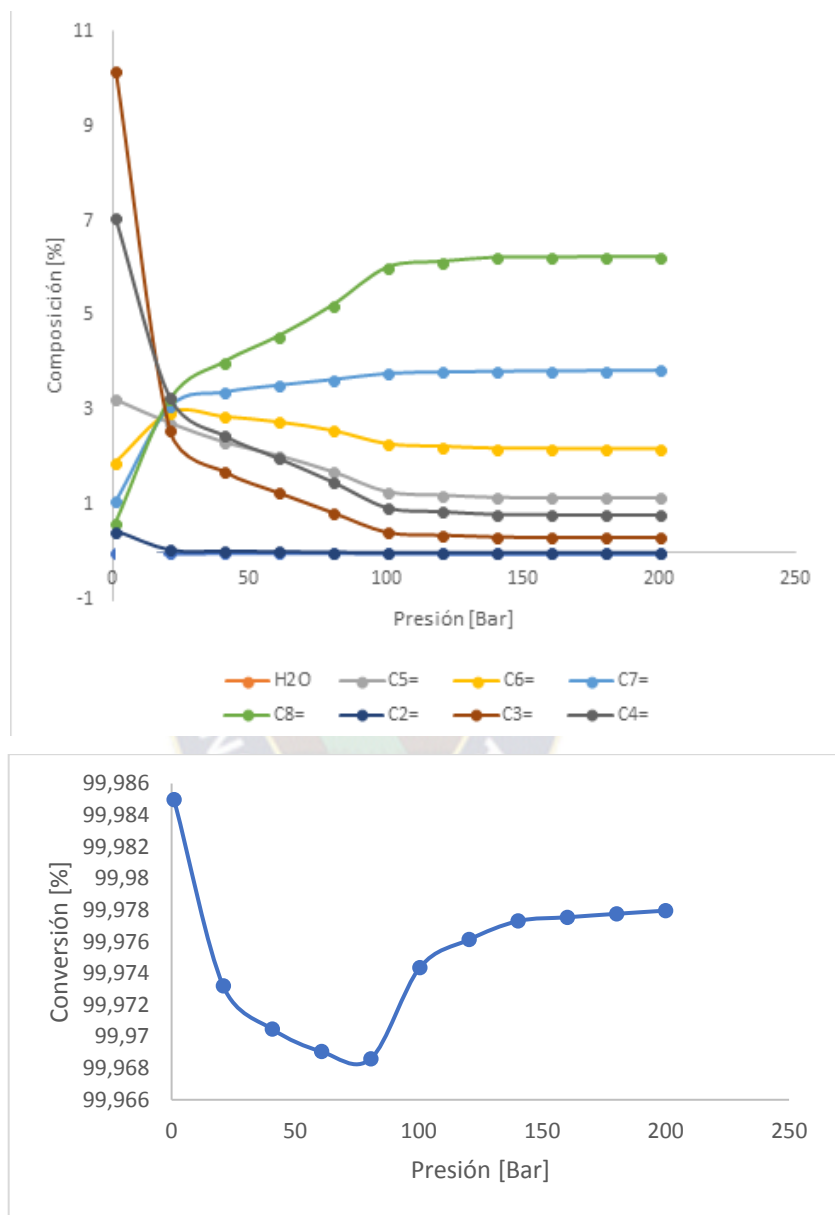


Figura N° 69. Simulación de distribución de productos y conversión de metanol a 200°C, en función de la presión.

Según la simulación se puede notar claramente que existe una tendencia de crecimiento de cadena a medida que la presión va en aumento, sin embargo, para obtener una distribución de productos de cadena larga se debe fijar la presión por encima de 25 bares, Dado que solo se notarán cambios pertinente por encima de 25 bares, y para que los resultados obtenidos sean comparables con los diagramas de referencia ^[56] se fijó la presión de trabajo a presión atmosférica.

5.2.4. Evaluación del Desempeño catalítico

5.2.4.1. Conversión de metanol

La conversión de metanol está dada por la ecuación 6.

$$X_C = \frac{A_{Entrada\ C} - A_{Salida\ C}}{A_{Entrada\ C}} \times 100\% \quad Ec. 8$$

Tabla 9. Valores de conversión de metanol para H-ZSM-5

Tiempo Reacción [h]	0	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Area	0	14969	15142	11125	4662	1817	840	499	571	526	443	492	428	631	489	512
Conversión [%]	0	52,7	52,1	64,8	85,3	94,3	97,3	98,4	98,2	98,3	98,6	98,4	98,6	98,0	98,5	98,4

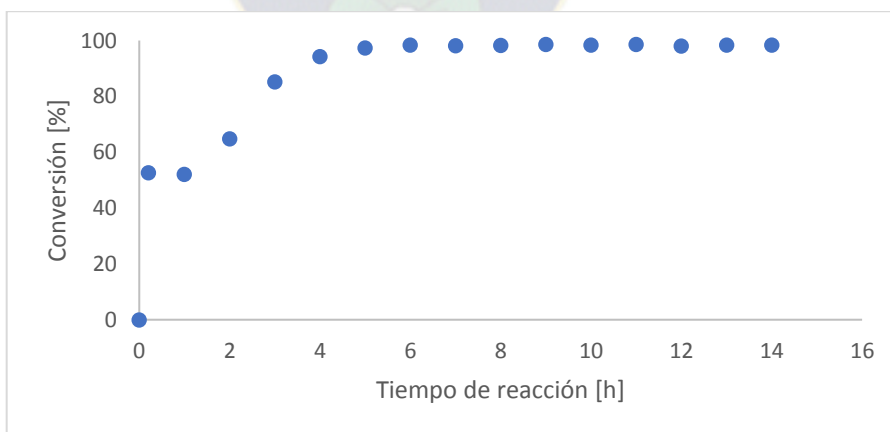


Figura N° 70. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador H-ZSM-5.

Tabla 10. Valores de conversión de metanol para 5%Co/H-ZSM-5

Tiempo Reacción [h]	0	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Area	0	239,5	1353,2	646,9	2441,5	3296,4	4258,6	4036,2	4561,2	4627,5	5277,7	5312,5	5569,3
Conversión	0	99,2	95,7	98,0	92,3	89,6	86,5	87,2	85,6	85,4	83,3	83,2	82,4

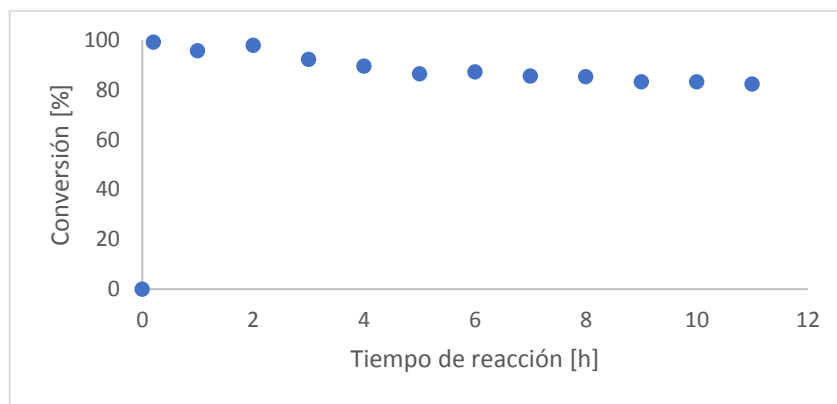


Figura N° 71. Conversión de metanol a lo largo de la reacción sobre catalizador 5%Co/H-ZSM-5.

Tabla 11. Valores de conversión de metanol para 10%Co/H-ZSM-5

Tiempo Reacción [h]	0	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Area	0	491,1	1201,7	1816,8	2136,3	2486,2	2952,6	3345,8	2596,2	2596,4	3375,5	3676,9	3640,8
Conversión	0	98,4	96,2	94,3	93,2	92,1	90,7	89,4	91,8	91,8	89,3	88,4	88,5

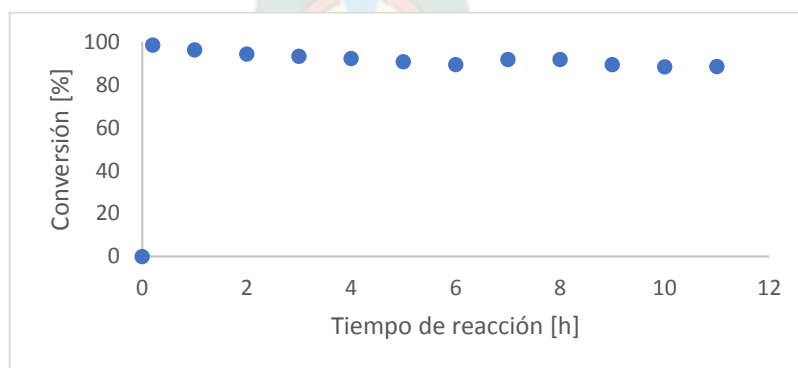


Figura N° 72. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador 10%Co/H-ZSM-5

Tabla 12. Valores de conversión de metanol para 25%/H-ZSM-5

Tiempo Reacción [h]	0	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Area	0	1613,6	1255,8	805,3	944,2	1976,4	2207	2730,6	2568,7	3214,8	3874,5	3502,6
Conversión	0	94,9	96,0	97,5	97,0	93,8	93,0	91,4	91,9	89,8	87,8	88,9



Figura N° 73. Conversión de metanol a lo largo de la reacción, sobre catalizador 25%Co/H-ZSM-5

5.2.4.2. Distribución de productos y selectividad.

5.2.4.2.1. Selectividad de reacción sobre H-ZSM-5

Primero se procedió a la identificación de picos, de uno de los cromatogramas más representativos, el cual de preferencia posea el mayor número de picos.

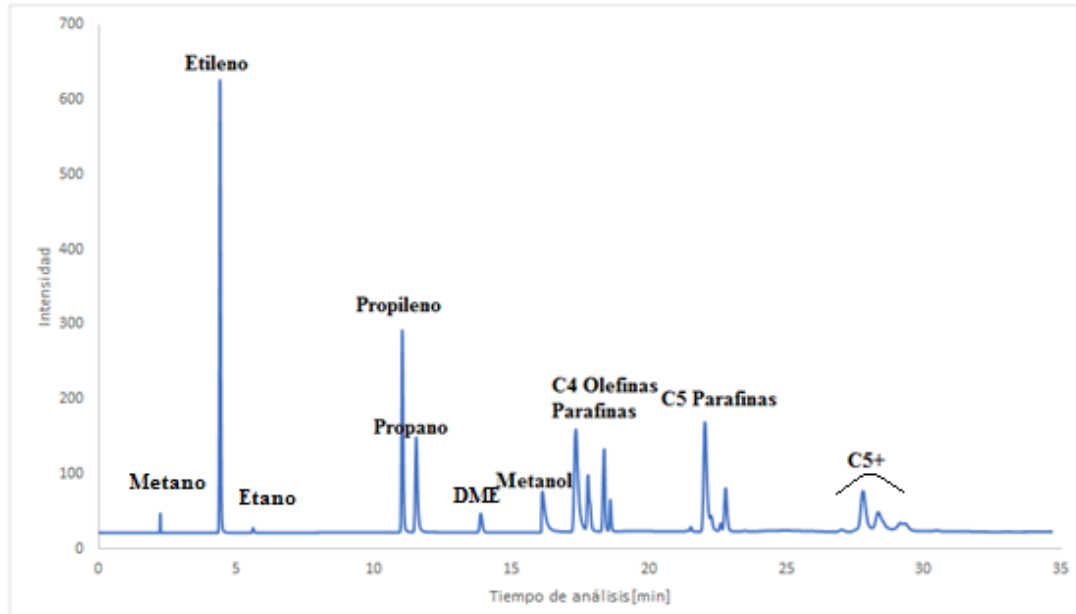


Figura N° 74. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.

Los picos fueron identificados mediante comparación de los tiempos de retención obtenidos tanto experimentalmente, como los obtenidos por bibliografía, además de tratar de correlacionar los picos no identificados por proximidad a picos característicos.

Para la cuantificación se realizó un seguimiento de las áreas correspondientes a cada pico, a partir de estas se aplicó la ecuación 9. La cual permite hacer un seguimiento de carbono, esto se realiza de esta manera ya que es el único elemento que es único del metanol, ya que por diversas condiciones los oxígenos y protones formados podrían provenir del catalizador.

$$S_{CH_4-FID} = \frac{n_{CH_4}}{n_{Total}} = \frac{A_{CH_4} * R_{frel CH_4}}{\sum_i^n A_i * R_{frel i}} \quad Ec. 9$$

Tabla 13. Seguimiento de áreas para cada hora de reacción.

Tiempo de reacción [h]	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Compuesto	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA
C2=	839	1430	1202	1623	1124	1669	1513	1783	1770	1479	1962	2140	1780	1919	1966
C3=	441	732	663	838	616	830	804	985	985	855	1102	1199	1006	1095	1130
C3	784	1115	982	1121	732	996	960	1221	1111	915	1037	1064	856	960	773
i C4	1722	2185	1712	2118	1724	1797	1784	1926	1699	1381	1692	1778	1444	1489	1400
t-C4=	336	473	460	512	367	473	484	624	587	509	625	638	526	601	534
n-C4	494	693	625	708	461	668	657	803	748	620	739	768	609	694	596
Cis-C4=	113	139	134	159	104	152	151	183	181	153	207	210	162	190	180
i C5	1377	1922	1494	1762	1396	1738	1660	1715	1569	1302	1602	1724	1383	1460	1387
n C5	327	447	429	472	300	459	453	566	530	464	550	566	471	530	465
C5+	688	1013	756	818	703	924	892	851	784	673	813	923	722	794	758
C5+	399	613	449	495	411	556	552	528	500	453	523	626	508	542	501
C5+	201	341	246	293	187	280	297	326	332	293	331	385	368	353	306

Aplicando la ecuación sobre los datos de la tabla 13. Se obtiene la selectividad de la reacción.

Tabla 14. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador H-ZSM-5.

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Etileno	10,7	12,7	13,0	14,7	13,7	15,7	14,7	15,3	16,2	16,1	17,3	17,6	17,9	17,9	19,5
Propileno	5,6	6,5	7,2	7,6	7,5	7,8	7,8	8,4	9,0	9,3	9,7	9,9	10,1	10,2	11,2
Propano	10,7	10,6	11,3	10,9	9,5	10,0	10,0	11,2	10,9	10,6	9,8	9,4	9,2	9,6	8,2
i-Butano	22,0	19,5	18,5	19,2	21,0	16,9	17,3	16,5	15,5	15,0	15,0	14,6	14,5	13,9	13,9
trans- Buteno	4,3	4,2	5,0	4,6	4,5	4,4	4,7	5,4	5,4	5,5	5,5	5,2	5,3	5,6	5,3
n-Butano	6,6	6,4	7,0	6,7	5,8	6,5	6,6	7,2	7,1	7,0	6,8	6,6	6,4	6,7	6,1
Cis- Buteno	1,4	1,2	1,4	1,4	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,7	1,6	1,8	1,8
i - Pentano	17,6	17,1	16,1	15,9	17,0	16,3	16,1	14,7	14,4	14,1	14,2	14,2	13,9	13,6	13,7
n- Pentano	4,4	4,2	4,9	4,5	3,8	4,5	4,6	5,1	5,1	5,3	5,1	4,9	5,0	5,2	4,8
C5+	8,8	9,0	8,2	7,4	8,6	8,7	8,6	7,3	7,2	7,3	7,2	7,6	7,3	7,4	7,5
C5+	5,1	5,5	4,8	4,5	5,0	5,2	5,3	4,5	4,6	4,9	4,6	5,2	5,1	5,0	5,0
C5+	2,6	3,0	2,7	2,7	2,3	2,6	2,9	2,8	3,0	3,2	2,9	3,2	3,7	3,3	3,0
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Finalmente agrupando los productos según su tipo se obtiene la distribución de productos (Ver fig. 75), la cual está en función de la selectividad.

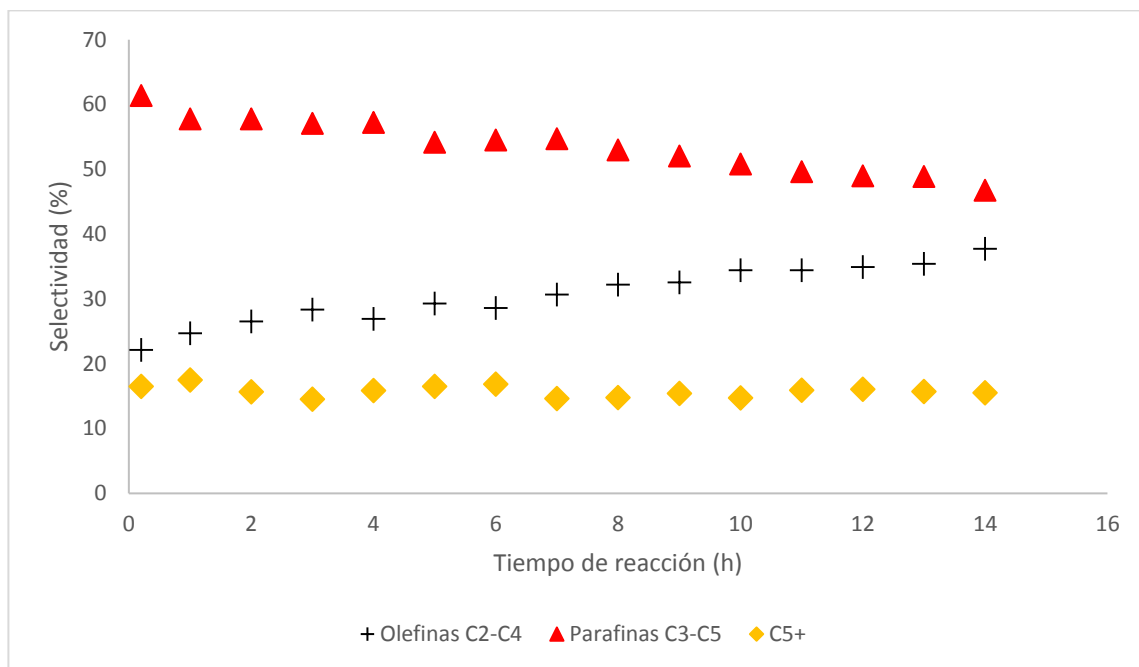


Figura N° 75. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador H-ZSM-5.

La figura 75 permite observar una distribución de productos variada e interesante, debido a que, a condiciones de operación de 300°C, 495mHg y LHSV=1,2 se puede obtener una distribución de productos con olefinas pequeñas, parafinas medianas e inclusive compuestos aromáticos, la distribución de productos observada en los puntos finales del seguimiento de la reacción permite observar una tendencia hacia la producción de olefinas y una disminución a parafinas mientras que la selectividad de compuestos grandes y aromáticos permanece constante.

Dadas las condiciones de operación a las que se trabajaron se obtiene una distribución de productos variada, con compuestos que van desde la obtención de olefinas, parafinas y compuestos de longitud de cadena mayor a 5 carbonos.

Dentro de cada grupo se tiene distintas concentraciones de productos a lo largo de la reacción, a continuación, se mostrará la selectividad de olefinas (Ver fig. 76) y parafinas (Ver fig. 77).

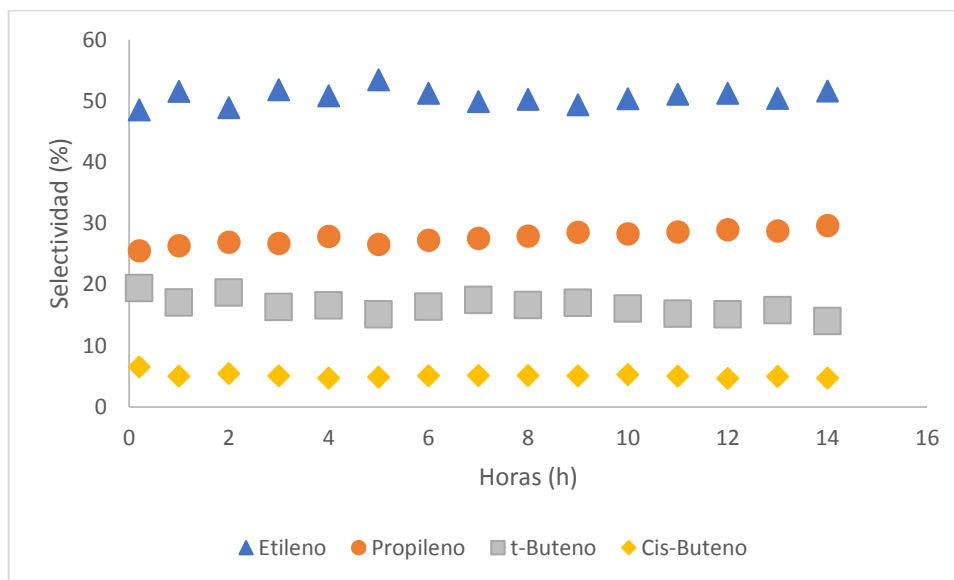


Figura N° 76. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.

La distribución de olefinas obtenida muestra una clara tendencia hacia la obtención de olefinas pequeñas, (Etileno y propileno). Sin embargo, las cantidades de estos productos son pequeños en comparación a la formación de parafinas. Esto muestra que la decisión de LHSV del gráfico 59, fue adecuada. [9]

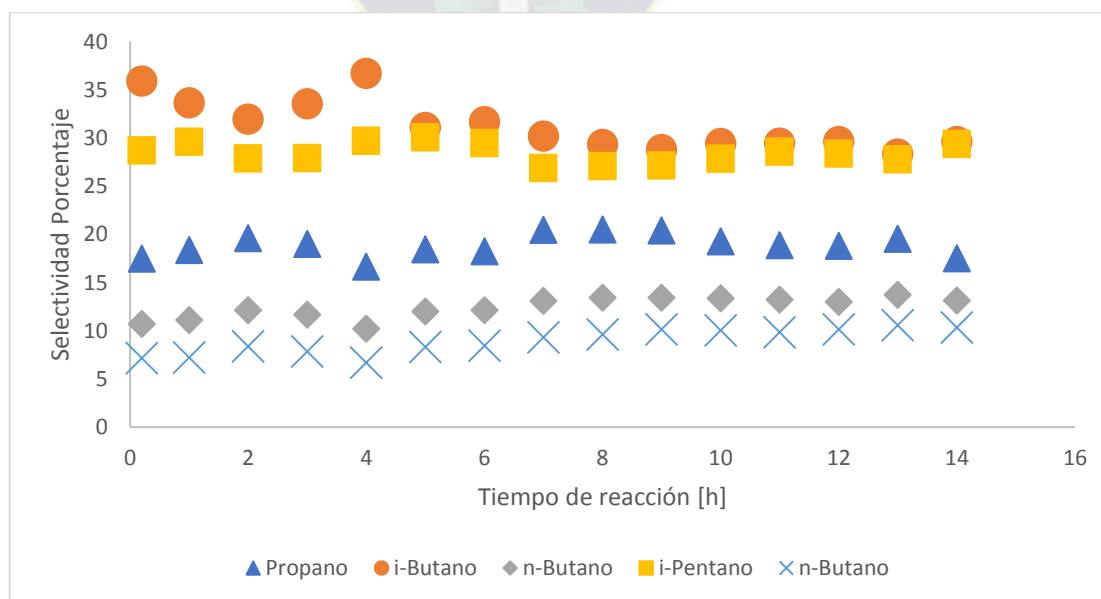


Figura N° 77. Distribución de parafinas a lo largo de la reacción.

Las parafinas obtenidas poseen gran variedad y representan una gran fracción de los productos obtenidos; a partir del conocimiento de esta distribución de productos, ya se tiene un parámetro de comparación, para analizar cual es el efecto de agregarle cobalto en distintas cantidades al catalizador H-ZSM-5.

5.2.4.2.2. Selectividad de reacción sobre 5%Co/H-ZSM-5

Nuevamente se tomó un cromatograma con gran distribución de productos, y se identificaron los productos que se generaron en reacción (Ver fig. 78).

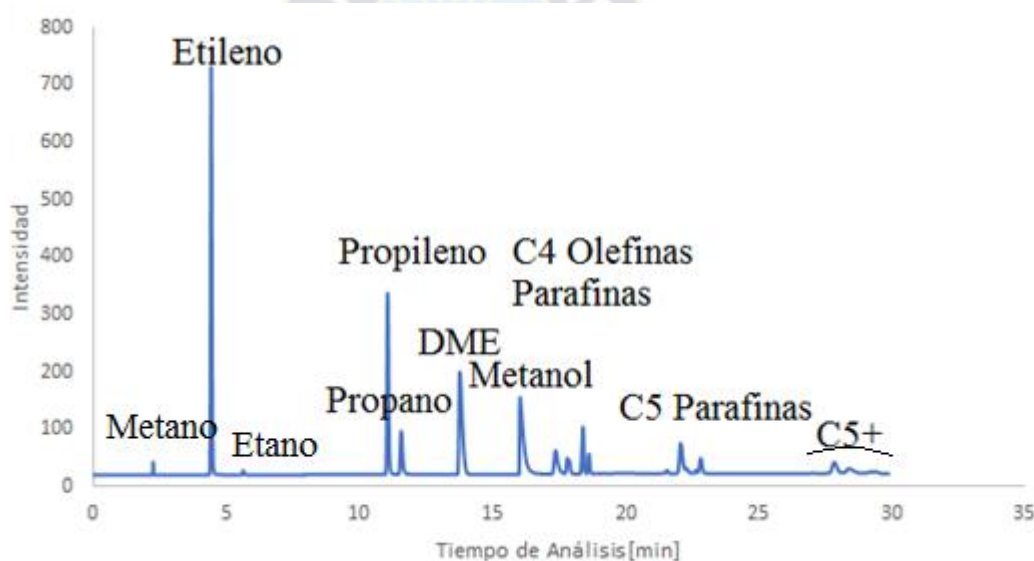


Figura N° 78. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.

Se puede apreciar claramente que la distribución de productos es básicamente la misma, a excepción de la formación de Dimetil éter (DME); la cuantificación de productos en función al porcentaje de selectividad será calculado nuevamente por seguimiento de carbono aplicando la ecuación 9.

$$S_{CH_4-FID} = \frac{n_{CH_4}}{n_{Total}} = \frac{A_{CH_4} * R_{f_{rel CH_4}}}{\sum_i^n A_i * R_{f_{rel i}}} \quad EC. 9$$

Para el seguimiento de la reacción se tomaron los datos de integración de las señales obtenidas en cada corrida cromatográfica, cada dato tomado en distintas horas de reacción.

Tabla 15. Seguimiento de áreas para cada hora de reacción.

Tiempo de reacción [h]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compuesto	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA
CH₄	873,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C₂=	0	2325,6	0	1623,1	1396,6	1107,3	1046	987,9	848,5	812,6	781,2	614
C₃=	0	1341,1	0	1119,9	1036,2	827,7	802,1	763,1	663	630,9	616,4	481,3
C₃-	0	459,4	0	201,2	123,7	0	0	0	0	0	0	0
DME	0	1525	0	2541,2	3283,4	3004,9	3572,8	3679,7	3497,1	3153,6	3446,9	3211,3
i-C₄	0	411	0	101,7	0	0	0	0	0	0	0	0
t-Buteno	0	235,5	0	101,1	0	0	0	0	0	0	0	0
n-C₄	0	402,8	0	216,3	163,1	121,7	112	102,2	0	0	0	0
Cis-Buteno	0	445,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
i-C₅	0	507,2	0	146,8	0	0	0	0	0	0	0	0
n-C₅	0	228,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C₅+	0	0	652,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C₅+	0	234,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C₅+	0	159,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C₅+	0	101,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Aplicando la ecuación 9 sobre los datos de la tabla 15. Se obtiene la selectividad de la reacción,

Tabla 16. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 5%Co/H-ZSM-5.

Tiempo de reacción [h]	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CH₄	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C₂=	0,0	29,7	0,0	32,1	29,7	28,7	25,5	24,3	23,5	24,4	22,5	20,3
C₃=	0,0	17,1	0,0	22,2	22,1	21,4	19,5	18,8	18,4	18,9	17,8	15,9
C₃-	0,0	6,3	0,0	4,3	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DME	0,0	11,7	0,0	30,2	41,9	46,7	52,2	54,4	58,1	56,7	59,7	63,8
CH₃OH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
i-C₄	0,0	5,5	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t-Buteno	0,0	3,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-C₄	0,0	5,1	0,0	4,3	3,5	3,2	2,7	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Cis-Buteno	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
i-C₅	0,0	6,5	0,0	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-C₅	0,0	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C₅+	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C₅+	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C₅+	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C₅+	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total [%]	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Finalmente agrupando los productos según su tipo se obtiene la distribución de productos (Ver fig. 79), la cual se halla en función de la selectividad.

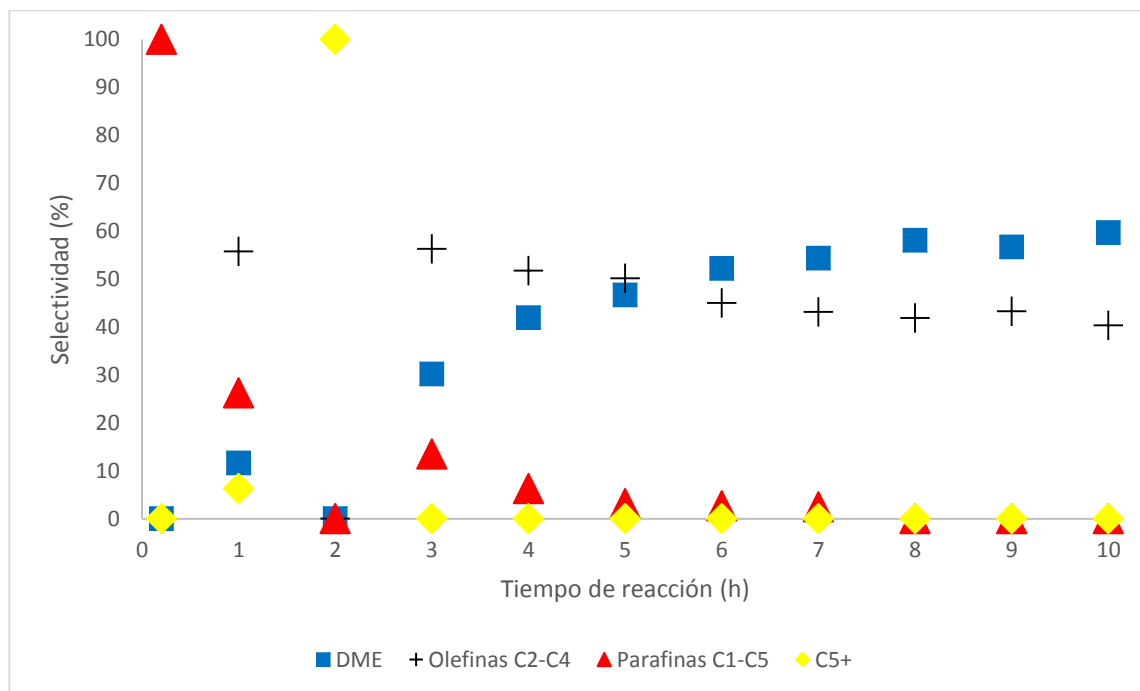


Figura N° 79. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 5%Co/H-ZSM-5.

Lo más llamativo que se puede apreciar de la figura 79 se ve en los primeros contactos con el catalizador, al tiempo de 0,2h, la concentración de parafinas es la mayoritaria, pero este valor solo representa la concentración de metano; en los primeros contactos del catalizador con el flujo de metanol, llega a formarse únicamente metano, sin embargo, la conversión de metanol en ese punto es muy alta.

Otro cambio considerable es la aparición de una nueva señal, que es DME, el cual se obtiene a partir de la interacción entre un metanol y un metanol deshidratado por acción del protón ácido de la zeolita.

La formación de DME puede justificarse con el siguiente mecanismo de reacción:

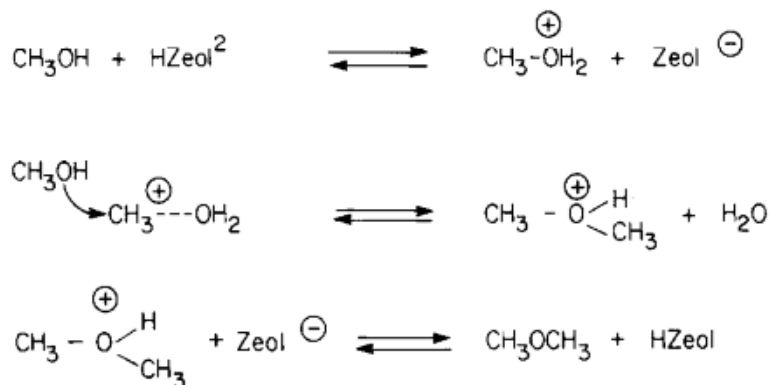


Figura N° 80. Mecanismo de reacción de formación de dimetil éter por deshidratación de metanol. [52, 53]

Otro punto interesante para remarcar de estos resultados es el cambio en la distribución de productos, inicialmente se tenía una distribución en la cual los productos mayoritarios eran parafinas desde propano, hasta normal pentano; sin embargo el seguimiento de esta nueva reacción muestra una preferencia a la obtención de DME el cual representa alrededor de un 50% de los productos finales, olefinas alcanzando un 45% y al final de la reacción se puede apreciar que las parafinas y compuestos C5+, los cuales prácticamente no se forman en la reacción.

A continuación, se mostrará la selectividad de olefinas (Ver fig. 81).

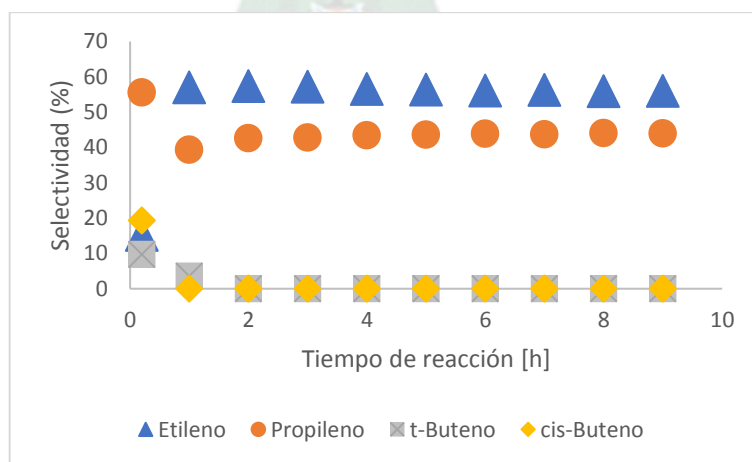


Figura N° 81. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.

La distribución de olefinas obtenida muestra una clara tendencia hacia la obtención de olefinas pequeñas, (Etileno y propileno), tendiendo a que la formación de cis y trans butileno sea desfavorable para la reacción.

5.2.4.2.3. Selectividad de reacción sobre 10%Co/H-ZSM-5

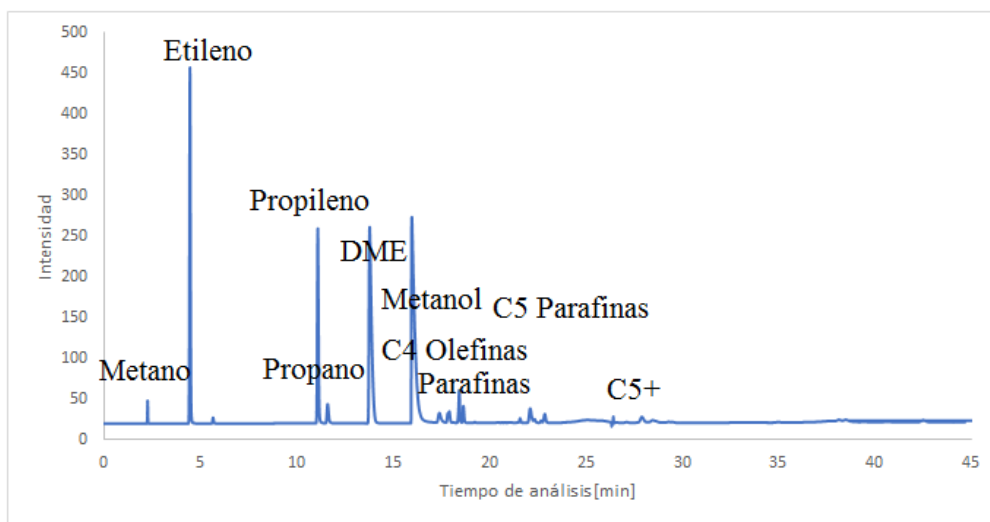


Figura N° 82. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.

Se puede apreciar una distribución de productos similar a la del caso con 5%Co, sin embargo, en este caso se puede observar la presencia de metano en distintas etapas de la reacción. Nuevamente la cuantificación de productos en función al porcentaje de selectividad será calculado por seguimiento de carbono en los productos.

Tabla 17. Seguimiento del valor de integración de señales para cada hora de reacción.

Tiempo de reacción [h]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compuesto	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA
CH4	2927,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2=	0	2266	2340,4	3125,2	1461	1438	1797,1	1962,8	1894,6	1820,8	2016,4	1983,8
C3=	0	1340,4	1415,1	1990,9	1004,3	1020,3	1320,9	1463,5	1518,1	1448,4	1643,6	1549,1
C3-	0	514	403,2	482	167,6	145,7	171,4	190,2	168,6	186,4	224	212,4
DME	190,6	1009,8	1670,5	3280,1	1983,4	2186,3	2492,5	3284	4887,5	4110,1	4932,4	5254,4
i-C4	0	570,1	358,3	365,5	125,9	116,1	151,6	164,4	150	169,2	213	214,3
t-Buteno	0	285,9	240,4	258,8	123,9	119,3	155,9	163,6	140	152,2	177,9	173,1
n-C4	0	418,6	367,2	441,2	188,2	176,9	223,1	247,7	244,1	248,3	293,4	285,8
Cis-Buteno	0	147,9	145,9	197	0	0	113,3	124,1	127,2	124,6	145	144,4
i-C5	0	615	444,2	530,8	193,7	184,2	221,6	254,9	249,9	274,6	358,4	359,1
n-C5	0	263,1	197,8	197,5	108,4	100	106,8	118	102,1	118,6	142	137,4
C5+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5+	0	328,5	247,2	280,5	102,7	0	121	143,2	175,1	173,5	221,1	193,3
C5+	0	223,8	182,3	188,3	0	0	0	108,4	136,1	129,7	154,3	139,2
C5+	0	138,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Aplicando la ecuación 9 sobre los datos de la tabla 18. Se obtiene la selectividad de la reacción,

Tabla 18. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 10%Co/H-ZSM-5.

Tiempo de Reacción [h]	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CH4	96,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2=	0,0	29,1	31,7	31,0	31,2	31,1	30,4	28,3	24,1	24,8	23,5	23,1
C3=	0,0	17,2	19,1	19,7	21,4	22,1	22,4	21,1	19,3	19,7	19,2	18,1
C3-	0,0	7,1	5,8	5,1	3,8	3,4	3,1	2,9	2,3	2,7	2,8	2,7
DME	3,8	7,8	13,6	19,5	25,4	28,3	25,3	28,4	37,3	33,6	34,5	36,8
CH3OH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
i-C4	0,0	7,6	5,0	3,8	2,8	2,6	2,7	2,5	2,0	2,4	2,6	2,6
t-Buteno	0,0	3,7	3,3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,4	1,8	2,1	2,1	2,0
n-C4	0,0	5,4	5,0	4,4	4,0	3,8	3,8	3,6	3,1	3,4	3,4	3,3
Cis-Buteno	0,0	2,0	2,1	2,1	0,0	0,0	2,0	1,9	1,7	1,8	1,8	1,8
i-C5	0,0	7,9	6,0	5,3	4,1	4,0	3,8	3,7	3,2	3,7	4,2	4,2
n-C5	0,0	3,4	2,7	2,0	2,3	2,2	1,8	1,7	1,3	1,6	1,7	1,6
C5+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5+	0,0	4,2	3,3	2,8	2,2	0,0	2,1	2,1	2,2	2,4	2,6	2,3
C5+	0,0	2,9	2,5	1,9	0,0	0,0	0,0	1,6	1,7	1,8	1,8	1,6
C5+	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Finalmente agrupando los productos según su tipo se obtiene la distribución de productos (Ver fig. 85), la cual se halla en función de la selectividad.

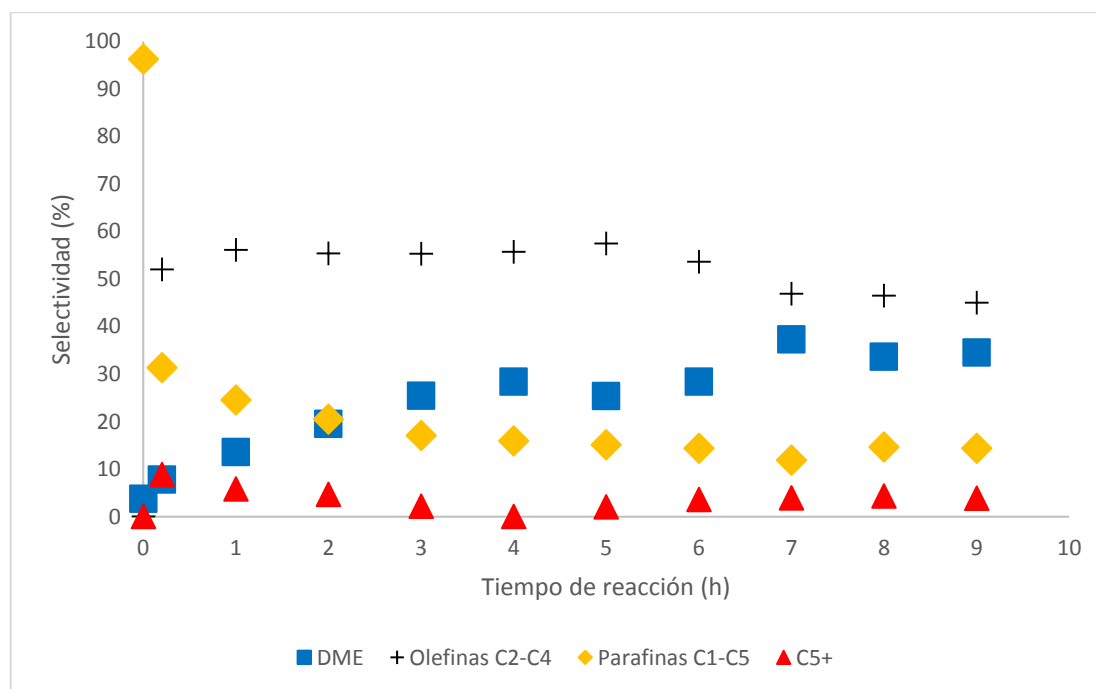


Figura N° 83. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 10%Co/H-ZSM-5.

Nuevamente se puede observar que, a los primeros contactos de metanol con el catalizador, la selectividad es mayoritaria hacia la formación de parafinas, sin embargo, como en el caso anterior este valor representa metano, nuevamente esto muestra que el catalizador es altamente activo hacia metanación en los primeros contactos.

Respecto a la distribución de productos, se puede apreciar que los productos mayoritarios son olefinas, seguido por DME, también se puede notar que la distribución de parafinas es demasiado baja, prácticamente cero.

A continuación, se mostrará la selectividad de olefinas (Ver fig. 84).

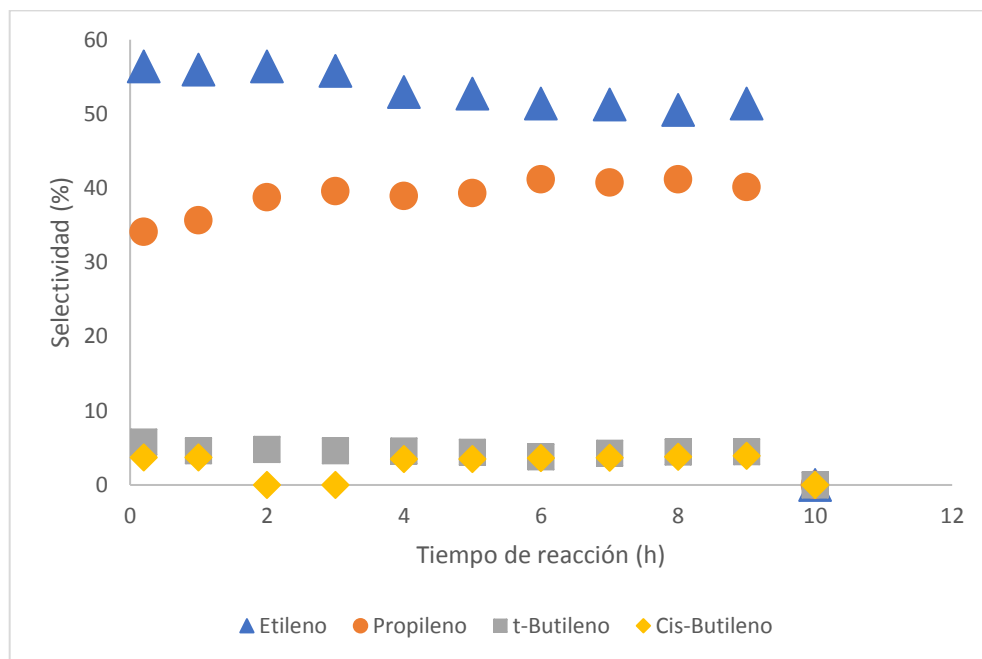


Figura N° 84. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.

5.2.4.2.4. Selectividad de reacción sobre 25%Co/H-ZSM-5

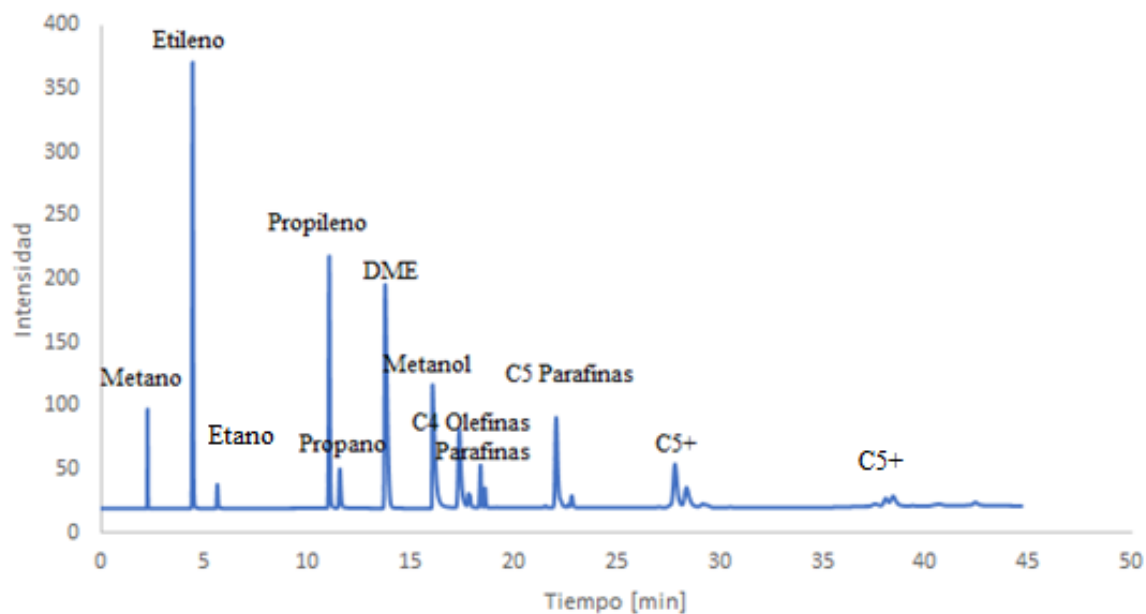


Figura N° 85. Cromatograma, con los picos debidamente identificados.

En el cromatograma se puede notar la presencia de los mismos picos presentes en la reacción de 10%Co/H-ZSM-5, sin embargo, se puede notar pequeños picos por la región de 40 minutos de corrida cromatográfica, las cuales no son cuantificables, pero cualitativamente se puede notar la presencia de nuevos compuestos poco más pesados.

Tabla 19. Seguimiento del valor de integración de señales para cada hora de reacción.

Tiempo de reacción [h]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Compuesto	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA	ÁREA
CH4	5380,5	4818,7	4305	118,9	0	201,5	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	1152	2143,1	2803,5	1874,9	1192	1272,7	1211	1201
C3=	0	0	0	827,4	1496,2	2112,8	1432,4	2267,3	998,5	956,3	961,4
C3-	0	0	0	179,1	235,7	241,8	140,5	0	0	0	0
DME	0	0	149,2	1507,7	2216,9	4573,7	3116,9	2267,3	2757	2929,3	3149,8
i-C4	0	0	0	612,9	185	182,5	0	0	0	0	0
t-Buteno	0	0	0	101	187,3	209,9	137,6	129,2	134,9	126,4	126,9
n-C4	0	0	0	157,8	285,8	348,2	213,2	0	0	0	0
Cis-Buteno	0	0	0	0	137,7	178	113,4	0	0	0	0
i-C5	0	0	0	638,8	274,9	310,8	172,2	0	0	0	0
n-C5	0	0	0	0	153,1	149,8	104,1	0	0	0	0
C5+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5+	0	0	0	462	151,2	154,8	0	0	0	0	0
C5+	0	0	0	273	114,1	0	0	0	0	0	0
C5+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Aplicando la ecuación 9 sobre los datos de la tabla 19. Se obtiene la selectividad de la reacción,

Tabla 20. Selectividad calculada para cada compuesto obtenido por reacción de metanol sobre catalizador 25%Co/H-ZSM-5.

Tiempo de reacción [h]	0,2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH4	100,0	100,0	98,0	2,2	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2=	0,0	0,0	0,0	21,1	31,9	29,0	30,9	33,1	31,3	29,9	28,7
C3=	0,0	0,0	0,0	15,1	22,2	21,8	23,6	25,5	24,6	23,6	23,0
C3-	0,0	0,0	0,0	3,5	3,8	2,7	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
DME	0,0	0,0	2,0	16,6	19,8	28,4	30,8	37,8	40,7	43,4	45,2
i-C4	0,0	0,0	0,0	11,7	2,9	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t-Buteno	0,0	0,0	0,0	1,8	2,8	2,2	2,3	3,6	3,3	3,1	3,0
n-C4	0,0	0,0	0,0	2,9	4,2	3,6	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Cis-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	1,9	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
i-C5	0,0	0,0	0,0	11,7	4,1	3,2	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0
n-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	1,5	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
C5+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5+	0,0	0,0	0,0	8,5	2,2	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5+	0,0	0,0	0,0	5,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C5+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Finalmente agrupando los productos según su tipo se obtiene la distribución de productos (Ver fig. 86), la cual se halla en función de la selectividad.

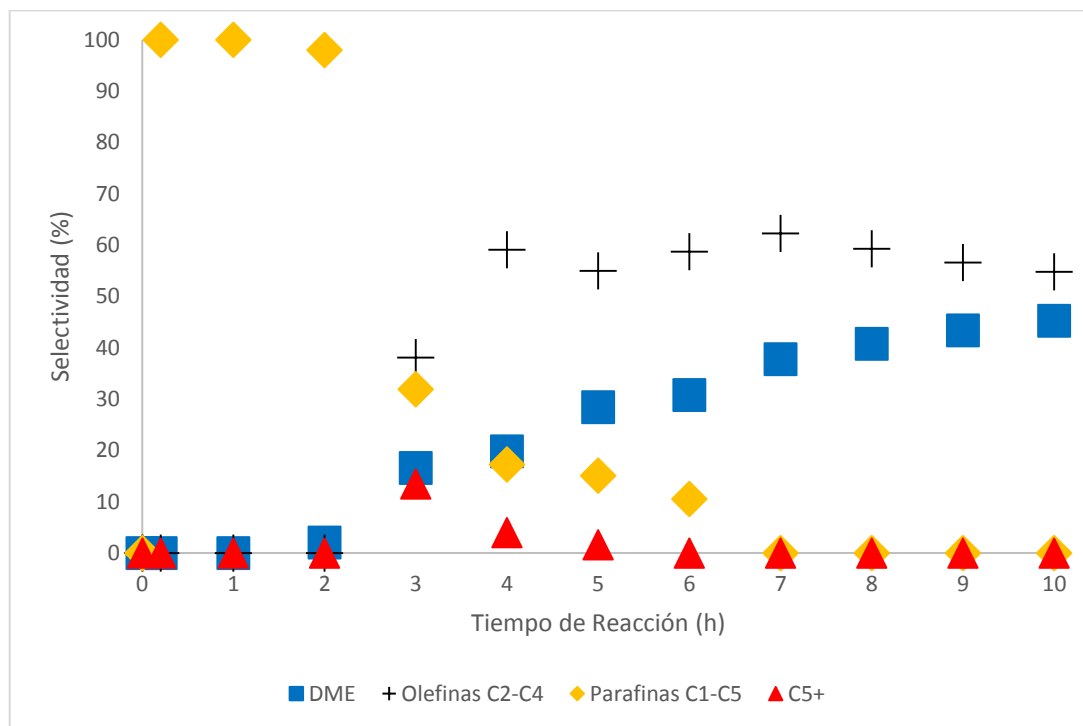


Figura N° 86. Distribución de productos en función de la selectividad de la reacción respecto a seguimiento de carbono, para el catalizador 25%Co/H-ZSM-5.

En este caso se puede notar que durante las 3 primeras horas de reacción los productos mayoritarios son alcanos, sin embargo, cabe resaltar que estos valores son solamente de metano, ya que al inicio de la reacción los únicos productos de reacción que pueden apreciarse son metano, y DME. Posteriormente la tendencia de metanación del catalizador cambia a la formación de olefinas y DME éter como productos principales.

Respecto a la distribución de productos, se puede apreciar que los productos mayoritarios son olefinas, y DME, los cuales muestran tendencias de formación bastante claras. Nuevamente la distribución de parafinas es prácticamente cero.

A continuación, se mostrará la selectividad de olefinas (Ver fig. 87)



Figura N° 87. Distribución de olefinas a lo largo de la reacción.

La distribución de olefinas prácticamente permanece constante, además se puede resaltar que la obtención de olefinas en etapas primarias es cercana al 60%, posteriormente se reduce a 40%, valor muy cercano al del catalizador con 10% de cobalto.

5.2.4.3. Determinación de Coke depositado

La cuantificación de Coke se realizó por análisis termogravimétrico, los resultados de coke total formado en tiempo de reacción serán expresados como un porcentaje, según la siguiente ecuación:

$$\%Coke_{Total} = \frac{mg\ Coke}{mg\ Carbono\ Total} \quad Ec. 10$$

Los resultados obtenidos por ATG son los siguientes.

5.2.4.3.1. Calibración del equipo

Para observar cual es el comportamiento de la señal en el equipo durante la rampa de calentamiento definida, se realizó una prueba colocando un crisol sin muestra y se sometió a las condiciones de análisis.

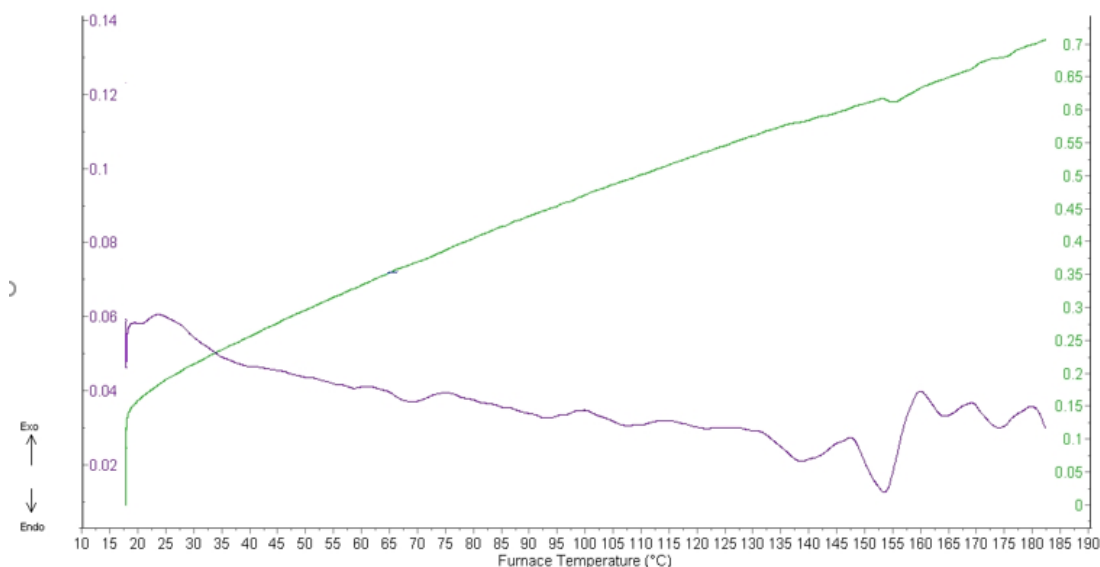


Figura N° 88. Datos obtenidos de calibración del equipo, sometiendo el crisol a análisis sin muestra.

Este tipo de resultado es adecuado, debido a que se tienen referencias que muestran un aumento en la masa al calentar el equipo sin una muestra, esto es un efecto provocado por la temperatura y es conocido como el efecto Bouyancy y es muy común en análisis de ATG. ^[58,59] Es un efecto provocado por distintos fenómenos que le ocurren al gas que pasa a través del sistema, y sucede a lo largo del análisis. Cambios en la densidad, conductividad térmica, y capacidad calorífica son algunas de las variables que influyen en el análisis, y pueden provocar el efecto Bouyancy.

5.2.4.3.2. Coke depositado en H-ZSM-5

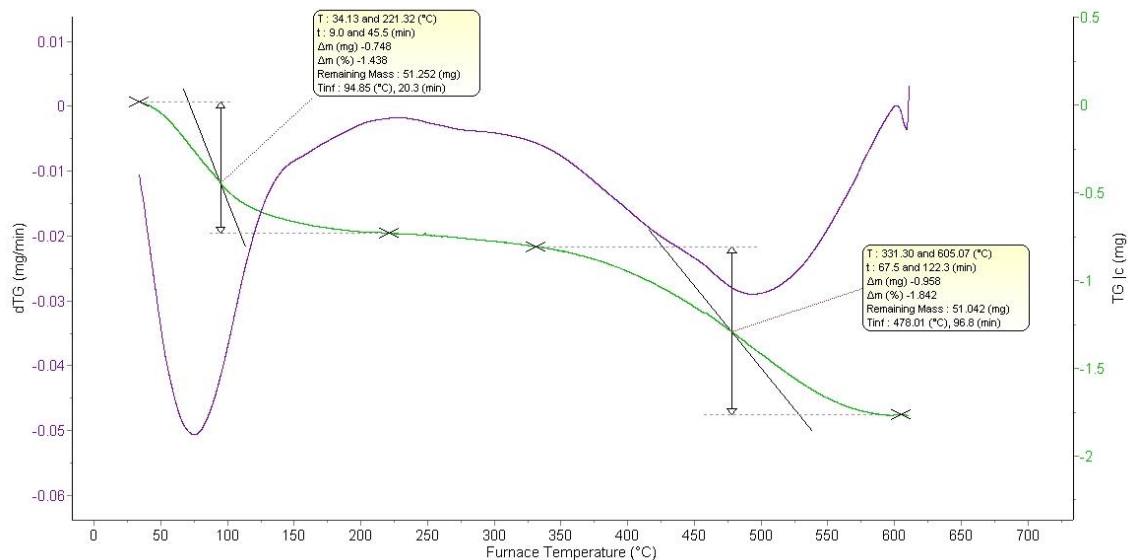


Figura N° 89. Análisis termogravimétrico del catalizador H-ZSM-5 luego de 15 horas de reacción.

5.2.4.3.3. Coke depositado en 5%Co/H-ZSM-5

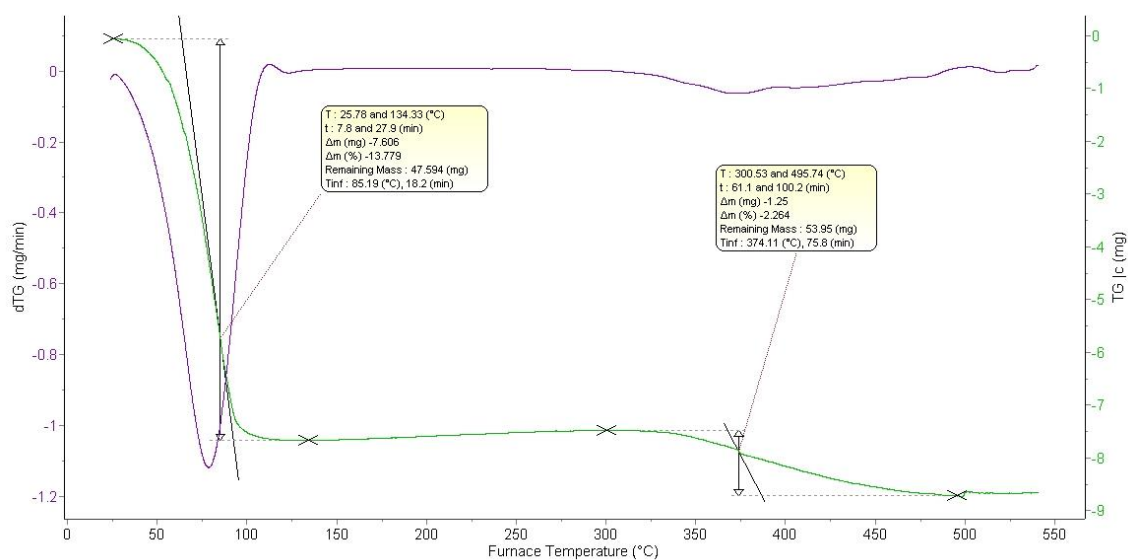


Figura N° 90. Análisis termogravimétrico del catalizador 5%Co/H-ZSM-5 luego de 12 horas de reacción.

La interpretación de las señales es la misma que la del caso anterior.

5.2.4.3.4. Coke depositado en 10%Co/H-ZSM-5

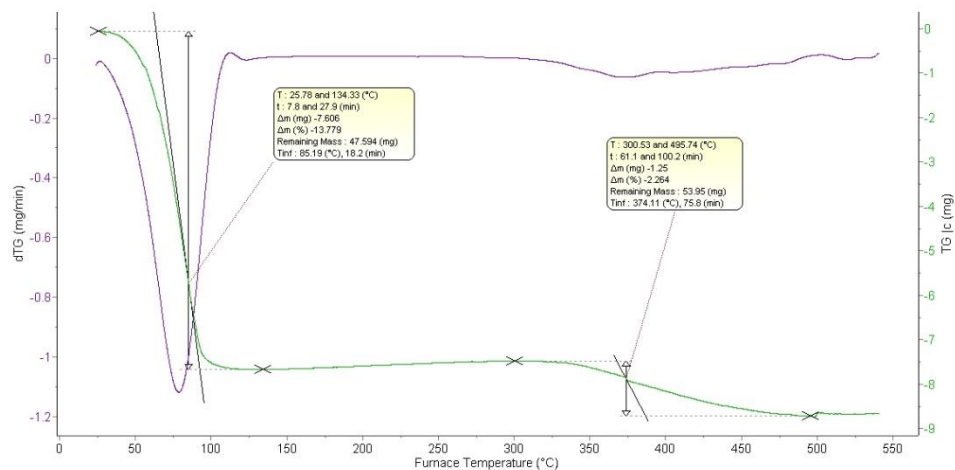


Figura N° 91. Análisis termogravimétrico del catalizador 10%Co/H-ZSM-5 luego de 12 horas de reacción.

Las señales poseen la misma interpretación que en el caso anterior.

5.2.4.3.5. Coke depositado en 25%Co/H-ZSM-5

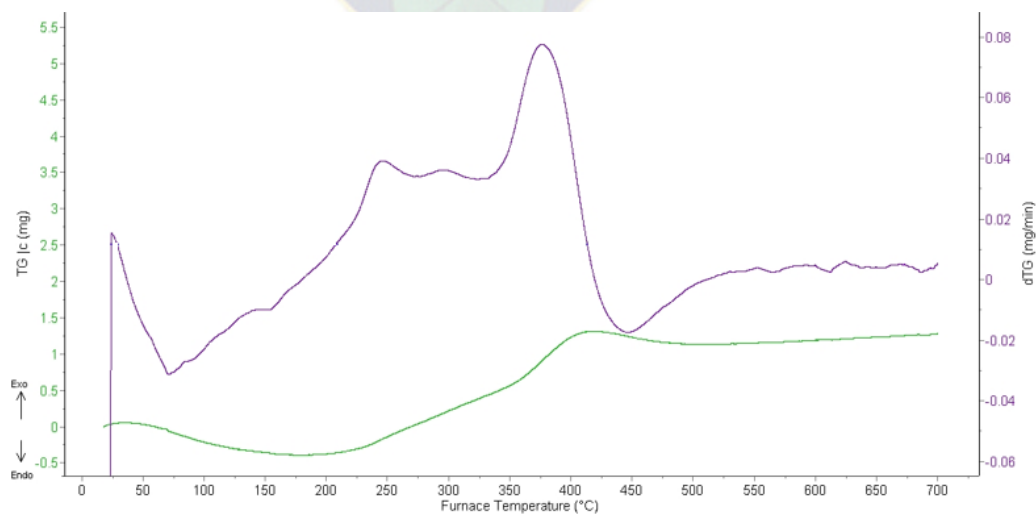


Figura N° 92. Análisis termogravimétrico del catalizador 25%Co/H-ZSM-5 luego de 11 horas de reacción.

En el caso del catalizador de 25%Co/H-ZSM-5 se puede notar que la masa tiende a aumentar a medida que la temperatura aumenta, este comportamiento es muy similar al análisis de calibración, el cual muestra una tendencia muy similar; además dada la baja variación de masa observada en el análisis se descarta la formación de coke en este catalizador

5.2.4.3.6. Determinación del porcentaje de coke depositado en reacción

Tabla 21. Resumen de la composición porcentual de coke para cada catalizador.

Catalizador	Coke total depositado [mg]	Flujo de Carbono Total [mg]	%Coke
H-ZSM-5	9,21	2666,25	0,3
5%Co/H-ZSM-5	11,5464	2133	0,5
10%Co/H-ZSM-5	30,0456	2133	1,4
25%Co/H-ZSM-5	0	2133	0

Los resultados obtenidos muestran, que se forma coke como producto de la reacción.

La formación de coke en el catalizador sin cobalto, puede ser explicado mediante formación de compuestos grandes, por acción de los sitios ácidos de la zeolita, y se ve corroborado por la presencia de compuestos aromáticos en la distribución de productos.

El coke formado durante la reacción puede ser de dos tipos, coke aromático y coke poliaromático, y se formará dependiendo distintas condiciones:

El primer coke (aromático) se trata de coke soluble el cual consta de compuestos altamente volátiles (benceno, metilbencenos, dimetil bencenos y otros similares), los cuales no suelen quedar depositados en la superficie del catalizador, por las propiedades ya mencionadas, por lo tanto, este coke ingresa dentro de los poros de la zeolita obstruyendo el paso de los reactivos, en este particular caso el paso de metanol.

El segundo coke (poliaromático) se trata del coke formado en la reacción y es aquel que le da una coloración negra, este no es soluble y se deposita en la superficie del catalizador, posee elevados puntos de ebullición, comúnmente se trata de anillos aromáticos en el

rango (C₁₁-C₁₇) como ser antraceno y fenantrenos, e inclusive residuos tipo grafito; y debido a su gran tamaño causa desactivación por taponamiento de la entrada a los poros o canales. [48,49,50]

Los datos obtenidos por ATG, muestran dos regiones a las cuales se genera pérdida de masa, la primera región se halla entre 50°C y 100°C, lo cual por la baja temperatura se atribuye a pérdida de agua adsorbida durante el proceso de enfriado y almacenamiento de residuos de reacción; la segunda región se halla entre 350°C y 500°C, la cual según referencia representa el coke proveniente de hidrocarburos poliaromáticos [51]

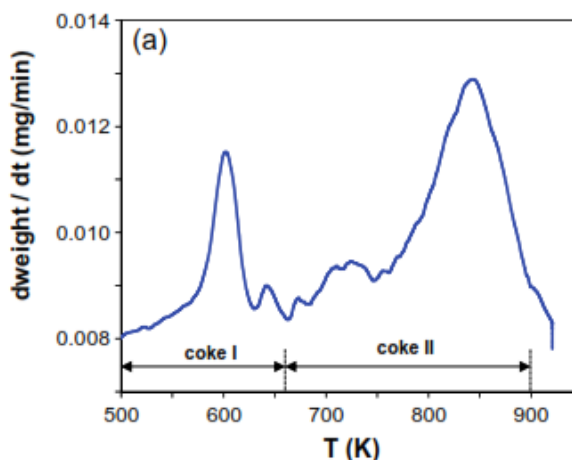


Figura N° 93 Datos de ATG utilizados para identificar tipos de coke depositados en catalizadores [51].

Sin embargo, para los catalizadores con cobalto, no se favorece el crecimiento de cadena, por lo que el coke formado, proviene de la descomposición de metanol, el cual puede formarse de la siguiente manera:

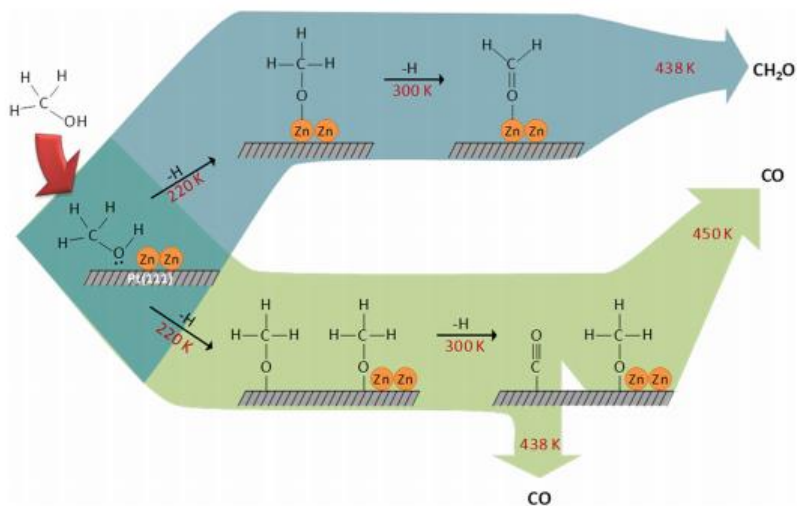


Figura N° 94. Reacción de descomposición de metanol. [68]

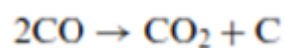
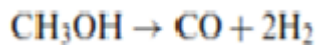


Figura N° 95. Formación de carbono a partir de CO. [65,67,68]

Las cantidades de coke que son depositados poseen valores muy bajos, y en el caso del catalizador 25%Co/H-ZSM-5 no se encontraron restos de coke; esto se debe a que el agua es un mecanismo para evitar la formación de Coke; el mecanismo por el cual realiza esto, es porque reacciona con precursores de coke o carbonos monoméricos sean depositados sobre la superficie. por el siguiente mecanismo de eliminación de coke; el agua generada como producto de la reacción, puede reaccionar con el coke depositado, eliminándolo de forma progresiva. [66]

Dado que los porcentajes de coke depositados son muy pequeños, no se tomaron en cuenta para la distribución de productos en función de la selectividad.

5.1.4.3. Efecto de Cobalto como catalizador sobre zeolita H-ZSM-5

5.1.4.3.1. Efecto de cobalto en catalizador 5%Co/H-ZSM-5

Lo primero que se puede resaltar a partir de los resultados de conversión y de selectividad es que, al inicio de la reacción, el catalizador con 5% de cobalto presenta mayor actividad catalítica respecto al catalizador sin modificar.

A los primeros contactos con el metanol, el catalizador tiene selectividad casi al 100% hacia metano, lo cual se debe netamente a la función hidrogenante de Cobalto metálico.

Extrapolando la gráfica a tiempos infinitos, se puede notar que la tendencia del catalizador es desactivarse gradualmente en función del tiempo.

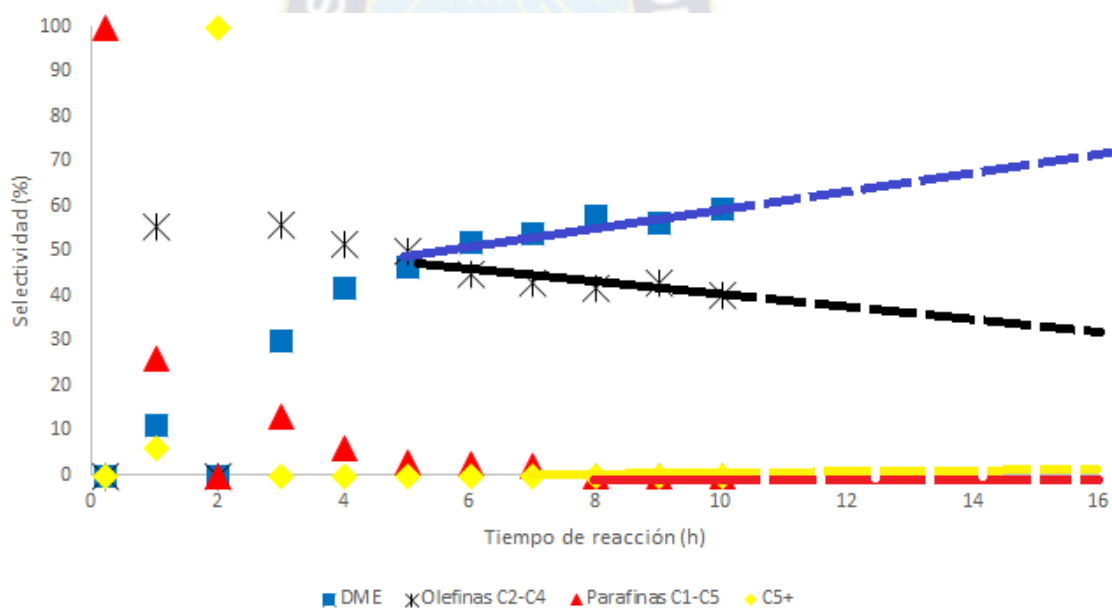


Figura N° 96. Extrapolación hipotética, generada siguiendo las tendencias observadas para el catalizador 5%Co/H-ZSM-5

Se puede apreciar que a medida que el tiempo de reacción aumenta, se tiene menor actividad catalítica, dados estos resultados y apoyándonos en referencias bibliográficas; se tiene que el efecto de cobalto para este catalizador podría ser promover la dealuminación gradual de la zeolita, provocada por la presencia de óxidos de cobalto, los

cuales son formados por oxidación del cobalto con el agua que se genera durante la reacción.^[63]

Para corroborar la hipótesis presentada arriba, se debe realizar un seguimiento del catalizador, para observar dealuminación se debe hacer pruebas de desorción a temperatura programada, antes y después de la reacción, de esta manera se cuantificará la variación de la acidez de la zeolita. Por otro lado, para observar si realmente ocurre la oxidación de cobalto metálico, se puede realizar un análisis por XPS, espectroscopia fotoelectrónica, para determinar en que estados de oxidación se encuentra el cobalto de la muestra.

Se propone la desactivación por dealuminación, debido a que la desactivación por formación de coque es prácticamente descartable, ya que su formación durante la reacción es mínima.

Lo más llamativo de la distribución de productos, es la formación de Dimetil éter, lo cual también vendría a ser explicado por pérdida de sitios ácidos en la zeolita (dealuminación), lo cual provocaría que haya menos reacciones secundarias obteniendo así dimetil éter, porque este no llegaría a reaccionar totalmente, este análisis tomando en cuenta la referencia^[62]

5.1.4.3.2. Efecto de cobalto en catalizador 10%Co/H-ZSM-5

Extrapolando los datos de selectividad se puede ver la siguiente tendencia:

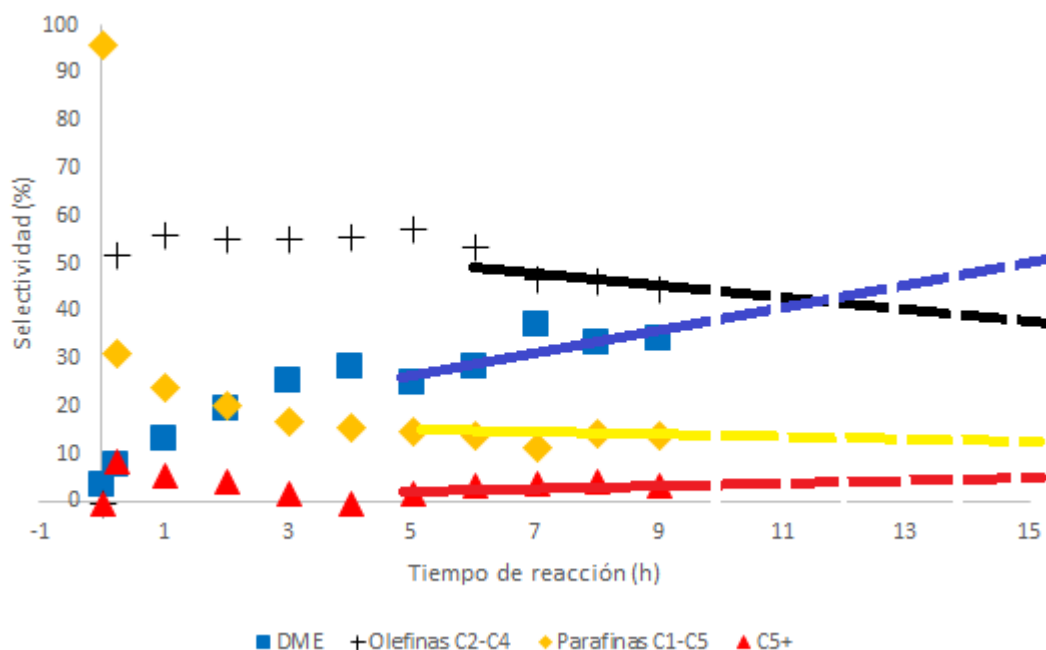


Figura N° 97. Extrapolación hipotética, generada siguiendo las tendencias observadas para el catalizador 10%Co/H-ZSM-5

Se puede notar alta actividad catalítica en los primeros contactos, con alta selectividad a parafinas (metano), seguida de una desactivación gradual, la cual llega a ser estabilizada a partir de las 6 horas aproximadamente. En las primeras etapas muestra un comportamiento similar al catalizador con 5% de cobalto. Inclusive la formación de dimetil éter, podría ser justificada por el efecto de dealuminación que provoca el cobalto, sin embargo, este catalizador posee una clara estabilización; esto se debe a que según referencias mientras más pequeño sea el tamaño de partícula metálica esta es más susceptible a ser oxidada por el agua, según la experimentación y el modelo cinético utilizado en la referencia. ^[64]

Por lo tanto al poseer aglomerados considerablemente más grandes que el catalizador con 5% de cobalto, este sufre una desactivación menor, y puede llegar a ser estabilizado.

Correlacionando estos resultados con el grado de reducibilidad de los catalizadores, se sabe que en el caso de 10% de cobalto se tiene mayor cantidad de cobalto en estado metálico, lo cual refuerza el la hipótesis basada en referencias, la cual indica que se tendrá mayor estabilidad a mayor tamaño de partícula, ^[64]

Un factor que puede llegar a estabilizar este catalizador es la cantidad de coke formada, la cual es mayor respecto a los catalizadores previamente evaluados.

Según referencias bibliográficas, existen mecanismos de extracción del catalizador, mediante la introducción de ciertos tipos de carbono, los cuales migran de la superficie hasta la parte inferior de los sitios activos, generando nano tubos de carbono los cuales separan el sitio activo del soporte, este fenómeno fue apreciado en aglomerados de Níquel para reacciones Fischer Trosch. ^[68] Probablemente este mecanismo aplicado en cobalto permita separar ligeramente el cobalto del soporte, evitando así la desactivación del catalizador.

5.1.4.3.3. Efecto de cobalto en catalizador 25%Co/H-ZSM-5

El catalizador con 25% de cobalto depositado sobre zeolita, es el que posee el comportamiento más inusual, al igual que con los anteriores catalizadores analizados, este presenta mayor actividad respecto a la zeolita sin cobalto; en este caso en particular se puede observar que el proceso de metanación se da durante 3 horas de reacción, y posteriormente se tiene una disminución en la selectividad a parafinas, y se aprecia un aumento en dimetil éter y olefinas.

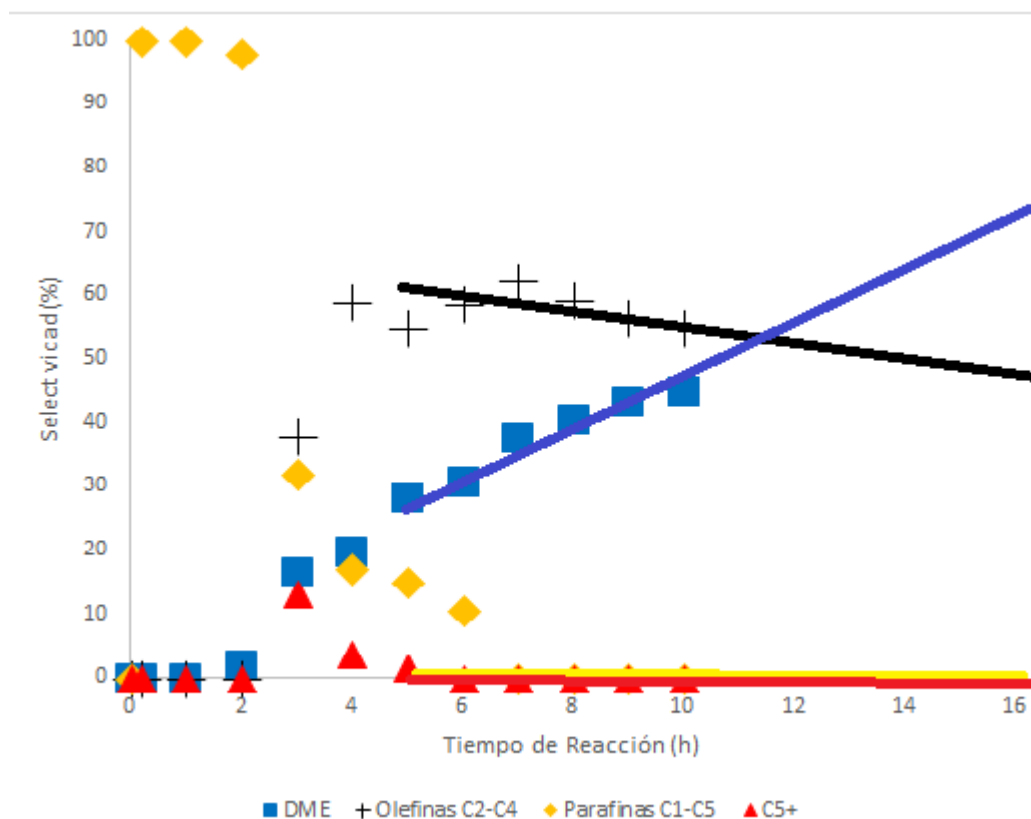


Figura N° 98. Extrapolación hipotética, generada tratando de seguir las tendencias observadas para el catalizador 25%Co/H-ZSM-5

El catalizador posee un comportamiento similar en el primer contacto con metanol, sin embargo, a diferencia de los catalizadores con 5% y 10% de cobalto, el proceso de metanación dura aproximadamente 3 horas, esto se puede explicar con el grado de reducibilidad, como se puede observar en los datos de la tabla 5, el catalizador con 25% de cobalto posee mayor cantidad de cobalto en estado metálico (aproximadamente un 31%), por lo que la actividad neta del cobalto se mantiene durante más tiempo.

De manera similar al catalizador con 5% de cobalto se nota una clara tendencia a la desactivación, esto provocado por la oxidación de cobalto metálico con el agua formada durante la reacción. Sin embargo, este dato no tiene correlación directa con el comportamiento analizado para el catalizador con 10% de cobalto, en el cual un mayor tamaño de partícula disminuye el efecto de agua; tal vez este fenómeno está dado por la

posible presencia de CoO no reducido, el cual se encuentra estable en una pequeña región por encima de 500°C.

Probablemente la presencia de óxido de cobalto desde inicio de reacción vuelve a promover la oxidación y así mismo la desactivación gradual de la zeolita por dealuminación.

La dealuminación explica la obtención de dimetil éter en la distribución de productos, según la referencia [62]

El hecho de que no se deposite coke sobre este catalizador, puede estar dado por pérdida de la cristalinidad de zeolita H-ZSM-5. Esta disminución de la cristalinidad viene dada por el crecimiento de aglomerados de cobalto, los cuales pueden destruir parte de la estructura cristalina y pueden provocar taponamiento de poros y canales, reduciendo así la disponibilidad de sitios ácidos.

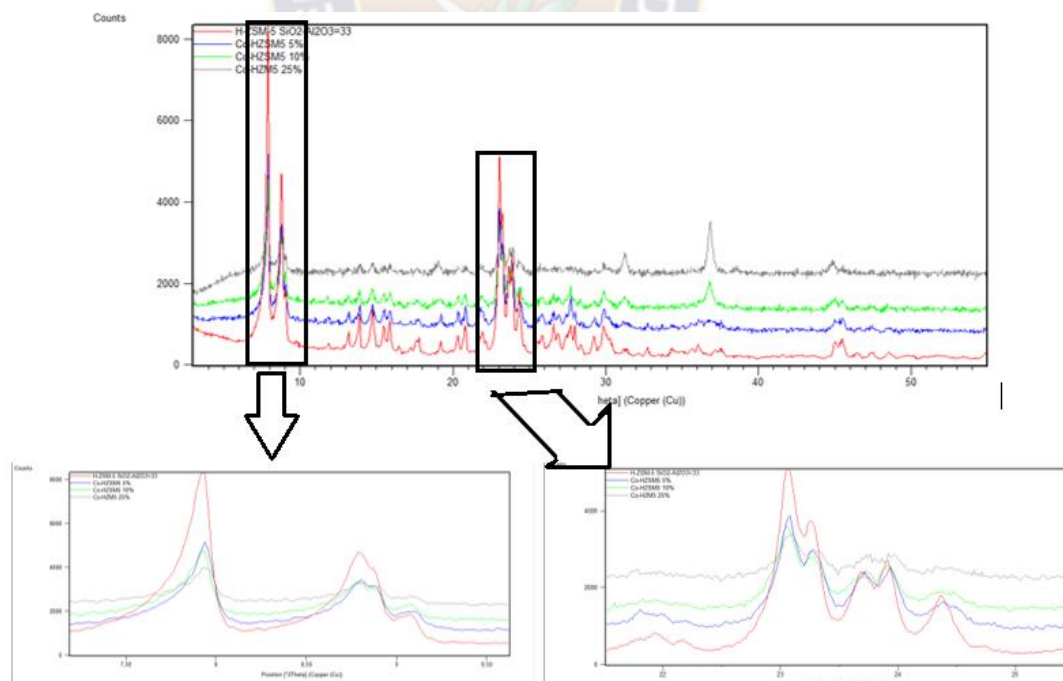


Figura N° 99. Diferencia en la intensidad de picos característicos de zeolita H-ZSM-5.

La figura 104, evidencia claramente que a medida que el cobalto es añadido a la estructura, provoca pérdidas en la cristalinidad de la zeolita en cuestión.

Al reducirse la acidez de la zeolita, la cantidad de precursor de coke formado en reacción será menor, y probablemente sea fácilmente eliminado por las grandes cantidades de agua obtenidas en reacción.



CAPÍTULO 6



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

6.1.1. Obtención de Zeolita H-ZSM-5

- La aplicación de etilendiamina como surfactante para la síntesis de zeolita H-ZSM-5 no es viable debido a que dada la alta polaridad de los grupo amino que posee la molécula a los extremos genera un impedimento estérico para la interacción entre la cadena alifática y los aluminosilicatos evitando así que este pueda actuar como un agente direccionante.
- Se logró obtener zeolita H-ZSM-5 a partir de diatomita por medio de síntesis hidrotermal con TPA-OH como surfactante e intercambio iónico.

6.1.2. Preparación de catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5

- Se prepararon 3 catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5, en distintas concentraciones por el método de impregnación por humedad incipiente.

6.1.3. Caracterización de Catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5

- Mediante la técnica de difracción de rayos X, se identificó que las fases presentes en los catalizadores son zeolita ZSM-5 y Co_3O_4 .
- Mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer se determinó que los catalizadores con concentración de cobalto de 10% y 25% tamaño promedio de dominio cristalino de cobalto metálico siendo 8,9nm y 17,2nm respectivamente.
- Mediante reducción a temperatura programada, se determinó las condiciones de activación del catalizador, además permitió identificar las fases de óxido de cobalto presentes en el compuesto, las cuales son Co_3O_4 y CoO , fases reducidas entre 250°C a 550°C ; además se determinó que se tiene cobalto no reducido, ya que este se halla unido al soporte mediante una interacción fuerte.
- Se determinó el grado de reducibilidad de cobalto en los catalizadores obtenidos, por obteniendo los siguientes valores: 5%Co/H-ZSM-5 5,2% de reducibilidad de cobalto; 10%Co/H-ZSM-5 con 16,6% de reducibilidad de cobalto, y para 25%Co/H-ZSM-5 32,0% de reducibilidad de cobalto.

6.1.4. Evaluación del desempeño catalítico de catalizadores bifuncionales tipo Co/H-ZSM-5

6.1.4.1. Efecto de la adición de 5% de cobalto

- La selectividad a olefinas aumenta considerablemente.
- La selectividad a parafinas disminuye casi en su totalidad.
- El cobalto promueve la formación de dimetil éter.
- La presencia de cobalto podría promover la desactivación de la zeolita H-ZSM-5 mediante dealuminación promovida por la formación de óxidos de cobalto, generados durante reacción, por interacción con el agua formada en reacción.
- La eliminación gradual de los sitios ácidos, favorece la formación de dimetil éter.
- El catalizador sufre desactivación rápida.

6.1.4.2. Efecto de la adición de 10% de cobalto

- El comportamiento de la reacción es similar al del caso anterior, promoviendo formación de olefinas y dimetil éter.
- El catalizador sufre una leve desactivación, la cual es estabilizada a medida que la reacción avanza.
- Al poseer mayor tamaño de partícula metálica, el cobalto tiene menor tendencia a la oxidación.

6.1.4.3. Efecto de la adición de 25% de cobalto

- El comportamiento de la reacción es similar al del caso anterior, promoviendo formación de olefinas y dimetil éter.
- El cobalto promueve la formación de dimetil éter.
- El catalizador sufre desactivación.

6.1.5. Evaluación General del efecto de añadir cobalto en catalizadores bifuncionales en la selectividad de la reacción MTH

Los cuatro catalizadores fueron probados en un reactor catalítico de lecho fijo, los cuatro presentan actividad catalítica y conversión alta de metanol. Respecto a la distribución de productos de catalizadores, la adición de cobalto promueve la formación de olefinas y dimetil éter, reduciendo casi a cero la formación de parafinas y aromáticos.

Respecto a la desactivación, los catalizadores con 5% y 10% de cobalto son los que sufren desactivación gradual,

El catalizador con 10% de cobalto posee estabilidad a lo largo de la reacción., esto se debe posiblemente a la combinación de sus propiedades:, tamaño de partícula de 8,9 nm, reducibilidad del 16,6%, baja formación de coque, lo que permiten estabilizar los sitios activos en el catalizador.

6.2. Recomendaciones

6.2.1. Obtención de zeolita H-ZSM-5

- Realizar pruebas de obtención de zeolita ZSM-5 con distintos tipos de surfactante, como ser aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, por ejemplo utilizar dietil amina, trietil amina y otros.

6.2.2. Caracterización de catalizadores tipo Co/H-ZSM-5

- Realizar más pruebas de caracterización de propiedades fisicoquímicas como quimisorción, desorción a temperatura programada (TPD), y otras para tener más información sobre los catalizadores y poder atribuir las propiedades catalíticas con mayor criterio.

6.2.3. Efecto de cobalto en la selectividad de la reacción MTH

- Hacer estudios de TPD, TPR y XPS, después de las pruebas catalíticas para comprender con mayor profundidad los resultados obtenidos.





REFERENCIAS

- [1] <https://www.ine.gob.bo/index.php/estadisticas-por-actividad-economica/estadisticas-por-actividad-economica-3>
- [2] <https://www.ine.gob.bo/index.php/estadisticas-por-actividad-economica/estadisticas-por-actividad-economica-5>
- [3] Informe final de pasantía especialización en industria petroquímica Instituto de gas natural Bolivia mayo 2015
- [4] Unni Olsbye, Stian Svelle, Morten Bjørgen, Pablo Beato, Ton V. W. Janssens, Finn Joensen, Silvia Bordiga, and Karl Petter Lillerud. Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity *Angewandte Reviews*
- [5] Gon Seo, Jong-Ho Kim, Hoi-Gu Jang Methanol-to-Olefin Conversion over Zeolite Catalysts: Active Intermediates and Deactivation *Catal Surv Asia* (2013) 17:103–118
- [6] Peng Tian, Yingxu Wei, Mao Ye, and Zhongmin Liu Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization *ACS Catal.* 2015, 5, 1922–1938
- [7] H.A. Zaidi, K.K. Pant Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons, H.A. Zaidi, K.K. Pant / *Catalysis Today* 96 (2004) 155–160
- [8] H. Koempel, W. Liebner, M. Wagner, Lurgi's Gas To Chemicals (GTC): Advanced technologies for natural gas monetisation, in: *Gastech Bilbao, Spain, 2005.*
- [9] PIERRE DEJAIFVE, JACQUES C. VI-DRINE, VERA BOLE, AND ERIC G. DmoumE Reaction Pathways for the Conversion of Methanol and Olefins on H-ZSM-5 Zeolite *JOURNAL OF CATALYSIS* 63, 331-345 (1980)
- [10] Xianyong Sun, Sebastian Mueller, Yue Liu, Hui Shi, Gary L. Haller, Maricruz Sanchez-Sanchez, Andre C. van Veen Johannes A. Lercher On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5 X. Sun et al. / *Journal of Catalysis* 317 (2014) 185–197
- [11] S. A. TABAK and S. YURCHAK CONVERSION OF METHANOL OVER ZSM-5 TO FUELS AND CHEMICALS Mobil Research and Development Corporation, Paulsboro Research Laboratory, Paulsboro, New Jersey 08066 (U.S.A.)

[12] S. Tabak, New Synthesis Fuel Routes for the Production of Gasoline and Distillate, in: T.J. Joyce, H.H. Elliott (Eds.) Nonpetroleum vehicular fuels IV: symposium papers: presented April 16-18, 1984, Arlington, Virginia, Institute of Gas, Technology, Chicago, Ill.

[13] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8b/SiO2.svg>

[14] YOSHIOO NO* AND TOMOYUKMI ORI Mechanism of Methanol Conversion into Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolite J . Chem. SOC.F,a raday Trans. I , 1981, 77, 2209-2221

[15] Vicente Juan Margarit Benavent Proyecto final del Master en Química Sostenible: Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales Pag. 4-7 g

[16] JOSE MARÍA MARTÍNEZ BLANES OBTENCIÓN DE ZEOLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA Tesis Doctoral Departamento de Química Inorgánica Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla ICMSE-CSIC

[17] Teresa Álvaro Muñoz, Síntesis De Catalizadores Sólidos Ácidos Para El Proceso Mto De Conversión De Metanol En Olefinas, Tesis Doctoral Universidad Autónoma De Madrid Facultad De Ciencias Departamento De Química-Física Aplicada

[18] <https://es.khanacademy.org/science/chemistry/acids-and-bases-topic/acids-and-bases/a/bronsted-lowry-acid-base-theory>

[19] Samia Ilias and Aditya Bhan Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons

[20] H.A. Zaidi, K.K. Pant, Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons Catalysis Today 96 (2004) 155–160

[21] Clarence D. Chang Catalysis Reviews: Science and Engineering, a Mobil Research and Development Corporation Central Research Division , Princeton, New Jersey, 08540 Published online: 03 Jan 2007.

[22] Calvin H. Bartholomew Fundamental of Industrial catalytic processes Pag 398-402

[23] Enrique Iglesia, Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts Review Applied Catalysis A: General 161 (1997) 59-78

[24] John Regalbuto, CATALYST PREPARATION Science and Engineering, © 2007 by Taylor and Francis Group, LLC CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742 Pag. 341-374.

- [25] Krijn P. de Jong Synthesis of Solid Catalysts, The Editor Prof. Dr.KrijnP. deJong Inorganic Chemistry and Catalysis Utrecht University Sorbonnelaan 16 3548 CA Utrecht The Netherlands. Pag. 59-83
- [26] Rutger A. van Santen, Mohammed Minhaj Ghouri, Sharan Shettyb and Emiel M. H. Hensenb Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch reaction; molecular kinetics simulations Catalysis Science & Technology 2011.
- [27] Rodrigo Sua´rez Pari´s, Luis Lopez, Javier Barrientos, Fátima Pardo, Magali Boutonnet and Sven Ja`rås, Catalytic conversion of biomass-derived synthesis gas to fuels, | Catalysis, 2015,27, 62–143 The Royal Society of Chemistry 2015
- [28] Matti Reinikainen, Cobalt and ruthenium-cobalt catalysis in CO hydrogenation and hydroformylation.
- [29] D. Marcel Dekker, Inc, New York, 1984,pp. 299–365. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan,(1995) A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, J.Catal. 156 85–95.
- [30] Allen W. Burton , Kenneth Ong, Thomas Rea, Ignatius Y. Chan On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 75–90.
- [31] Matteo Lualdia, Gabriella Di Carlo, Sara Lögdberg, Sven Järås, Magali Boutonnet, Valeria LaParola, Leonarda Francesca Liotta, Gabriel M. Ingo, Anna Maria Venezia Effect of Ti and Al addition via direct based synthesis to SBA-15 as support for cobalt Fischer-Tropsch catalysts
- [32] Robert Andersson , Magali Boutonnet, Sven Järås, On-line gas chromatographic analysis of higher alcohol synthesis products from syngas. Journal of Chromatography A, 1247 (2012) 134–145.
- [33] Georges Guiochon, Claude L. Guillemin, quantitative gas chromatograph for laboratory analyses and on-line process control ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY INC. 52, Vanderbilt Avenue New York, NY 10017, U.S.A. Pag. 629-661
- [34] Wilson Aguilar-Mamani, Gustavo García, Jonas Hedlund and Johanne Mouzon Comparison between leached metakaolin and leached diatomaceous earth as raw materials for the synthesis of ZSM-5 Springer Open Journal

- [35] Gustavo Garcia Synthesis of Zeolites from Bolivian Raw Materials for Catalysis and Detergency Applications Gustavo Licentiate Thesis Luléa University of Technology
- [36] Wilson Aguilar-Mamani, Gustavo García, Jonas Hedlund and Johanne Mouzon , Comparison between leached metakaolin and leached diatomaceous earth as raw materials for the synthesis of ZSM-5, al. SpringerPlus 2014, 3:292 <http://www.springerplus.com/content/3/1/292>
- [37] Vilma Sanhueza, Ruby Cid and Leopoldo López-Escobar Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material
- [38] Xiaohui Liu, Chunyan Yang, Yanqin Wang, Yanglong Guo, Yun Guo, Guanzhong Lu, Effect of the diatomite pretreatment on the catalytic performance of TS-1/diatomite for toluene hydroxylation by H₂O₂ in fixed-bed reactor
- [39] F.J. VAN DER GAAG, J.C. JANSEN, and H. VAN BEKKUM, TEMPLATE VARIATION IN THE SYNTHESIS OF ZEOLITE ZSM-5 Applied Catalysis, 17 (1985) 261-271
- [40] Shiyun Sang, Fuxiang Chang, Zhongmin Liu*, Changqing He, Yanli He, Lei Xu, Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates S. Sang et al. / Catalysis Today 93–95 (2004) 729–734
- [41] S. Narayanan 1, Asima Sultana, K. Krishna, Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity.
- [42] Pieter C. M. M. Magusin, Vadim E. Zorin, Alexander Aerts, Christophe J. Y. Houssin, Alexei L. Yakovlev, Christine E. A. Kirschhock, Johan A. Martens, and Rutger A. van Santen Combined Preparative, Solid-state NMR, and Computational Study Template-Aluminosilicate Structures at the Early Stages of Zeolite ZSM-5 Formation. A Combined Preparative, Solid-state NMR, and Computational Study
- [43] Sandra L. Burkett and Mark E. Davis, Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 2. Hydrophobic Hydration and Structural Specificity Chem. Mater. 1995, 7, 1453-1463
- [44] Yuguo Ji, Zhen Zhao,* Aijun Duan, Guiyuan Jiang, and Jian Liu, Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al₂O₃-Supported Cobalt Oxides by H₂-TPR Technique. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 7186–7199
- [45] M. Voß, D. Borgmann, and G. Wedler Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported

Cobalt Catalysts Journal of Catalysis 212, 10–21 (2002)

[46] <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000199>

[47] W. A. Dietz, Esso Research and Engineering Company Analytical Research Division, Linden, Ner Jersey, Response Factors for Gas Chromatographic Analysis

[48] D.M. Bibby, N. B. Milestone , J. E. Patterson, and L.P. Aldridge, Coke Formation in Zeolite ZSM-5, Journal of Catalysis 97, 493-502 (1986).

[49] David M. Bibby, Russell F. Howe, Gavin D. McLellan, Coke formation in high-silica zeolites, Applied Catalysis A: General, 93 (1992) 1-34

[50] M. GUISET* and P. MAGNOUX, Coking and Deactivation of Zeolites, Influence of the Pore Structure, Applied Catalysis, 54 (1989) 1-27

[51] Sebastian Müller, Yue Liu, Muthusamy Vishnuvarthan, Xianyong Sun, André C. van Veen, Gary L. Haller Maricruz Sanchez-Sanchez, Johannes A. Lercher Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins

[52] Solange R. Blaszkowski and Rutger A. van Santen The Mechanism of Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons

[53] CLARENCE D. CHANG AND ANTHONY J. SILVESTRI, The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts JOURNAL OF CATLYSIS 47, 249-259 (1977)

[54] Juan María González Carballo, DISEÑO DE CATALIZADORES DE RUTENIO PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH, Memoria para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas, FACULTAD DE CIENCIAS Departamento de Química Física Aplicada. Pag 32-76.

[55] G. Leendert Bezemer, Johannes H. Bitter, Herman P. C. E. Kuipers, Heiko Oosterbeek, Johannes E. Holewijn, Xiaoding Xu, Freek Kapteijn, A. Jos van Dillen, and Krijn P. de Jong; Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts, J. AM. CHEM. SOC. 9 VOL. 128, NO. 12, 2006 3957.

[56] José O. Valderram and Alexis Silva, Modified Soave-Redlich-Kwong Equations of State Applied to Mixtures Containing Supercritical Carbon Dioxide, Korean J. Chem. Eng., 20(4), 709-715 (2003).

[57] Clarence D. Chang, Hydrocarbons from Methanol, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 05 September 2014, At: 15:10 CATAL . REV.-SCI. ENG., 25(1). 1-118 (1983)

[58] <http://www.thass.org/DOWN/applications/TGA%20Applications/pdfthass/chn206%20Buoyancy.pdf>

[59] <https://www.cementscience.com/2013/04/buoyancy-effect-of-tga-experiment.html>

[60] Eric van Steen, Gary S. Sewell, Rafene A. Makhothe, Craig Micklethwaite, Heiko Manstein, Martijn de Lange, and Cyril T. O'Connor, TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂ Catalysts, *JOURNAL OF CATALYSIS* 162, 220–229 (1996) ARTICLE NO. 0279

[61] M. Voß, D. Borgmann, and G. Wedler, Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts, *Journal of Catalysis* 212, 10–21 (2002).

[62] WARREN W. KAEDING AND STEPHEN A. BUTTER, Production of Chemicals from Methanol I. Low Molecular Weight Olefins, *JOURNAL OF CATALYSIS* 61, (155-164) (1980)

[63] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan, Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism, *Catalysis Today* 58 (2000) 321–334

[64] Chia H. Yen, Wenping Ma, Gary Jacobs, Dennis E. Sparks, Muthu K. Gnanamani, Venkat Ramana Rao Pendyala, Jennifer L.S. Klettlinger, Thomas M. Tomsik, Burtron H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: Support and cobalt cluster size effects on kinetics over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalysts, *Fuel* 90 (2011) 756–765.

[65] GUNTER HERMANN and KLAUS J. HUTTINGER, MECHANISM OF WATER VAPOUR GASIFICATION OF CARBON-A NEW MODEL *Carbon* Vol. 24 No 6, pp, 705-713, 1986.

[66] Martyn V. Twigg and Michael S. Spencer, Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis, *Topics in Catalysis* Vol. 22, Nos. 3–4, April 2003 (#2003)

[67] [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000002137/4_Methanol.pdf?hosts= Chapter 4, Methanol decomposition and oxidation.](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000002137/4_Methanol.pdf?hosts=Chapter+4,+Methanol+decomposition+and+oxidation)