

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ACTIVIDAD Y REGENERACION CATALITICA EN LA
ALQUILACION DEL TOLUENO SOBRE UNA ZEOLITA
NATURAL, TIPO CLINOPTILOLITA

POR:

VICTOR JESUS GALLEGOS SANCHEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

AGOSTO 1998

TM

Z5521

FCO

1998

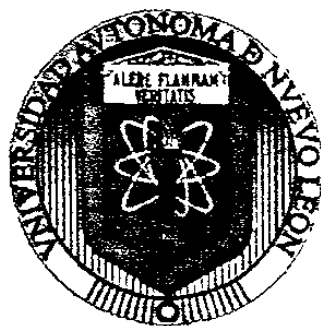
G3



1020123062

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**Actividad y Regeneración Catalítica en la Alquilación del Tolueno
sobre una Zeolita Natural Tipo Clinoptilolita**

Por

Victor Jesús Gallegos Sánchez

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERÍA CERÁMICA**

AGOSTO DE 1998

A MI ESPOSA

MARIA ELVIRA ZARAZUA MORIN

A MIS PADRES

VICTOR M. GALLEGOS ALAMILLA

ROSA SANCHEZ FIGUEROA

A MIS HERMANOS

**“ACTIVIDAD Y REGENERACION CATALITICA EN LA ALQUILACION
DEL TOLUENO SOBRE UNA ZEOLITA NATURAL TIPO
CLINOPTILOLITA”**

**Dra. NORA ELIZONDO V.
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. ARMANDO GARCIA LUNA
CO-ASESOR**

**Dra. LETICIA M. TORRES G.
REVISOR Y SINODAL**

**Dr. AZAEL MARTINEZ DE LA CRUZ
REVISOR Y SINODAL**

AGRADECIMIENTOS

A Dios de quien procede todo cuanto existe, por quien vivimos, nos movemos, existimos y somos. A él que me ha dado la oportunidad de cumplir una meta más en mi vida.

Agradezco de manera especial a la Dra Nora Elizondo y al Dr Armando García por su asesoría y dedicación en la realización de esta tesis.

Mis más sincero agradecimiento a la Dra. Leticia M. Torres y al Dr. Antonio Fernández por su apoyo en los inicios de esta maestría.

Al Dr. Azael, a las maestras Estelita Blanco, y Bertha A. Vázquez y a todo el departamento de CIDEMAC.

A CONACYT por su apoyo por la beca otorgada y por el proyecto número 1481-P.

INDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS.....	I
INDICE DE FIGURAS.....	II
ABREVIATURAS.....	V
RESUMEN.....	VI

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 Generalidades.....	1
1.2 Antecedentes.....	9
1.3 Objetivos.....	20
1.3.1 Objetivos particulares.....	20
1.4 Actividad catalítica.....	21
1.5 Técnicas de caracterización.....	24
1.5.1 Difracción de rayos X.....	25
1.5.2 Análisis térmico.....	27
1.5.2.1 Análisis termogravimétrico.....	30
1.5.2.2 Análisis diferencial térmico.....	31
1.6 Análisis de los productos de reacción.....	32
1.6.1 Cromatografía de gases.....	34

CAPITULO II

METODO EXPERIMENTAL

2.1 Descripción de reactivos.....	43
2.2 Material y equipo de laboratorio.....	43

2.3 Metodología general.....	44
2.4 Caracterización.e identificación.....	46
2.4.1 Difracción de rayos X.....	46
2.4.2 Análisis térmico.....	49
2.5 Sistema catalítico.....	50
2.5.1 Reactor catalítico.....	50
2.5.2 Preparación del catalizador.....	52
2.5.2.1 Decationización.....	52
2.5.2.2 Tratamiento mecánico y térmico.....	53
2.5.3 Reacción catalítica.....	54
2.5.4 Sistema analítico.....	54
2.5.5 Identificación de los productos de reacción.....	57
2.5.6 Depositación y regeneración de coque.....	58

CAPITULO III

RESULTADOS

3.1 Identificación y caracterización de la zeolita.....	60
3.2 Identificación de los productos de reacción.....	70
3.3 Conversión y actividad.....	71
3.4 Depositación y regeneración de coque.....	73

CAPITULO IV

CONCLUSIONES.....	88
--------------------------	-----------

BIBLIOGRAFIA.....	91
--------------------------	-----------

ANEXOS.....	96
--------------------	-----------

INDICE DE TABLAS

1.1 Algunos orígenes de los efectos exotérmicos y endotérmicos.....	29
2.1a Condiciones de operación del cromatógrafo, para columna Porapak Q.....	55
2.1b Condiciones de operación del cromatógrafo, para columna Bentone 34.....	56
3.1 Resultados de la conversión.....	72
3.2 Despositación de coque sobre la zeolita.....	76

INDICE DE FIGURAS

1.1a	Átomos de silicio o aluminio compartiendo vértices.....	2
1.1b	Estructura de la Heulandita.....	2
1.2	Estructuras y sitios catiónicos de la zeolita A.....	5
1.3	Yacimientos de zeolias en la República Mexicana.....	8
1.4	Diferentes posibles caminos para la formación de coque.....	17
1.5	Esquema para la generación de ácidos de Bronsted y Lewis.....	23
1.6	Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos X.....	27
1.7	Curva TG.....	30
1.8	Curva DTA.....	32
2.1	Esquema de la metodología de la investigación.....	45
2.2	Difractómetro de rayos X.....	48
2.3	Equipo de DTA y TGA.....	49
3.1a.	Difractograma de la zeolita con el patrón de la mordenita.....	61
3.1.b.	Difractograma de la zeolita con el patrón de la clinoptilolita.....	62
3.1c.	Difractograma de la zeolita con el patrón de la heulandita.....	63
3.2a.	Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento 10 °C/min en atmósfera de aire.....	64

3.2b. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento	
10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.....	65
3.2c. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento de	
20 °C/min en atmósfera de aire.....	66
3.3 Curvas de DTA heulandita y clinoptilolita.....	67
3.4 Difractogramas de la zeolita , corridas posteriores	
a un tratamiento térmico.....	69
3.5 Difractograma de la zeolita natural con coque en diferentes	
tiempos de reacción.....	74
3.6 Difractogramas de la zeolita natural, con coque	
y regenerada.....	75.
3.7a Gráfica de la depositación másica de coque	
sobre el catalizador.....	77
3.7b Gráfica del % en peso depositado	
sobre el catalizador.....	78.
3.8a Variación de ln. de coque depositado	
contra ln. de tiempo.....	80
3.8b Variación de ln. de % en peso de coque	
depositado contra ln de tiempo.....	81
3.9a Curvas de DTA y TGA para determinar el	
intervalo de temp. a la que se regenera la	
zeolita.....	83
3.9b Curvas de DTA y TGA para comprobar de	
que todo el coque se regeneró.....	84
3.10a. Estudio de la regeneración de la zeolita	
con isoterma de 550°C.....	85

3.10b. Estudio de la regeneración de la zeolita con isoterma de 600 °C.....	86
3.11 Gráfica del % en peso de pérdida de humedad y de coque con isoterma de 100 y 550 °C respectivamente.....	87

ABREVIATURAS

m-	meta
n-	para
o-	orto
LDPE	Polietileno de baja densidad
HDPE	Polietileno de alta densidad
DTA	Análisis térmico diferencial
TGA	Análisis termogravimétrico
FID	Detector de ionización de flama
TID	Detector termoiónico
AED	Detector de emisión atómica
TCD	Detector de conductividad térmica
PM _T	Peso molecular del tolueno
PM _E	Peso molecular del etanol
FMT _e	Flux másico de entrada del tolueno
FMT _s	Flux másico de salida del tolueno
FME _e	Flux másico de entrada del etanol
FME _s	Flux másico de salida del etanol

RESUMEN

RESUMEN

Se investigaron la actividad y regeneración catalítica en la alquilación del tolueno, en una zeolita natural mexicana del tipo clinoptilolita.

La identificación y caracterización de la zeolita natural se llevaron a cabo por difracción de rayos X por el método de polvos y por análisis termodiferencial, los resultados muestran que el principal constituyente de la zeolita natural es: la clinoptilolita.

Los estudios de actividad de la clinoptilolita se efectuaron en un reactor de lecho fijo diferencial, la zeolita resultó ser activa en un intervalo de temperatura de 420 a 460 °C, con una relación molar tolueno/etanol de 3:1. El análisis de los productos de reacción se realizó por el método de cromatografía de gases: la fase orgánica se analizó en una columna empacada con Bentone 34 y las fases acuosas y gaseosa en una columna empacada con Porapak Q.

La conversión del tolueno fue de 8.5 % y la del etanol del 99.7 %, los productos de interés que resultaron fueron m-xileno y p-xileno en la fase orgánica. La regeneración del catalizador se llevó a cabo con eficiencia en un intervalo de temperatura de 500 a 650 °C, sin que se afectara la estructura cristalina de la clinoptilolita.

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas [1-5].

Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na^+ , K^+ , etc.) y pueden también retener moléculas huésped removibles y reemplazables (ejem. agua en las zeolitas naturales).

La naturaleza iónica del enlace químico entre los cationes y la estructura de la zeolita, hace posible el intercambio iónico sin producir alguna alteración en la estructura del sólido[6].

Los átomos de silicio y aluminio, están tetraedricamente coordinados y unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales como se muestra en la figura 1.1a. Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres o los cuatro vértices formando así una gran variedad de estructuras diferentes (fig. 1.1b) [1,3,4,7].

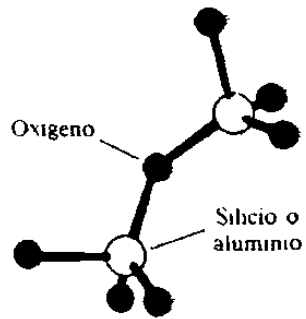


Fig. 1.1a. Atomos de silicio o aluminio compartiendo vértices formando puentes de oxígeno no lineales.

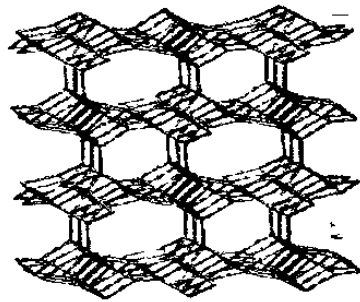
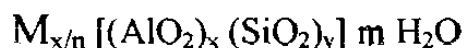


Fig.1.1b. Estructura de la Heulandita

La fórmula general de la composición de una zeolita es:



Donde:

M: es generalmente un catión del grupo I o II, aunque, otros metales, no metales y cationes orgánicos, pueden también neutralizar las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato.

x/n: es el número de cationes que pueden neutralizar las cargas negativas del esqueleto.

n: es la valencia del catión

x: es el número de aluminatos en la zeolita, y es quien proporciona las cargas negativas a ésta.

y: es el número de silicatos en las zeolitas

m: es el número de moléculas de agua que puede retener en sus cavidades [8].

Durante muchos años las zeolitas han sido útiles como: intercambiadores iónicos, intercambiando los iones sodios en la zeolita por los de calcio y magnesio presentes en el agua; en detergentes como ablandadores de agua sustituyendo a los fosfatos [9] y para remover productos de fisión [10]; como adsorbentes, removiendo compuestos orgánicos volátiles del aire [11], separando isómeros [12,13] y mezclas de gases tales como el oxígeno, argón y nitrógeno del aire. En la actualidad, las investigaciones se han enfocados en su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones. Esto se debe, a que poseen una característica estructural muy importante, que es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber moléculas, suficientemente pequeñas, para tener acceso a los centros activos, en donde se lleva a cabo la reacción, como se muestra en la figura 1.2.

Un factor que controla si las moléculas tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos, es el tamaño de la ventana o de abertura de poro [14]. De ahí la importancia de usarlos como catalizadores selectivos.

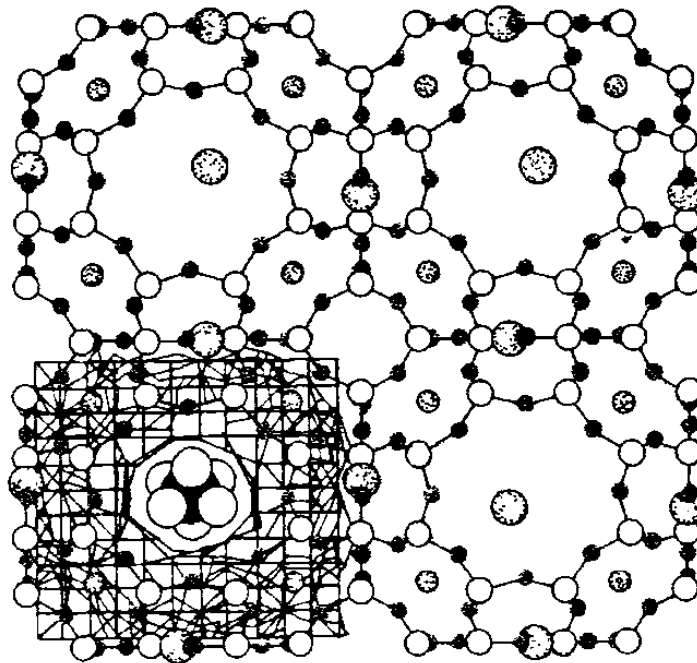


Fig. 1.2 Estructura y sitios cationicos de la zeolita A. En la esquina de la izquierda se muestra una molécula de etano en el canal.

Por mucho tiempo, las reacciones de alquilación de aromáticos se llevaron a cabo mediante la reacción de Friedel Crafts, usando catalizadores ácidos tales como AlCl_3 , BF_3 ó HF líquido, los cuales son difíciles de manejar, además de los problemas asociados con toxicidad, corrosión de los equipos y contaminación ambiental [15-17].

Con avances tecnológicos, se ha logrado controlar la contaminación con equipos especiales, además los residuos son tratados adecuadamente para su confinamiento en cementerios industriales, por lo que se cree que el

problema está solucionado. Pero esto no deja de ser una preocupación, ya que estos equipos y el confinamiento representan un alto incremento en los costos de producción. Pero además surgen otras preguntas tales como: ¿Cuánto espacio hay en los confinamientos?, ¿Por cuanto tiempo?, ¿Que tan seguros son en casos de desastres naturales?, como terremotos seguidos de lluvias, esto es, que al haber un movimiento telúrico, los confinamientos se rompan y lixivien debido a la lluvia, contaminando así al suelo. Esta última pregunta nos surgió debido a los drásticos cambios climatológicos que últimamente se han suscitado en la faz de la tierra.

Actualmente en la industria petroquímica de México están usando zeolitas pero no tan selectivas para la alquilación de aromáticos. Los productos que se obtienen son mezclas de orto, meta y para-xileno. Este último, es el isómero más importante comercialmente, ya que es oxidado a ácido tereftálico ó dimetil tereftalato, que al reaccionar con etilenglicol produce poli-etilen-tereftalato que se usa en fibras, películas o resinas.

El para-etiltolueno, es deshidrogenado para producir para-metilestireno, el monómero base para la producción del poli-para-metilestireno, un producto que presenta ventajas valiosas en comparación con el poliestireno: menor densidad, temperatura mas alta de vitrificación,

mayor resistencia, etc. Por lo cual se quiere obtener el para-etiltolueno, ya que es un producto muy importante industrialmente.

Por lo anteriormente expuesto, se plantea la necesidad de presentar soluciones óptimas a esta situación. Para esto se ha decidido hacer un estudio de la alquilación del tolueno sobre una zeolita natural tipo clinoptilolita.

La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado que tiene una estructura cristalina tridimensional microporosa. Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México (fig. 1.3) [18, 19]. Posee una fórmula ideal $[(Na, K)_{6-2x}Ca_x] \cdot (Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24 H_2O$ donde $0 \leq x \leq 3$ y el contenido de Na, K $\gg \gg$ Ca.

Este trabajo es parte del proyecto No. 1481 P-A financiado por CONACYT. Lo que pretendemos en esta tesis es estudiar la actividad y regeneración catalítica de la clinoptilolita en la alquilación del tolueno, ya que estos resultados servirán para estudios posteriores de selectividad en la alquilación de aromáticos. Otro objetivo para llevar a cabo dicho estudio es el de remplazar la zeolita sintética ZSM-5 y ZSM-11 por su alto costo, ya que se cuenta con grandes yacimientos de zeolita tipo clinoptilolita en zonas volcánicas de la República Mexicana.

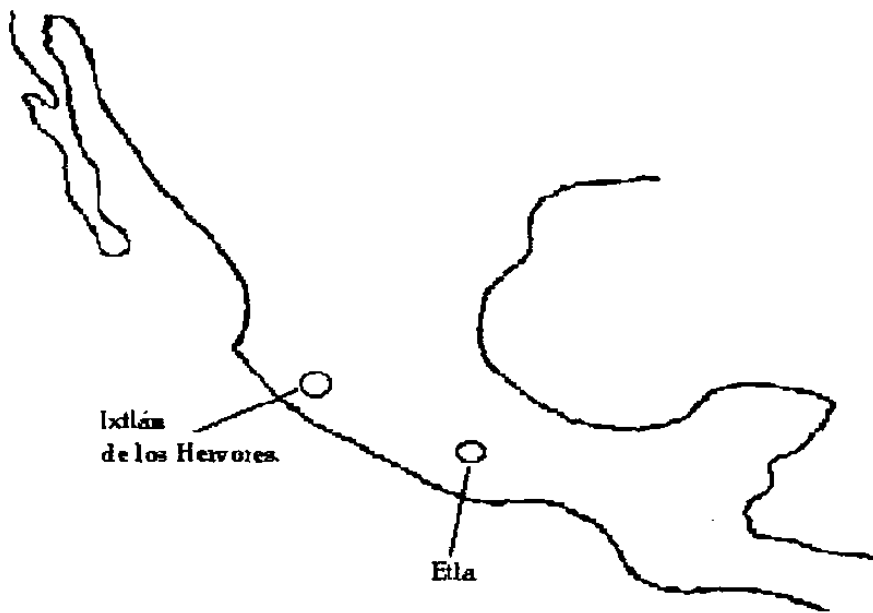


Fig. 1.3 Yacimientos de zeolitas en la República Mexicana

1.2 ANTECEDENTES

Industrialmente algunos de los usos de la alquilación de aromáticos son en la producción de etilbenceno el cual es deshidrogenado a estireno; en la producción de cumeno como intermediario en la síntesis del fenol [15-17], así como en la producción de gasolina de alto octanaje[20].

La reacción de Friedel Crafts es una de las más importantes llevadas a cabo en la alquilación de aromáticos, usando los catalizadores ácidos ya mencionados.

Los catalizadores son sustancias que se encuentran dentro del proceso de una reacción, pueden sufrir temporalmente un cambio en la estructura molecular, pero al final, la molécula del catalizador es restaurada a su estructura original.

Los catalizadores generalmente reducen la energía de activación para que los productos puedan ser formados a bajas temperaturas.

En algunos casos, en la ausencia de catalizador, la reacción ocurre tan lentamente, que prácticamente la formación del producto no es factible. Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de

las reacciones, en muchos casos lo que más importa en un catalizador es su selectividad.

Hay dos tipos de catalizadores, homogéneos y heterogéneos.

Los catalizadores homogéneos están en solución con los reactivos formando una distribución uniforme entre ellas y las moléculas reactantes.

Los ácidos próticos pueden actuar como catalizadores homogéneos. Un ácido prótico puede ser un ácido que dona un hidrógeno (protón) por ejemplo el ácido sulfúrico (H_2SO_4) para deshidratar a los alcoholes y producir alquenos. El ácido fosfórico (H_3PO_4) es usado como catalizador en la reacción de un alcohol y un ácido carboxílico para formar ésteres. Los ácidos apróticos también sirven como catalizadores homogéneos.

Un ácido aprótico es un ácido que acepta electrones. Este también es llamado ácido de Lewis. El tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) es usado en las reacciones de alquilación de Friedel Crafts.

Los catalizadores heterogéneos, son generalmente sólidos inorgánicos que aceleran la reacción en la fase gas o líquida. Por décadas, se han usado en reacciones tales como isomerización y alquilación, de ahí su importancia para la industria química y petroquímica. Muchos metales y

óxidos metálicos han servido como catalizadores heterogéneos por ejemplo, el Pd soportado en δ -alúmina es usado en un proceso de hidrogenación para estabilizar la pirólisis de la gasolina [21]. La pirólisis de la gasolina es un producto obtenido del cracking de la nafta. Anderson y colaboradores [22] realizaron un importante estudio de la conversión de residuos de plásticos y de polietileno de alta densidad sobre catalizadores tales como, zeolita, níquel soportado en sílica alúmina, sulfuro de níquel y molibdeno, los productos obtenidos estaban en el intervalo correspondiente de la gasolina. La calidad de los productos líquidos obtenidos sobre Ni/HSiAl fue comparada con la gasolina premium. Por otra parte Aguado[23] y un grupo de colaboradores investigaron la degradación catalítica del polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE), y del polipropileno (PP) sobre un catalizador MCM-41 obteniendo hidrocarburos del grado de la gasolina.

Recientemente Dass y Chakraborty[24] reportaron la alquilación del isobutano con 1-butano sobre un catalizador de zirconia sulfatada. Esta fue llevada a cabo en fase gaseosa a presión atmosférica en un reactor empacado de flujo continuo. La actividad catalítica de este catalizador ácido fue comparada con los catalizadores ácidos líquidos obteniendo mejor actividad catalítica en la zirconia sulfatada. Toppin y colaboradores

[25] realizaron un estudio de la hidrogenación de alquilbencenos di- y trisustituidos sobre un catalizador níquel-alúmina. La reacción se llevó a cabo en un reactor semi-batch operando en una atmósfera de hidrógeno con un intervalo de presión de 20-40 atmósfera y a temperaturas entre 95 y 125 °C. La hidrogenación de los compuestos aromáticos se ve afectada por el número de constituyentes y sus posiciones relativas en el anillo del benceno. El benceno trisustituido (mesitileno) tiene más baja velocidad de reacción que los compuestos disustituidos (xilenos). La actividad de las diferentes posiciones disustituidas decrece en el siguiente orden, para > meta > orto.

La alquilación de benceno con etanol en fase líquida fue realizada por Rych y un grupo de colaboradores[26] utilizando una sal de zinc como catalizador, la selectividad del tolueno fue de 75-80 % y 20-25 % de etilbenceno. La relación óptima de benceno/etanol fue (3-5) : 1.

La bencilación de benceno y p-xileno con p-metilbencil-alcohol sobre una resina de Nafión/silica a presión atmosférica fue estudiada por Sun, Harnery y Farneth[17]. La resina nafión es un catalizador activo para la alquilación de aromáticos con olefinas en fase líquida o gas. Un problema encontrado en la reacción de Friedel Crafts con olefinas es la

desactivación del catalizador, en parte debido a la oligomerización de la olefina. Esto ocurre cuando se usa alcohol como agente alquilante.

Estos son algunos de los metales y compositos que se utilizan como catalizadores heterogéneos.

Las zeolitas también han contribuido en las últimas décadas, como catalizadores sólidos heterogéneos en reacciones en fase gaseosa. Los primeros estudios sobre la acción catalítica de las zeolitas fueron realizados por Union Carbide Corporation en 1948 [15].

Las zeolitas sintéticas revolucionaron el aspecto de la industria del petróleo en los últimos 40 años. Barrer sintetizó la primera zeolita en 1930, pero no fue hasta 1960 que un grupo de investigadores de la Mobil Oil sintetizaron una zeolita que le llamaron ZSM-5 [27] la cual tiene varias aplicaciones como catalizador. A raíz de esto se han desarrollado zeolitas sintéticas las cuales son utilizadas en muchos tipos de reacciones catalíticas.

Hoy en día hay una gran demanda de olefinas bajas tales como, etileno, propileno, 1- y 2-buteno e iso-butileno, por el gran interés en sus

aplicaciones en la elaboración de productos como: polietileno. Polipropileno, metil-terbutil-eter y etil-terbutil-eter [28].

Bakhshi [29] y colaboradores realizaron un estudio de la producción de olefinas $C_2 - C_4$ a partir de aceite de canola, sobre una zeolita ZSM-5 impregnada de potasio. La reacción se llevó a cabo en un microreactor de lecho empacado a presión atmosférica, el intervalo de temperatura fue entre 400-500 °C. La máxima producción de olefinas $C_2 - C_4$ fue de 25.8 % obtenida a los 500 °C. Recientemente se estudió la actividad de la zeolita ZSM-22, en la reacción de isomerización del 1-buteno. Esta se realizó en un microreactor de lecho empacado, a una temperatura de 400 °C, variando la cantidad de catalizador entre 0.05 y 0.1 gr y el flujo del 1-buteno fue entre 21 y 87 ml/min. Obtuvieron los siguientes resultados, eteno 0.2, propano 0.5, propeno 7.4, butano 6.0, isobuteno 48.9, penteno 9.9, hexeno 1.5, heptenos 4.3 y octenos 21.3 % [28].

La preparación selectiva de p-xileno por alquilación de tolueno con metanol tiene un potencial interés como una ruta alternativa a la separación convencional de los isómeros de xilenos, así también, el mejor método para la síntesis del p-etiltolueno, es la alquilación del tolueno con etileno o

etanol. De cualquier modo en el caso del etanol primero es deshidratado a etileno en presencia de un catalizador ácido [30-32].

Elizondo [33] y colaboradores reportaron la alquilación del tolueno con etanol sobre una zeolita tipo pentasiló a 410 °C, obtuvieron benceno 2.1, etilbenceno 1.6, xilenos 2.3, p-etiltolueno 43.6, m-etiltolueno 40.8 y o-etiltolueno 1.5 %. La producción selectiva del p-etiltolueno por alquilación del tolueno con etanol también fue estudiada por Park y Chon [34] pero sobre una zeolita tipo pentasiló ZSM-8, observando que la desproporción produce xilenos, los cuales se incrementan con el aumento de la temperatura. Dass y Odell [35] obtuvieron a 400 °C etilbenceno y trazas de isopropilbenceno, tolueno y xilenos, al realizar la alquilación del benceno con etanol, sobre una zeolita tipo pentasiló. La adición de isopropilbenceno y/o n-propilbenceno en la alimentación puede inhibir la formación de estos subproductos [36]. La etilación del etilbenceno con etanol y la desproporción del etilbenceno para producir p-dietilbenceno sobre una zeolita MgHZSM-5 fue estudiada por Zhan y Zeng [37], los productos dependieron en gran medida de las condiciones de reacción. A 370 °C la actividad de la etilación (conversión del etilbenceno) fue 25.42 % mol, y la producción de dietilbenceno 20.94 % mol, con una selectividad del 99.54 %.

La producción de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y xilenos), utilizando materia prima que no provenga del petróleo se ha estado estudiando, utilizando zeolitas con alto contenido de silicio como catalizador y como materia prima etanol y/o metanol, obteniéndose como subproductos mezclas de alcanos C_3 y C_4 convenientes para usar como gas LPG [32,38]

Ciertos compuestos orgánicos pueden actuar como promotores para la conversión del metanol a: xilenos, tolueno y/o etileno. Algunos de los hidrocarburos aromáticos incluidos como promotores son benceno, cumeno, xilenos y etanol [39].

Sotelo [40] estudió la alquilación de tolueno con metanol, sobre una zeolita ZSM-5 modificada con magnesio y la desactivación de ésta.

La actividad de un catalizador decrece durante las reacciones catalíticas. Este es un factor muy importante, ya que predetermina la tecnología y economía en la aplicación de los procesos.

Durante la alquilación hay formación de carbón que queda depositado sobre los sitios activos [41] de la zeolita, que es la causa principal de la desactivación catalítica.

Cuando un compuesto orgánico, reacciona sobre la superficie del catalizador, algunas moléculas son adsorbidas durante la reacción, y forman especies las cuales son retenidas en él. Estas especies se alojan en la superficie formando una capa de coque, capaces de impedir físicamente el acceso de reactivos a los centros activos y bloquean progresivamente los poros de la estructura del catalizador.

El coque puede ser formado por los reactivos, productos o diferentes intermediarios en la reacción catalítica [42], (fig. 1.4)

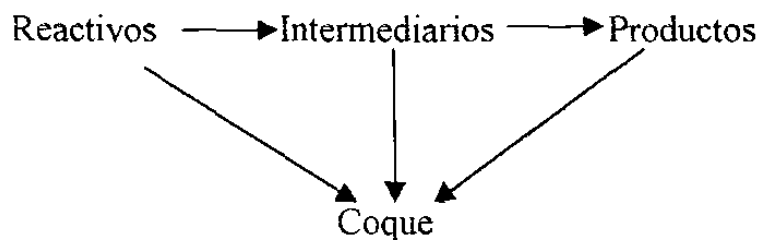


Fig. 1.4. Diferentes posibles caminos para la formación de coque.

El mecanismo de la depositación y regeneración de coque en el catalizador es muy complejo, ya que diferentes hidrocarburos pueden causar mayor o menor formación de éste [43,44]. Además la depositación de coque puede ser dominante bajo ciertas condiciones de reacción [36]. Por ejemplo Benito [43] estudió la depositación, desactivación y

caracterización de coque sobre la zeolita ZSM-5, en donde las condiciones de operación fueron la temperatura y el tiempo de contacto en la reacción.

El coque depositado en el catalizador a bajas temperaturas entre 100 y 150 °C está constituido principalmente por los oligómeros formados en los centros ácidos de la zeolita [45], y a altas temperaturas entre 300 y 400 °C es atribuido a la alquilación de hidrocarburos aromáticos [46].

La regeneración del catalizador desactivado puede llevarse a cabo por hidrogenación [47], por simple tratamiento térmico [45], o por una reacción de combustión haciendo pasar aire u oxígeno a través de éste a una temperatura determinada [47-50].

Duprez [47] estudió la regeneración de un catalizador metálico de níquel, desactivado por filamentos de carbón, la muestra fue calentada a 800 °C pasando un flujo de hidrógeno a través de ella, proponiendo que ocurre la siguiente reacción reversible:



Mediante tratamiento térmico se puede remover el coque formado entre 100 y 150 °C, pero el coque formado entre 350 y 420 °C (aromáticos y poliarómicos) no puede ser removido por un simple tratamiento térmico [45]. Por lo cual es necesario realizar un estudio de las condiciones de combustión del coque.

La reactividad del coque se puede estudiar mediante un análisis termogravimétrico (isotérmico y no isotérmico) [51]. Benito y colaboradores observaron que a 550 °C y con un flujo de aire de 50 ml/min. la combustión total del coque puede ser alcanzada en un tiempo de una hora, sin embargo observó que más del 90 % en peso del coque inicial había sido oxidado en los primeros 30 minutos, en un catalizador que estuvo expuesto durante 2 hrs. a 350 °C con metanol.

Gayubo [52] determinó el contenido de coque sobre un catalizador a diferentes condiciones de reacción. La regeneración la realizó mediante la combustión con aire del coque depositado sobre el catalizador. Las condiciones del tratamiento térmico fueron 5 °C/min., desde 350 °C hasta 550 °C, manteniendo constante esta última temperatura durante 30 min., para obtener una combustión completa. Durante este proceso la curva de pérdida de peso (TG) y flujo de calentamiento fue registrado.

La temperatura necesitada para la regeneración debe ser cuidadosamente controlada para evitar una transformación de fase del catalizador.

1.3 OBJETIVO

Estudio de la actividad y la regeneración catalítica de la zeolita natural clinoptilolita en la alquilación del tolueno con etanol.

1.3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita.

Estudio de las condiciones (Temperatura, flujo y relación molar) del proceso sobre la actividad del catalizador.

Estudio de la desactivación del catalizador, por acumulación de coque.

Estudio de la regeneración del catalizador.

1.4 ACTIVIDAD CATALITICA

La estructura Si/Al-O de la zeolita es rígida, pero los cationes no son parte integrante de este armazón. Son bastantes móviles y fácilmente reemplazables por otros cationes.

La sección transversal de los anillos y canales de las estructuras, pueden alterarse al cambiar el tamaño y carga (por ende el número) de los cationes, esto afecta significativamente el tamaño de las moléculas, que pueden adsorberse. Además, un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades, y por tanto el comportamiento de adsorción y la actividad catalítica.

La actividad catalítica, de las zeolitas decationizadas se atribuyen a la presencia de los sitios ácidos, debidos a las unidades tetraédricas de

[AlO₄]⁻ en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Bronsted ó Lewis. Las zeolitas normalmente tienen iones, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, que equilibran las cargas del armazón, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones, mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilos llamados sitios de Bronsted. Un tratamiento térmico posterior, elimina el agua de los sitios de Bronsted, quedando un ión de Al tricoordinado, que tiene propiedades de aceptor de un par de electrones, llamados sitios ácidos de Lewis, (fig. 1.5).

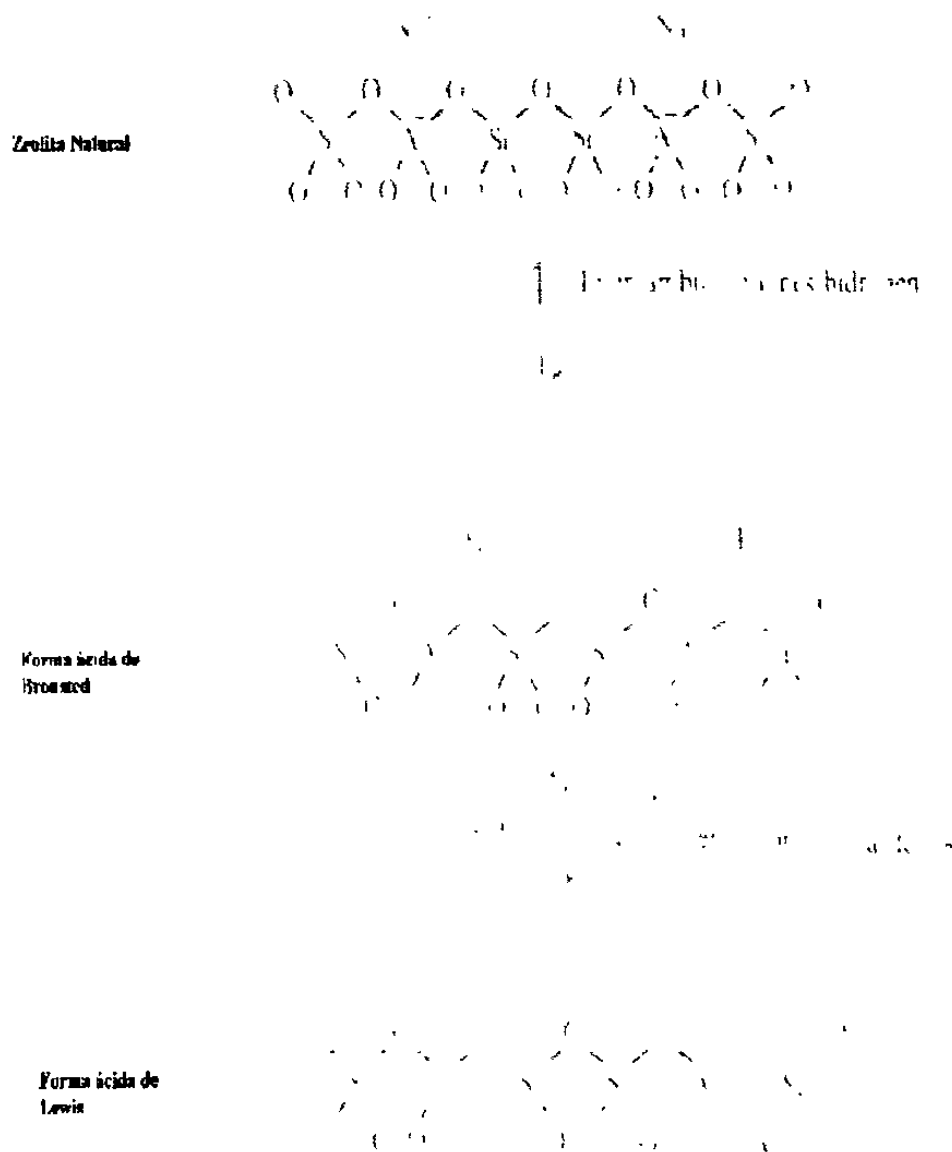


Fig. 1.5 Esquema para la generación de centros ácidos de Bronsted y Lewis en las zeolitas.

1.5 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Cualquier material que se va a utilizar en una investigación, se debe de caracterizar, ya que esta caracterización, nos diferencia las propiedades físicas y químicas de su composición y estructura.

La caracterización comprende varios aspectos de análisis:

1.- Análisis elemental para determinar que elementos componen a la muestra.

2.- Análisis de difracción de rayos-X ,para saber la estructura cristalina que poseen los compuestos presentes en la muestra.

3.- Análisis por microscopía electrónica, para conocer la forma y el tamaño de los cristales, así como también la homogeneidad de la muestra y los tipos de defectos del material.

4.- Análisis térmico, para conocer algunas propiedades físicas que varían con respecto a la temperatura (pérdida de peso, amorfización, etc.)

1.5.1 ANALISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X, son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mas corta, de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m). Ocupan la región entre los rayos γ y los rayos ultravioletas en el espectro electromagnético.

Los rayos X, son producidos cuando un haz de electrones acelerados golpea un blanco metálico, como el cobre. Esto es, los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algo de los electrones 1s (capa K) de éste metal. Un electrón en un orbital externo (2p o 3p) inmediatamente ocupa la vacante del nivel 1s, y la energía liberada en esta transición se desprende en forma de rayos x. Las energías de transición tienen valores fijos y por lo tanto resultan rayos x característicos para dicha sustancia.

La difracción, se produce cuando un haz de energía de longitud de onda, λ , incide en un material a un ángulo θ y es difractado debido a las repulsiones electromagnéticas de los átomos.

Para que se lleve a cabo este fenómeno, el material a caracterizar debe tener un arreglo atómico cristalino periódico y ordenado, de tal manera que bajo ciertos ángulos de incidencia con respecto al haz de rayos x, los planos de átomos en el sólido produzcan una difracción del haz.

La difracción sólo ocurre, cuando dos trenes de ondas provenientes de dos planos paralelos, presentan una diferencia de longitud recorrida exactamente igual a n longitudes de onda (fig. 1.6), es decir, cuando se cumple la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

donde:

λ = Longitud de onda

d = Distancia interplanar

θ = Angulo de difracción

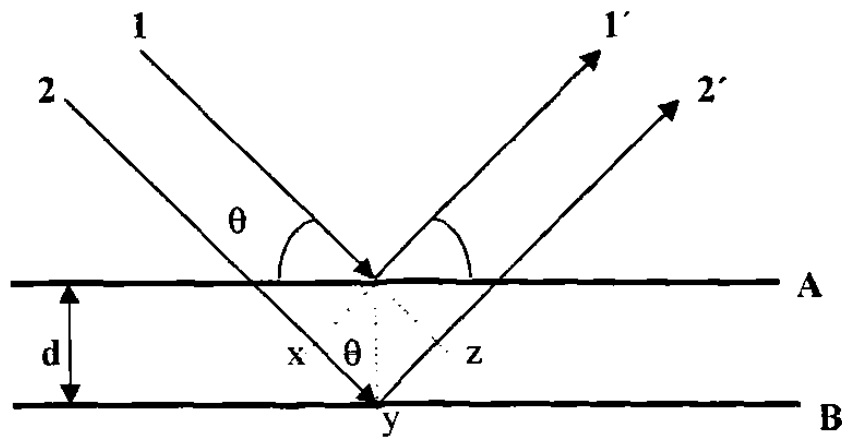


Fig.1.6 Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos X.

1.5.2 ANALISIS TERMICO

El análisis térmico permite medir algunas de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura mediante la absorción o liberación de energía en forma de calor. Dichas propiedades pueden ser la pérdida de peso de los materiales, energías de transiciones de fases, etc.

El efecto del calor puede ser en un amplio intervalo y causar cambios en muchas propiedades de la muestra. En el análisis térmico, los cambios en el peso son la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medición del cambio de energía es la base del análisis térmico diferencial (DTA).

Estas técnicas son las más importantes en el análisis térmico. Así, por ejemplo, llamamos TG cuando se mide la pérdida de peso de una muestra y llamamos DTA cuando se mide el cambio de energía de un fenómeno exotérmico o endotérmico.

Los efectos exotérmico y endotérmico corresponden al cambio de energía dentro de la muestra. Así, cuando una muestra se funde, se requiere energía en forma de calor. El consumo de energía corresponde a un efecto endotérmico. La vaporización, también envuelve un cambio de estado, y es un proceso endotérmico. A la inversa, la cristalización es un proceso exotérmico, porque se desprende energía de la muestra al cristalizar.

Hay otros orígenes de comportamiento endotérmico y exotérmico tabla 1.1.

Tabla 1.1 Algunos orígenes de los efectos exotérmicos y endotérmicos.

Fenómeno	Exotérmico	Endotérmico
Físico		
Adsorción	x	
Desorción		x
Transición cristalina	x	x
Cristalización	x	
Fusión		x
Vaporización		x
Sublimación		x
Químico		
Deshidratación		x
Degradación oxidativa	x	
Descomposición	x	x
Quimisorbsión	x	
Reacción redox	x	x
Reacción de estado sólido	x	x

1.5.2.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

Es una técnica en la cual el peso de una muestra es medido como una función de la temperatura, dicha muestra está sujeta a un programa de calentamiento controlado.

EL TGA provee información cuantitativa sobre el cambio de peso del proceso, y es posible seguir la estequiometría de la reacción.

Para la curva del TGA, a menudo trazamos el peso (W) decreciendo hacia abajo sobre el eje de la "y" (ordenada), y la temperatura (T) se incrementa hacia la derecha sobre el eje de la "x" (abscisa) (fig. 1.7).

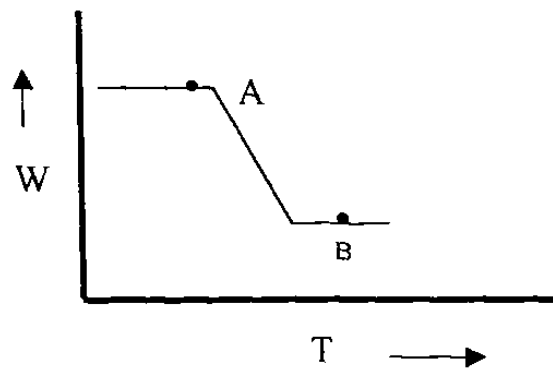


Fig. 1.7 Una curva TG

A veces se puede graficar en el eje de la abscisa el tiempo (t) en lugar de la temperatura.

Hay varias formas de trazar la pérdida de peso dependiendo de la información que deseamos (mg, fracción molar o porcentaje).

1.5.2.2 ANALISIS DIFERENCIAL TERMICO.

Es una técnica en la cual la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia inerte, es medido como una función de la temperatura. Este método es sensitivo para los procesos exotérmicos y endotérmicos.

La señal del DTA es graficada como se observa en la fig. 1.8, el factor (ΔT) se grafica sobre la ordenada y la temperatura sobre la abscisa.

Las endotermas son picos que descienden y las exotermas son picos que ascienden.

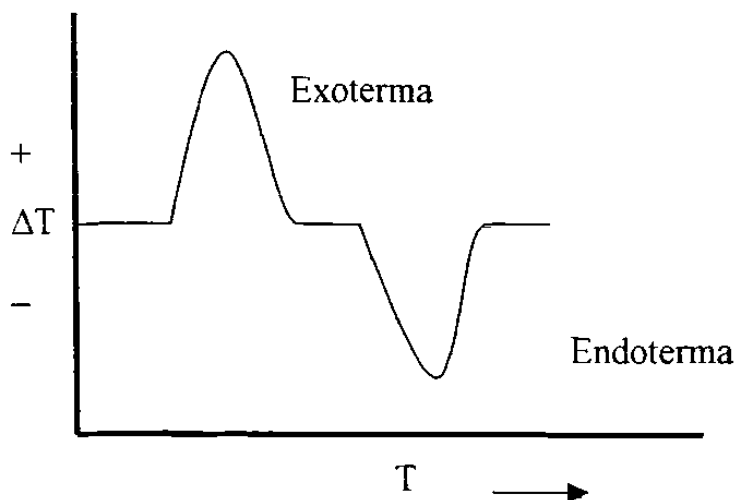


Fig. 1.8 Una curva del DTA

1.6 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

En una reacción heterogénea, los productos son a menudo una mezcla de muchos componentes. Esta contiene compuestos desconocidos, los cuales, deberán de ser separados, para poderlos analizar individualmente.

Una mezcla puede ser separada usando las diferentes propiedades físicas y fisicoquímicas de los componentes. Las propiedades físicas más usuales de separación son, la densidad, diferente estado de la materia, etc. Algunas propiedades fisicoquímicas para que los compuestos puedan ser separados son: solubilidad y presión de vapor.

Las propiedades de separación de los componentes, en una mezcla son constantes bajo ciertas condiciones. Una vez determinadas, éstas pueden ser usadas para identificar y cuantificar cada uno de los componentes.

La cromatografía, es un método de separación que ayuda sobre la diferencia en el comportamiento de partición, entre una fase móvil y una fase estacionaria, a separar los componentes en una mezcla.

Las diferencias en los coeficientes de partición de las sustancias de la mezcla pueden ser utilizadas para su separación.

Una columna soporta la fase estacionaria, se inyecta una pequeña muestra de la mezcla dentro de la columna, y la fase móvil acarrea a la

muestra a través de él. La partición de los componentes de la mezcla entre la fase móvil y la fase estacionaria ocurre durante el período de residencia en la columna y, en consecuencia las separaciones de los componentes ocurren.

1.6.1 CROMATOGRAFIA DE GASES

Es una técnica que puede ser usada para separar compuestos orgánicos volátiles.

Un cromatógrafo de gas consiste de una fase móvil, un puerto de inyección, una columna de separación que contiene la fase estacionaria, y un detector. Los compuestos orgánicos son separados debido a su comportamiento de partición entre la fase móvil y la fase estacionaria en la columna.

La fase estacionaria es generalmente un gas inerte tal como el helio, argón, o nitrógeno. El puerto de inyección consiste de un septum a través del cual se inserta una jeringa para introducir la muestra. Este es mantenido

a una temperatura, superior al punto de ebullición mas bajo del componente de la mezcla. Por lo cual la partición depende de la temperatura. La columna de separación está contenida en un horno que es controlado por un termostato.

COLUMNAS PARA CROMATOGRAFIA DE GASES

Hay dos columnas básicas en uso general: las empacadas y las capilares.

Columnas empacadas.

Las columnas empacadas se construyen con tubo de acero inoxidable, níquel o vidrio. Los diámetros interiores van de 1.6 a 9.5 mm. Con frecuencia la longitud es de 2 a 3 m. Estas columnas, se empacan con un soporte inerte, usualmente una tierra diatomácea (de procedencia natural, que están constituidas por esqueletos de miles de especies de plantas unicelulares que habitaban antiguos mares o lagos) con diámetro de los poros que van desde los 2 μm en el material derivado del ladrillo refractario, hasta los 9 μm en los materiales derivados de los ayuda filtros.

El diámetro interno de la columna debe ser al menos ocho veces el diámetro de las partículas del soporte. Con objeto de poder introducir las en un horno termostático, los tubos se configuran en forma helicoidal con un diámetro aproximado de unos 15 cm.

El soporte sólido no debe intervenir en la separación. Cuando se van a analizar compuestos polares el soporte debe desactivarse a fondo, y la fase es no polar.

Para algunas aplicaciones en particular pueden necesitarse materiales de empaque especiales. Cuando se manejan muestras corrosivas se utilizan soportes de teflón tamizados. En la cromatografía de gas-sólido el material de empaque es un adsorbente, como el gel de sílice, un soporte con fase enlazada o una malla molecular.

Columnas capilares.

Hay principalmente dos tipos de columnas capilares: 1) columnas empacadas con partículas sólidas ocupando el total del diámetro de la columna (microempacada), y 2) columnas tubulares abiertas con una trayectoria para el flujo, abierta y sin restricción por el medio de la columna. Estas últimas se dividen en columnas tubulares abiertas con pared

impregnada o recubierta (WCOT), columnas tubulares abiertas con soporte impregnado o recubierto (SCOT) y columnas tubulares abiertas con capa porosa (PLOT).

Las columnas WCOT son simplemente tubos con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las columnas SCOT, la superficie interna del capilar está revestida de una fina capa (30 μm) de un material soporte tal como tierra de diatomáceas. Estos tipos de columnas contienen varias veces la fase estacionaria de una columna WCOT y por lo tanto tiene una mayor capacidad de carga. Generalmente, la eficiencia de una columna SCOT es menor que la de una columna WCOT, pero es sensiblemente mayor que la de una columna de relleno.

DETECTORES

Durante el desarrollo de la cromatografía de gases se han investigado y utilizado docenas de detectores. A continuación se describen los utilizados mas frecuentemente.

Detector de ionización de flama (FID)

En cromatografía de gases, el detector de ionización de flama es uno de los detectores más extensamente utilizado y, por lo general, uno de los más aplicables.

En un quemador el efluente de la columna se mezcla con el hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una flama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la flama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la flama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta (10^{-12} A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.

El FID debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entran al detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre la respuesta del detector.

Grupos funcionales, tales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, originan en la flama pocos iones o prácticamente ninguno. Además

detector es insensible a los gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂ y NO_x. Estas propiedades hacen del detector de ionización de llama, uno de los detectores generales más utilizado para la mayoría de los compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y azufre.

El FID posee una elevada sensibilidad (10^{-13} g/s), un gran intervalo lineal de respuesta (10^7), y un bajo ruido. Por lo general, es resistente y fácil de utilizar.

Una desventaja del detector de ionización de llama, es que se trata de un detector destructivo de la muestra.

Detector termoiónico (TID).

El detector termoiónico, es un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno. Su respuesta a un átomo de fósforo es aproximadamente 10 veces mayor que a un átomo de nitrógeno, y de 10^4 - 10^6 veces superior que a un átomo de carbono. En comparación con el FID, el TID es unas 500 veces más sensible para los compuestos que contienen fósforo y unas 50 veces más sensible a las especies nitrogenadas. Estas propiedades hacen de la detección termoiónica un sistema

particularmente útil para la detección y determinación de muchos pesticidas que contienen fósforo.

Detector de emisión atómica (AED).

El detector más reciente para cromatografía de gases se basa en la emisión atómica. En el AED, el eluyente se introduce en un plasma de helio obtenido por microondas, que se acopla a un espectrofotómetro de emisión con series de diodos. El plasma es suficientemente energético como para atomizar todos los elementos de una muestra, excitarlos, y así obtener sus espectros de emisión característicos. Esos espectros son recogidos en un espectrofotómetro que utiliza una serie de diodos configurados en un plano móvil, que es capaz de detectar la radiación emitida desde 170 a 780 nm. La serie de diodos móviles es capaz de controlar simultáneamente de dos a cuatro elementos en cada posición.

Detector de conductividad térmica (TCD).

El detector de conductividad térmica se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente del gas ocasionados por la presencia de las moléculas de los analitos. Este dispositivo se denomina catarómetro. El sensor de un catarómetro consiste en un elemento calentado

eléctricamente cuya temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno, o también termistor semiconductor. La resistencia del hilo o del termistor da una medida de la conductividad térmica del gas; a diferencia del detector de hilo, el termistor tiene un coeficiente de temperatura negativo.

Las conductividades térmicas del helio y del hidrógeno son aproximadamente de seis a diez veces mayores que la de la mayoría de los compuestos orgánicos, de modo que incluso en presencia de pequeñas cantidades de materia orgánica, tiene lugar una disminución relativamente grande de la conductividad térmica del efluente de la columna y, en consecuencia, el detector experimenta un marcado aumento en la temperatura. Las conductividades de los otros gases portadores son más parecidas a la de los constituyentes orgánicos y por esta razón con un detector de conductividad térmica debe usarse hidrógeno o helio como gas portador.

Las ventajas del TCD son su simplicidad, su amplio intervalo dinámico lineal (10^5), su respuesta universal tanto a especies orgánicas

como inorgánicas, y su carácter no destructivo, lo que permite recoger los solutos tras la detección. Una limitación del catarómetro es su sensibilidad relativamente baja (10^{-8} g de soluto/ml del gas portador). Otros detectores son de 10^4 a 10^7 veces más sensibles.

CAPITULO II

METODO

EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIPCION DE REACTIVOS

Fórmula	Nombre	Marca
$C_6H_5-CH_3$	Tolueno	Productos Químico Monterrey
C_2H_5-OH	Etanol	Productos Químico Monterrey
HCl	Ac. clorhídrico	Productos Químico Monterrey

2.2 MATERIAL Y EQUIPO DE LABORATORIO

- Mortero de ágata
- Matracas erlenmeyer
- Baño de agua
- Termopares
- Vasos de precipitado
- Probetas
- Crisol de platino
- Malla # 6 Y # 8
- Embudo de filtración rápida
- Papel filtro Whatman # 42

- Horno eléctrico tubular (Linderberg de 1600 °C)
- Equipo de difracción de rayos-X (Siemens D5000 con radiación Cu K α)
- Equipo de análisis térmico simultáneo TGA-DTA (TA-Instrument modelo STD-2960)
- Prensa (Imperial press modelo 2000)
- Balanza analítica (Sartorius)
- Reactor de cuarzo
- Cromatógrafo de gases (Hewlett Packard 5890 II)

2.3 METODOLOGIA

La metodología de esta investigación, se observa en la figura 2.1. Donde se enuncia cada uno de los pasos a seguir. La caracterización y el estudio de la regeneración se llevaron a cabo en el departamento de CIDEMAC de la F.C.Q. de la U.A.N.L., y el estudio de la actividad en la alquilación del tolueno con etanol sobre la zeolita natural tipo clinoptilolita en el laboratorio de Fisicoquímica de la F.C.F.M. de la U.A.N.L.

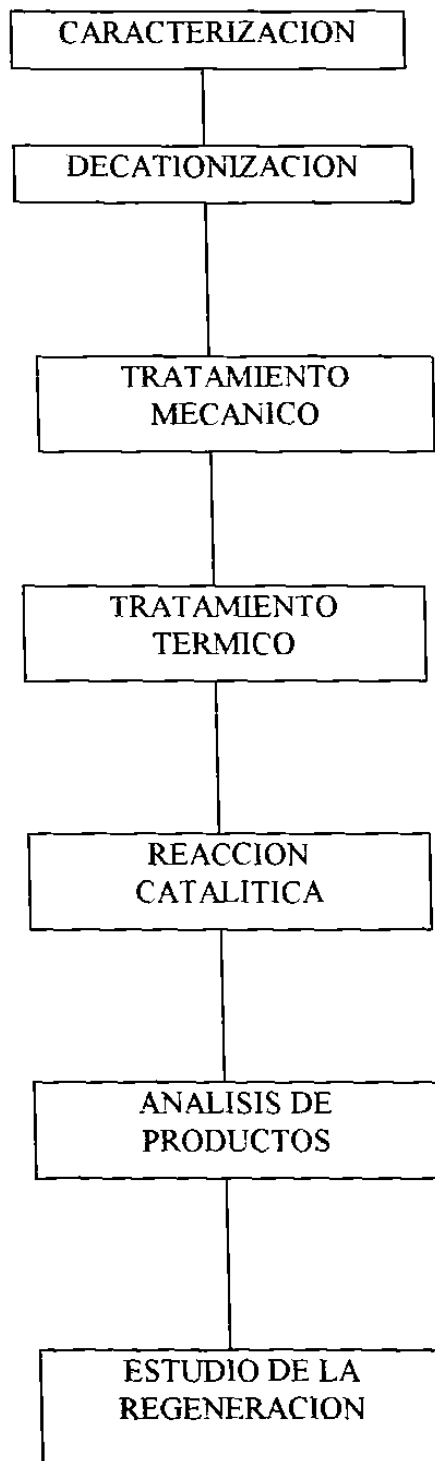


Fig. 2.1 Esquema de la metodología de la investigación.

2.4 CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACION:

La caracterización e identificación de la zeolita se llevó a cabo con la técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos y análisis térmico.

2.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X:

Esta caracterización se realizó en un difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) fig.2.2, con rejillas de Ni, el portamuestra utilizado fue de acero. Se hicieron barridos entre los ángulos 2θ de 5° a 40° a una velocidad de 0.040 grados cada 2.0 segundos.

Se molieron 3 gr de zeolita en un mortero de ágata, se tomaron 1.5 gr aproximadamente y se colocaron en el portamuestra de acero, presionando la muestra con vidrio plano para que la superficie quedara uniforme y libre de asperezas, ya que si la superficie queda rugosa puede arrojar resultados erróneos. Se colocó en el difractómetro de rayos X y

se llevó a cabo el análisis. Se hicieron cinco corridas, una a temperatura ambiente, y las otras cuatro con previo tratamiento térmico. Se colocaron cuatro crisoles de platino en una mufla a 50 °C, conteniendo cada uno tres gramos de muestra, aumentándoles cada 30 min. 50 °C. Al llegar a los 377 °C se sacó solo una muestra, se esperó a que enfriara, se molió, para homogenizarla y se colocó en el portamuestra, para proceder a analizarla en el difractor. De la misma manera se hicieron las otras tres muestras pero a diferentes temperaturas (600, 770 y 950 °C). Esto se hizo con el fin de confirmar que la zeolita que se usaba era realmente la clinoptilolita; también para ver, que otros compuestos cristalinos pudieran estar presentes, e igualmente ayudó a observar su cambio morfológico. Así pudimos saber el límite de temperatura en el que se puede trabajar, sin que se amorfice la zeolita o reaccionen sus componentes y se obtenga otra fase cristalina.

.

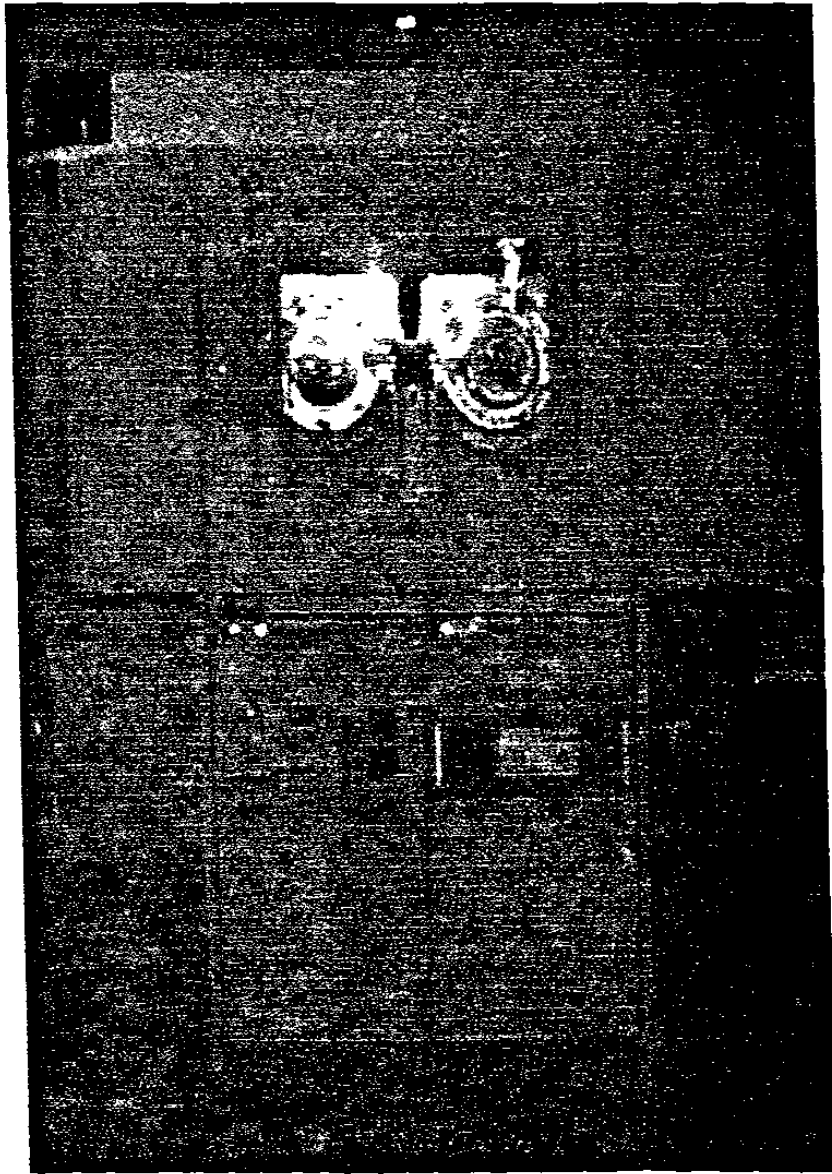


Fig. 2.2 Difractómetro de rayos X en polvos Siemens D-5000

2.4.2 ANALISIS TERMICO

Mediante el análisis térmico se estudió la estabilidad de la zeolita. La técnica usada fue DTA (Análisis Térmico Diferencial). El tratamiento térmico se realizó entre 50-1000 °C. Se llevaron a cabo tres análisis, dos fueron manteniendo una velocidad de calentamiento a 10 °C/min., usando atmósferas diferentes una de aire, y otra de nitrógeno. El tercer análisis se realizó en una atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La muestra en cada análisis fue de 15 mg aproximadamente. El equipo de análisis utilizado fue un TA-Instrument STD-2960 (Fig.2.3).

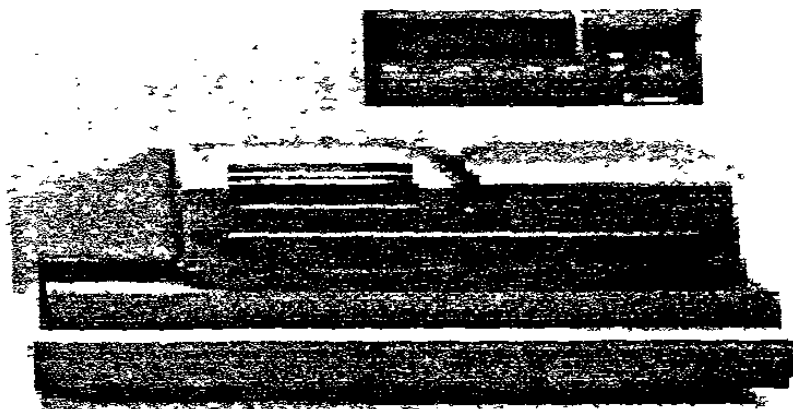


Fig. 2.3 Analizador simultaneo DTA-TGA, TA Instruments STD 2960

2.5 SISTEMA CATALITICO.

2.5.1 REACTOR CATALITICO

Para llevar a cabo el estudio de la etilación del tolueno sobre la zeolita fue necesario montar un equipo experimental.

El reactor utilizado es un reactor diferencial de flujo continuo. Este tipo de reactor considera que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor. Para que se cumpla esta condición, las conversiones deben ser pequeñas. Este reactor se utiliza principalmente para el estudio catalítico y cinético de reacciones heterogéneas. Se le llama también, reactor de flujo en pistón o de flujo tubular ideal.

El reactor mide aproximadamente 30 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro.

A lo largo del reactor fluyen los reactivos. Este flujo intercepta un pequeño lecho, que esta fijo en el interior del reactor. En el se deposita el catalizador sólido, en este caso la zeolita.

Al pasar el flujo de reactivos por el lecho fijo del reactor, estos se difunden hacia la superficie del catalizador. Se adsorben en la superficie y reaccionan, formándose los productos. Luego se desorben de la superficie y se difunden de nuevo hacia la fase fluida, saliendo posteriormente por otro extremo del reactor.

Dentro del reactor existen dos fases, una fase gaseosa (reactivos y productos) y una fase sólida (catalizador). Por lo que se considera heterogéneo.

El reactor está hecho de cuarzo. Resiste altas temperaturas, de hasta unos 1500 °C. Cerca del lecho, en el que se encuentra el catalizador, se le acondicionó un dispositivo para colocar el termopar, y poder llevar un control del rango de temperatura, a la cual se llevó a cabo la reacción.

El reactor se encuentra dentro de un horno tubular. Este proporciona al sistema, la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción catalítica.

1020123062

La materia prima entró al sistema en fase líquida, esta se evapora en el interior del reactor debido a la energía proporcionada por el horno. El flujo se mantiene constante. Los reactivos son alimentados mediante una jeringa (previamente calibrada). Esta posee un émbolo que es movido a una velocidad constante, con ayuda de un motor eléctrico.

Posteriormente los reactantes pasaron al reactor catalítico. Después de que ocurrió la reacción, los productos fluyeron a través de dos condensadores uno enfriado con agua y otro con hielo. Todos los productos que se condensaron formaron dos fases líquidas una orgánica y la otra acuosa que se recolectaron en un matraz. Los productos gaseosos pasaron a un gasómetro, donde fueron capturados.

Antes de efectuar cualquier prueba de reacción. El catalizador es tratado previamente.

2.5.2 PREPARACION DEL CATALIZADOR

2.5.2.1 LECAIONIZACION

En un mortero de ágata se molieron 50 gr de zeolita, y se pasaron por una malla 200, esto para tener un tamaño uniforme de partículas, y

para que el intercambio iónico fuese representativo. Posteriormente se colocó la muestra en un matraz erlenmeyer de 500 ml, la decationización se llevó a cabo de acuerdo a Breck [8]. En este paso se generaron los centros ácidos de Bronsted. Una vez decationizada la muestra se procedió a filtrar, para separar el sólido del líquido. El sólido se colocó sobre un vidrio de reloj, a temperatura ambiente para secarlo.

2.5.2.2 TRATAMIENTO MECANICO Y TERMICO

Después de la decationización se hicieron pastillas con un dado de 2.5 cm de diámetro, utilizando una prensa (Imperial Press, modelo 2000) donde se le aplicó una presión de cinco toneladas aproximadamente.

Las pastillas fueron trituradas y se pasaron por un sistema de mallas (#6 y # 8) quedando retenidas en la malla # 8.

Esto con el propósito de que el tamaño del catalizador sea uniforme, y que los resultados de la reacción sean representativos.

Finalmente el catalizador se colocó en el reactor para darle un tratamiento térmico entre 100 y 150 °C durante 6 hr., pasando aire a través de él, provocando así que se generen los centros ácidos de Lewis en el catalizador.

2.5.3 REACCION CATALITICA

Se realizaron ocho ciclos de pruebas. En cada uno se utilizó la misma cantidad de catalizador (3 gr). La relación molar tolueno/etanol fue 3:1 y la alimentación molar de 1.056×10^{-3} gmol/min. Utilizando las mismas condiciones para todas las pruebas.

La reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 420 – 460 °C a presión atmosférica. Se tomaron muestras de los productos cada hora y se analizaron en un cromatógrafo de gases. Se utilizó una columna de Porapak Q para analizar la fase acuosa y gaseosa, y una columna de Bentone 34 para analizar los productos en la fase orgánica.

2.5.4 SISTEMA ANALITICO

El equipo utilizado para este análisis fue un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 5890 II el cual contiene un detector de

conductividad térmica (TCD) y dos columnas, una para los productos gaseosos y fase acuosa (Porapack Q) y otra para productos en fase orgánica (Bentone 34). La columna porapack Q es útil para separar, identificar y cuantificar las siguientes sustancias: etileno, etano, acetileno, propano, n-butano, iso-butano, etanol, metanol y agua. En la columna de Bentone 34, benceno, tolueno etilbenceno, xilenos, etiltolueno.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se muestran en la tabla 2.1(a,b).

Tabla 2.1a Condiciones de operación del Cromatógrafo, para la columna Porapack Q, para analizar los productos gaseosos.

TEMPERATURAS		
Elemento	Temperatura	
Inyector	230 °C	
Detector	280 °C	
PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA		
Temperatura inicial	50 °C	
Tiempo inicial	5 min.	
Rampa de ascenso de temperatura	2.5 y 3 °C	
Temperatura final	90 y 140 °C	
Tiempo final	5 y 5 min.	
FLUJO		
Gas	Pureza	Flujo cm³/min.
Helio	99.99%	50

Tabla 2.1b Condiciones de operación del cromatógrafo, para la columna Bentone 34, para analizar la fase orgánica.

TEMPERATURAS		
Elemento		Temperatura
Inyector		210 °C
Detector		260 °C
PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA		
Temperatura inicial		90 °C
Tiempo inicial		30 min.
Rampa de ascenso de temperatura		0
Temperatura final		90 °C
Tiempo final		30 min.
FLUJO		
Gas	Pureza	Flujo cm³/min.
Helio	99.99%	50

Tabla 2.1c Condiciones de operación del cromatógrafo para la columna Porapak Q, para analizar la fase acuosa.

TEMPERATURAS		
Elemento		Temperatura
Inyector		230 °C
Detector		280 °C
PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA		
Temperatura inicial		130 °C
Tiempo inicial		15 min.
Rampa de ascenso de temperatura		
Temperatura final		130 °C
Tiempo final		15 min.
FLUJO		
Gas	Pureza	Flujo cm³/min.
Helio	99.99%	50

2.5.5 IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

A los productos obtenidos en la reacción se les realizó un análisis cromatográfico. Para la identificación y cuantificación de estos productos se utilizó el método de adición de estándar.

Este consiste en agregar un estándar a los productos de reacción, de un compuesto el cual suponemos que debemos de tener en dichos productos. Se realizaron pruebas para los siguientes estándares meta-, para- y orto-xileno; tolueno y benceno.

Para el análisis se tomaron tres alícuotas de los productos de reacción y se le agregó un estándar diferente a cada uno. En seguida se llevó a cabo el análisis cromatográfico. Al final comparamos los tiempos de retención de cada prueba obtenida con y sin estándar.

En el caso de la columna de Bentone 34 se reporta en el manual de Supelco [53] que la columna separa tolueno, benceno, etilbenceno, o-, m- y p-xilenos.

Además es conocido que el Porapak Q separa el agua del etanol y mezclas gaseosas $C_1 - C_4$ [33].

En el caso de la fase acuosa también se identificaron en la columna de Porapak Q.

En la mezcla gaseosa se identificaron de $C_1 - C_4$ como el metano y el etileno de acuerdo a lo reportado por Elizondo [33].

Uno de los objetivos principales de ésta tesis es el estudio de la reacción de alquilación del tolueno y la obtención de alquilaromaticos por esto hicimos más énfasis en el estudio de la fase orgánica.

2.5.6 DEPOSITACION Y REGENERACION DE COQUE

El estudio de la depositación de coque, se realizó debido a que él es el responsable principal de la desactivación del catalizador.

Diferentes métodos pueden ser usados para estudiar la formación y/o depositación de coque durante la reacción. Uno es: colocando una microbalanza en el interior del reactor donde se deposita el catalizador, y durante la reacción se puede ir monitoreando la cantidad de coque depositado con respecto al tiempo. Otro método es: a diferentes tiempos de la reacción y pesar el catalizador. Por diferencia se determina la

cantidad de coque depositado. Este método fue el utilizado en nuestro caso.

El estudio se realizó a las mismas condiciones en que se llevó a cabo la reacción. Se colocó 3 gr de catalizador en el reactor. Después de una hora de reacción esta se detuvo. Se retiró el catalizador del reactor y se pesó. El monitoreo se realizó cada hora, durante ocho horas. Se utilizó para cada prueba catalizador fresco.

El estudio de la regeneración se realizó mediante el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA). Estos análisis (DTA y TGA) se llevaron a cabo simultáneamente entre 50-700 °C. Con una rampa de velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se realizaron también dos TGA utilizando isothermas de 550 y 600 °C. Para estas pruebas se pesaron aproximadamente en cada una 15mg de zeolita con coque.

CAPITULO III

RESULTADOS

3.1 IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DE LA ZEOLITA

En la figura 3.1(a,b,c) se observan los difractogramas de las posibles zeolitas que pueden estar presentes: la mordenita, clinoptilolita, y heulandita, así como algo de cuarzo libre en la muestra.

La mordenita (figura 3.1a) la podemos descartar ya que las difracciones más intensas que proporciona el banco de datos[53] se encuentran desviadas de las difracciones obtenidas por la muestra. La heulandita y la clinoptilolita son isoestructurales, ambas presentan patrones de difracción muy parecidos (figura 3.1b y 3.1c), pero la heulandita se descompone entre los 350 y 370 °C [8].

En el análisis diferencial térmico (figura 3.2a,b,c) se observa un pequeño cambio entre los 350 y 370 °C, comparándolo con el reportado en la bibliografía [8] (figura 3.3) este cambio nos indica la posible presencia de heulandita en la zeolita natural.

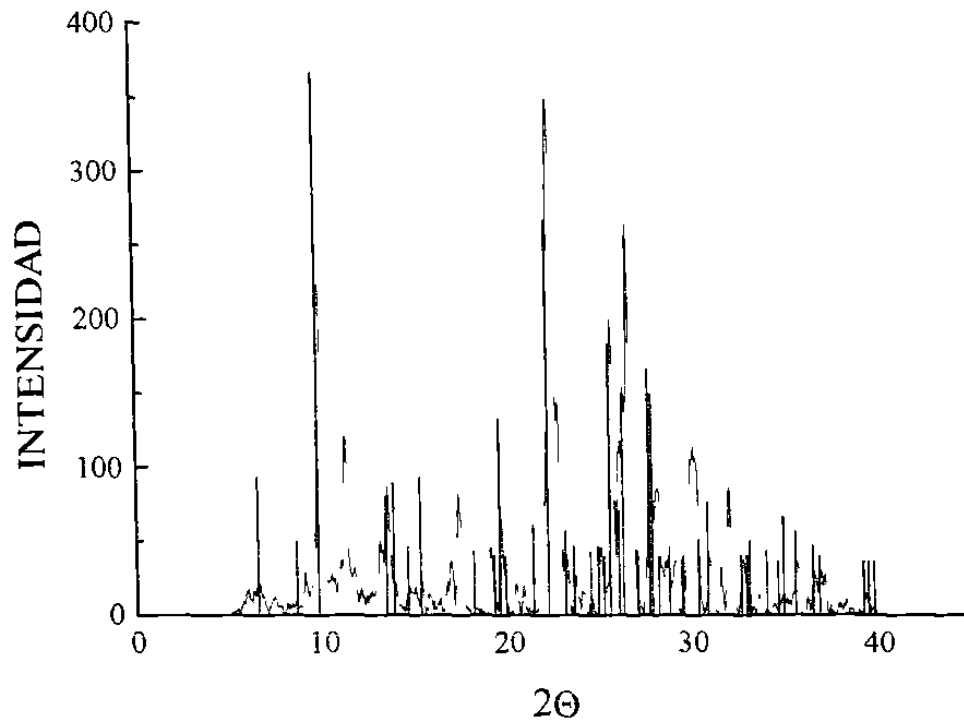


Fig. 3.1a. Difractograma de la zeolita con el patrón de la mordenita

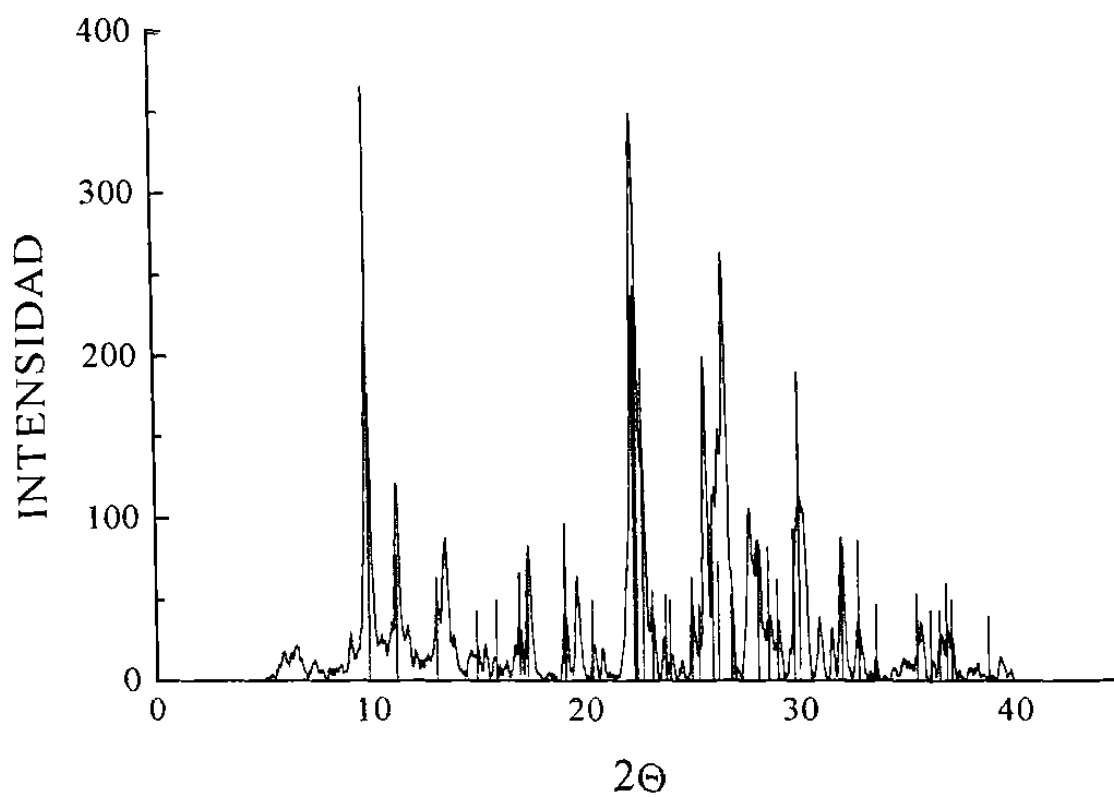


Fig. 3.1b Difractograma de la zeolita con el patrón de la Clinoptilolita

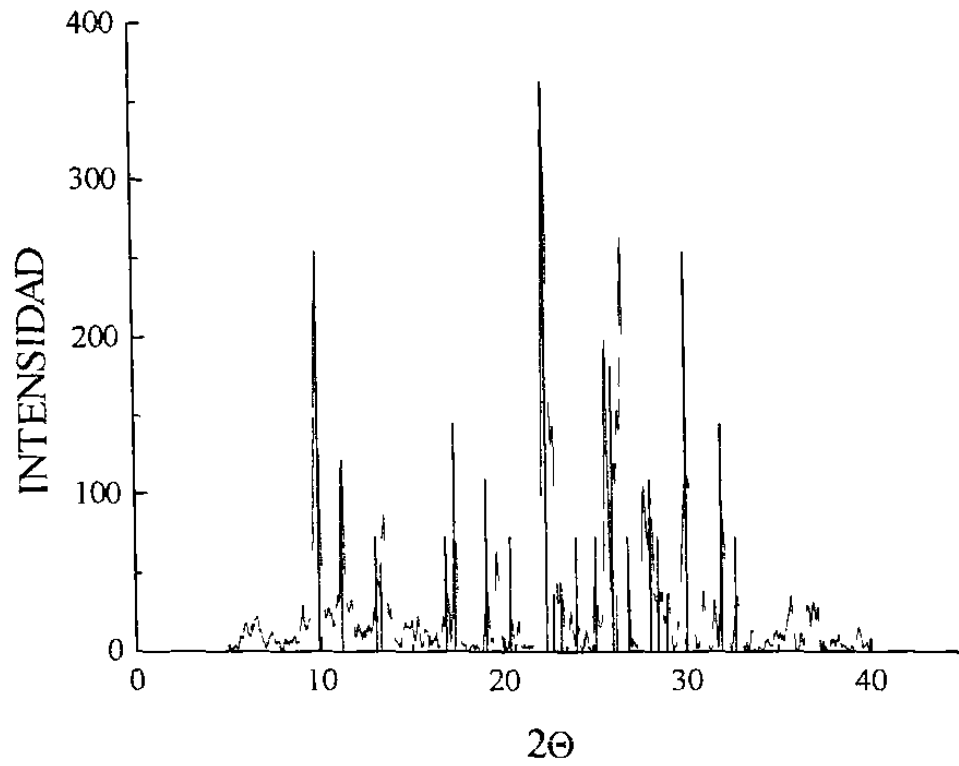


Fig. 3.1c Difractograma de la zeolita con el patrón de la Heulandita

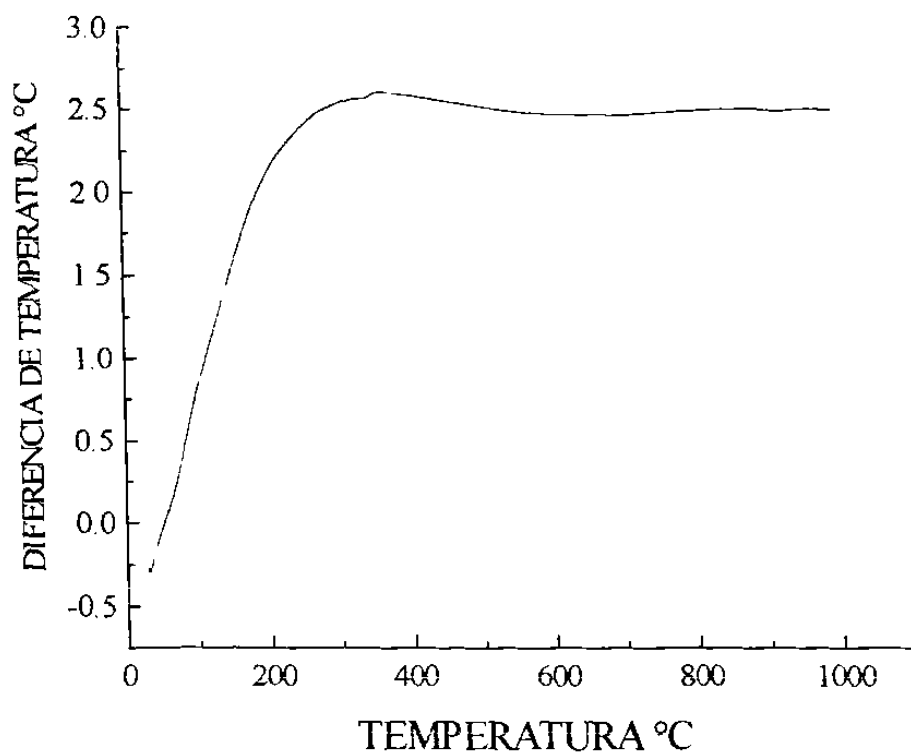


Fig. 3.2a. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento 10 °C/min. en atmósfera de aire.

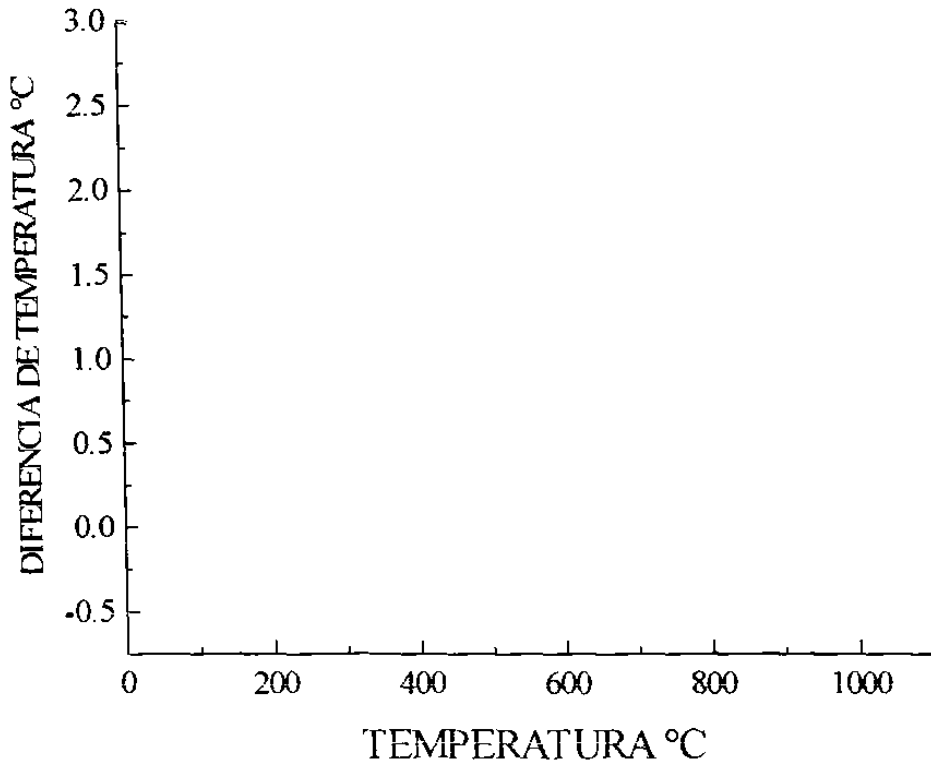


Fig. 3.2b. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento, 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

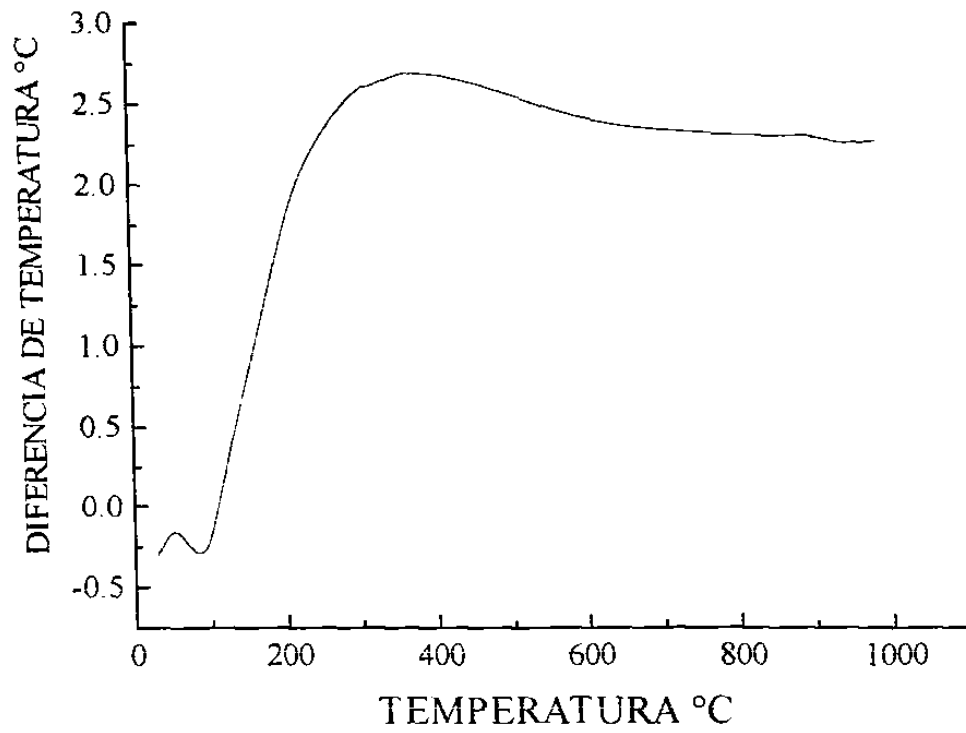


Fig.3.2c. Análisis diferencial térmico, velocidad de calentamiento 20 °C/min en atmósfera de aire.

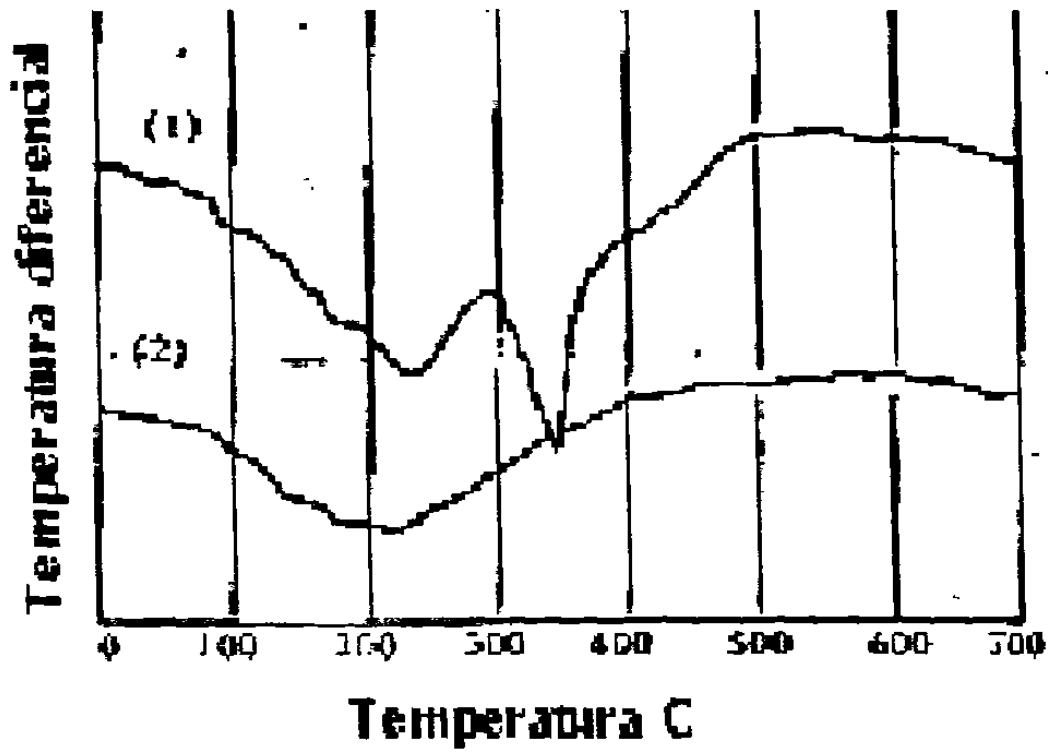


Fig. 3.3 Curvas de DTA (1) Heulandita, (2) Clinoptilolita.

En la figura 3.4 se muestran los difractogramas a diferentes temperaturas, a temperatura ambiente 25 °C (a) se tiene la zeolita natural, a los 377 °C (b) se observa que es estable térmicamente, lo que significa que la presencia de heulandita es mínima, a 600 °C (c) sigue siendo estable pero podemos observar que a los 770 °C (d) la zeolita presenta indicios de amorfización, perdiendo su estructura por completo a los 950 °C (e), en donde se observa el pico del α -cuarzo estable a ésta temperatura y la α -cristobalita que se forma durante el proceso de calentamiento.

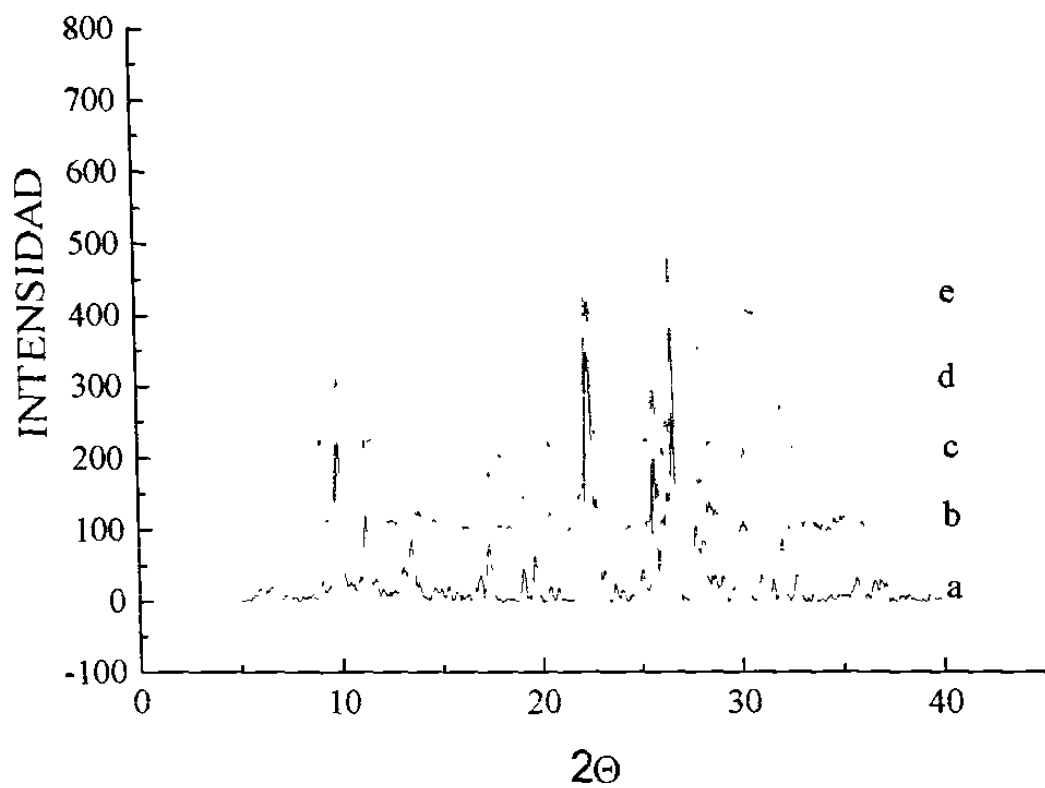


Fig. 3.4 Difractogramas de la zeolita corridas posteriores a un tratamiento térmico, a) Temperatura ambiente, b) 377 °C, c) 600°C, d) 770 °C y e) 950 °C.

3.2 IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Para la identificación y cuantificación de los productos de reacción se utilizó la información obtenida de los cromatogramas. El cromatógrafo consta de un software que nos integra los resultados del cromatograma y cuantifica los productos. Los resultados los proporciona en por ciento en peso.

Los productos cuantificados en la reacción fueron: m-xileno y p-xileno en la fase orgánica; metano, etileno y otros gases ($C_1 - C_4$) en la fase gaseosa y en la fase acuosa agua y etanol.

La comprobación de la presencia de m-xileno y p-xileno se llevó a cabo para tres estándares el meta-, para- y orto-xileno, por separado. Al obtener los cromatogramas se observó que al agregar el meta-xileno el pico que tiene el tiempo de retención de 8.923 min. aumentó, lo mismo ocurrió con el para-xileno que tiene un tiempo de retención de 11.265 min pero, para el orto-xileno se formó un nuevo pico.

3.3 CONVERSION Y ACTIVIDAD

En la tabla 3.1 se puede observar los resultados de la conversión del tolueno. En los cromatogramas (Anexo A y B) se observan los productos de reacción en la fase orgánica, y los productos en fase gaseosa y acuosa respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos de los cromatogramas y aplicando la ecuación 3.1 (Anexo C), se obtuvieron los porcentajes de conversión del Tolueno en peso.

$$\%Conversion_A = (Alimentación_A - Salida_A) / Alimentación_A \times 100 \quad 3.1$$

En la tabla 3.1 podemos observar que la conversión del tolueno es de 8.5 % aproximadamente, que es un resultado interesante, ya que con zeolitas sintéticas que son más costosas, la conversión es entre 15 y 20 % de acuerdo a Elizondo [33]. Además la conversión promedio del etanol es casi del 99.7 % lo que nos muestra que la zeolita mexicana del tipo

clinoptilolita, si se trata adecuadamente, resulta ser activa químicamente para la obtención de xilenos y para la deshidratación de etanol.

Tabla 3.1 Resultados de la conversión

CORRIDA	% PESO	SALIDA (gr/min)	CONVERSION
1	99.1091	0.0667	8.44
2	99.0635	0.0667	8.44
3	99.3862	0.0669	8.17
4	99.0147	0.0666	8.57
5	98.6413	0.0664	8.85
6	98.8686	0.0665	8.71
7	99.2982	0.0668	8.31
8	99.0510	0.0667	8.44
9	98.8236	0.0665	8.71
10	98.9199	0.0666	8.57

Por otra parte decir que, la actividad es alta o baja sería incorrecto e inadecuado ya que requeriríamos de estudios más profundos de los centros activos, en concreto de la zeolita tipo clinoptilolita y realizar pruebas catalíticas con el mismo catalizador diariamente para ver como varia la actividad catalítica durante un período largo de tiempo (6 meses a 1.5 años) y como va disminuyendo la actividad durante dicho período, después de una gran cantidad de regeneración.

3.4 DEPOSITACION Y REGENERACION DE COQUE

En la figura 3.5 podemos observar la zeolita natural (a) y la zeolita con coque con diferentes tiempos de reacción (b y c), en ésta se muestra que el coque depositado sobre la zeolita es amorfo, ya que no muestra ningún índice de difracción. Podríamos pensar que la zeolita empieza a amorfizarse, porque las intensidades de los difractogramas 3.5(b y c) están poco definidas. Pero lo que realmente sucede es que el coque depositado sobre la clinoptilolita enmascara las intensidades impidiendo verlas claramente. En la figura 3.6c observamos el difractograma de la zeolita después de ser regenerada. Como podemos apreciar no se amorfizó.

En la tabla 3.2 se observan los resultados de la depositación de coque sobre la zeolita durante la reacción. La masa de catalizador utilizada fue 3 gr, y por diferencia se calculó la cantidad de coque depositado.

En la figura 3.7(a, b) se muestra la gráfica de la depositación del coque (máscico y porcentual) con respecto al tiempo.

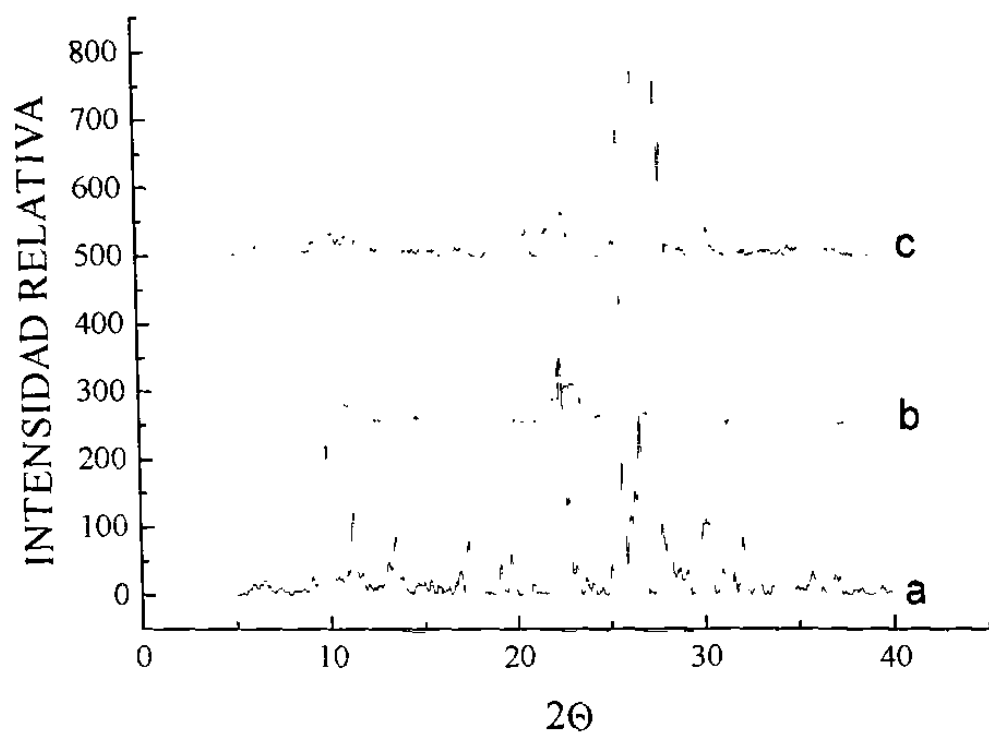


Fig. 3.5 a) zeolita natural, b) zeolita con coque después de 8 hr de reacción, c) zeolita con coque después de cinco ciclos de reacción de 8 hr cada ciclo

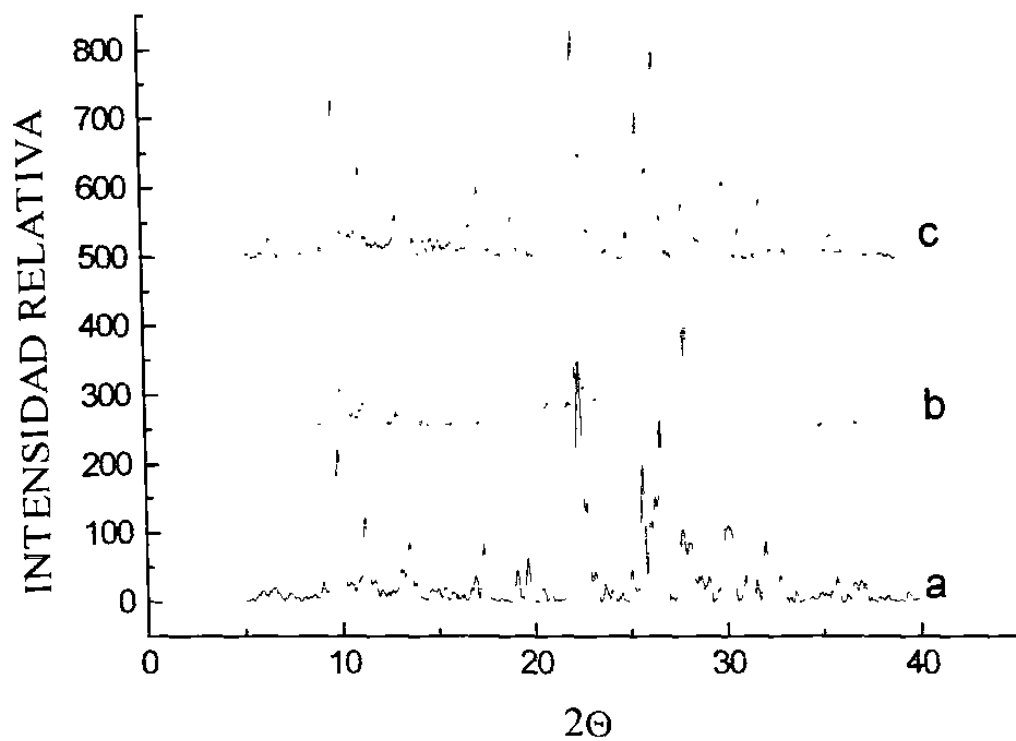


Fig. 3.6 a) zeolita natural, b) zeolita con coque, c) zeolita después de que fue regenerada.

Tabla 3.2 Depositación de coque sobre la zeolita.

tiempo (hrs)	Peso de Coque gr	% de Coque	ln de tiempo	ln de coque	ln de % Coque
1	0.0689	2.2966	0	-2.6751	0.8314
2	0.0975	3.25	1.6931	-2.3279	1.1787
3	0.1194	3.98	1.0986	-2.1253	1.3813
4	0.1379	4.5967	1.3863	-1.9812	1.5253
5	0.1542	5.14	1.6094	-1.8695	1.6371
6	0.1689	5.63	1.7918	-1.7784	1.7281
7	0.1824	6.08	1.9459	-1.7016	1.8050
8	0.1950	6.50	2.0794	-1.6348	1.8718

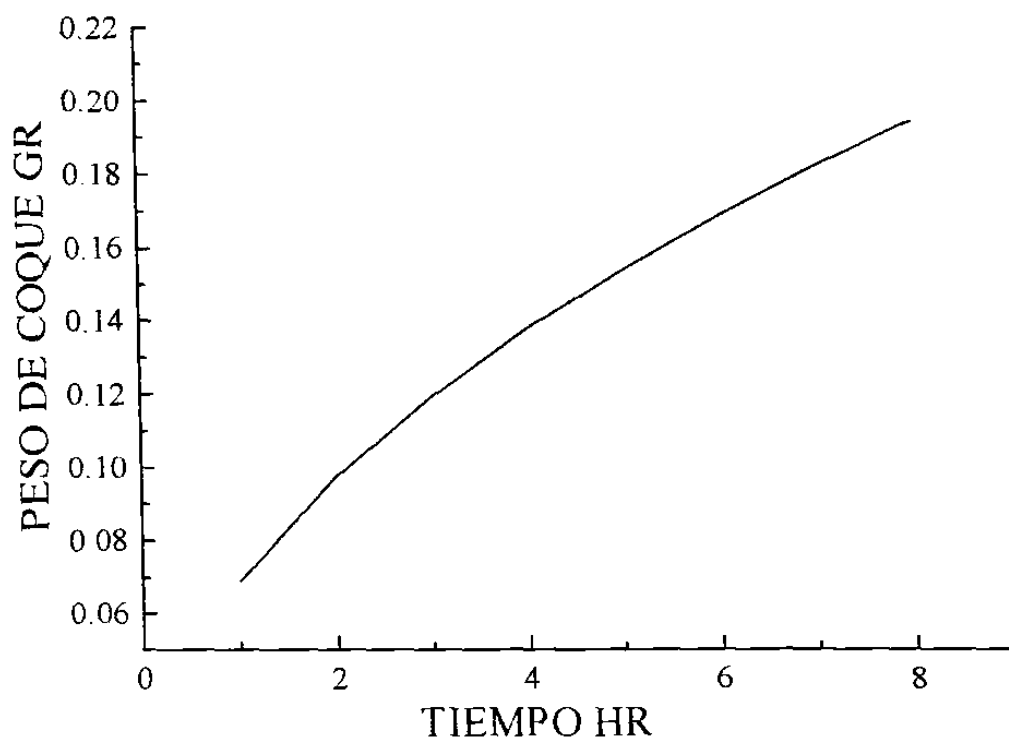


Fig. 3.7a. Gráfica de la deposición másica de coque sobre el catalizador

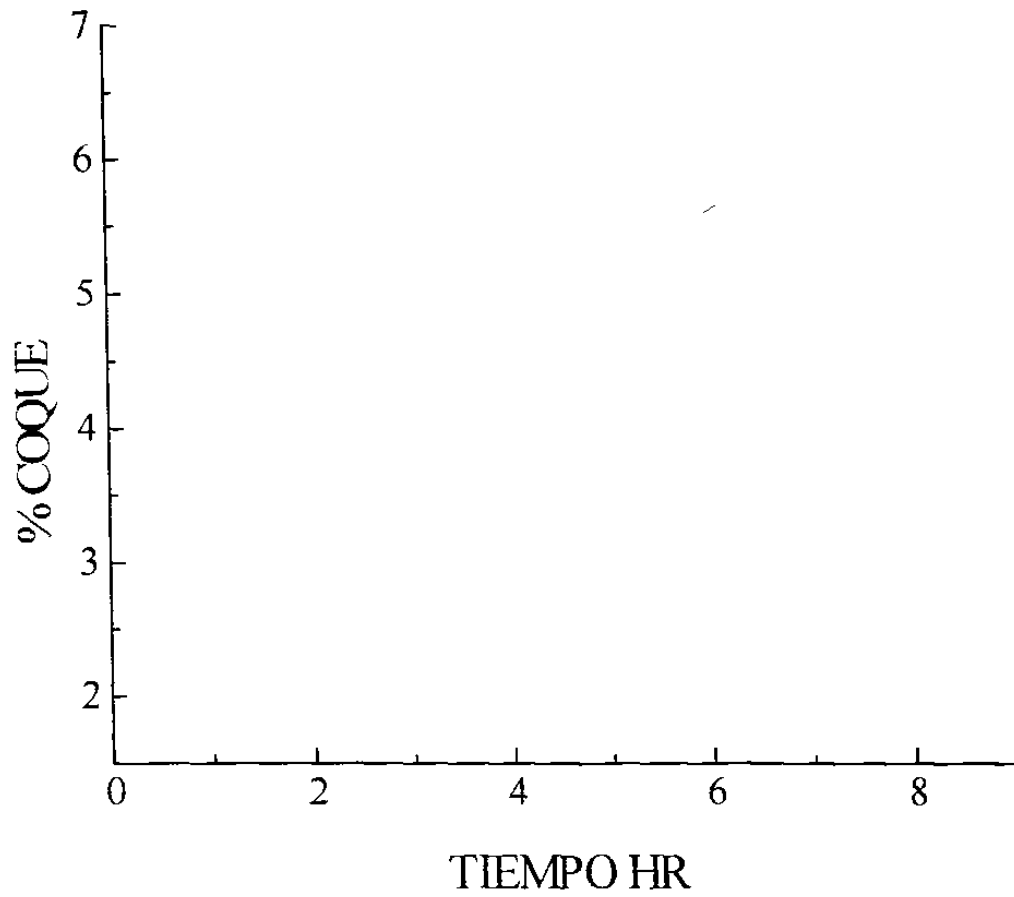


Fig. 3.7b. Gráfica del por ciento en peso depositado sobre el catalizador.

Para obtener una expresión matemática del comportamiento de la depositación del coque sobre la zeolita con respecto al tiempo; se graficó ln de coque contra ln de tiempo; y ln % coque contra ln de tiempo como se muestran en las figuras 3.8(a, b) respectivamente. Donde se observa una línea recta, con ayuda de estas gráficas deducimos las siguientes expresiones matemáticas anexo D.

$$C = 0.0689 t^{1/2} \quad (3.3a)$$

Donde:

C = coque depositado sobre la zeolita en gr.

t = tiempo en horas.

$$\%C = 2.2965 t^{1/2} \quad (3.3b)$$

Donde:

%C = por ciento de coque depositado sobre la zeolita.

t = tiempo en horas.

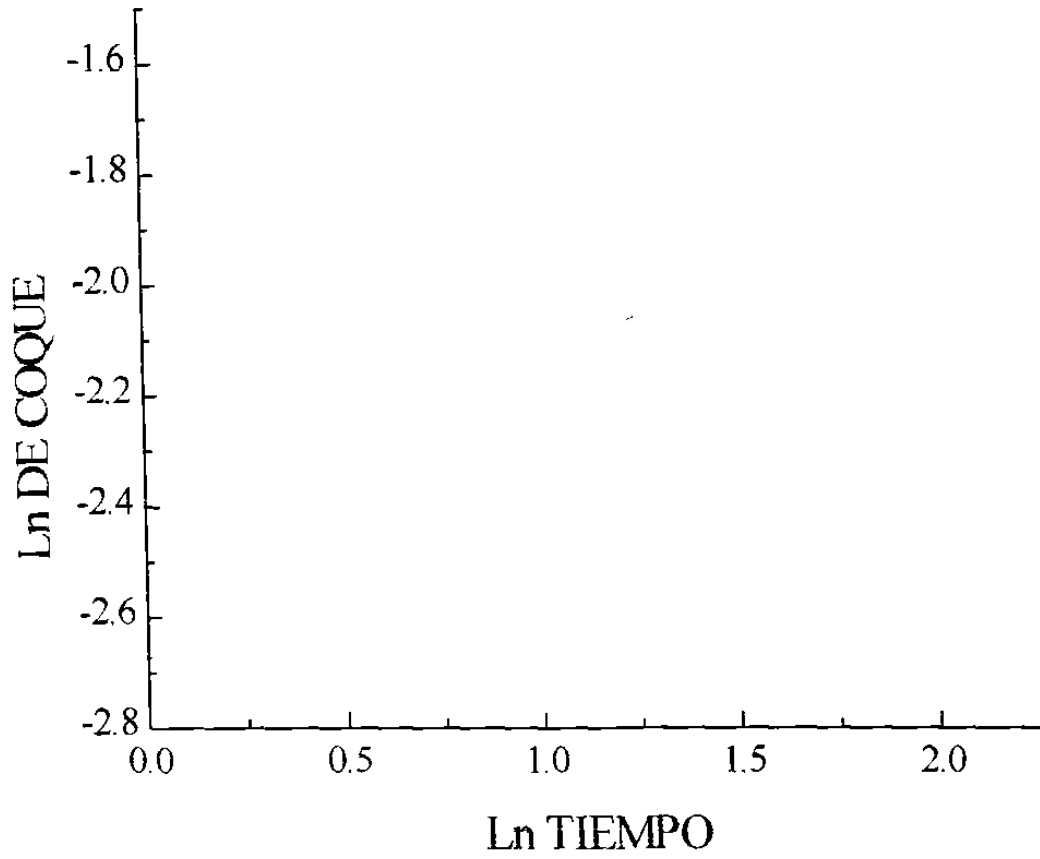


Fig. 3.8a. Variación de ln de coque depositado contra ln de tiempo

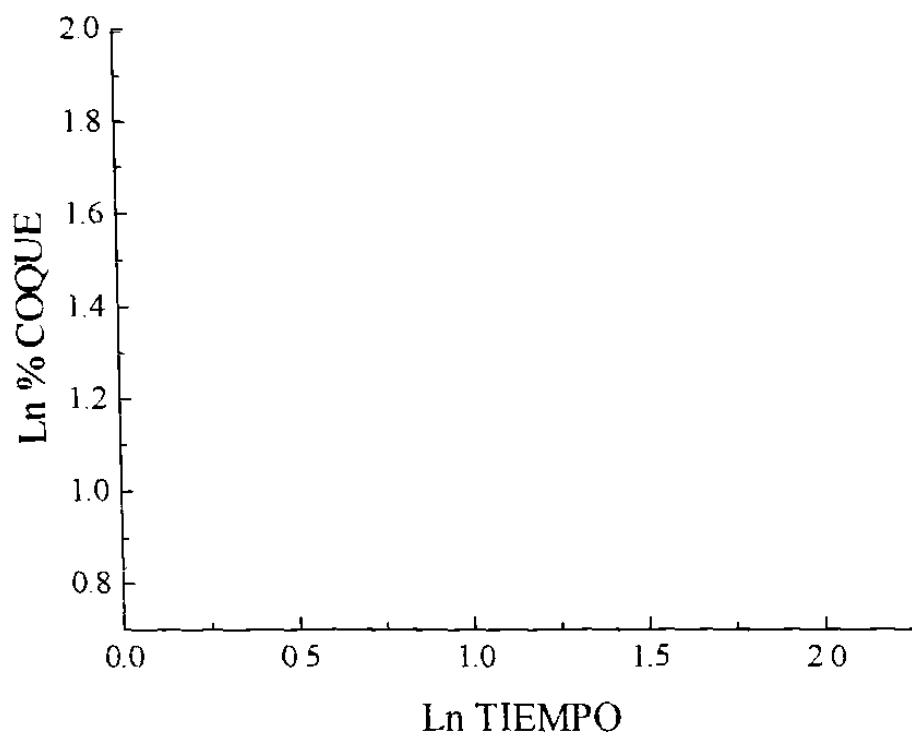


Fig. 3.8b. Variación de ln de % en peso de coque depositado contra ln de tiempo.

En la figura 3.9a podemos observar un TGA y DTA corridos simultáneamente. En el TGA se observa que el intervalo de temperatura en que se eliminó el coque de la zeolita es entre 500 y 650 °C, la eliminación de coque es completa como nos lo muestra la figura 3.9b, y dicha reacción es exotérmica como se puede apreciar en el DTA.

De acuerdo a estos resultados se realizaron dos corridas isotérmicamente una a 550 °C y otra a 600 °C. En la figura 3.10(a y b) se puede observar una pérdida exponencial del coque con respecto al tiempo. Se podría creer que la pérdida en este análisis es completamente del coque, pero no es así, por lo que se llevó a cabo otro análisis DTA y TGA simultáneos. Estas corridas se realizaron con las siguientes condiciones: una rampa de velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 100 °C manteniéndose a esta temperatura durante 120 min., enseguida se hizo un salto a 550 °C y se mantuvo ahí durante 600 min., en la figura 3.11 observamos que hay una pérdida de agua de aproximadamente un 3.5 % y 6.5 % de coque.

De lo anteriormente expuesto podemos decir, que sí es posible regenerar la zeolita natural del tipo clinoptilolita, con un tratamiento térmico adecuado y un flujo permanente de aire a través de la misma.

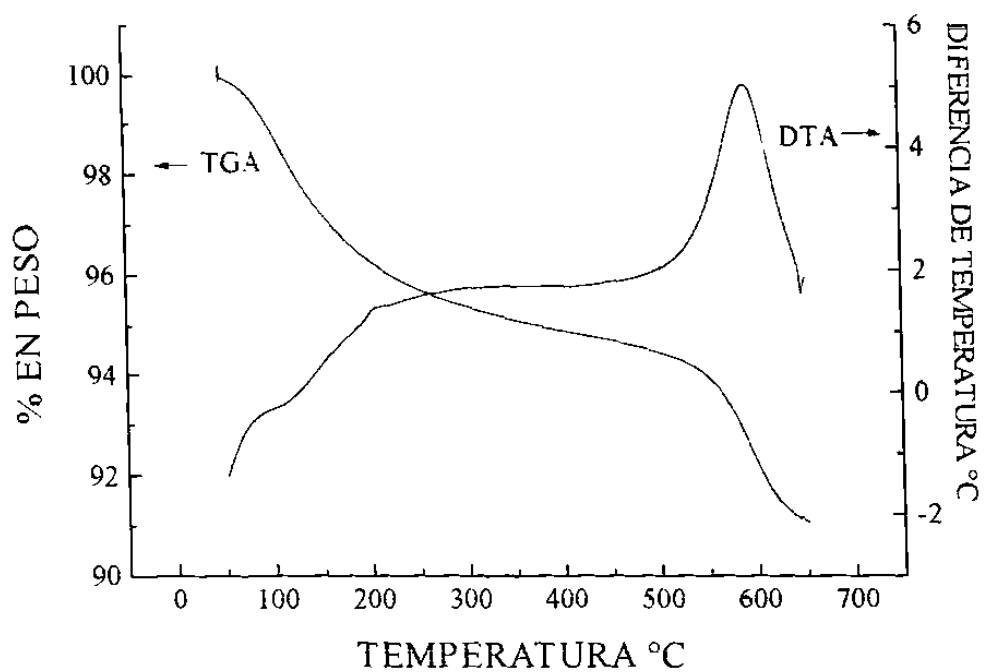


Fig. 3.9a. Curvas de DTA y TGA corridas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. para determinar el intervalo de temperatura a la que se regenera la zeolita

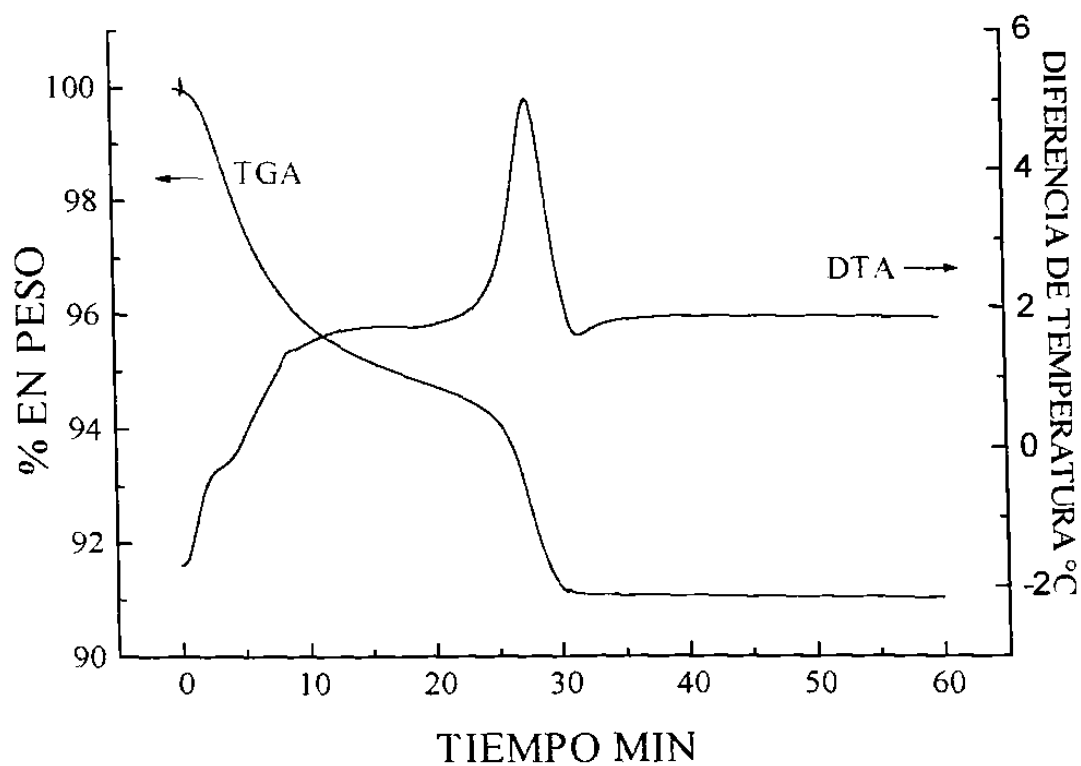


Fig. 3.9b. Curvas de DTA y TGA corridas a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para comprobar que todo el coque se eliminó en la regeneración del catalizador.

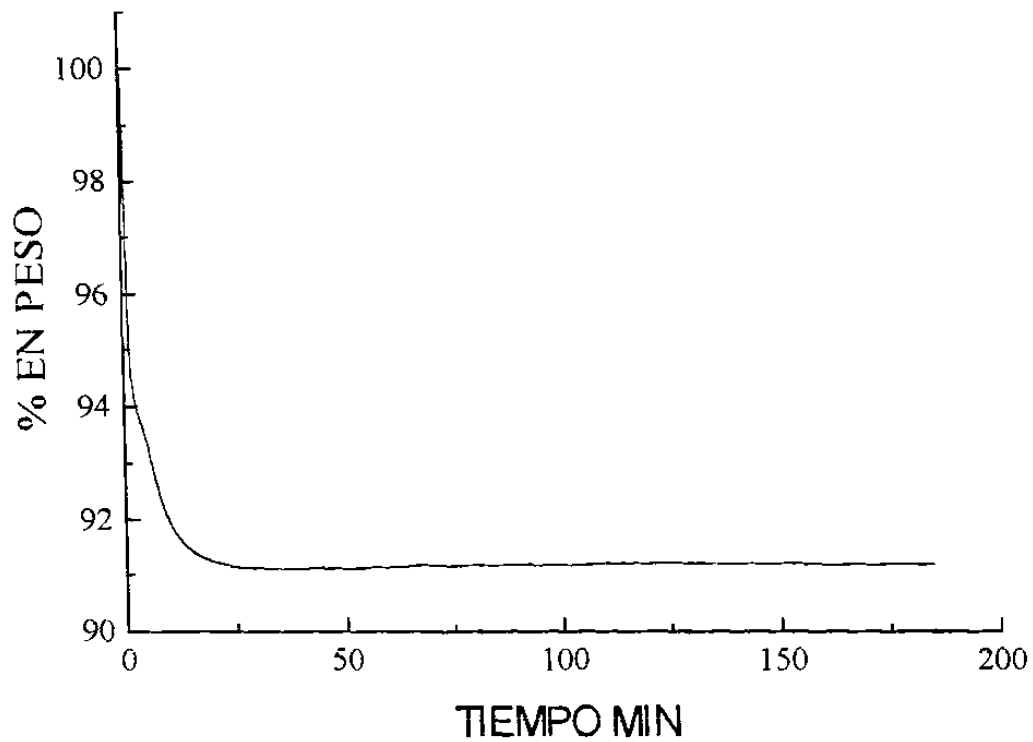


Fig. 3.10a. Estudio de la regeneración de la zeolita por medio de análisis termogravimétrico, con isotérma de 550 °C.

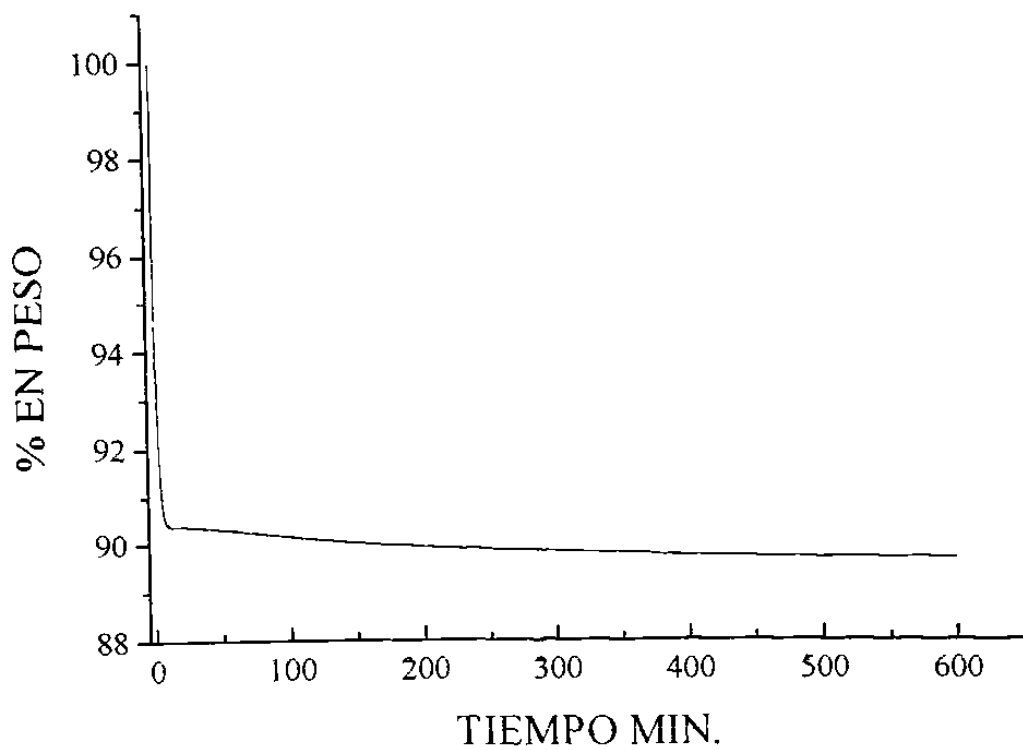


Fig.3.10b. Estudio de la regeneración de la zeolita por medio de análisis termogravimétrico, con isoterma de 600 °C.

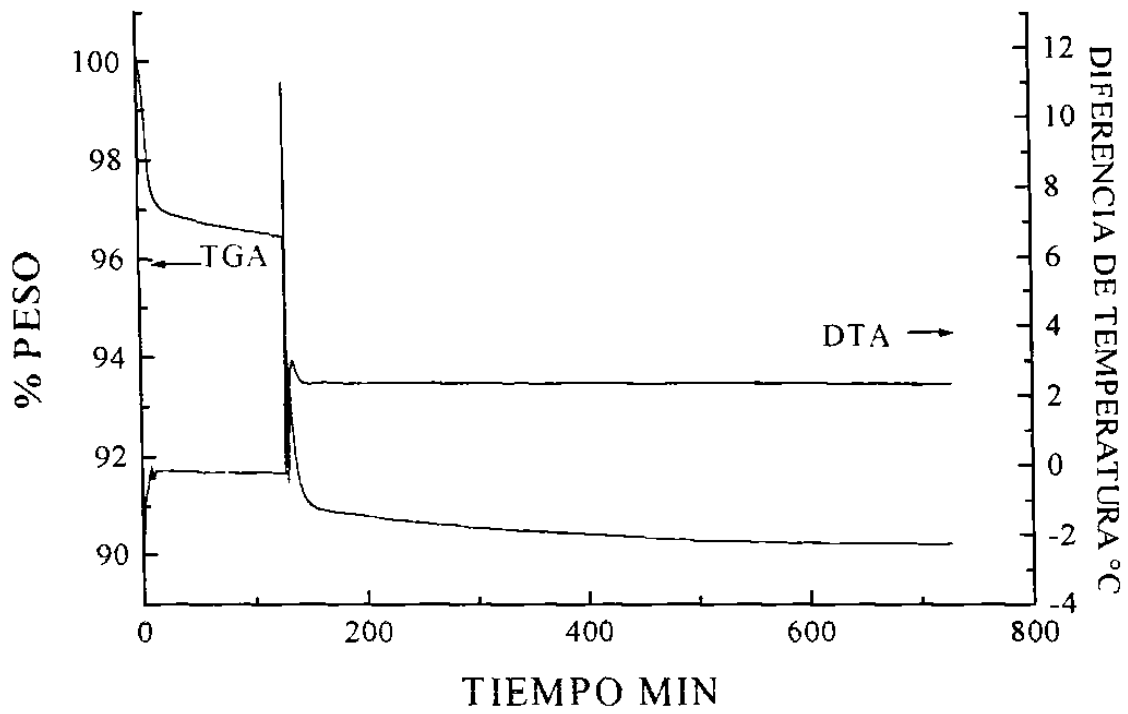


Fig. 3.11. Gráfica del por ciento en peso de pérdida de humedad y de coque con isotermas de 100 y 550 °C respectivamente.

CAPITULO IV
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El interés principal de este estudio fue el de determinar las condiciones del proceso en que la zeolita natural tipo clinoptilolita es activa, así como las de su regeneración.

Del trabajo experimental en la presente investigación podemos concluir lo siguiente:

- La identificación y caracterización realizada a una zeolita natural de México nos permitió encontrar que los constituyentes principales son: clinoptilolita, heulandita y cuarzo, siendo la clinoptilolita el componente mayoritario como lo reflejan los análisis: por difracción de rayos-X y termodiferencial.
- La clinoptilolita resultó ser activa en un intervalo de temperatura entre 420 y 460 °C, usando una relación molar de tolueno/etanol de 3:1, con una velocidad 1.056×10^{-3} gmol/min. Los productos de interés que resultaron fueron m-xileno y p-xileno en la fase orgánica, y etileno en la fase gaseosa. La producción de xilenos es baja por lo que se sugiere

que se realicen otros experimentos variando las condiciones de flujo y relación molar.

- La depositación de coque sobre la clinoptilolita es baja (aprox. 6.5 % en peso durante 8 hr. de reacción), por lo que hace pensar que la desactivación del catalizador es lenta y por lo tanto tendrá un promedio de vida alto.
- La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo con eficiencia en un intervalo de temperatura entre 500 y 650 °C, sin que afecte la estructura cristalina de la clinoptilolita.

El propósito fundamental de esta tesis fue el de investigar la actividad y regeneración de la zeolita natural mexicana del tipo clinoptilolita en la alquilación del tolueno para obtener como productos principales alquilaromáticos como el p-xileno, útil para la producción de polímeros importantes comercialmente como el polietilentereftalato.

El objetivo se cumplió y sobre la base de los resultados obtenidos pensamos que es recomendable continuar con esta investigación.

En concreto se propone:

- 1) Variar los parámetros del proceso como son la relación de los reactivos T/E, la temperatura, la velocidad másica de alimentación de los reactivos, etc. Para encontrar las condiciones óptimas de la reacción, y de la obtención del p-xileno con un alto rendimiento de la reacción.
- 2) Experimentar con los reactivos individuales la reacción de desproporción del tolueno y la conversión del etanol puros en el mismo catalizador, para tratar de esclarecer el mecanismo de la formación de los productos deseados.
- 3) Modificar la zeolita tipo clinoptilolita para mejorar la selectividad de los xilenos y del p-xileno en particular.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

1. Framework Crystal Structure Solution by Simulted Annealing : Test Applicaton to Know Zeolite Structures. *Michael W.Deem and John.Newsam.* J.Am.Chem.Soc.1992. Vol. 114, pag. 7189–7198.
2. Surfase Structure of Zeolite L.Studied by High- Resolution Electron Microscopy. *Testsu Ohsuna, Yasuyoshi Horikawa , and Kenji Hiroga.* Chem.Mater1997. pag. 3-7
- 3.- Study of Structural Transformations in Potassium - Exchanged Zeolite A.Induced Thermal and Mechanochemical Treatments. *C.Kosanovic', B.Subotic', I.Smit,A. Cizmec, M.Stubicar,A.Tonejec.* 1997 Champman & Hall. Pag. 73-78
- 4.- Ions and Ionic Motion in Microporous Materials. *C.R.A. Catlow and R.G.Bell.* Solid State Ionics 70/71 1994. Pag. 511-517.
- 5.- Synthesis of Oriented Zeolite Molecular Sieve Films With Controlled Morphologies *Yongan Yan, S.Ray Caudhuri, and Arnab Sarkar.* Chem.Mater.1996. Vol. 8 pag. 473-479.
- 6.- Intrazeolite Photochemistry.8.Influence of the Zeolite Physicochemical Parameters on the Laser Flash Photolysis of 1,1-Diphenyl - 2 Propanone Included in Acid Faujasites. *Frances L.Cozens, Hermenegildo Garcia, and J.C.Scanio.* J.Am.Chem.Soc.1993. Vol. 115 pag. 11134-11140.
- 7.- Natural- Abundance Two- Dimensional Si MAS NMR Investigation of the Three- Dimensional Bonding Connectivities in the Zeolite Catalyst ZSM-5. *C.A.Fyfe, H.Grodey, Y.Feng, and G.T. Kokotailo.* J.Am.Chem.Soc.1990. Vol. 112, pag. 8812-8820
- 8.- Zeolite Molecular Sieves. *Donald W. Breck.* John Wiley & Sons. 1974, pag. 4-5,447-452,475-476.
- 9.- Si Al and H Solid- State NMR Study of the Surface of Zeolite MAP. *Stuart W Carr. Barbara Gore and Michael W.Anderson.* Chem.Mater 1997. Vol. 9, pag. 1927-1932.
- 10.- Modeling of a Zeolite Column for the Removal of Fission Products From Molten Salt. *R.K.Ahluwala, H.K.Gayer, C.Pereira, andJ. P.Ackerman.* Ind.Eng.Chem.Res.1998. Vol. 37, pag. 145-153.

- 11.- Gas Adsorption Isotherm for Dealuminated Zeolite. *Dieter Bathen, Hanner Schmidt-Traub, and Marcus Simon.*
Ind.Eng.Chem.Res.1997. Vol. 36, pag. 3993-3994
- 12.- Chemical Liquid Deposition Zeolite With Controlled Pore- Opening Size and Shape Selective Separation of Isomers. *Ying-Hong Yue, Yi Tang, Yi Liv, and Zi Gao.* Ing.Eng.Chem.Res.1996. Vol. 35, pag. 430-433.
- 13.- Separations of C₄ and C₆ Isomers in ZSM-5 Tubular Membranes. *Joaquín Coronas, Richard D. Nonle , and Johon L.Falconer.*
Ind.Eng.Chem. Res.1998. Vol. 37, pag. 166-176.
- 14.- Fluctuations in Zeolite Aperture Dimensiones Simulted by Crystal Dynamics *M.W. Deem, J.M.Newsan, and J.A. Craghton.*
J.Am.Chem.Soc.1992. Vol. 114, pag. 7198-7207.
- 15.- Zeolite Chemistry and Catalysis. *Jule A. Rabo.* ACS Monograph 171,1997.
- 16.- Heterogeneous Catalysis in Liquid Phase Transformations of Importance in the Industrial Preparation of Fine Chemicals. *James H. Clark and Duncan J. Macquarrie .*
Organic Process Research & Development 1997. Vol. 1 pag. 149-162.
- 17.- An Extremely Active Solid Acid Catalyst. Nafion Resin / Silica Composite, for the Friedel - Crafts Benzylolation of Benzene and p- Xylene With Benzyl Alcohol. *Qun Jun, Mark A. Harmer, and William E. Farneth.*
Ind. Eng. Chem. Res 1997. Vol. 36, pag. 5541-5544.
- 18.- Zeolitas en Fermentación de Melazas. *Dr. Carlos R. Barahora, Dr. Iván Córdova Hugo Toledo Pineda, Fermín Morales Jiménez .*
Rev.Soc.Quím 1996. Vol. 40 pag. 8-9
- 19.- La Zeolita una Piedra que Hierve. *Pedro Bosch, Isaac Schifter*
La Ciencia / 55 Desde México 1989.
- 20.- Alkilation Reactions in Near - Critical Water in the Absence of Acid Catalysts. *Karen Chanler, Fenghua Deng, Angela K. Dillow , Charles L. Liotta , and Carles L. Liotta, and Charles A. Eckert.*
Ind. Eng. Chem. Res 1997.Vol. 36, pag. 5175-5179.
- 21.-.Pd/δ- Al₂O₃ Catalysts for Isoprene Selective Hydrogenation : Regeneration of Water - Porsoned Catalysts. *Jen- Ray Chang, Tzong - Bin Lin, and Chil-Hung Cheng.* Ind. Eng. Chem. Res. 1997 Vol. 36 pag 5096-5112..

- 22.- Hydrocracking and Hydroisomerization of High - Density Polyethylene and Waste Plastic Over Zeolite and Silica - Alumina -Supported Ni - Mo Sulfides.
Weibing Ding, Jing Liang, and Larry L. Anderson.
Energy & Fuels 1997. Vol 11, pag. 1219-1224.
- 23.- Catalytic Conversion of Polyolefins Into Liquid Fuels Over MCM-41: Comparison With ZSM-5 and Amorphous SiO₂ - Al₂O₃ . *J. Aguado , J.L. Sotelo, D.P Serrano, J.A. Calles, and J. M. Escola.*
Energy & Fuels 1997. Vol,11 pag. 1225-1231
- 24.- Activity and Regenerability of Sulfated Zirconia Superacid Catalysts in Isobutane /1-Butene Alkilation. *Debasish Das and Dipak K. Chakraborty.*
Energy & Fuels 1998. Vol. 12, pag. 109-114.
- 25.- Kinetics of the Liquid Phase Hydrogenation of Di-and Trisubstituted Alkylbenzenes Over a Nickel Catalyst. *S. Toppinan , T. K. Ranutakylä, T.Salmi , and J. Aittamaa.* Ind.Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, pag. 4424-4433.
- 26.- Alkilation of Aromatic Hydrocarbons With Alcohols. *Rych,H.G. ; Pass , F. ; Rumpf Schutzner, P.* Erdoel, Erdgas, Kohle 1986. Vol. 102, pag. 33-37.
- 27.- Synthetic Zeolites. *George T. Kerr.* Scientific American July 1989. Pag. 82-87.
- 28.- Catalytic Activity of ZSM-22 Zeolites in the Skeletal Isomerization Reaction of 1-Butene. *Rune Byggningsbacka , Lars- Eric Lindfors , and Narendra Kumar.*
Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag. 2990-2995.
- 29.- Catalytic Conversion of Canola Oil Over Potassium - Impregnated HZSM-5 Catalysts : C₂ - C₄ Olefin Production and Model Reaction *Studies Sai P. R. Katikaneni , John D. Adjaye , Raphael O. Idem , and Narendra N. Bakhshi.*
Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, pag. 3332-3346.
- 30.- Production of Ethylene From Hydrous Ethanol on H- ZSM- 5 Under Mild Conditions. *Cory B. Phillips and Ravindra Datta .*
Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. Pag. 4466-4476.
- 31.- Improved Zeolite Catalysts and Their Use in the Conversion of Ethanol Hinto Higher Hydrocarbons. *Anderson, John Robert , Rajadhayaksha, Rajeer Anand; Weiss, Donald, Eric ; Mole, Thomas ; Wilsheier, Keith George ; Whiteside, Judy Anne.* Eur.Pat.Appl. 1981. Pag. 1-26.
- 32.- Manufacture of BTX Aromatics from Non-Petroleum Raw Material.
Kotasthane,A.N. ; Balakrishnan,I ; Rao, B. S. ; Shiralkar, V.P. ; Chandwadkar, A.J., Kulkarni, S.B. ; Ratnasamy, P.
Indian J. Technol 1993. Vol. 21, pag. 218-221.

- 33.- Ethylation of Toluene on Pentasil - Type Zeolites. *Elizondo Villarreal, N ; Ivanova, I. I; Romanovskii, B.V. ; Bobyleva, M.S.*
Neftekhimiya 1989. Vol. 29, pag. 756-761
- 34.- Selective Formation of. Alkylaromatics Over Zeolite.. *Park, Sang- Eon ; Chon, Hakze.* Chem .Eng. Commun. 1985. Vol. 34 pag. 137-1441.
- 35.- A. Comparative Study of the Conversion of Ethanol and of Ethylene Over the "Mobil " Zeolite Catalyst, H-ZSM-5. An Application of the Benzene Sequestration Test. *Desmund V. Doss and Allan L. Odell.*
Can. J. Chem. 1989. Vol. 67. Pag. 1732-1734.
- 36.- Alkylation of Benzene With Ethanol to Ethylbenzene . *Zhao, Guochun , Lu, Renjie; Shi, Baixian.* Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi 1992. Vol. 8, pag. 219-223.
- 37.- Shape- Selective Reaction of Ethylbenzene for Production of p-Diethylbenzene Over Mg HZSM-5 Catalysts. *Zhan, Biezeng; Zeng,Zhaohuai.*
Shiyou Huagong 1989. Vol, 18, pag. 92-95.
- 38.-Conversion of Methanol and Ethanol to BTX Aromatics [Bencene-Toluene-Xylene] over high silica zeolite. Catalysts. *Balkishnan, I; Rao, B. S.; Shiralka, V. P.; Kotasthane, A. N.; Kulkarni, S.J.; Chandwadkar, A. J.; Kulkarni, S. B.; Ratnaswamy, P.* Proc. Catsympo 80, Natl. Catal. Symp. 1983, pag. 11-15.
- 39.-Methanol Conversion to Hidrocarbons with Zeolites and Cocatalyst..*Seddon, Duncan; Mole, Thomas; Whiteside, Judyanne.* PCT int. Appl. 1982.
- 40.-Deactivation Kinetics of Toluene Alkylation with Methanol over Magnesium-Modified ZSM-5. *José L. Sotelo; Maria A. Ujina; José. Valverde; and David P. Serrano.* Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol 35, pag. 1300-1306.
- 41.-Influence of Coke Deposition on Selectivy in Zeolite Catalysis. *D. Chen, H. P. Rebo, K. Moljord, and A. Holmen.*
Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag. 3473-3479.
- 42.-Conversion of Butanol-Acetone Fermentation Products with Diferent Water Content, to Aromatic Hidrocarbons over Zeolite type HZSM-11 in one step. *O. A. Anunziata, O. A. Orío, L. B. Pierella, M. C. Aguirre, C. F. Pérez.* Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. 1987. Vol. 17 pag. 271-288.
- 43.-Concentrtium-Dependent Kinetics Model for Catalysts Deactivation in the MTG Process. *Pedro L. Benito, Ana G. Gayubo, Andres T. Aguayo, Martha Castilla, and Javier Bilbao.* Ind. Eng. Chem.Res. 1996. Vol. 35, pag. 81-89.

- 44.-Characterization of Coke Formed in the Pyrolysis of Polyethylene. *Valeriu Cozzani*. Ind. Eng. Res. 1997. Vol. 36, pag. 5090-5095.
- 45.-Formation of Carbonaceous Compounds from Propene and Isobutene over a 5A Zeolite Influence of Temperature on their Compositions and Locations. *Y. Boucheffa, C. Thonazeau, P. Cartraud, P. Magnoux, and M. Guisnet*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag. 3198-3204.
- 46.-Deposition and Characteristics of Coke over a H-ZSM5 Zeolite – Based Catalysts in the MTG Process. *Pedro L. Benito, Ana G. Guayubo, Andres T. Aguayo, Martín Oleazar, and Javier Bilbao*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, pag. 3991-3998.
- 47.-Regeneration of Nickel Catalysts Deactivated by Filamentous Carbon. *D. Duprez, K. Fadili, and J. Barbier*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag. 3180-3187.
- 48.-Some Aspects of the Mechanisms of Catalytic Reforming Reactions. *P. Govind Menon*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag 3282-3291.
- 49.-Catalysts Equilibration for Transformation of Methanol into Hydrocarbons by Reaction- Regeneration Cycles. *Pedro L. Benito, Andrtes T. Aguayo, Ana G. Gayubo, and Javier Bilbao*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, pag. 2177-2182.
- 50.-Robust Regulation of Temperature in Reactor Regenerator Fluid Catalytic Cracking Units. *José Alvarez-Ramírez, Ricardo Aguilar and Felipe López-Isunza*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, pag. 1652-1659.
- 51.-Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template. *J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, and J. J. Rodríguez*. Chem. Matter 1998. Vol. 10, pag 550-558.
- 52.-Deactivation and Regeneration of a Chlorinated Alumina Catalyst used in the Skeletal Isomerization of n-Butenes. *Ana G. Guayubo, Francisco J. Llorents, Emilio A. Cepeda, and Javier Bilbao*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36, pag. 5189-5195
- 53.- Productos para Cromatografía. Supelco 1997
- 54.- JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Centre for Diffraction Data (1993).

ANEXOS

ANEXO A

2325
2303

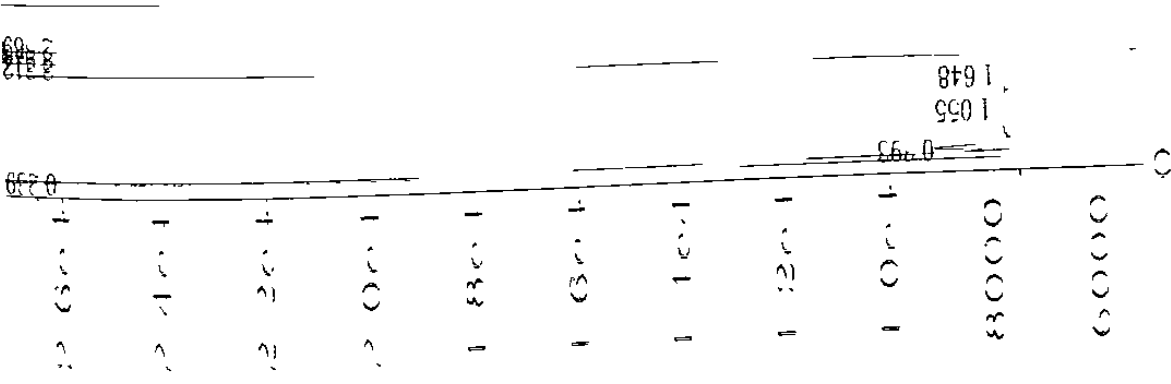
1 0000
1 1000
1 2000
1 3000
1 4000
1 5000
1 6000
1 7000
1 8000
1 9000
2 0000
2 1000
2 2000
2 3000
2 4000
2 5000
2 6000
2 7000
2 8000
2 9000
3 0000
3 1000
3 2000
3 3000
3 4000
3 5000
3 6000
3 7000
3 8000
3 9000
4 0000
4 1000
4 2000
4 3000
4 4000
4 5000
4 6000
4 7000
4 8000
4 9000
5 0000
5 1000
5 2000
5 3000
5 4000
5 5000
5 6000
5 7000
5 8000
5 9000
6 0000
6 1000
6 2000
6 3000
6 4000
6 5000
6 6000
6 7000
6 8000
6 9000
7 0000
7 1000
7 2000
7 3000
7 4000
7 5000
7 6000
7 7000
7 8000
7 9000
8 0000
8 1000
8 2000
8 3000
8 4000
8 5000
8 6000
8 7000
8 8000
8 9000
9 0000
9 1000
9 2000
9 3000
9 4000
9 5000
9 6000
9 7000
9 8000
9 9000
10 0000

0.981
0.853
0.61
1.576

100

100

11
A R

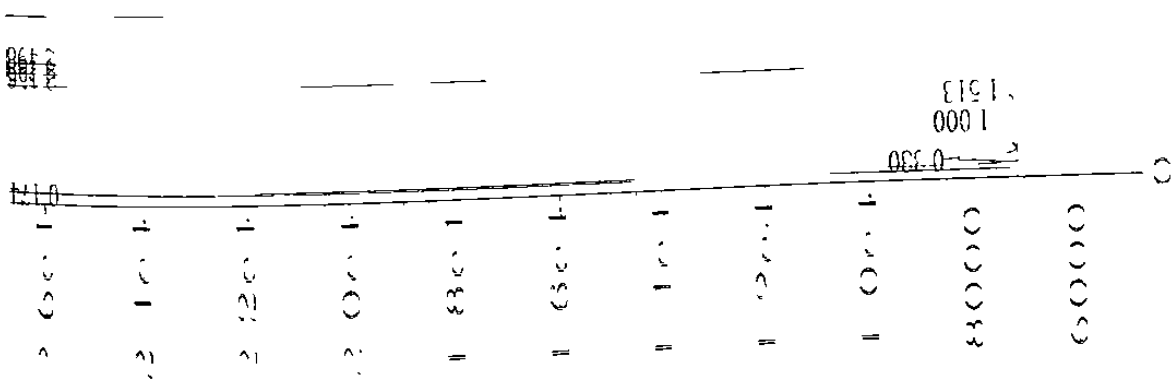


0230

1055

1648

0.93



0.300
1.000
1.513

1975
1976
1977

1. 680 1.0
2. 110 1
3. 200 1
4. 000 1
5. 830 1
6. 600 1
7. 100 1
8. 100 1
9. 000 1
10. 000 1
11. 000 1
12. 000 1
13. 000 1
14. 000 1
15. 000 1
16. 000 1
17. 000 1
18. 000 1
19. 000 1
20. 000 1

1691
0.881
0.391

0

0.1

0

2.32

1.91

2.32

2.1

2.12

2.0

1.83

1.63

1.41

1.2

1.0

0.83

0.63

0.313

4.808

1.534

0.2

0.1

1.1

1.0

3473
3474

8810

2 6300 1

2 1000 1

2 2000 1

2 0000 1

1 8300 1

1 6000 1

1 1000 1

1 2000 1

1 0000 1

6860
0788
2200

8810

1 183

830000

600000

000

0

0

310

1 300 1

2 500 1

3 100 1

4 200 1

5 000 1
0.1810

1 300 1

1 600 1
0.311

1 400 1

1 200 1

1 000 1
0.2660

33000

>()

0 1

0

0.2660
0.311

60
50
40

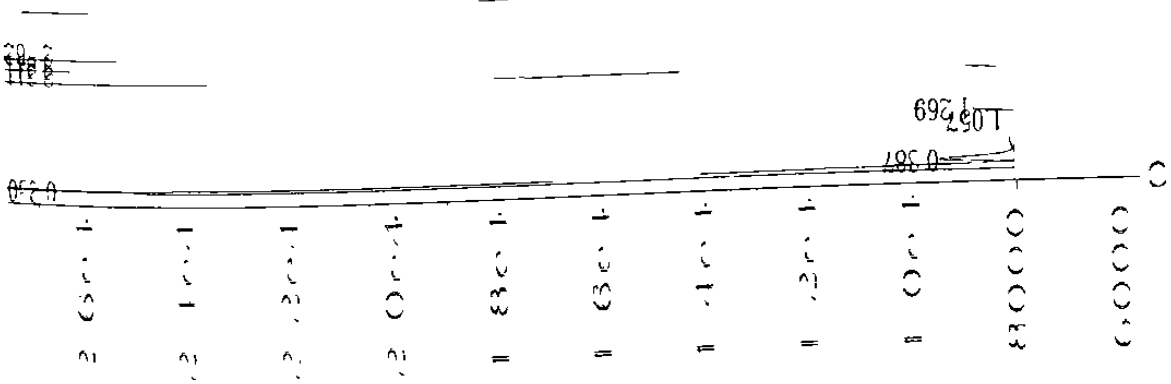
2 330.1
3 600.1
2 100.1
2 300.1
2 000.1
1 330.1
1 600.1
1 100.1
1 200.1
1 000.1
30000

56.0
1052
1382

00

10

0



1.56

1.14

00

01

1000

1057269

1000

0

Jan

Feb

Mar

Apr

May

Jun

Jul

Aug

Sep

Oct

Nov

Dec

1000

1000

2000

2000

2000

2000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

0

1000
1000

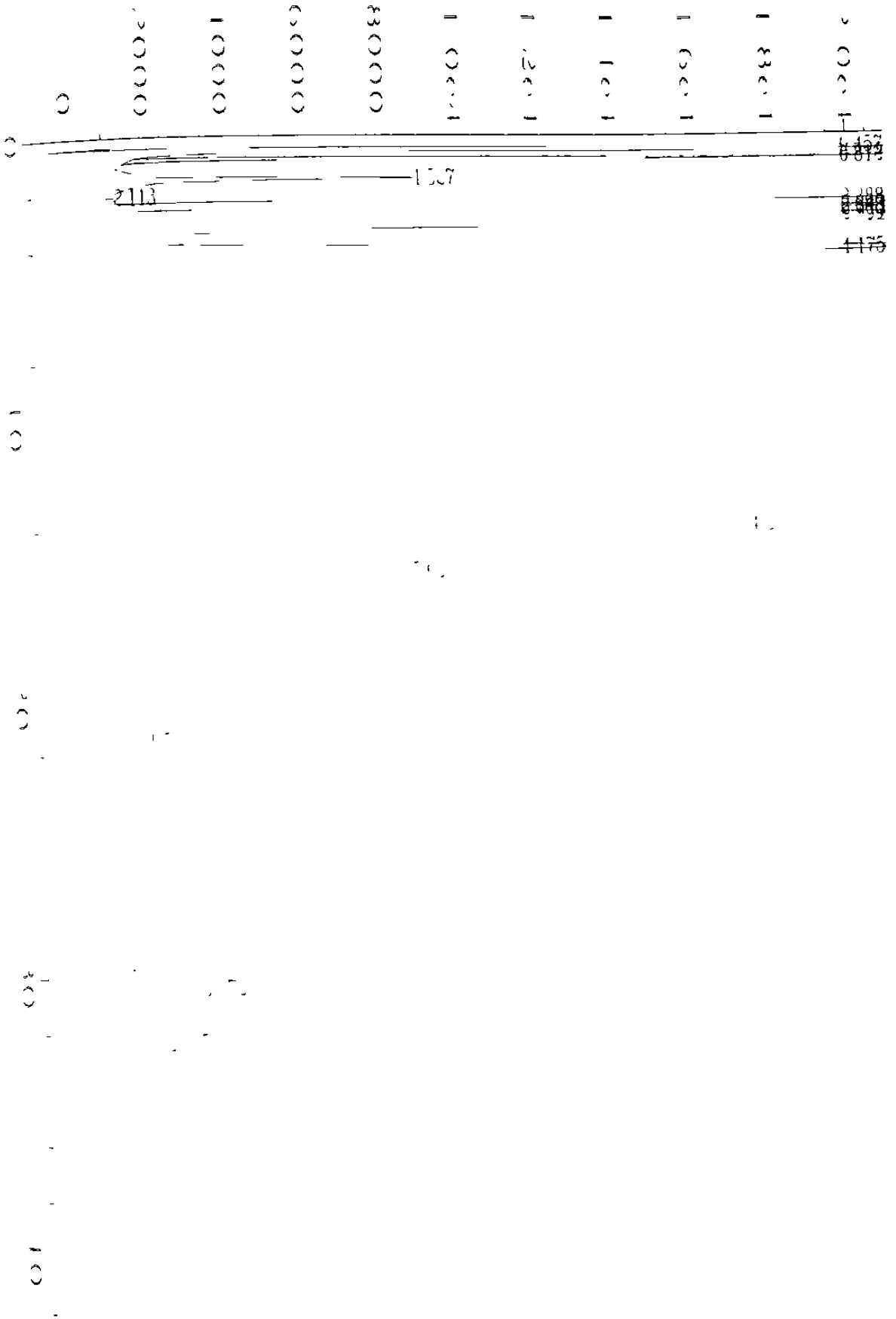
1000

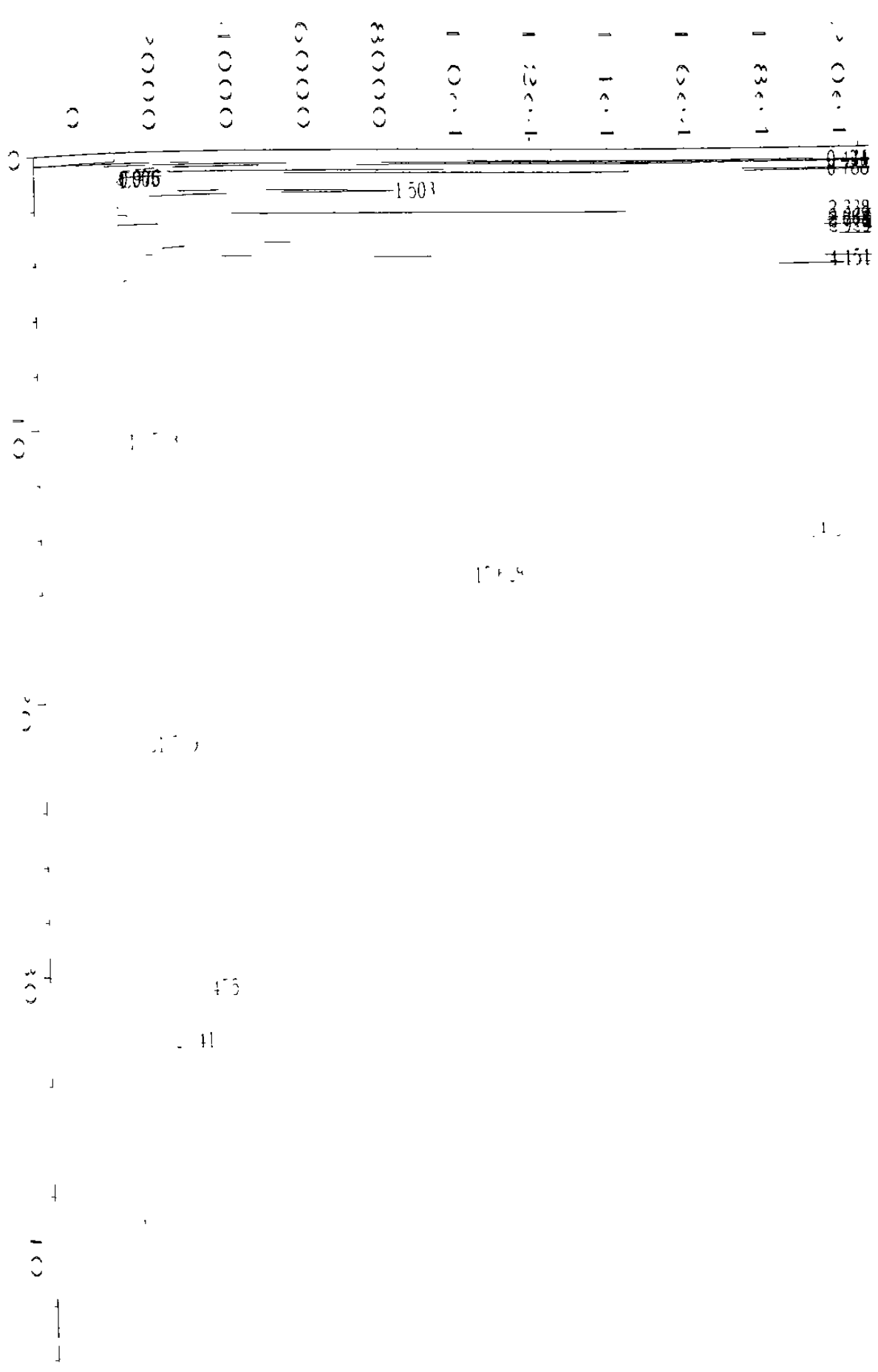
1000

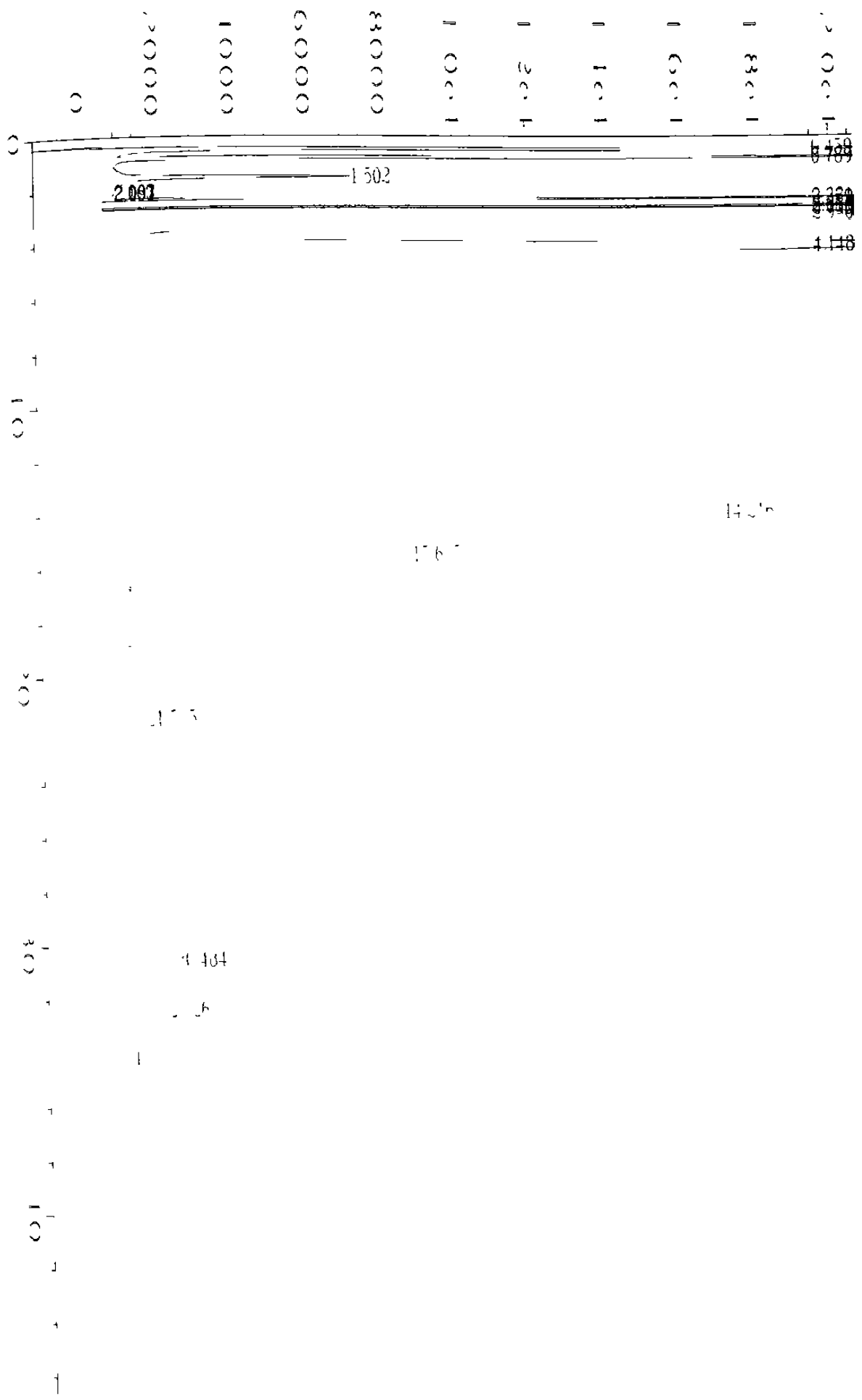
1000

ANEXO B









0

100000

100000

500000

300000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

0

+

+

+

100

+

+

+

+

200

+

+

+

+

300

+

+

+

+

400

+

+

+

200

1502

118

148

150

148

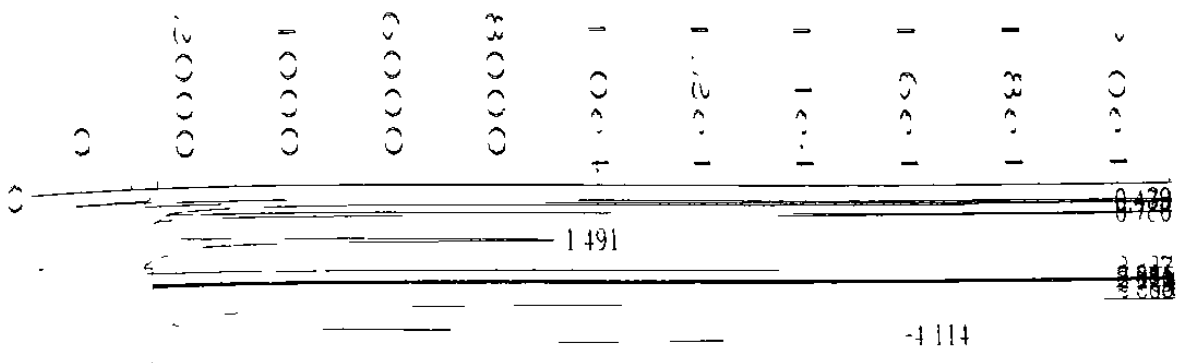
176

176

148

150

1



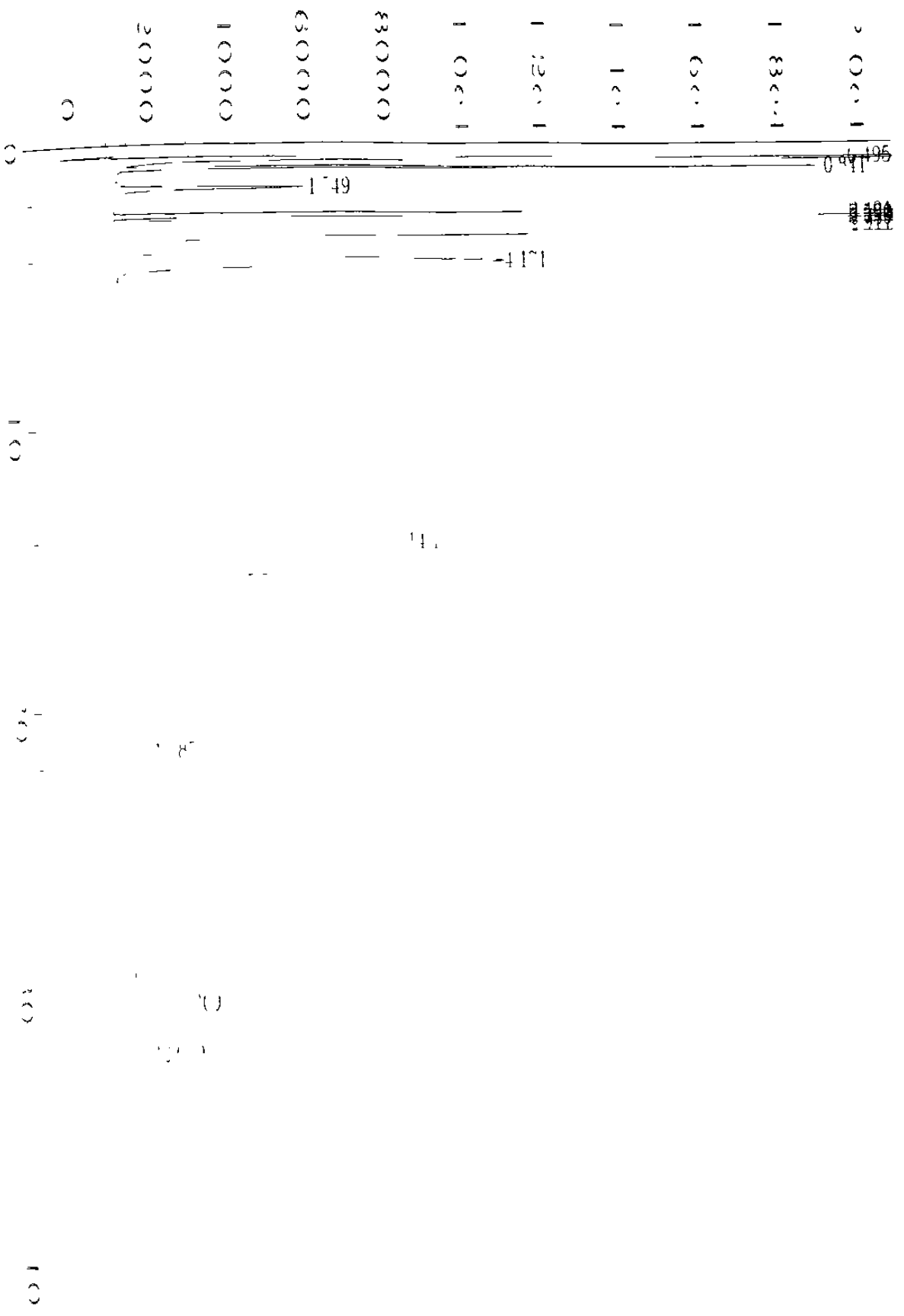
100

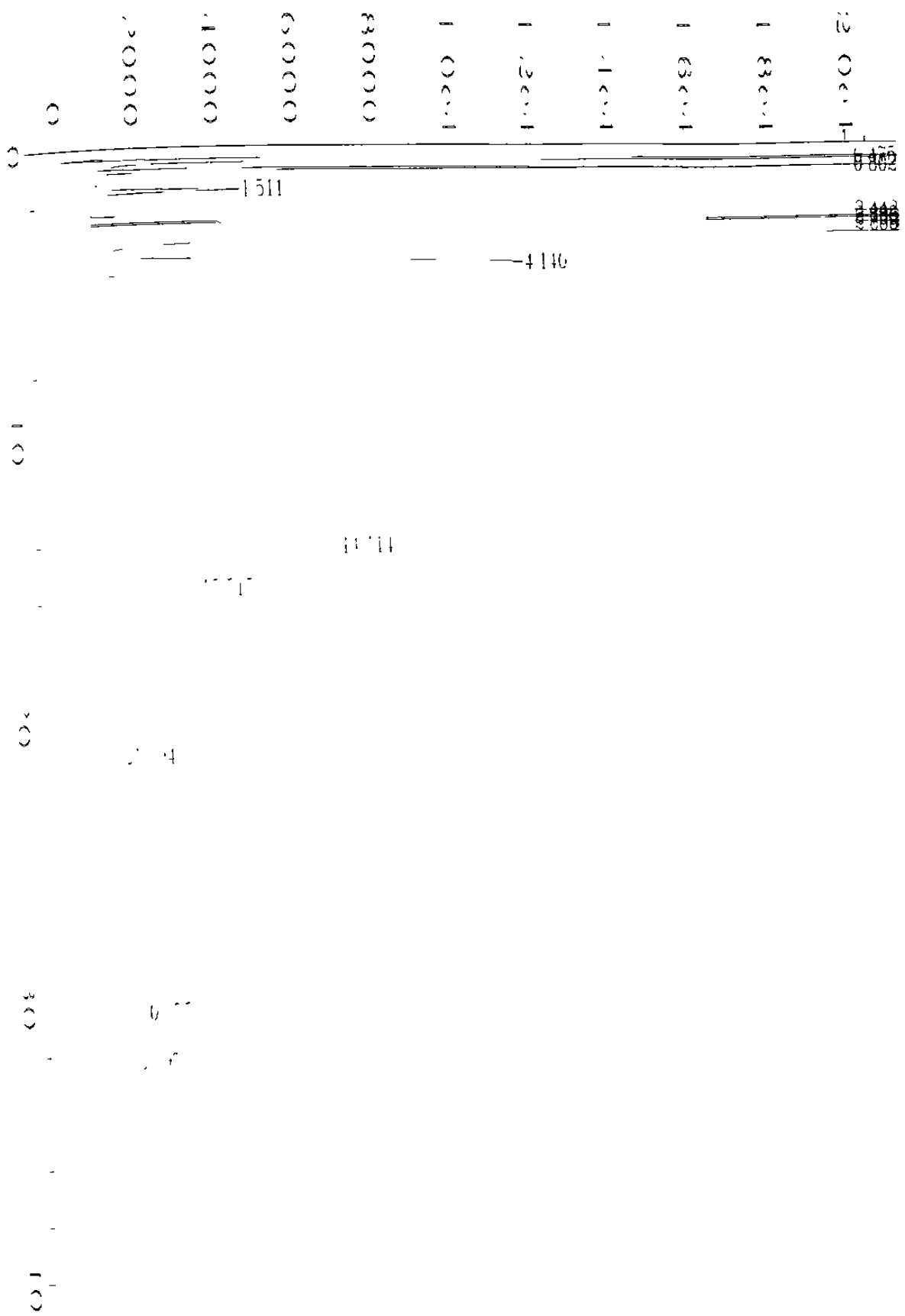
200

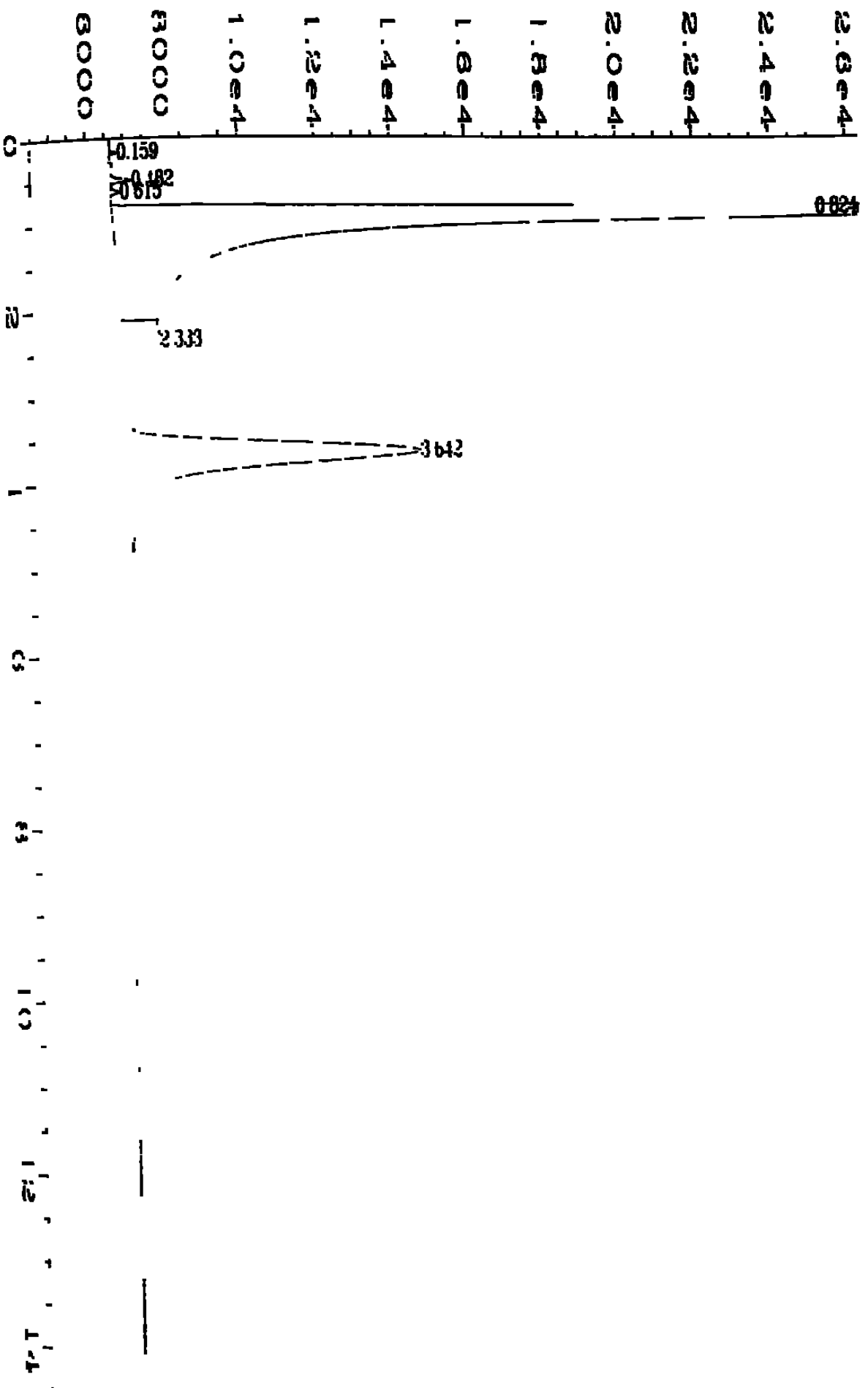
300

400

38776







ANEXO C

ANEXO C

CALCULO DE LA CONVERSION DEL TOLUENO Y ETANOL.

Para el Tolueno:

Datos:

Flujo de alimentación de la mezcla = 0.1 ml/min.

Relación molar T/E = 3

PMT = 92 gr/mol

PM_{Et} = 46 gr/mol

$\rho_{\text{Mezcla}} = 0.85 \text{ gr/ml}$

Flujo de salida de la fase orgánica = 0.0783 ml/min

Cálculos:

ENTRADA

$$\begin{aligned} \text{Flux másico de la mezcla} &= (0.1 \text{ ml/min})(0.85 \text{ gr/ml}) \\ &= 0.085 \text{ gr/min} \end{aligned}$$

$$PM_{\text{Mezcla}} = 0.75(92) + 0.25(46) = 80.5 \text{ gr/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Flujo molar de la mezcla} &= 0.085 \text{ gr/min} / 80.5 \text{ gr/mol} \\ &= 1.056 \times 10^{-3} \text{ mol/min} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Flux másico del tolueno} &= (0.75)(1.056 \times 10^{-3} \text{ mol/min})(92 \text{ gr/mol}) \\ &= 0.0783 \text{ gr/min}\end{aligned}$$

SALIDA

Fase orgánica:

$$\rho = 0.86 \text{ gr/ml}$$

$$\text{Flux másico} = (0.86 \text{ gr/ml})(0.0783 \text{ ml/min}) = 0.0673 \text{ gr/min}$$

$$\text{Flux másico del tolueno} = (0.0673 \text{ gr/min})(\% \text{ peso del tolueno}/100)$$

Sustituyendo los valores obtenidos en los cromatogramas:

$$\begin{aligned}\text{Flux másico del tolueno} &= (0.0673 \text{ gr/min})(0.991091) \\ &= 0.0667 \text{ gr/min}\end{aligned}$$

$$\% \text{ Conversión de tolueno} = (\text{FMTe} - \text{FMTs}) / \text{FMTe} \times 100$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\% \text{ Conversión} &= (0.07285 \text{ gr/min} - 0.0667 \text{ gr/min}) / 0.07285 \text{ gr/min} \times 100 \\ &= 8.44\%\end{aligned}$$

De ésta misma manera se realizan para los demás cromatogramas.

Para el etanol:

ENTRADA

$$\begin{aligned}\text{Flux másico} &= (0.25)(1.056 \times 10^{-3} \text{ mol/min})(46 \text{ gr/mol}) \\ &= 0.01215 \text{ gr/min}\end{aligned}$$

SALIDA

Fase acuosa:

$$\rho_{acuosa} = (0.8287)(1 \text{ gr/ml}) + (0.1685)(0.79 \text{ gr/ml}) = 0.9618 \text{ gr/ml}$$

$$\text{Flujo de salida de la fase acuosa} = 0.0021 \text{ ml/min}$$

$$\begin{aligned} \text{Flux másico de la fase acuosa} &= (0.9618 \text{ gr/ml})(0.0021 \text{ ml/min}) \\ &= 2.019 \times 10^{-4} \text{ gr/min} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Flux másico del etanol} &= (2.019 \times 10^{-4} \text{ gr/min})(0.1685) \\ &= 3.4 \times 10^{-5} \text{ gr/min} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Conversión de etanol} = (\text{FMEe} - \text{FMEs}) / \text{FMEe} \times 100$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \% \text{ Conversión} &= (0.01215 \text{ gr/min} - 3.4 \times 10^{-5} \text{ gr/min}) / 0.01215 \text{ gr/min} \times 100 \\ &= 99.7\% \end{aligned}$$

ANEXO D

ANEXO D

De la figura 3.8a. tenemos que:

$$\ln C = \ln a + b \ln t \quad (a)$$

Donde:

$\ln a$: es el punto cuando la recta corta a la ordenada.

b : es la pendiente de la recta.

De (a) deducimos la ecuación.

$$\ln (C / t^b) = \ln a$$

Sacando antilogaritmo

$$C = at^b \quad (b)$$

Calculando $\ln a$ y b :

De (a) cuando $\ln t = 0$; $\ln C = \ln a$

De la tabla 3.2 $\ln C = -2.6751$, por lo tanto $\ln a = -2.6751$

Entonces : $a = 0.0689$

La pendiente la calculamos con la siguiente ecuación:

$b = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)$ entonces:

$$b = [-2.6751 - (-1.6348)] / [0 - 2.0794] = 0.5003$$

$$b = 0.5$$

Sustituyendo en ecuación (b)

$$C = 0.0689 t^{1/2}$$

Donde :

$$C [=] \text{ grs.}$$

$$a [=] \text{ gr / hr}^{1/2}$$

$$t [=] \text{ hr.}$$

De la misma forma se dedujo la ecuación para el por ciento de coque depositado sobre la zeolita, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\% C = 2.2965 t^{1/2}$$

