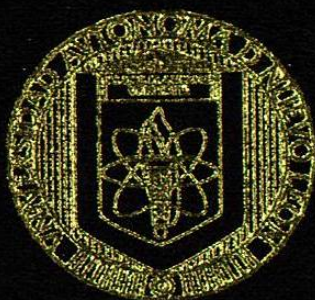


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



INVESTIGACION DE LA ACTIVIDAD Y  
SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES  
MODIFICADOS DEL TIPO ZEOLITA EN LA  
ALQUILACION DEL TOLUENO

FOR

RICARDO OBRECON GUERRA

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

MARZO 2001

TM

Z5521

FCQ

2001

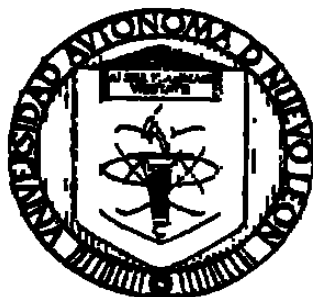
02



1020145416



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**INVESTIGACION DE LA ACTIVIDAD Y  
SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES  
MODIFICADOS DEL TIPO ZEOLITA EN LA  
ALQUILACION DEL TOLUENO**

**POR**

**RICARDO OBREGON GUERRA**

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

**MARZO 2001**

04 - 51760

TH  
ZSS 1  
FQ2  
2001  
O2



FONDO  
TESIS

**INVESTIGACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE  
CATALIZADORES MODIFICADOS DEL TIPO ZEOLITA EN LA  
ALQUILACIÓN DEL TOLUENO**

Aprobación de la tesis

---

Dra. Nora Elizondo Villarreal  
Asesora y Director de Tesis

---

Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín  
Co-Asesora y Sinodal

---

Dra. Leticia M. Torres Guerra  
Revisor y Sinodal

---

Dr. Luis Carlos Torres González  
Revisor y Sinodal

---

M.C. Martha Alicia Suárez Herrera  
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

## DEDICATORIA

Gracias por tu amistad que con gusto conservo;  
por tus palabras y consejos siempre de aliento;  
por hacerme ver mis debilidades y errores a tiempo;  
por estar conmigo en los malos y buenos momentos;  
por tu comprensión.

A ti, que sin pedir nada a cambio me ayudastes  
A seguir creyendo que amor y amistad  
No solamente son conceptos y palabras  
Sino entrega noble y desinteresada.

Mi esposa MARTHA E. MORALES

A mis hijos seres magnificos que me ha enseñado a gozar todo, a reir y a ser feliz.

PAOLA Y DANIEL

Mis padres por su gran apoyo

ISIDRO OBREGON

Ma. MAGDALENA GUERRA



## AGRADECIMIENTOS

Para la Dra. Nora Elizondo Villarreal, y la Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín, mi agradecimiento por el apoyo y asesoría que me brindaron en el presente trabajo, sin lo cual no hubiera sido posible.

Al Ing. Oscar Recio Cantú director de la Facultad de Ciencias Físico- Matemáticas gracias por sus atenciones y apoyo brindado.

Y a todas las personas que directamente o indirectamente contribuyeron a la realización de la misma.

# INDICE GENERAL.

<b>Indice de figuras</b> -----	<b>I</b>
<b>Indice de tablas</b> -----	<b>III</b>
<b>Resumen</b> -----	<b>V</b>

## **Capítulo I**

### **Introducción**

1.1 Generalidades-----	2
1.2 La catálisis-----	3
1.3 Las zeolitas como catalizadores-----	6
1.4 Antecedentes-----	13
1.5 Objetivo-----	17
1.5.1 El Objetivo particular-----	17
1.6 El mecanismo de la reacción-----	17
1.7 La zeolita ZSM-5 como catalizador-----	20

## **Capítulo II**

### **Método Experimental**

2.1 El sistema catalítico-----	24
2.2 El reactor catalítico-----	24
2.3 El intercambio iónico-----	26
2.4 La cromatografía de gases-----	28

2.4.1	Análisis cualitativo y cuantitativo	29
2.4.1.1	Análisis cualitativo	29
2.4.1.2	Análisis cuantitativo	30
2.4.2	Columna para cromatografía de gases	30
2.4.3	Detectores de conductividad térmica (TCD)	31
2.5	Método catalítico experimental	33
2.5.1	Preparación catalítica	33
2.5.2	Método experimental para la investigación de la actividad y la selectividad del catalizador ZSM-5	34
2.5.3	Reacción catalítica	35
2.5.4	Sistema analítico	36
<b>Capítulo III</b>		
	<b>Resultados</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo IV</b>		
	<b>Conclusiones</b>	<b>54</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>

## INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Representación de las reacciones catalíticas en la superficie del catalizador---	5
Figura 2. (a) Dos tetraedros $\text{Si}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ unidos por partición de vértices, (b) Anillos de 6 tetraedros que contienen dos átomos de Al y cuatro de Si.(c) Versión abreviada del mismo de 6 tetraedros.-----	8
Figura 3. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [100], a lo largo de los canales sinusoidales.-----	21
Figura 4. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos.-----	21
Figura 5. Esquema del sistema catalítico.-----	25
Figura 6. Análisis cromatográfico de los productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol a 450 °C.-----	41
Figura 7. Tenemos la dependencia de la conversión del tolueno y la selectividad del <i>p</i> -X con respecto a la temperatura. -----	45
Figura 8. Observemos como la cantidad del grupo de xileno disminuye y la cantidad de benceno pasa por un máximo al incrementarse la temperatura en este intervalo. El máximo de benceno se encuentra a los 450 °C.-----	45
Figura 9. Relación de la conversión de tolueno y la selectividad en la producción del isómero <i>p</i> -X con respecto a la temperatura en la reacción de alquilación del tolueno con etanol.-----	46
Figura 10. Conversión del tolueno y la selectividad de <i>p</i> -X en función de la temperatura en la reacción de desproporción del tolueno.-----	48
Figura 11. Relación de la conversión del tolueno y la producción selectiva del isómero <i>p</i> -X con respecto a la temperatura, en la reacción de desproporción del tolueno.-----	49

Figura 12. a) Resultados de los productos en la alquilación del tolueno con etanol a 450 °C. b) En la gráfica se muestra los resultados del análisis cromatográfico de los productos de la reacción de desproporción del tolueno a 450 °C.-----50

Figura 13. Comparación de los resultados en la alquilación del tolueno y la desproporción de tolueno. a) Comparación de la conversión del tolueno. b) Selectividad de *p*-X. c) Selectividad del grupo xileno. d) Producción de benceno.-----51

## INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas-----	10
Tabla 2. Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con las columna Bentone 34 para el análisis de la fase orgánica.-----	36
Tabla 3. Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con la columna Porapack Q para el análisis de la fase acuosa.-----	36
Tabla 4. Resultados de la alquilación del tolueno con etanol usando un catalizador del tipo zeolita en su forma decationizada.-----	42
Tabla 5. Resultados de la desproporción del tolueno con un catalizador del tipo zeolita ZSM-5, en su forma decationizada.-----	44

## ABREVIATURAS

p-	para
m-	meta
o-	orto
<i>p-X</i>	para-xileno
<i>m-X</i>	meta-xileno
<i>o-X</i>	orto-xileno
T	tolueno
B	benceno
E	etanol
<i>p-ET</i>	para-etiltolueno
TPA	ácido tereftálico
DMT	dimetiltereftalato
PBT	tereftalato de polibutileno
SBU	Secondary Bulding Units
TCD	detector de conductividad térmica

## RESUMEN

Este trabajo es una parte del proyecto CONACYT 1481P-A: "Investigación de la actividad, selectividad y regeneración de catalizadores modificados en la alquilación del tolueno"; PAICYT-UANL CA041-98 y CA392-00.

El principal derivado del para-xileno es ácido tereftálico (TPA), y el dimetiltereftalato (DMT). La aplicación más importante del ácido tereftálico y el dimetiltereftalato es la producción de tereftalato de polietileno usado principalmente en la industria textil. Sin embargo, otras aplicaciones como la fabricación de poliésteres insaturados y el tereftalato de polibutileno (PBT), están adquiriendo cada vez mayor importancia en la industria de los plásticos.

Este trabajo se realizó en un sistema catalítico con reactor de lecho fijo diferencial y el catalizador utilizado fue la zeolita sintética ZSM-5 decationizada. Se trabajó en un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C, a una velocidad de alimentación de 2ml/h, una relación molar de 3:1 de tolueno/etanol. El catalizador se regeneró después de cada prueba catalítica a una temperatura de 550 °C con aire por 5h y con nitrógeno por 3h. La fase orgánica de los productos de la reacción se analizó por cromatografía de gases en una columna empacada de bentone 34.



En la alquilación del tolueno con etanol la conversión del tolueno fue de 14 % y la selectividad del isómero para-xileno fue de 35 %. Para aumentar la selectividad se realizaron experimentos con reactivos individuales, en la reacción de desproporción del tolueno la conversión del tolueno fue de 15% y la selectividad del isómero para-xileno alcanzó el 97%.

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 GENERALIDADES.

El avance más significativo dentro de los materiales inorgánicos, en la segunda mitad del siglo veinte fue el descubrimiento y desarrollo de los materiales con estructura tridimensional que pueden comportarse como mallas moleculares. Las zeolitas naturales o minerales que pueden adsorber selectivamente compuestos dentro de su estructura fueron descubiertas en el siglo XIX, sin embargo no fue hasta 1948 que Barrer[1] reportó la primera síntesis de un análogo de zeolita natural. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura tridimensional está construida de unidades tetraédricas de  $(\text{Si}^{+4}\text{O}_4^{-2})$  y  $(\text{Al}^{+3}\text{O}_4^{-2})$ . Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, pudiendo de esta manera ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos como mallas moleculares.

Las zeolitas sintéticas han revolucionado los procesos de la industria del petróleo tales como: la producción de gasolina por cracking catalítico a partir de hidrocarburos más pesados, proceso que depende considerablemente de la actividad catalítica de las zeolitas sintéticas; la producción selectiva de para-

etiltolueno (*p*-ET), para-xileno (*p*-X), mediante las reacciones de alquilación y desproporción de tolueno respectivamente; etc.

El petróleo crudo es separado inicialmente por destilación fraccionada para obtener productos ligeros como metano, propano, gasolinas y productos pesados como alquitrán y gasóleo (moléculas pesadas). Las moléculas de gasóleo rutinariamente se descomponen con calor para formar algunos alcanos y alquenos menores, los cuales por medio del proceso de alquilación se convierten en gasolina.

El catalizador más importante en el proceso de craking de hidrocarburos es el formado por alúmina dispersa en una matriz de sílica. Los primeros catalizadores utilizados fueron aluminosilicatos amorfos naturales, llamados bentonitas. Las bentonitas se sustituyeron por catalizadores de sílica-alúmina amorfos, pero obtenidos sintéticamente. En 1960 aparecieron los catalizadores basados de aluminosilicatos cristalinos, llamados zeolitas. [2]

## 1.2 LA CATALISIS.

Podemos definir a un catalizador como una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a

ser un producto. Otra característica importante de algunos catalizadores es su selectividad. [3]

Las reacciones catalíticas se clasifican en homogéneas y heterogéneas. Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en fase líquida, mientras que en las reacciones catalíticas heterogéneas, los reactantes y productos se encuentran generalmente en fase gaseosa y el catalizador en fase sólida, dando un sistema gas-sólido.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson[4], las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse en las siguientes etapas (ver Figura 1):

- 1.- Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. - Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. - Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. -Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
- 5.- Desorción de los productos.
- 6.- Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. - Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

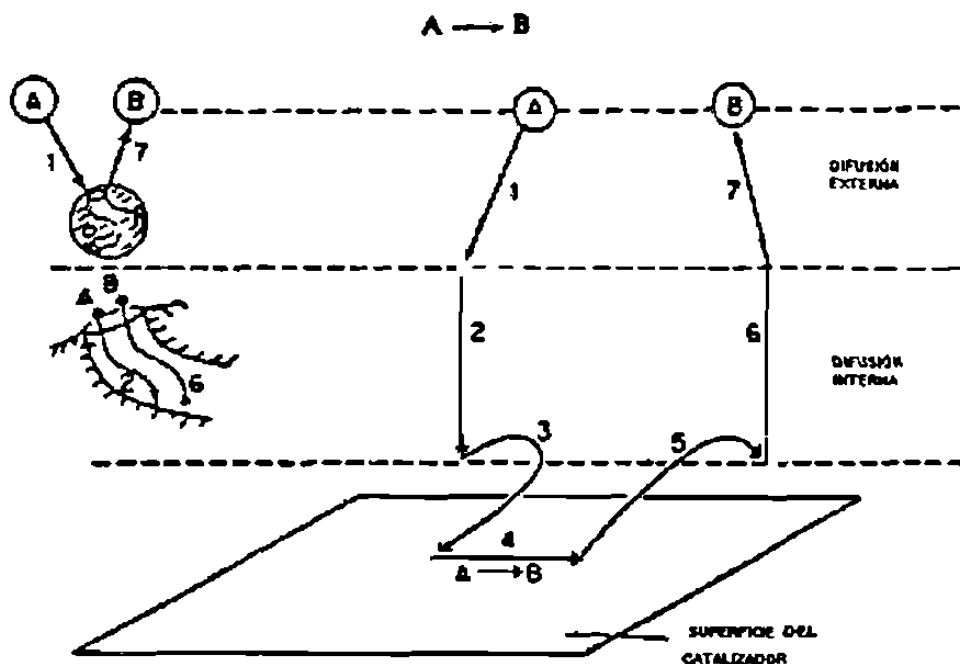


Figura 1. Representación de las reacciones catalíticas en la superficie del catalizador. 1) Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador. 2) Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador. 3) Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador. 4) Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador. 5) Desorción de los productos. 6) Difusión de los productos a través de los poros del catalizador. 7) Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los catalizadores sólidos se pueden clasificar según las características de las fases activas que los componen. Se propone dos grupos: el primero está constituido por elementos y compuestos que presentan propiedades conductoras y semiconductoras. El segundo grupo por los sólidos carentes de electrones libres (aislantes)[5].

Las características de un catalizador sólido son: su actividad para una reacción específica, selectividad, regeneración, propiedades físicas como el área superficial, distribución de poros, estructura cristalina, y las propiedades químicas.

Wheeler[6], Teniendo en cuenta la relación superficial y difusión a través de los poros, llegó a la conclusión de que la estructura porosa afecta a la energía de activación. El efecto de la estructura porosa se relaciona con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura y las dimensiones de las moléculas del reactante.

La característica funcional de un catalizador, es el grado de dispersión de la fase activa. La forma más adecuada para cuantificar esta variable es la determinación del tamaño y la orientación de los cristales.

El grado de dispersión puede definirse como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, que se encuentran en la superficie del catalizador, con respecto al total presente en toda la masa catalítica.

### 1.3 LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas forman un grupo grande de aluminosilicatos hidratados que muestran similitud en composición, asociación y forma de ocurrencia. Son aluminosilicatos cristalinos con estructura tridimensional constituidas por tetraedros de óxidos de sílice y alúmina. Los átomos de Si se unen entre si por compartición de un oxígeno, creando una estructura de tetraedros de  $(\text{Si}^{+4}\text{O}_2^{-2})$ .

Por otro lado, el aluminio al tetracoordinarse con el oxígeno, crea una carga negativa que requiere de un catión adicional para neutralizar la carga, por

ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . En una zeolita parte de los grupos  $(\text{Si}^{+4}\text{O}_2^{-2})$  son remplazados por grupos  $(\text{Al}^{+3}\text{O}_2^{-2})$ . Debido al número de posibles estructuras que pueden resultar de la sustitución de Si por Al, es posible obtener una gran variedad de zeolitas[7]. La fórmula general de la composición de una zeolita es:  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato, ver Figura 2(a). [8]

Las zeolitas son cristalinas y al deshidratarlas queda una estructura porosa uniforme con canales cuyos diámetros varían de 3 a 10 Å.[9] La forma y tamaño de los poros dependen principalmente del tipo particular de zeolita, del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se le somete. [10,11] Las zeolitas son objeto de interés desde hace tres décadas por su alta actividad y selectividad en una gran variedad de reacciones. En muchos casos la selectividad está asociada con la estructura del poro, lo cual permite que solamente ciertas moléculas penetren en el interior del catalizador o que solamente ciertos productos puedan escapar de su interior.[7,8]

El acceso de las moléculas o iones a los canales esta limitado por la abertura de los anillos. Los anillos pueden poseer 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 átomos de oxígeno (en la Figura 2 (b) y (c) se muestra un anillo de 6 como ejemplo). En algunos casos la cavidad interior puede tener diámetro mayor a la abertura; en otros casos el canal tiene diámetros uniformes parecidos a tubos.



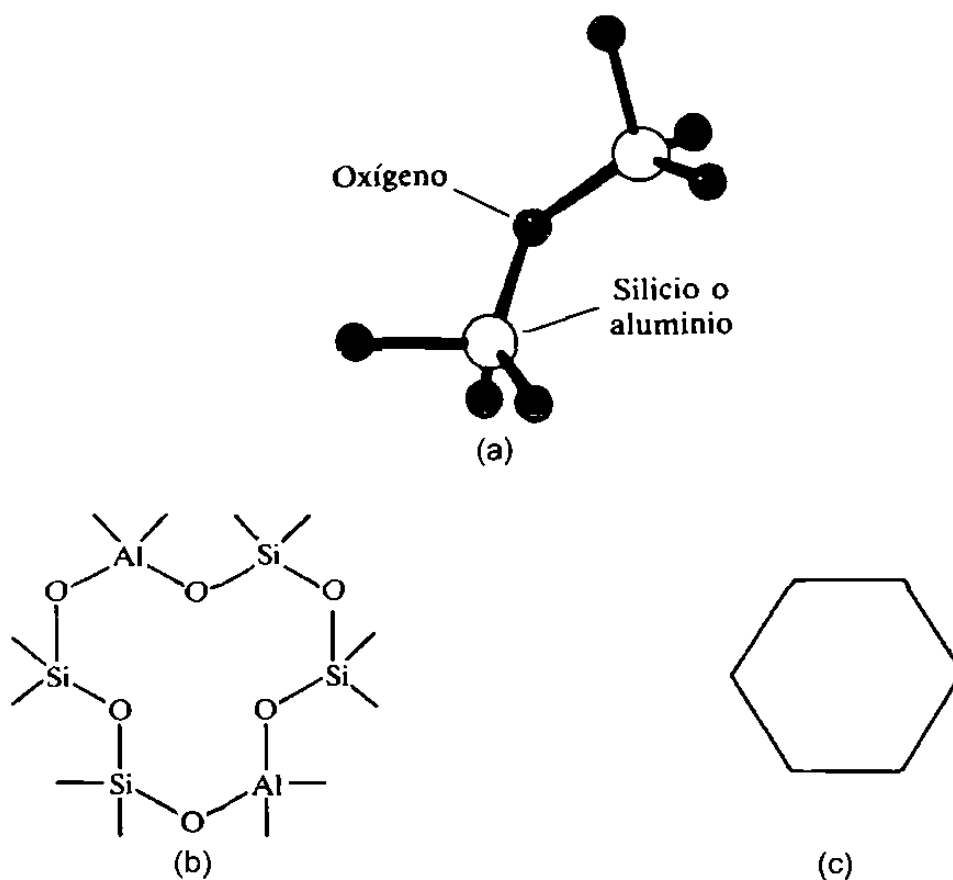


Figura 2. (a) Dos tetraedros  $\text{Si}^{+4}\text{O}_2^{-2}$  o de  $\text{Al}^{+3}\text{O}_2^{-2}$  unidos por compartición de vértices. (b) Anillo de 6 tetraedros que contiene dos átomos de Al y cuatro de Si. (c) Versión abreviada del mismo anillo de 6 tetraedros.

Las zeolitas de mayor interés en catálisis son aquellas que tienen huecos de tamaño mediano y largos que contienen de 10 a 12 átomos de oxígeno en el anillo y que tienen una alta relación Si/Al. Las zeolitas con alto contenido de silicio son de carácter hidrofóbico y tienen afinidad hacia los hidrocarburos.[8]

Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas, en gran parte están basadas en sus características estructurales. Como resultado de las investigaciones desarrolladas durante los últimos años, se tiene información suficiente acerca de las estructuras cristalinas de muchas de las zeolitas, tanto minerales como sintéticas. Las zeolitas se pueden clasificar en grupos de acuerdo a su esqueleto estructural (estructura aniónica),[7] ya que las propiedades más importantes están relacionadas con su estructura. Las zeolitas presentan las siguientes propiedades, las cuales están directamente relacionadas con su estructura:

- 1).- Alto grado de hidratación.
- 2).- Baja densidad y gran volumen libre.
- 3).- Estabilidad de la estructura cristalina.
- 4).- Intercambio catiónico.
- 5).- Canales de dimensión molecular uniformes en el cristal deshidratado.
- 6).- Conductividad eléctrica.
- 7).- Adsorción de gases y vapores.
- 8).- Propiedades catalíticas.

Estas propiedades, se relacionan con el espacio disponible en la estructura básica. La clasificación estructural propuesta por Smith.[12] Fischer,[13] Meier[14] y Breck [15], fue basada en las propiedades morfológicas. Existe una clasificación basada en la topología del esqueleto de la zeolita la cual consiste de 7 grupos diferentes que se encuentran en la Tabla 1. Cada uno de estos grupos de zeolitas posee una subunidad común, la cual especifica el tipo de arreglo tetraédrico. Estas subunidades también son llamadas por Meier[14] Secondary Building Units (SBU).

Grupo	Secondary Bulding Unit (SBU)
1	Single 4-ring, S4R
2	Single 6-ring, S6R
3	Double 4-ring, D4R
4	Double 6-ring, D6R
5	Complex 4-1, $T_5O_{10}$ unit
6	Complex 5-1, $T_8O_{16}$ unit
7	Complex 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ unit

Tabla 1. Clasificación estructural de las zeolitas.

La naturaleza de los espacios vacíos y la interacción de los canales en las zeolitas deshidratadas son importantes en la determinación de las propiedades físicas y químicas.

Hay tres tipos de sistemas de canales identificados.

- 1).- El sistema de una dimensión, el cual no permite que los canales se intercepten.
- 2).- Sistema de dos dimensiones. Este sistema lo presentan las zeolitas de los grupos 5, 6 y 7.
- 3).- Sistema de tres dimensiones. Existen dos tipos de sistemas con canales interconectados: a) con canales equidimensionales; el diámetro libre de todos los canales son iguales e independientes de la dirección.  
b) No equidimensionales; el diámetro del canal es dependiente de la dirección cristalográfica.

### **1.3.1 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES.**

Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes que no presentan los catalizadores tradicionales amorfos. Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área superficial interna tan grande que puede albergar hasta 100 veces más moléculas que una cantidad equivalente de catalizador amorfo. Las zeolitas son cristalinas y por lo tanto pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad. La acción de sus tamices moleculares puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos. Esto se conoce como catálisis selectiva de forma.

La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas se le atribuye a la presencia de los sitios ácidos debido a las unidades tetraédricas de  $(Al^{+3}O_2^{-2})$  en la red.[16] Los sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brönsted o Lewis. Por definición los sitios ácidos Brönsted son los sitios que puede donar protones y los sitios ácidos de Lewis son los sitios que pueden aceptar un par de electrones.[17] Mediante un intercambio iónico se producen los grupos hidrófilos superficiales; los sitios de Brönsted. Mediante un calentamiento posterior se elimina el agua de los sitios de Brönsted, quedando un ion de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de pares de electrones; esto se identifica como sitio ácido de Lewis.

Las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Brönsted o de Lewis, o ambos, dependiendo como se prepare la zeolita. En los sitios de Brönsted se convierten en sitios de Lewis cuando se eleva la temperatura por encima de  $600^{\circ}C$ .[8]

No todos los catalizadores de zeolitas se utilizan en la forma decationizada ó ácida; también es común reemplazar los iones  $Na^{+}$  por iones lantánidos o por otros iones metálicos.

Hay tres tipos de catálisis selectiva de forma:

1.- Catálisis selectiva de reactivo: solo las moléculas con dimensiones menores que un tamaño crítico pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar ahí.

2.- Catálisis selectiva de producto: sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales.

3.- Catálisis selectiva de estado de transición: ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere mas espacio del que se tiene disponible en las cavidades.

#### 1.4 ANTECEDENTES.

Los isómeros del etiltolueno, especialmente el para-etiltolueno (*p*-ET), son productos muy importantes en la industria. La deshidrogenación del *p*-ET produce el *p*-metilestireno, monómero del poli-*p*-metilestireno, un producto que presenta ventajas en comparación con el poliestireno: menor densidad, temperaturas más altas de vitrificación, y mayor resistencia. Actualmente el mejor método de síntesis de *p*-ET es la alquilación de tolueno con etileno o etanol. En ambas reacciones el etileno es el agente de alquilación [18]. En el caso del etanol, primero es deshidratado a etileno en presencia de un catalizador ácido[19]. En 1970 Yashima[20] intercambia iones metálicos en el catalizador de la zeolita Y, con lo que obtiene arriba del 50% de selectividad en el producto *p*-ET.

La preparación selectiva de para-xileno (*p-X*) por alquilación de tolueno, tiene gran interés como ruta alterna en la separación convencional del isómero xileno por adsorción, éste es sintetizado por desproporción de tolueno.

El *p-X* se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico el cual se utiliza como: materia prima para la producción de fibras de poliéster como el terileno[8]; en la producción de polietileno de alta densidad el cual se utiliza para el recubrimiento de fibras ópticas, aumentando la resistencia mecánica, la microcurvatura y la flexibilidad.[21,22]

La metilación de tolueno es usualmente realizada sobre zeolita ácida especialmente por la zeolita sintética ZSM-5, debido a la posibilidad de direccionar la reacción hacia la formación de *p-X* mediante la modificación de la zeolita por diversos agentes[23, 24]. La alta selectividad en la producción de los derivados, exhibida por la zeolita ZSM-5, es debido a tres posibles efectos causados por el agente modificador: a) La disminución de la difusión intercrystalina favoreciendo al *p-X* en el producto, justamente fuera de los canales de la zeolita [25,26]. b) La eliminación de sitios ácidos localizados en la superficie externa de la zeolita, la cual evita al producto la isomerización hacia meta-xileno (*m-X*), orto-xileno (*o-X*) [27, 28 y 29]. c) La disminución de la fuerza ácida en favor del comienzo de la reacción comparada a la isomerización de *p-X*. [30]

La alquilación de tolueno sobre un catalizador ácido, es acompañada por la formación de coque sobre la zeólita lo cual causa la desactivación progresiva del catalizador. Guisnet y Magnoux[31] proponen 2 modelos de desactivación por depósito de coque: el de los sitios cubiertos y el de bioqueo de poros, donde el efecto de la desactivación por coque, empieza mas pronunciada cuando la desactivación es debido al bloqueo de los poros. De acuerdo a Bhandarkar y Batida [32], la zeolita ZSM-5 con tamaño de poro mediano, tiene gran estabilidad bajo la formación de coque y una vida media de uso grande. En contraste con otras zeolitas, la ZSM-5 muestra una gran resistencia a la desactivación, lo cual tiene relación con la ausencia de cavidades grandes en la estructura del poro y a la baja concentración de sitios ácidos[31 y 33]. Walendziewski y Trawczynski [34] realizaron la alquilación de tolueno con un catalizador ZSM-5 en un intervalo de temperatura de 325 - 400 °C y con una relación molar Tolueno Etanol de 2:1 obteniendo el 60% de *p*-etiltolueno. Elizondo[35] realizó la alquilación de tolueno con etanol sobre una zeolita tipo pentasil ZSM-11 en el intervalo de temperatura de 350 - 450 °C obteniendo benceno, etilbenceno, xilenos, *p*-etiltoluenos, *m*-etiltolueno y *o*-etiltolueno.

Por otra parte éste trabajo esta orientado a la solución de un problema real de la industria química y petroquímica como es la obtención selectiva de nuevos productos de gran valor para la fabricación de nuevos polimeros, así como gasolina sintética que no se obtendrán a partir del petróleo [8, 21 y 36].



Por lo anteriormente expuesto, se plantea la necesidad de solucionar el problema de la selectividad catalítica en la alquilación de tolueno, con un catalizador del tipo zeolita para obtener selectivamente compuestos alquilaromáticos.

La importancia de este trabajo radica en que se plantea la necesidad de cambiar el catalizador convencional por uno del tipo pentasil, para obtener alta selectividad de *p*-alquilaromáticos con alto rendimiento de reacción.

## **1.5 OBJETIVO.**

Estudiar la alquilación de tolueno en una zeolita modificada para obtener *p*-alquilaromáticos con alto rendimiento de la reacción y alta selectividad de los productos.

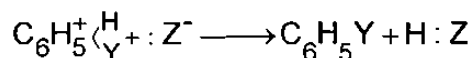
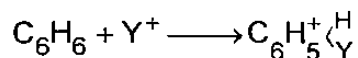
### **1.5.1 OBJETIVO PARTICULAR.**

Estudiar las condiciones de operación (temperatura, flujo y relación molar) del proceso sobre la selectividad y actividad del catalizador.

## **1.6 EL MECANISMO DE LA REACCIÓN.**

La reacción de alquilación de tolueno con etanol es una reacción de sustitución de Friedel-Crafts[37]. Esta reacción permite la unión directa de un grupo alquilo al anillo aromático. La sustitución electrofílica es un proceso por etapas que pasa por un ion carbonio intermediario[38,39]. El mecanismo de las reacciones de sustitución aromática electrofílica, proceden por un solo

mecanismo, para cualquier reactivo específico; esto puede resumirse para el reactivo YZ como sigue: el reactivo se ioniza en el catión  $Y^+$  y en el anión  $Z^-$ .

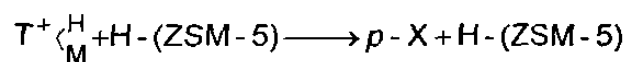
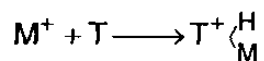
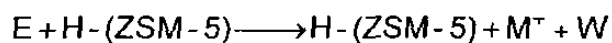


El mecanismo comprende 2 etapas: 1) El ataque de un reactivo electrofílico al anillo bencénico para formar un ion carbonio; y 2) La abstracción de un ion hidrógeno del ion carbonio por alguna base. Este mecanismo se sustenta en el carácter electrofílico de la sustitución de la partícula atacante.

#### Mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts

En la alquilación de Friedel-Crafts, el electrófilo es típicamente un ion carbonio, el cual se genera por un equilibrio ácido-base (tipo Lewis). Se genera un ion carbonio libre y un electrófilo el cual se puede transferir con facilidad al anillo aromático[38].

Basado en la alquilación de Friedel-Crafts y de acuerdo con Keating y Hunger[40,41] podemos escribir el siguiente mecanismo para la alquilación de tolueno con etanol.



donde:

E es etanol.

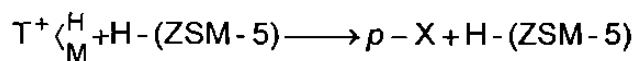
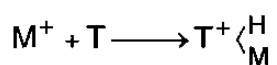
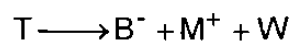
T es tolueno.

M<sup>+</sup> es metilo.

W son los subproductos.

p-X es el para xileno.

El mecanismo para la desproporción del tolueno descrita por Sotelo[42] es la siguiente:



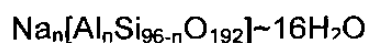
donde:

B es benceno.

Para el presente trabajo se llevaron a cabo las reacciones de alquilación de tolueno con etanol y la desproporción del tolueno en las mismas condiciones de operación, en ambos casos se buscó la obtención de alta selectividad del p-X.

## 1.7 LA ZEOLITA ZSM-5 COMO CATALIZADOR.

La fórmula general de la composición de la zeolita sintética ZSM-5 es:



con  $n < 27$ ,

sistema cristalino ortorrómbico,

grupo espacial  $Pnma$ ,

parámetros de celda

$$a=20.090, b=19.738, c=13.142\text{\AA}$$

$$\alpha=90, \beta=90, \gamma=90^\circ$$

En la clasificación de las zeolitas según Meir, SBU pertenece al grupo 6 (complex 5-1,  $T_8$   $O_{16}$  unit)[43]. Contiene 10 tetraedros en el anillo, con diámetros en las ventanas de 510 x 550 pm y 540 x 560 pm. [44]

La ZSM-5 tiene un sistema de canales con abertura elíptica de 0.51 x 0.57 nm interconectados en zig-zag por canales con sección transversal circular de aproximadamente 0.54 nm de diámetro[44]. El tamaño del poro abierto de la zeolita ZSM-5 es comparable al tamaño de las pequeñas moléculas orgánicas,

el *p*-X puede adsorberse o formarse adentro de los poros abiertos.[45] En las Figuras 3 y 4 tenemos una representación de la zeolita sintética ZSM-5.

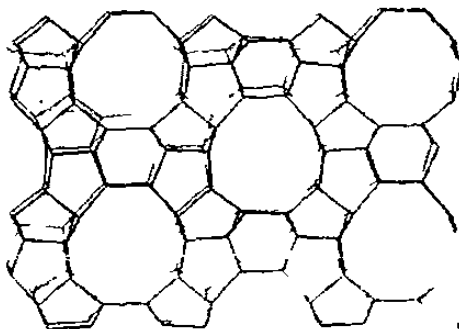


Figura 3. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [100], a lo largo de los canales sinuosales.

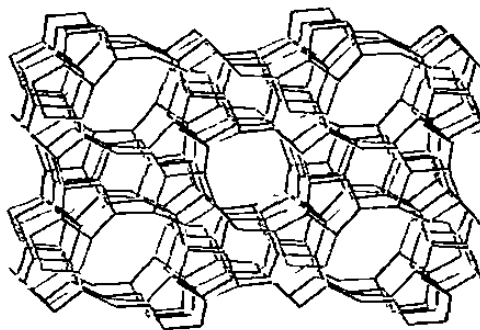


Figura 4. Estructura de la zeolita sintética ZSM-5 en la dirección [010], a lo largo de los canales rectos.

Ventajas de la zeolita ZSM-5 para la alquilación de tolueno y la obtención selectiva de *p*-X.

a.- La zeolita ZSM-5 es cristalina y al deshidratarse queda una estructura porosa[7,8].

- b.- La actividad es alrededor de 1000 veces más grande que la actividad mostrada por un material aluminosilicato amorfo.[46]
- c.- Tiene alta resistencia a la temperatura, resistencia química y estabilidad mecánica.[47]
- d.- Direcciona la reacción hacia la formación de *p*-X.[48]
- e.- Tiene gran estabilidad bajo la formación de coque y vida media grande. [17]
- f.- Contiene alto contenido de silicio por lo que tiene un carácter hidrofóbico y tiene afinidad hacia los hidrocarburos [8].
- g.- La zeolita tiene 10 tetraedros en el anillo con diámetro que es muy parecido al diámetro del *p*-X, lo que permite que solamente el *p*-X pueda adsorberse ó formarse dentro de la estructura[45].
- h.- La selectividad esta asociada a la estructura del poro de la zeolita ZSM-5[7,8].
- i.- La zeolita ZSM-5 tiene una gran resistencia a la desactivación[31,33].

## **CAPÍTULO II**

### **MÉTODO EXPERIMENTAL**



## 2.1 EL SISTEMA CATALÍTICO UTILIZADO.

Para llevar a cabo las mediciones de desempeño catalítico de zeolitas se diseñó y se armó un sistema catalítico para la reacción de alquilación del tolueno. El sistema consiste de un reactor catalítico en donde se lleva a cabo la reacción, un horno tubular que se utiliza tanto para alcanzar las temperaturas adecuadas para llevar a cabo la reacción, como para regenerar el catalizador; un sistema de alimentación del reactivo con flujo constante; un sistema de regeneración; dos sistemas de enfriamiento, uno de ellos enfriado por un flujo de agua a temperatura ambiente, y el segundo enfriado mediante una mezcla de hielo y agua; un recolector de los productos líquidos y un recolector de el producto gaseoso. Ver Figura 5.

## 2.2 EL REACTOR CATALÍTICO.

El reactor utilizado en el experimento es un reactor de flujo continuo, los reactivos entran al reactor por un extremo y sale por el otro en forma gaseosa. El reactor contiene un catalizador sólido y éste se encuentra fijo en el interior del reactor, es decir el reactor es de lecho fijo de cuarzo. En el diseño del reactor se utilizó el modelo lecho fijo, del tipo pistón. Debido a que tenemos el reactivo y el producto en fase gaseosa y el catalizador se encuentra en fase sólida, el sistema catalítico es de tipo heterogéneo.

## Sistema catalítico

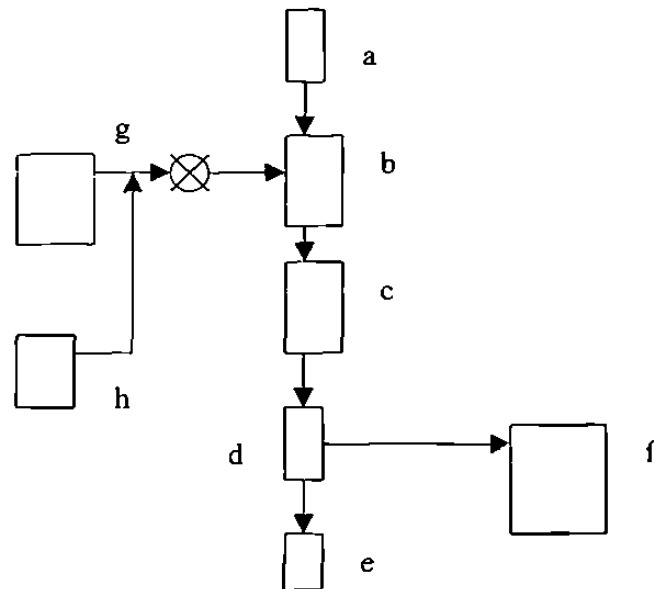


Figura 5. Esquema del sistema catalítico el cual consiste de a) sistema de alimentación de los reactivos con flujo constante, b) reactor catalítico, c) sistema de enfriamiento con flujo de agua a temperatura ambiente, d) sistema de enfriamiento con mezcla de hielo y agua, e) recolector de productos líquidos, f) recolector de productos gaseosos con gasómetro, g) tanque de nitrógeno para establecer una atmósfera inerte en el sistema, h) compresor de aire para la regeneración.

Si consideramos que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor, o que las conversiones son pequeñas, o que los reactores son pequeños y poco profundos, entonces tenemos un reactor diferencial de lecho fijo para catálisis heterogénea. La ecuación de diseño de flujo por pistón para un reactor diferencial[3] está dada como:

$$\frac{W}{F_{AO}} = \int_{X_a}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{X_A - X_a}{(-r_A)_{media}} \quad \text{-----( 1 )}$$

donde:

$X_A$  es la conversión de salida.

$X_a$  es la conversión de entrada.

$r_A$  es la rapidez de aparición de A.

$F_{AO}$  es la entrada de reactante por unidad de tiempo.

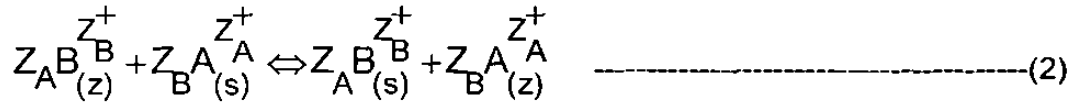
$W$  es el peso del flujo en el diferencial de volumen.

### 2.3 EL INTERCAMBIO IÓNICO.

La zeolita, utilizada como catalizador, se desempeña como un intercambiador iónico en el medio de reacción, propiedad que depende de varios factores: 1) naturaleza del catión a intercambiar; 2) temperatura; 3) concentración de la especie iónica en la solución; 4) la especie aniónica asociada al catión en la solución; 5) tipo de solvente; y 6) la estructura característica de la zeolita utilizada.

El intercambio catiónico en la zeolita es acompañado por un cambio drástico en la estabilidad, la adsorción, la actividad catalítica y en la selectividad de la zeolita.[49]

El proceso del intercambio iónico se puede representar como:



donde  $Z_A$ ,  $Z_B$  son las cargas de los cationes intercambiables A y B y el subíndice z y s se refiere a la zeolita y a la solución respectivamente[50].

Las fracciones equivalentes de los intercambios iónicos en la solución ( $A_s$ ) y en la zeolita ( $A_z$ ) están definidas por:

$$A_s = \frac{Z_A M_s^A}{Z_A M_s^A + Z_B M_s^B} \quad \text{-----}(3)$$

$$A_z = \frac{N_A}{N_s} \quad \text{-----}(4)$$

donde  $M_s^A$  y  $M_s^B$  son las molaridades de los iones A y B, respectivamente en la solución de equilibrio, así tenemos que  $(A_z + B_z) = 1$  y  $(A_s + B_s) = 1$ .  $N_A$  es el número equivalente de cationes A intercambiados y  $N_z$  es el total de cationes equivalentes en la zeolita.[49]

La preferencia de la zeolita por uno de los dos iones es expresado por el factor de separación,  $\alpha_B^A$ , definido por:

$$\alpha_B^A = \frac{A_z B_s}{B_z A_s} \text{-----(5)}$$

El factor de separación es dependiente de la concentración, de la temperatura y de la fracción equivalente de los intercambios iónicos en la solución.[51]

## 2.4 LA CROMATOGRAFÍA DE GASES.

En las reacciones heterogéneas se producen mezclas de componentes, los cuales deben separarse y ser analizados. El método que se utilizó para analizar los productos fue la cromatografía de gases.

La cromatografía de gases agrupa un conjunto diverso e importante de métodos, que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se mezcla en una fase estacionaria, la cual se mantiene fija en una columna y se hace pasar por la columna una fase móvil. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyan de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez en la fase móvil. Como consecuencia de la

distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse cualitativamente y/o cuantitativamente.

## **2.4.1 ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO.**

### **2.4.1.1 Análisis Cualitativo.**

La cromatografía no conduce a una identificación positiva de las especies presentes en una muestra. Proporciona únicamente la evidencia segura de la ausencia de cierto compuesto. Así, si en los espectros obtenidos a partir de la muestra no aparece un pico con el mismo tiempo de retención que el estándar usado bajo las mismas condiciones, se puede asumir que el compuesto en cuestión está ausente en la muestra (ó que se encuentra presente a una concentración por debajo del límite de detección del procedimiento).

### **2.4.1.2 Análisis Cuantitativo.**

La cromatografía en columna se basa en la comparación de la altura o del área del pico en los espectros obtenidos del análisis de la muestra con los de los estándares. Si se controlan las condiciones adecuadamente, estos parámetros varían linealmente con la concentración. [52]

Un cromatógrafo de gases consiste en una fase móvil, un puerto de inyección, una columna de separación con una fase estacionaria y un detector.

La fase móvil es generalmente un gas inerte tal como el helio, argón o nitrógeno. El puerto de inyección consiste de un diafragma o septum en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de la columna, a través del cual se inserta una jeringa para introducir la muestra. La temperatura de la cámara normalmente se ajusta a unos 50° C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra.

## 2.4.2 LAS COLUMNAS PARA CROMATOGRAFÍA DE GASES.

Hay dos columnas básicas utilizadas en la cromatografía de gases: las empacadas y las capilares.

Las columnas empacadas se construyen con un relleno o soporte inerte como son las tierras diatomáceas, con diámetro promedio de poro que va desde 2 hasta 9  $\mu$ m. 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 columnas en un horno con temperatura controlada por un termostato, se configuran en forma helicoidal con un diámetro aproximado de 10 a 30 cm.

El soporte sólido no debe intervenir en la separación. Cuando se analizan compuestos polares el soporte debe desactivarse a fondo, particularmente cuando la carga del líquido es baja (menos del 10%) y la fase es no polar.

Hay dos tipos principales de columnas capilares: 1) columnas empacadas con partículas sólidas ocupando el total del diámetro de la columna (microempacada), y 2) las columnas tubulares abiertas, con una trayectoria para el flujo abierta y sin restricción en 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) [53].

Las columnas WCOT son simplemente tubos capilares 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 ( $30\ \mu\text{m}$ ) de un material soporte, tal como tierras diatomáceas. Este tipo de columnas contiene 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 más grande que la de una columna de relleno.

### **2.4.3 EL DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (TCD).**

Durante el desarrollo de la cromatografía de gases se han investigado y utilizado docenas de detectores. A continuación se describe el detector utilizado en éste trabajo.



El detector de conductividad térmica funciona en base a los cambios en la conductividad térmica de la corriente del gas, ocasionado por la presencia de las moléculas de analito. Este dispositivo se denomina un catarómetro. El sensor de un catarómetro consiste en un elemento calentado eléctricamente cuya temperatura, a una diferencia de potencial eléctrico constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno, o también, un termistor semiconductor. La resistencia del hilo o termistor da una medida de la conductividad térmica del gas; a diferencia del detector de hilo, el termistor tiene un coeficiente de conductividad térmica negativa.[54]

El detector emplea dos pares de elementos, uno de los pares se coloca en el flujo del afluente de la columna, y el otro en la corriente del gas, previo a la cámara de inyección de la muestra. El efecto de la conductividad térmica del gas portador se compensa, y se minimizan los efectos de la variación del caudal, presión y diferencia de potencial eléctrico. Las resistencias de los pares de detectores gemelos se comparan entre sí, incorporándolos en un circuito sencillo de puente de Wheatstone.

Las conductividades térmica 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 afluente de la columna y en consecuencia, el detector experimenta un marcado aumento en la temperatura. La conductividad de los otros gases portadores son más parecidos a la de los constituyentes orgánicos

sistema catalítico. Se dio un tratamiento térmico para obtener el catalizador en su forma ácida H-ZSM-5, con atmósfera de aire a 550°C por 5 h. y con atmósfera de nitrógeno por 3 h. Una vez listo el catalizador se prepararon las soluciones con una relación molar de 3:1 de tolueno / etanol. Utilizando en cada caso la misma cantidad de zeolita ZSM-5 y un flujo de alimentación de 2 ml/h. El estudio se realizó en un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C. La reacción se llevó a cabo en un sistema gas-sólido donde el sólido es el catalizador y el gas es el reactante que se vaporiza al entrar al reactor. Los productos de la reacción son enfriados por dos condensadores, el primero es de agua circulante y el segundo con hielo. Se recogieron los productos líquidos en un matraz. Del matraz recolector se obtuvieron las muestras, las cuales se inyectaron al cromatógrafo de gases para su análisis.

### **2.5.2 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR ZSM-5.**

La investigación de la actividad catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo con una mezcla de etanol y tolueno con relación molar 1:3 en un intervalo de temperatura de 300 a 500° C. Los productos líquidos de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases y se utilizó una columna capilar con Porapak Q para la fase acuosa y una columna empacada con Bentone 34 para la fase orgánica [35 y 55].

### 2.5.3 REACCIÓN CATALÍTICA.

Se llevaron a cabo siete corridas experimentales, utilizando en cada caso la misma cantidad de zeolita ZSM-5. Se usó la relación molar 3:1 tolueno : etanol y un flujo de alimentación de 2 mL/h.

La reacción se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de 300 -500 °C a presión atmosférica. Se tomaron muestras de los productos y se analizaron en el cromatógrafo de gases utilizando la columna Bentone 34 para analizar los productos en la fase orgánica.

### 2.6.4 SISTEMA ANALÍTICO.

El equipo utilizado en éste análisis fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 II, el cual está acoplado a un detector de conductividad térmica, cuenta con dos columnas: Porapack Q y Bentone 34. La columna Bentone 34 separa benceno, tolueno, etilbenceno, *p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno, y etiltolueno.[56] La columna Porapack Q separa cadenas de carbonos de C1 a C4 como: etileno, etano, propano, propileno, n-butano, butileno metanol y agua[56].

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron seleccionadas de acuerdo a las condiciones utilizadas por Gallegos.[57] Las características de las condiciones de operación del cromatógrafo se presentan en las Tablas 2 y 3.

## TEMPERATURAS

ELEMENTO	TEMPERATURA
INYECTOR	230° C
DETECTOR	280° C

## PROGRAMA DE TEMPERATURA DE COLUMNA

TEMPERATURA INICIAL	90° C
TIEMPO INICIAL	0 min
RAMPA DE ASCENSO DE TEMPERATURA	0
TEMPERATURA FINAL	90° C
TIEMPO FINAL	30 min

## FLUJO

GAS	HELIO
PUREZA	99.99 %
FLUJO cm <sup>3</sup> /min	50

Tabla 2.- Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con la columna Bentone 34 para el análisis de la fase orgánica.

## 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	2.5 Y 3
TEMPERATURA FINAL	130° C
TIEMPO FINAL	15 min

## FLUJO

GAS	HELIO
PUREZA	99.99 %
FLUJO cm <sup>3</sup> /min	50

Tabla 3.- Condiciones experimentales de trabajo en el cromatógrafo de gases HP 5890 II, con la columna Porapak Q para el análisis de la fase acuosa.

## **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS**

## RESULTADOS.

La conversión de tolueno y la selectividad de la reacción para la obtención del *p*-X, tanto en la alquilación de tolueno con etanol como en la desproporción del tolueno fue estudiada de acuerdo a los resultados de los 7 experimentos más importantes de unas series de pruebas realizadas. En los primeros 4 experimentos se investigó la reacción de alquilación del tolueno con etanol, en un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C, la rapidez del flujo de alimentación fue de 2 mL/h, con una relación molar de tolueno / etanol de 3:1. El catalizador se regeneró después de cada reacción a una temperatura de 550°C con flujo de aire por 5h y con flujo de nitrógeno por 3h. En los siguientes 3 experimentos se estudió la reacción de desproporción de tolueno, en un intervalo de temperatura de 300 a 500 °C, siendo la rapidez del flujo de alimentación de 2mL/h, regenerándose el catalizador al final de cada reacción a una temperatura de 550 °C con flujo de aire por 5h y con nitrógeno por 3h.

El objetivo principal de este trabajo, es obtener alta conversión de tolueno con alta selectividad en la formación del isómero *p*-X, tanto en la reacción de alquilación, como en la desproporción del tolueno.

La conversión de tolueno se calcula mediante la siguiente ecuación [57,58].

$$\% \text{ conversión}_T = (A_T - F_s) / A_T \times 100 \text{ -----(3,1)}$$

siendo

$$A_T = \%T \times PM_T \times (F_E \times \rho_M / PM_M) \text{ -----(3,2)}$$

y

$$F_s = \rho_p \times F_E \times \%W_T \text{ -----(3,3)}$$

en donde :

$A_T$  es el flujo de alimentación del tolueno al reactor (g / min).

$\%T$  es el porcentaje molar de tolueno en el reactivo.

$\rho_M$  es la densidad de la mezcla (g / mL).

$F_E$  es el flujo de alimentación de la mezcla (mL / min).

$PM_M$  es el peso molecular de la mezcla (g / mol).

$PM_T$  es el peso molecular del tolueno (g / mol).

$F_s$  es el flujo de tolueno que sale con los productos por unidad de tiempo (g/min).

$\rho_p$  es la densidad del producto (g / mL).

$\%W_T$  es porcentaje en peso de tolueno en el análisis cromatográfico, con respecto al total del peso de la fase orgánica.

La producción selectiva del *p*-X con respecto a los tres isómeros del xileno, esto es, la cantidad del *p*-X entre la cantidad total de los isómeros del xileno [35], se calcula como:

$$S = p\text{-X} / (p\text{-X} + m\text{-X} + o\text{-X}) \times 100 \quad \text{-----}(3,4)$$

donde

S es la producción selectiva del *p*-X en % en peso.

*p*-X es el isómero del para- xileno.

*m*-X es el isómero del meta- xileno.

*o*-X es el isómero del orto- xileno.

Los productos de reacción deseados de acuerdo con el objetivo principal de esta tesis son en primer lugar el grupo xileno: *p*-X, *m*-X y *o*-X. De manera especial dentro de este grupo de isómeros se requiere que la obtención del isómero *p*-X sea altamente selectiva, con alto rendimiento de reacción, es decir con alta conversión del tolueno.

Mediante el análisis cromatográfico de la fase orgánica de los productos de la reacción, obtenemos los tiempos de retención para el tolueno, el *p*-X y el *o*-X siendo de 3.2, 7.13 y 12.3 minutos respectivamente. Estas pruebas se realizaron con estándares (obtenidos en Chem Service) de Tolueno, *p*-X, *m*-X y *o*-X. En la Figura 6 se observa el cromatograma de los productos de reacción



en la alquilación de tolueno con etanol en la fase orgánica, donde las áreas de los picos en los cromatogramas son proporcionales a los pesos respectivos de cada compuesto en la fase orgánica. Se observa que el tolueno presenta un porcentaje en peso del 96.5 %, el *p*-X 0.737 % y el *o*-X 1.350%. Utilizando los resultados del análisis cromatográfico de gases y las ecuaciones 3,1 y 3,4 se obtienen: la conversión del tolueno, la producción de los isómeros del xileno y en particular la producción selectiva del isómero *p*-X.

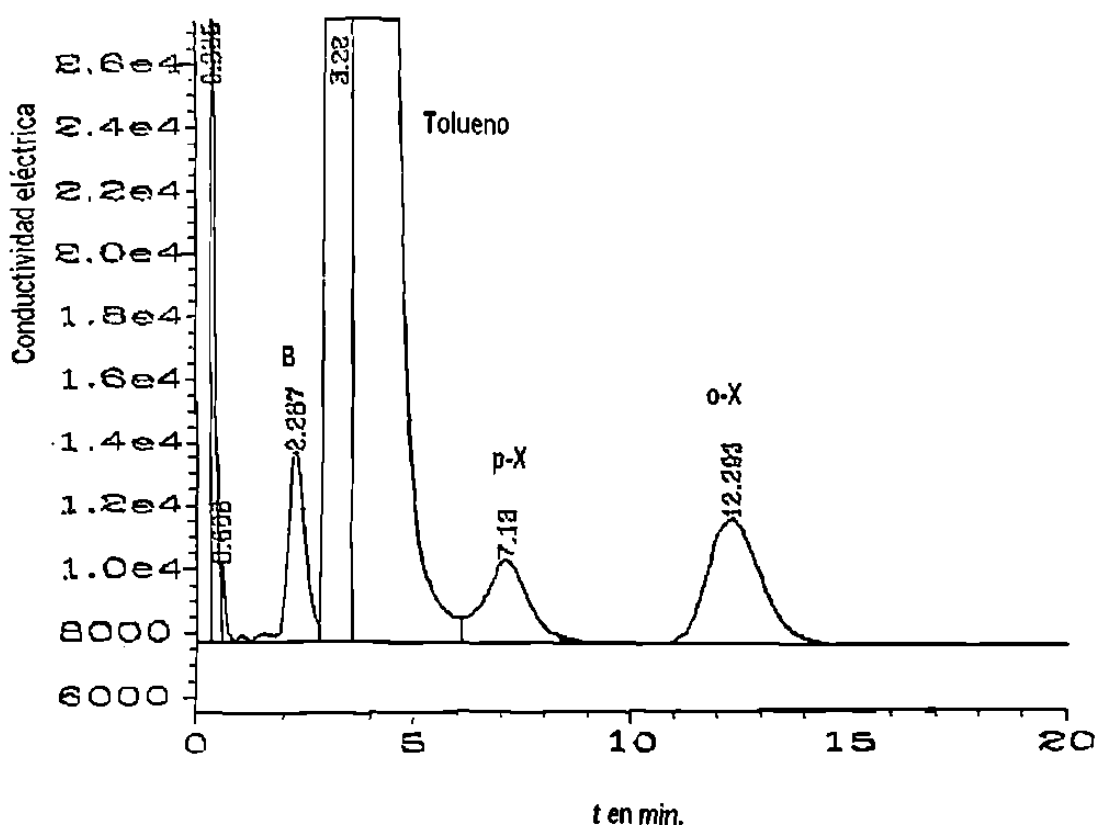


Figura 6. El cromatograma de los productos de la reacción de alquilación del tolueno con etanol a 450°C. Los picos de interés son el tolueno con tiempo de retención 3.22min, el *p*-X en 7.13 min y el *o*-X en 12.29min.

## Alquilación del tolueno con etanol

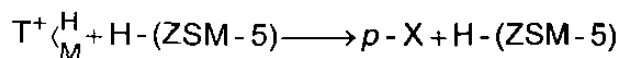
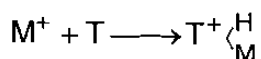
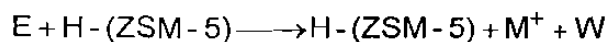
N° de experimentos	1	2	3	4
Temperatura ° C	350	400	450	500
Velocidad másica de alimentación Hr-1	2	2	2	2
Relación T / E	3	3	3	3
Conversión del tolueno %	19.3	19	16.8	14.9
Selectividad de los productos en la fase orgánica %				
B	0.83	2.48	20.03	19.25
<i>p</i> -X	1	7.69	21.12	4.45
<i>m</i> -X	-	-	-	-
<i>o</i> -X	93.77	78.06	38.71	40.43
Subproducto	4.4	11.78	20.15	35.86
Selectividad de xileno	94.77	85.74	59.82	44.89
Selectividad de <i>p</i> -X	1.06	8.96	35.3	9.91

Tabla 4. Resultados de la alquilación del tolueno con etanol usando un catalizador del tipo zeolita ZSM-5 en su forma decationizada

En la Tabla 4 se muestran los datos obtenidos por la influencia de las condiciones del proceso sobre la actividad y la selectividad del catalizador. La reacción de alquilación del tolueno con etanol es una reacción de sustitución de Friedel-Crafts[37]. Las moléculas de tolueno y etanol se rompen, penetran en los canales de la zeolita, el tolueno se ioniza debido a los sitios ácidos de la zeolita esto permite que el ion  $\text{CH}_3^+$  se una al anillo bencénico formando al

isómero *p*-xileno, La zeolita ZSM-5 tienen 10 tetraedros en el anillo con diámetro que es muy parecido al diámetro del *p*-X este escapa fácilmente del cristal, por tener un diámetro muy parecido al diámetro del anillo de la zeolita ZSM-5. Los otros dos isómeros (meta y orto), los cuales tienen diferentes tamaños, encuentran dificultades en el camino al pasar por los canales de la zeolita y quedan atrapados en la misma, por lo que la selectividad está asociada a la estructura del poro del catalizador [7,44-48].

El mecanismo propuesto en esta investigación es del tipo de reacción de sustitución electrofílica. Basando en la alquilación de Friedel-Crafts y de acuerdo con Keanding y Hunger [40, 41], nosotros proponemos el siguiente mecanismo para la alquilación del tolueno con etanol, como una posible ruta de formación de xileno, pero es necesario realizar estudios de mecanismos.



donde:

E es etanol.

T es tolueno.

M<sup>+</sup> es metilo.

W son los subproductos.

*p*-X es para xileno.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la producción de xileno y la selectividad en la producción del isómero *p*-X, en las reacciones del alquilación del tolueno con etanol a diferentes temperaturas. En la Figura 7 se observa como la conversión del tolueno disminuye de 19.3% a 14.9 % al aumentar la temperatura de 350 a 500 °C. La selectividad del *p*-X pasa por un máximo de 35.3 % a la temperatura de 450 °C. En la Figura 8, el contenido de xileno en la fase orgánica también disminuye en este intervalo de temperatura. Observe en la Figura 9 que al disminuir la conversión del tolueno aumenta la producción selectiva del *p*-X. Esto puede ser debido a que al decaionizar la zeolita, produce una modificación en el camino de difusión, por lo que las moléculas tienen mayor movilidad en el interior de los canales de la zeolita. La producción selectiva presenta un máximo de 35.5% de *p*-X y una conversión del tolueno de 16.8 a una temperatura de 450°C. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Elizondo[35] en la obtención del isómero etiltolueno en ZSM-11. Smart [8] menciona que en la reacción de alquilación de tolueno se produce benceno y los isómeros de xileno a la temperatura de 520 °C.

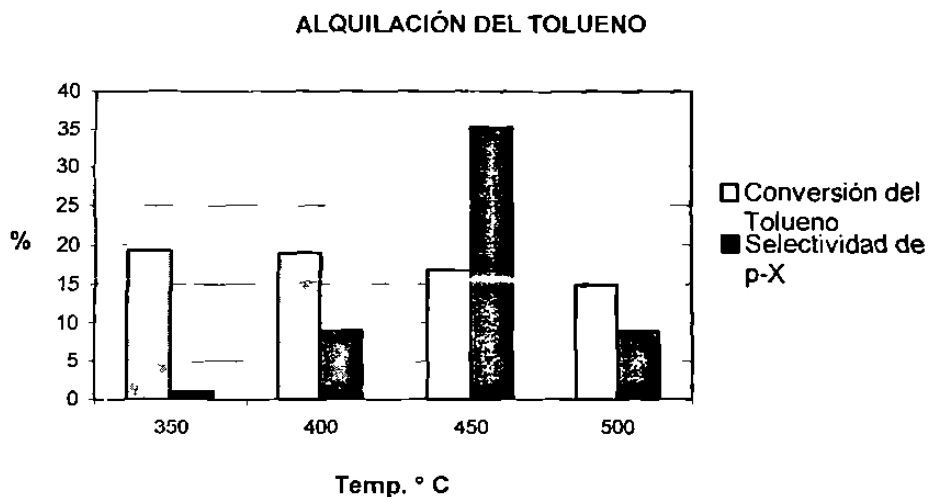


Figura 7. Se tenemos la dependencia de la conversión del tolueno y la selectividad del p-X con respecto a la temperatura.

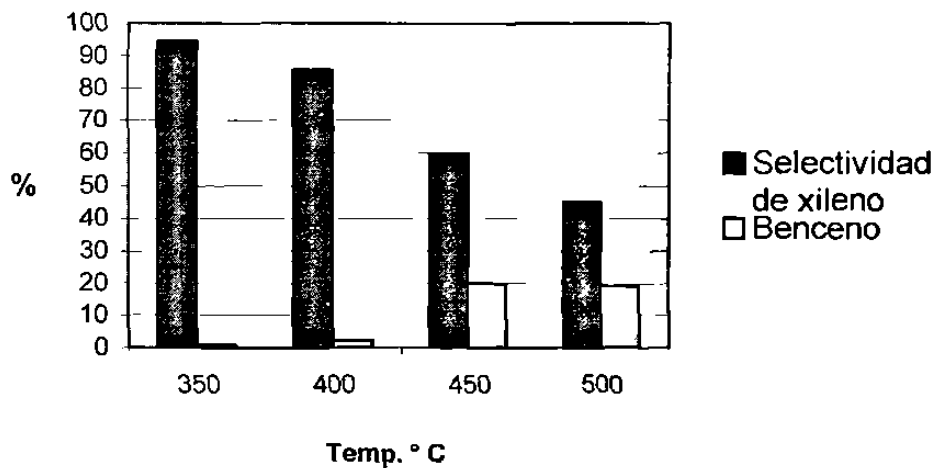


Figura 8. Observamos como la cantidad del grupo de xileno disminuye, la cantidad del benceno pasa por un máximo al incrementarse la temperatura en este intervalo. El máximo de la cantidad de benceno se encuentra a los 450 ° C.

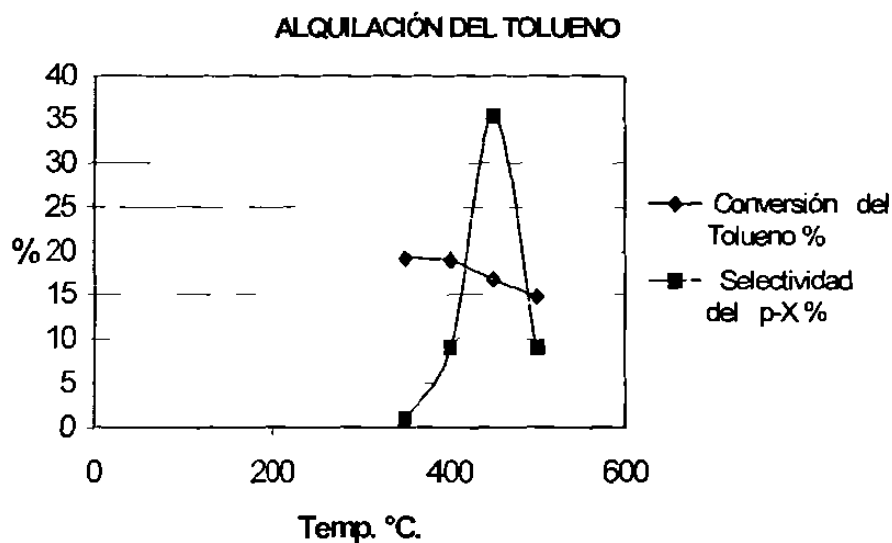


Figura 9. Relación de la conversión del tolueno y la selectividad en la producción del isómero *p*-X con respecto a la temperatura en la reacción de alquilación del tolueno con etanol.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la alquilación del tolueno con etanol, se observó alta selectividad del grupo xileno, pero en particular, la selectividad del *p*-X es baja, no sobrepasa el 35.3% por lo que para esclarecer las causas de la baja selectividad del *p*-X se realizaron experimentos con reactivos individuales en especial con tolueno, esto es se llevó a cabo la reacción de desproporción del tolueno.

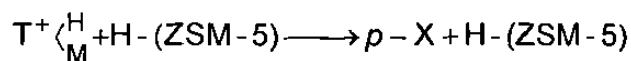
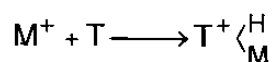
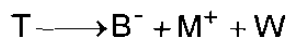
## Desproporción del tolueno

N° de experimentos	5	6	7
Temperatura ° C	400	450	500
Velocidad másica de alimentación Hr-1	2	2	2
Relación T / E	3	3	3
Conversión del tolueno %	14.5	15.6	14
Selectividad de los productos en la fase orgánica %			
B	29.6	50.7	51.8
<i>p</i> -X	32.2	39.7	8.6
<i>m</i> -X	-	1.3	-
<i>o</i> -X	7.8	-	-
Subproductos	30.4	8.3	39.6
Selectividad de xileno	40	41	8.6
Selectividad de <i>p</i> -X	80.4	96.8	99

Tabla 5. Resultados de la desproporción del tolueno con un catalizador del tipo zeolita ZSM-5, en su forma decationizada

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la conversión del tolueno, la selectividad del grupo xileno y la selectividad del isómero *p*-X, en las reacciones de desproporción del tolueno variando la temperatura. La desproporción del tolueno es una reacción de sustitución de Friedel- Crafts. Las moléculas del tolueno se rompen formando B<sup>-</sup> y CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Estas moléculas junto con el tolueno entran en los poros del catalizador ZSM-5, donde se forman el *p*-X.

De acuerdo a Sotelo[42], se propone el siguiente mecanismo para la desproporción del tolueno:



donde:

B es benceno.

En la Figura 10 y 11. Observamos la variación de la selectividad y la conversión del tolueno con respecto a la temperatura, teniendo un máximo en la conversión del tolueno del 15.6%, y una alta selectividad del *p*-X del 97%.

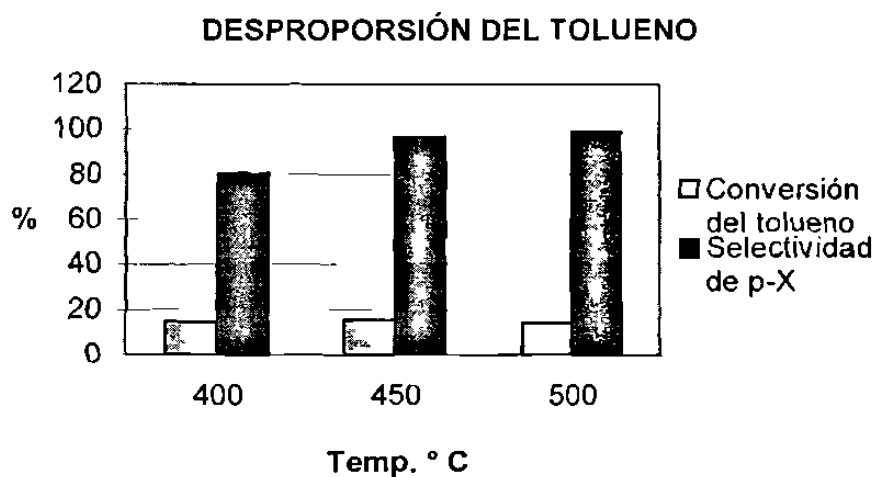


Figura 10. Conversión del tolueno y Selectividad de *p*-X en función de la temperatura en la reacción de desproporción del tolueno



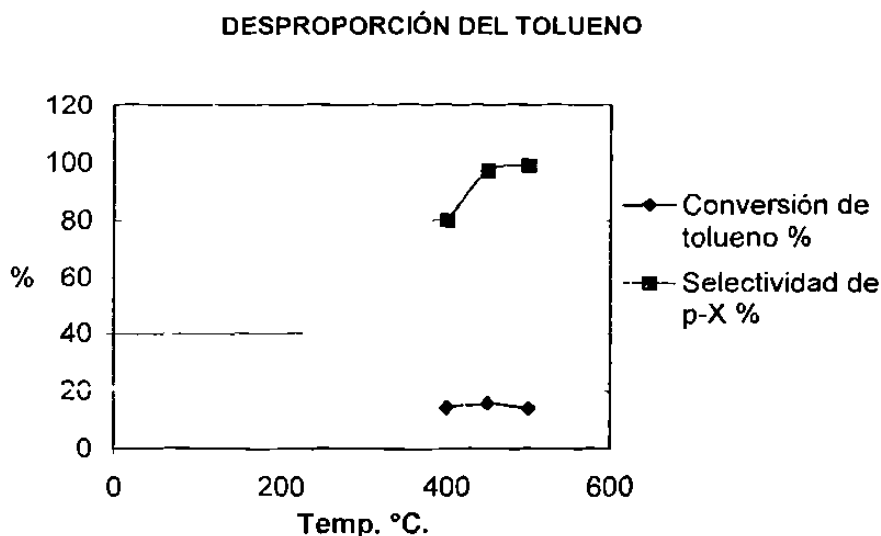


Figura 11. Relación de la conversión del tolueno y la producida selectiva del isómero *p*-X con respecto a la temperatura, en la reacción de desproporción del tolueno.

En la Figura 12 se muestra los resultados del análisis cromatográfico de los productos de la reacción de desproporción del tolueno en la fase orgánica. Donde el tiempo de retención del tolueno se presenta a 3.9 min. y el *p*-Xileno es de 7.3 min. Se observa también el pico correspondiente al *m*-X con un porcentaje de producción muy pequeño, del 0.025%. El pico correspondiente al *o*-X prácticamente no se observa, (0.0002%). Por lo que la selectividad en la reacción del *p*-X aumenta hasta un 96.7%. Comparando este resultado con el obtenido en la alquilación del tolueno, se observó un aumento de aproximadamente un 60%. La alta selectividad hacia el producto deseado del 97% forma parte del objetivo planteado.

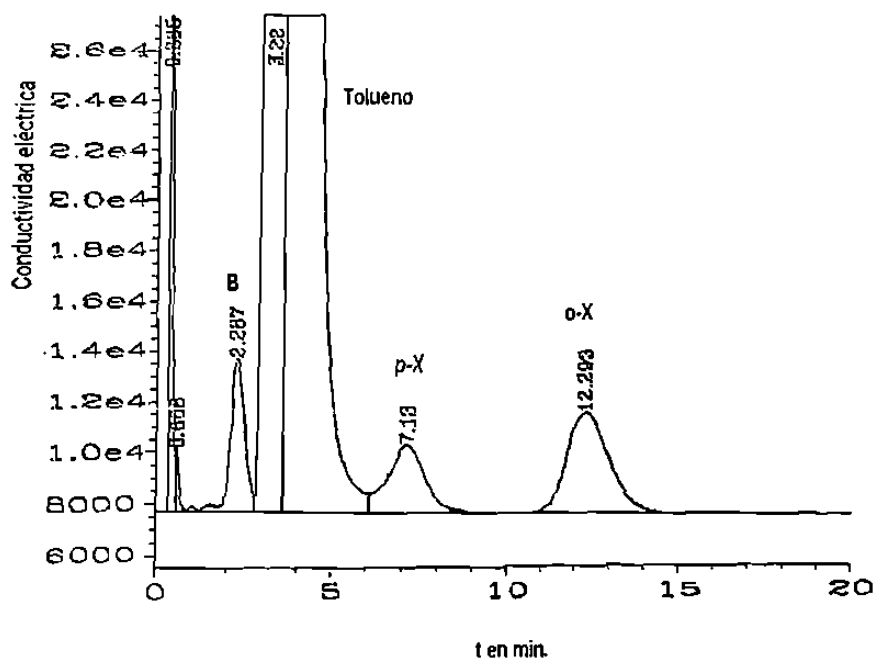


Figura 12 (a) Resultado de los productos en la alquilación del tolueno con etanol a 450 ° C.

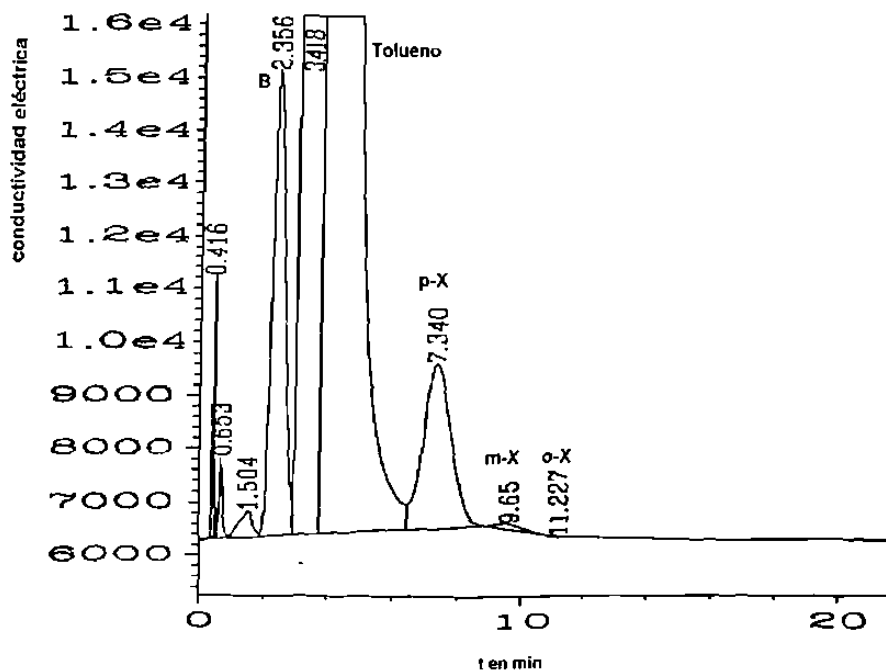


Figura 12. En la gráfica se muestran los resultados del análisis cromatográfico de los productos de la reacción de desproporción de tolueno a 450 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la alquilación y en la desproporción del tolueno, el mecanismo propuesto es el adecuado, ver tabla 4 y Tabla 5. Se puede observar que se obtuvieron *p*-X y *o*-X que son productos obtenidos de la sustitución de Friedel-Crafts.

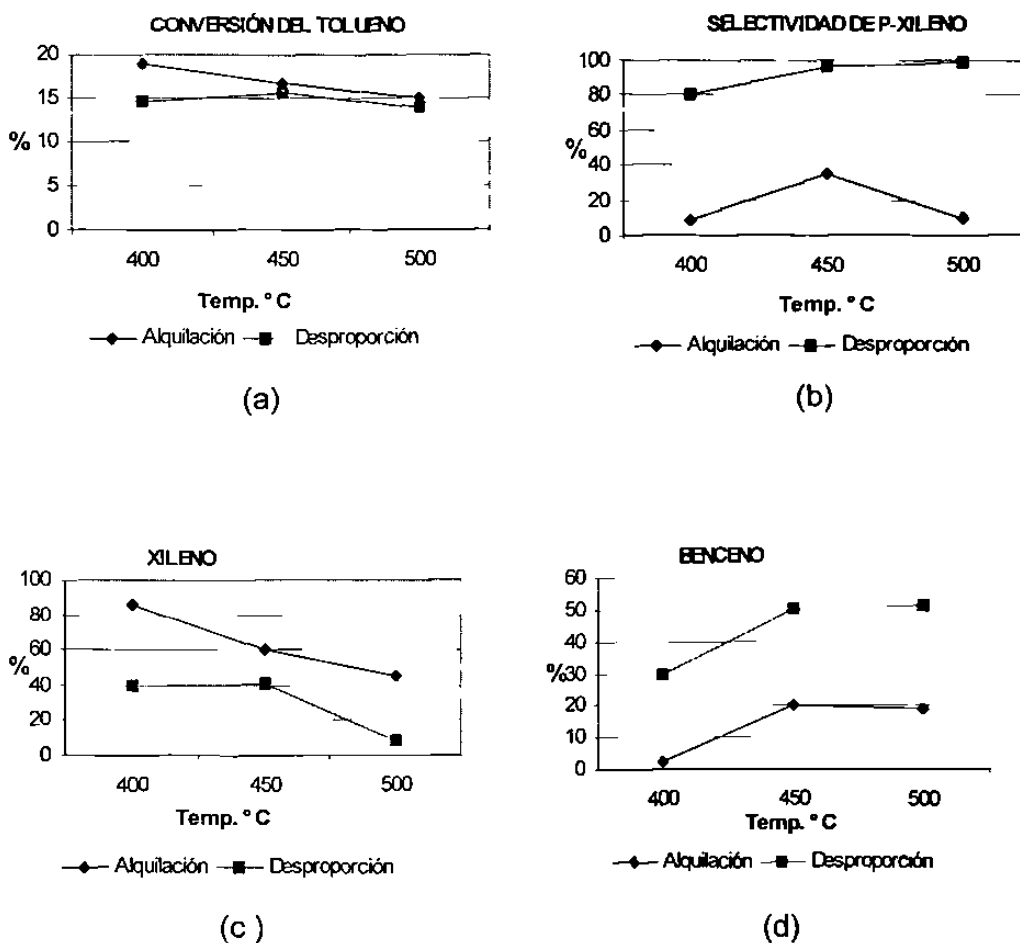


Figura 13. Comparación de los resultados en alquilación del tolueno y la desproporción del tolueno. (a) Comparación de la conversión del tolueno. b) Selectividad del *p*-X. c) Selectividad del grupo xileno. d) producción de benceno.

En este proceso de investigación se llevaron a cabo dos reacciones, por un lado la desproporción del tolueno y por otro la alquilación misma. Como podemos observar en la alquilación, la conversión del tolueno a 450 °C fue de 16.8 % y la selectividad de xileno de 59.82 %. En el caso de la desproporción del tolueno a esa temperatura la conversión de tolueno fue de 15.6 % y la selectividad del xileno de 41 %, por lo que podemos concluir que aparte que la selectividad del *p*-xileno fue muy alta (97 %), en el caso de la desproporción del tolueno que es el objetivo principal de esta tesis. Figura 13 (a) se observa que la conversión es alta (15.6 %) comparada con la de la alquilación (16.8 %). Figura 13 (c) la selectividad de xileno en la desproporción del tolueno es un poco más baja (41 %) que en el caso de la alquilación (59.82 %), esto trae como consecuencia que propongamos la misma desproporción del tolueno sin la necesidad de llevar a cabo la alquilación ya que se obtuvo alta selectividad del *p*-xileno 97 % con una conversión alta de tolueno 15.6 % y una selectividad considerable de xileno.

## **CAPÍTULO IV**

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en las reacciones de alquilación de tolueno con etanol y en la reacción de desproporción del tolueno concluimos:

- El catalizador sintético zeolita ZSM-5, modificado químicamente resultó ser muy selectivo y activo catalíticamente con un 17% de conversión del tolueno en la alquilación y 16% de conversión de tolueno en la desproporción del tolueno. Alcanzando una selectividad del 97% en la reacción de desproporción del tolueno.
- En la alquilación del tolueno con etanol encontramos una selectividad del isómero *p*-xileno del 35% y una conversión del tolueno de 16.8% a una temperatura de 450 °C.
- En la desproporción del tolueno encontramos alta selectividad del isómero *p*-xileno del 97% con una conversión del tolueno de 15.6% a una temperatura de 450°C.
- En la desproporción del tolueno la selectividad del grupo de los xilenos se mantiene aproximadamente, alrededor del 40 % entre los 400 y los 450 °C de temperatura.

Otra ventaja que presenta este trabajo experimental es que de la misma desproporción del tolueno se obtuvo *p*-xileno sin necesidad de alquilar con ningún otro agente, lo que en un proceso a nivel industrial sería económicamente ventajoso.

*Para mejorar la selectividad y la conversión del tolueno proponemos.*

- Eliminar los subproductos de la reacción por diferentes métodos y tratar de esclarecer los mecanismos de las reacciones para mejorar el rendimiento de la reacción de desproporción del tolueno.
- Utilizar métodos de optimización para mejorar las condiciones del proceso de desproporción del tolueno variando los parámetros como la temperatura, flujo másico de alimentación, concentración, etc. para obtener mejores conversiones de tolueno con alta selectividad de *p*-xileno.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Barrer, R. M.; Hydrothermal Chemistry of Zeolite; Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London, 1985.
- 2.- Blanco, J. Linarte, R.; Catálisis, Fundamentos y Aplicaciones Industriales. de. Trillas, (1976), México.
- 3.- Levenspel, O.; Ingeniería de las Reacciones Químicas. Reverté, S.A., Pag. 505, Cap. 14, 1993, México.
- 4.- Hougen, O. A. Watson, K. M.; Chemical Process Principles. John Wiley. N.Y., 1972, USA.
- 5.- Fuentes, S. Díaz, G.; Catalizadores. La Ciencia desde México, 1988 México.
- 6.- Wheeler, A.; J. Catalysis. (Dir. Emmett) Pag. 105, Vol. 11, 1955.
- 7.- Breck, W.D.; Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons Inc., Cap. 3, 1974, USA.
- 8.- Smart, L. Moore, E.; Química del Estado Sólido, Addison Wesley Iberoamericano, Pags. 191-221, Cap. 5, 1995, EUA.
- 9.- Zenith, R. J. Rivera, F. B. Bosch, G. P. Schifter, S. I.; Rev. Ins. Mex. Pet. Vol. XIII, No. 3, 1981.
- 10.- Rane, S. J. Satyanara, C. V. V. and Chakrabarty, D. K.; Appl. Catal., Pag. 71, Vol. 69, 1991.



- 11.- Csicsery, S. M.; Zeolites, Pag. 202, Vol. 4, 1982.
- 12.- Smith, J. V.; Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.
- 13.- Fischer, K. F. and Meier, W. M. Fortschr; Mineral., Pag. 50, Vol. 42, 1965.
- 14.- Meier, W. M.; Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, Pag. 10, 1968.
- 15.- Breck, D. W.; Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971.
- 16.- Michael, H. Schenk, U. Weitkamp, J.; Mechanistic Studies of the side-chain alkylation of Toluene with Methanol on basic Zeolites Y by multi-nuclear NMR Spectroscopy; J. of Mol. Cat. A. Chemical, Pags. 97-109, Vol. 34, 1998.
- 17.- Chang, R.; Química, Sexta Edición, Mc Graw Hill, Pags. 117 y 631, 1999, México.
- 18.- Levesque, P. Dao, L. H.; Appl. Catal., Pag. 157, Vol. 53, 1989.
- 19.- Cory B. Phillips and Ravindra Datta; Ind. Eng. Chem. Res. Pags. 4466-4476, Vol. 36, 1997.
- 20.- Ysahima, T.; J. Catal. Pag. 273, Vol. 16, 1970.
- 21.- Susana Chow Pangtay; Petroquímica y la Sociedad; La ciencia desde México, México, 1987.
- 22.- Aguilar G. Hernández, M. A.; Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato, México, Pag. 905, 1980.

- 23.- Young, L.B.; Butter, S. A.; Kaeding, W. W.; J. Catal. Pags. 418-432, Vol. 76, 1982.
- 24.- Cavallaro, S.; Pino, L.; Tsiakaras, P.; Giordano, N.; Rao, B.S.; Zeolite, Pags. 408-411, 7(10), 1987.
- 25.- Wei, J.; J. Catal. Pags. 433-439, Vol. 76, 1982.
- 26.- Olson, D. H.; Haag, W. O.; ACS Symposium Series 248; American Chemical Society: Washington, DC, Pags. 275-307, 1984.
- 27.- Fraenkel, D.; Ind. Eng. Chem. Res. Pags. 1814-1821, Vol. 29, 1990.
- 28.- Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Serrano, D. P.; Ind. Eng. Chem. Res., Pags. 1875-1880, Vol. 31, 1992.
- 29.- Sotelo, J. L.; Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Valverde, J.L.; Martin, M.I.; An. Quim. Pags. 187-194, Vol. 90(2), 1994.
- 30.- Kim, J. H. Namba, S.; Yashima, T.; Zeolite, pags. 59-63, v. 11, 1991
- 31.- Guisnet, N.; Magnoux, P.; Chem. Appl. Catal., pags. 1-27, v. 54, 1989.
- 32.- Bhandarkar, V.; Bhatia, S.; Zeolite. Pag. 439, v. 14, 1994.
- 33.- Bibby, D.M.; Howe, R. F.; McLellan, G.M.; Appl. Catal. A, Pag. 1-34, Vol. 93, 1992.
- 34.- Walendziewski, J.; Trawczynski, J.; Ind. Eng. Chem. Res., Pags, 3356-3361, Vol. 35(10), 1996.

- 35.- Elizondo, V. N.; Ivanova, I.I.; Romanovskii, B.V.; Neftekhimiya; Pags. 756 - 761, Vol. 29, 1989.
- 36.- Kerr, G. T.; Synthetic Zeolite; Scientific America; july, Pags. 82-87, 1989.
- 37.- Derovane, E. G.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Pags. 29-45, Vol.134, 1998.
- 38.- Morrison, R. T. Boyd, R. N.; Química Organica, Fondo Educativo Internacional, S.A. Pag. 349, 1976, EUA.
- 39.- Allinger, N. L. Cava, M. P. Jongh, D.C. Johnson, C.R. Lebel, N.A. Stevens, C.L.; Química Orgánica, segunda Edición, Reverte, S.A. 1979, España.
- 40.- Kaeding W.W., Youg L.B.; Journal of Catalysis, Pags. 267-273, Vol. 89.
- 41.- Hunger, M., Schenk, U., Weitkamp, J.; Journal of Catalysis A: Chemical, Pags. 97-109, 1998.
- 42.- Sotelo, J.L., Ugina, M.A., Valverde, J.L., Serrano, D.P.; Ind. Eng. Chem. Res. Pags. 2548- 2554, Vol. 32, 1993.
- 43.- Meir, W. M. and Olson, D. H.; Atlas of Zeolite Structure Type, 2ed. butterworths, Boston, 1988.
- 44.- Flanigen, E.M., Benntt, J.M. ; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.Y.; Nature, Pags. 271, 512, 1978.
- 45.- Boving; Jon Olv. Fasta Tillståndest Kemi; En. Introduction; second ed.1994.

- 46.- Haag W.O; Lago, R.M. and Weisz P.B.; Nature, Pag.589. Vol. 309, 1984.
- 47.- Funk, H.H., Kovalchick, M.G., Falconer, J.I., and Noble, R.D.; Ind. Eng. Chem. Res., Pags. 1575 - 1582, Vol. 35(5), 1996.
- 48.- Kim, J.H.; Namba, S.; Yashima, T.; Para -selectivity of Zeolites with MFI Struture. Difference between Disproportionation and Alkylation. Appl. Catal., Pags. 51 - 58, Vol. 83, 1992
- 49.- Breck, W. D.; Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons Inc. Pp. 529-533, C. 7, 1974, USA.
- 50.- R.M. Barrer, R.M., and Klinowski, J.; Trans. Faraday Soc., 68:73, 1972.
- 51.- Hefferich, F.; Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, Pp. 185, 1962.
- 52.- Skoog, D.A., Leary, J.J.; Análisis Instrumental; Mc Graw holl cuarta Edición, 1994.
- 53.- Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A.; Método Instrumental de Análisis; grupo Editorial Iberoamericano, 1996.
- 54.- Purnell, H.; Gas Chromatography; John Wiley & Son; Inc. New Yourk, Pp. 278, 1962. USA.
- 55.- Sotelo, J.L., Uguina, M.A., Valverde, J.L., and Serrano, D.P.; Desactivation Kinetics of Toluene Alkylation with Methanol over Magnesium-Modified ZSM-5; Ind. Eng. Chem. Res., Pags. 1300-1306, Vol. 35, 1996.
- 56.- Productos para Cromatografía, Supelco 1997.

57.- Gallegos, V.J.; Actividad y Regeneración Catalítica en la Alquilación del Tolueno sobre una Zeolita Natural tipo Clinoptilolita; Tesis, 1998.

58.- Fogler, H.S.; Elements of Chemical Reaction Engineering, second edition, Prentice Hall Inc. 1992. USA.

