

300618

18
Ley



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

Incorporada a la U. N. A. M.

ESTUDIO PROSPECTIVO PARA EL DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE ISOMERIZACION DE ETILBENCENO

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

RUBEN TELLEZ TREVILLA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCION

Los procesos catalíticos conocidos como de isomerización de xilenos tienen por objetivo producir paraxileno, petroquímico base para la industria textilica. Dentro de estos procesos destacan aquellos que emplean como carga mezclas de xilenos y etilbenceno en fase vapor.

La capacidad principal que debe poseer un catalizador de isomerización de xilenos es la de lograr la máxima selectividad al isómero de interés (dentro del equilibrio termodinámico) a niveles de conversión altos. Además debe tratar eficientemente el etilbenceno evitando que se acumule durante la recirculación. La concentración de etilbenceno en la carga al reactor es un parámetro de gran influencia sobre la carga de los catalizadores convencionales, denominados de "octafinación".

Una forma de aumentar la producción de paraxileno sería incrementando la selectividad en la transformación del etilbenceno en xilenos. Esta procede mediante la consecuencia de mecanismos de reacción conocidos como de tipo bifuncional (funciones hidrogenante y ácida), que involucran intermediarios hidrogenados (naftenos C_8), mismos que bajo las condiciones del proceso, son transformados también de manera importante por reacciones de desintegración e hidrodeseintegración.

Dentro del panorama de solución al problema antes expuesto, una opción a analizar es la hidrogenación selectiva del etilbenceno en la mezcla de xilenos.

La estrategia propuesta es producir un catalizador estereoselectivo donde el acceso a nivel molecular de la carga a la función metálica hidrogenante está condicionada por restricciones difusionales. Así, se supone favorecer la hidrogenación de las moléculas relativamente menos voluminosas, como es el caso del etilbenceno sobre los xilenos meta y orto, aunque es condición utilizar cargas libres de paraxileno (de dimensiones aproximadas a las del etilbenceno), algo por demás realizable gracias a procesos de separación eficientes.

Una opción interesante se da en el desarrollo de zeolitas de tipo estereoselectivo, a base de aluminosilicatos cristalinos microporosos, los cuales debido a su particular tamaño de poro, logran transformar selectivamente moléculas de hidrocarburo a través de una discriminación de tipo estérico o de tipo difusivo.

Se estudiará como primera aproximación a la hidrogenación selectiva de etilbenceno el efecto del intercambio estructural y por deposición de metales, en zeolitas de tipo pentasil (ZSM-5), teniendo un parámetro de comparación en los materiales usuales no selectivos, para posteriormente, una vez tipificado y comprendido el comportamiento del material seleccionado, emprender una estrategia resolutive al objetivo principal del estudio.

En esta forma los primeros tres capítulos presentan una introducción al proceso, materiales a emplear y algunas consideraciones a la factibilidad del estudio. En el capítulo IV se profundiza en la reacción propuesta y se soportan, sobre el material bibliográfico existente, las directrices a seguir en la implementación experimental y las hipótesis sobre las cuales se proponen las conclusiones.

El sistema catalítico estudiado representa en sí mismo un interés académico adicionalmente al industrial. Sin embargo, los resultados y discusiones asentados en la presente Tesis no pretenden ni pueden ser concluyentes por la profundidad que requeriría la investigación formal.

CAPITULACION

I. PROCESOS DE ISOMERIZACION DE XILENOS

II. LAS ZEOLITAS COMO MATERIAL DE USO EN CATALISIS

III. METODOLOGIA PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES

IV. EL SISTEMA DE CONVERSION DE ETILBENCENO EN XILENOS

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

INDICE

I PROCESOS DE ISOMERIZACION DE XILENOS

1.1. Generalidades	1
1.2. El Proceso Octafining	3
1.2.1. Condiciones de Operación	3
1.2.2. Secuencia del Proceso	4
1.2.3. Características del Catalizador Usado	5

II LAS ZEOLITAS COMO MATERIAL DE USO EN CATALISIS

2.1. Introducción	8
2.2. Propiedades Generales de las Zeolitas	8
2.2.1. Composición y Estructura	9
2.2.2. Estabilidad Térmica	9
2.2.3. Distribución de los Cationes en la Estructura Zeolítica	9
2.3. Origen de los Sitios Activos en las Zeolitas	10
2.3.1. Intercambio Iónico y Acidez en las Zeolitas	10
2.3.1.1. Número de Sitios Ácidos	14
2.3.1.2. Acidez y Estructura	15
2.3.1.3. Variación de la Acidez con la Estructura	16
2.3.2. Actividad Catalítica y Composición	16
2.4. Difusión en Zeolitas	17
2.5. Las Zeolitas como Catalizadores Estereoselectivos	18
2.5.1. Tipos de Estereoselectividad	18
2.6. Aplicaciones Industriales	18

III. METODOLOGIA PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES

3.1. Catálisis Heterogénea	20
3.2. Características Esenciales del Catalizador	20
3.3. Componentes del Catalizador	21
3.3.1. Componentes Activos	21
3.3.1.1. Clasificación de los Componentes Activos	21
3.3.2. Soportes	22
3.3.3. Promotores	22
3.4. Consideraciones para la Manufactura del Catalizador	22
3.4.1. Diagnóstico de la Función Catalítica	23
3.5. Condiciones de Análisis en el Laboratorio	23
3.5.1. Análisis Selectivo Preliminar en Laboratorio	24
3.5.2. Consideraciones Sobre el Trabajo con Microrreactor	24
3.6. Caracterización del Catalizador	24
3.6.1. Propiedades Químicas Globales	25
3.6.2. Propiedades Químicas de Superficie	25
3.6.3. Propiedades Físicas	25

IV. EL SISTEMA DE CONVERSION DE ETILBENCENO EN XILENOS	
4.1. Antecedentes	29
4.2. La Reacción de Isomerización de Etilbenceno en Xilenos.	29
4.3. Hidrogenación del Etilbenceno	30
4.3.1. Características Requeridas del Catalizador	30
4.3.2. Uso de zeolitas intercambiadas con metales	30
4.3.2.1. Técnica de Intercambio	32
4.4. Hidroisomerización del Etilciclohexano	33
4.4.1. Características Requeridas del Catalizador	33
4.5. Función del Catalizador Zeolítico	34
4.5.1. Importancia del Control Difusional	34
4.5.1.1. Influencia de la Difusión Inter cristalina	34
4.5.1.2. Métodos de Determinación y Consideraciones Preliminares	36
4.5.1.3. Modificación del Patrón Difusional	39
4.5.2. Características de la adsorción de Xilenos sobre las ZSM	39
4.6. Consideraciones Preliminares a la Implementación Experimental	42
4.7. Los Ferrisilicatos de Estructura Pentasilica como Alternativa	42
4.7.1. Evidencias de la Incorporación del Cation Fe ³⁺ en la Estructura Zeolítica	43
4.7.2. Distribución Global del Fe ³⁺ en la Zeolita	44
4.7.3. Capacidad Acida del Ferrisilicato Pentasilico	44
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
5.1. La Estrategia	49
5.2. Materiales y Técnicas de Evaluación Catalítica y Caracterización.	49
5.3. Índice de Tablas y Gráficas de Resultados Experimentales	51
VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
6.1. Analisis de Resultados	70
6.2. Conclusiones	73
VII. BIBLIOGRAFIA	78

I. PROCESOS DE ISOMERIZACION DE XILENOS

1.1. GENERALIDADES

La demanda de paraxileno se ha incrementado considerablemente debido al consumo actual de ácido tereftálico, materia prima en la fabricación de fibras poliéster⁽¹⁾.

Usualmente el paraxileno se obtiene por medio de procesos de separación de mezclas de aromáticos octacarbonados procedentes de reformación catalítica de naftas y destilación de residuos de pirólisis de gasolinas. Comúnmente, estas mezclas contienen de un 15 a un 55% en peso de etilbenceno y el resto de xilenos con proporción relativa de 50% de isómero meta y 25% de para y orto. En un proceso convencional, el paraxileno se remueve tanto por cristalización a baja temperatura⁽²⁾ como por absorción en malla molecular (Proceso Parex de la United Oil Products)

TABLA 1. PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS DE AROMATICOS C₈

	% PESO	P. FUSION	P. EBULLICION	DENSIDAD ⁽³⁾
		°C	°C	kg·m ⁻³
ETILBENCENO	8.5	-95	136.4	869.9
PARAXILENO	22	13.4	138.5	863.9
METAXILENO	48	-47.7	133.3	866.3
ORTOXILENO	21.5	-25	144.6	883

(3) datos a 455 °C y 1 atm

En la isomerización de xilenos la conversión a paraxileno está limitada termodinámicamente de acuerdo a su concentración de equilibrio (TABLA 2). El proceso a analizar comprende un sistema de recirculación de reactivos no convertidos posterior a la separación física de productos (ESQUEMA 1), por lo que se impone eliminar, al menos parcialmente, el etilbenceno presente, que de lo contrario se acumularía en el sistema conduciendo a la inoperatividad del mismo. Dadas las características de las cargas

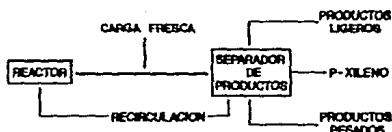
para los procesos nacionales⁽²⁾, se descartan aquellos que procesan cargas libres de etilbenceno. Un proceso físico de eliminación de etilbenceno involucra un consumo energético muy costoso, por lo que se opta por degradar este aromático (o incluso convertirlo en xilenos) en productos que puedan ser separados con mayor facilidad. La clave es remover el etilbenceno con las menores pérdidas de xilenos.

TABLA 2. COMPOSICIÓN AL EQUILIBRIO DE MEZCLAS DE XILENOS

	% MOL				
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
PARAXILENO	24.0	23.9	23.7	23.6	23.4
METAXILENO	54.5	53.7	53.0	52.4	52.2
ORTOXILENO	21.5	22.5	23.3	24.0	24.4

Una aplicación importante de las zeolitas en petroquímica se presenta con aquellas conocidas como del tipo ZSM-5 en los procesos de isomerización de xilenos. Estos catalizadores han desplazado a los convencionales de platino sobre aluminosilicatos amorfos en el proceso "Octafining" (de la ARCO ENGLEHARD) en todo Estados Unidos y en la mayoría del resto del mundo⁽⁴⁾. Su rápida aceptación es resultado no solo de una mayor actividad, estabilidad y de la disminución de pérdidas en xilenos por desproporción⁽⁵⁾.

ESQUEMA 1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PARAXILENO



La Mobil Oil Company tiene principalmente dos procesos comerciales basados en la ZSM-5:

- (1) Proceso de isomerización en fase vapor (MVPI)
- (2) Proceso de isomerización a alta temperatura (MHTI).

El MVPI opera sobre cargas de aromáticos C_6 convirtiendo el etilbenceno en benceno y dietilbenceno por transalquilación⁽⁵⁾. En este proceso la estructura de la zeolita desempeña un papel clave al retardar la desproporción de xilenos por favorecer la transalquilación de etilbenceno por catálisis ácida⁽⁶⁾. El MHTI se utiliza para cargas que contienen alifáticos C_8 . Aquí, el catalizador es una ZSM-5 de acidez moderada, en combinación con un metal noble, que hidrodesalquila el etilbenceno.

1.2. EL PROCESO OCTAFINING

Desde el anuncio de la primera instalación comercial del proceso Octafining en Japón en junio de 1958, éste ha sido ampliamente difundido para la producción de paraxileno.

La unidad de isomerización se describe simplemente como un reactor de reformación catalítica donde el catalizador, a base de un silico aluminato amorfo, contiene una cantidad pequeña de platino. La reacción se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno.

1.2.1 CONDICIONES DE OPERACION

El proceso opera dentro de los siguientes rangos⁽⁷⁾:

PRESION DEL REACTOR	12-15.5 atm
TEMPERATURA DE INGRESO AL REACTOR	440-482 °C
CALOR DE REACCION	despreciable
LHSV	0.6-1.6 vol/vol/hr
SENTIDO DE FLUJO DEL REACTOR	descendente
ALTURA DE CAMA DE CATALIZADOR	3.35-4.6 m
DENSIDAD DEL CATALIZADOR	608.6 kg/m ³
RELACION DE RECIRCULACION	7-14 mol Hz/mol Hz alim.
CAIDA DE PRESION PERMISIBLE	1.35 atm

Liquid Hourly Space Velocity

El balance económico recae en el equilibrio de disminuir la relación hidrógeno/hidrocarburo a costo de aumentar la desactivación del catalizador por deposición de coque. La regeneración es por quemado lento del coque en medio oxidante. Para una relación H₂/HC de 6.5 el ciclo de vida es de 3 meses con un máximo de cuatro ciclos por carga de catalizador.

1.2.2. SECUENCIA DEL PROCESO

De acuerdo al ESQUEMA 2, se introduce la carga de aromáticos C₆ a la columna de eliminación parcial de etilbenceno, destilando este por la línea 2. Los fondos, ricos en xilenos, pero arrastrando una cantidad considerable de etilbenceno (>10%), se cargan por 4 a la columna de separación de xilenos, que por el domo 11 descarga una mezcla de isómeros meta y para, principalmente, y por el fondo los pesados que se envían a la columna de recuperación de ortoxileno. La mezcla de xilenos ligeros se trata en un cristizador donde se separa el paraxileno. El líquido remanente, rico en metaxileno, se precalienta y se alimenta juntamente con hidrógeno (mezcla de recirculación y fresco) por 14 al reactor. El producto se subenfía y se carga a un separador de fases que entrega hidrocarburos por 18 y, mayoritariamente, hidrógeno por 17. Aquellos se envían a un separador de ligeros y los xilenos se recirculan por 21 a la columna de separación de xilenos.

Es de considerar que la pauta para una operación eficiente la da el funcionamiento del reactor de reformación catalítica. Se muestra un balance de producción típico en la TABLA 3.

1.2.3. CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR DEL PROCESO

Uno de los catalizadores usados en el proceso "Octafining" es una variación de la ZSM-5 y su caracterización es expuesta por Argauer (8) y Chu (9).

Las formas más activas para el propósito presente son aquellas en las que los sitios catiónicos se ocupan (al menos parcialmente) por protones, lo que se conoce como la forma "ácida", que se logra por intercambio básico con cationes de amina o amonio y la posterior descomposición del ión amonio por calcinación. Preferentemente, el catalizador también incluye un metal con capacidad hidrogenante, como los del grupo VII de la Tabla Periódica, que se introducen por intercambio básico o por impregnación.

La zeolita se encuentra incorporada en una matriz porosa de alúmina que provee de resistencia mecánica. El metal hidrogenante se agrega después de la incorporación, asegurándose que por lo menos se encuentre en las vecindades de la zeolita.

Para permitir un espacio velocidad alto en las condiciones del proceso Octafining, el catalizador se diluye con un sólido granular inerte como es la alúmina no ácida.

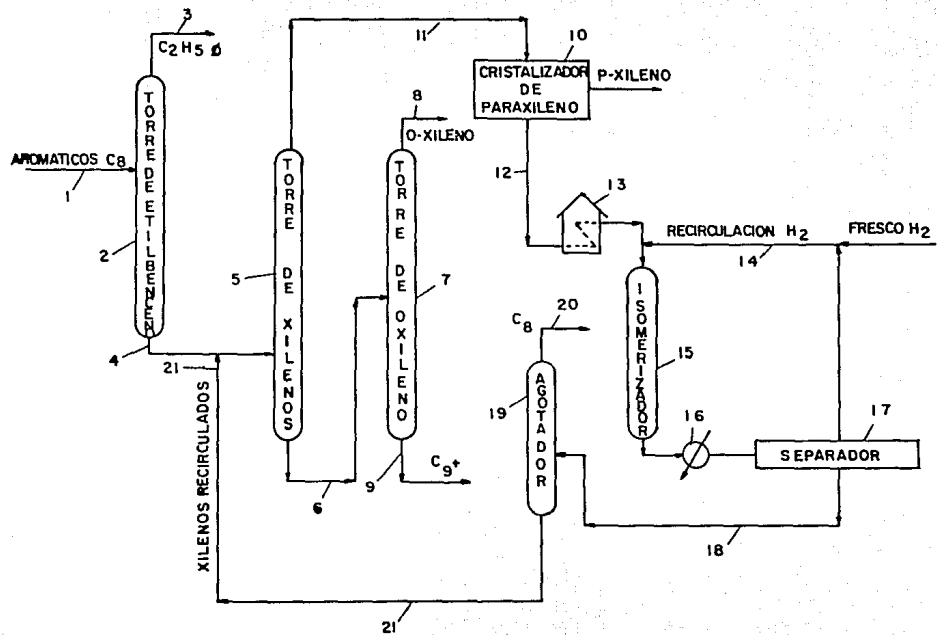
TABLA 3. ISOMERIZACION DE AROMATICOS C8 SOBRE CATALIZADOR DE MLH-ZSM-5(7)

Carga: (% peso): 17.1 EB, 11 P-XIL, 65.4 M-XIL, 6.8 O-XIL

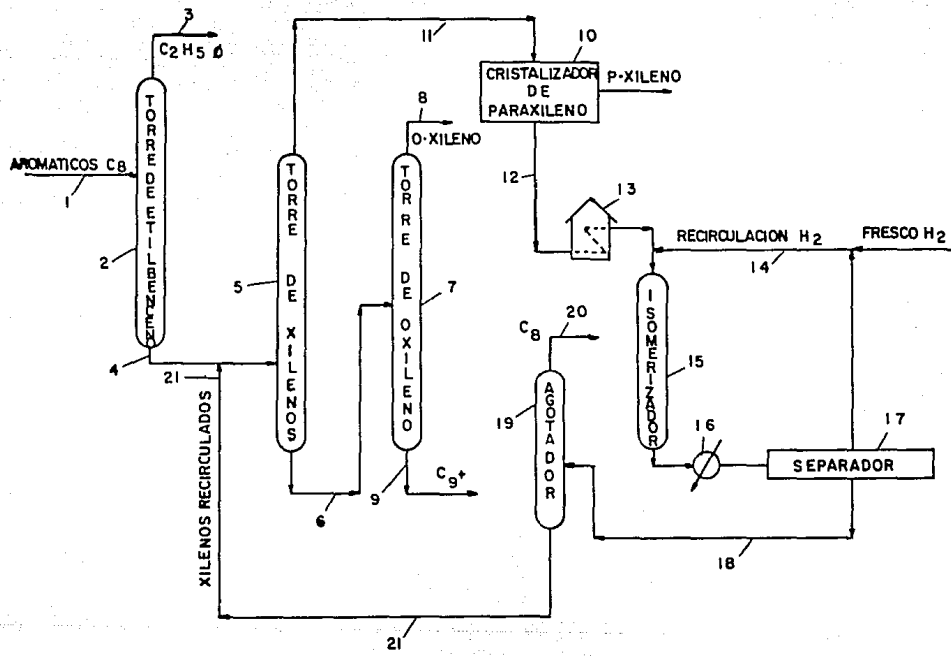
Prueba	1	2	3	4	5	6
Temp. °C	427.4	426.9	425.2	426.9	371.3	385.2
Presión atm	14	14.3	14.3	13.6	13.6	13.6
WHSV en la zeol.	200	200	200	50	50	50
Relación H2/HC	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Tiempo proc.hr	18.3	22.3	45.8	50.1	4.2	23.1
Distrib. % peso (i)						
C ₂	1.5	1.0	0.7	2.0	0.2	0.3
C ₂ ⁺	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.2
C ₃	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
i-C ₄	0.01	-	-	-	-	-
n-C ₄	0.01	-	-	-	-	-
C ₆ H ₆	5.7	4.3	3.6	7.6	2.3	4.0
Tolueno	0.6	0.3	0.3	1.6	0.1	0.7
Aromáticos C₈						
Etilbenceno	8.2	10.0	10.6	6.0	12.4	10.7
m-xileno	44.7	46.5	42.2	42.8	45.5	45.5
p-xileno	18.9	19.6	19.9	18.2	19.2	18.8
o-xileno	12.2	16.7	16.4	19.6	18.9	19.5
Pérdidas en xilenos, %	7.4	0.4	4.7	2.6	+0.4	+0.6

* "Weight Hourly Space Velocity"

(i) redondeo al primer decimal



ESQUEMA 2. PROCESO OCTAFINING



ESQUEMA 2. PROCESO OCTAFINING

CAPITULO II. LAS ZEOLITAS COMO MATERIAL DE USO EN CATALISIS

2.1. INTRODUCCION

La catálisis heterogénea requiere que las especies reactivas sean transportadas y transformadas en sitios superficiales activos del catalizador. Asimismo, los productos deben abandonar estos sitios y reincorporarse a la fase fluida.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura microporosa que forma cavidades internas ocupadas parcialmente por iones de gran tamaño y moléculas de agua, pero que permiten una considerable libertad de movimiento, facilitando el intercambio iónico o la deshidrogenación reversible⁽¹⁾. Para cristales de zeolitas típicas (de tamaño aproximado de un micrómetro), la relación de la superficie externa a la interna es usualmente 0.5 por ciento. Consecuentemente, aunque algunas reacciones se pueden catalizar en la superficie exterior, la condición para que se efectúe la función catalítica propia de las zeolitas es que los reactivos puedan ingresar a estos cristales y los productos salir.

2.2. PROPIEDADES GENERALES DE LAS ZEOLITAS

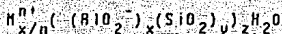
Las propiedades que hacen de las zeolitas un material atractivo en la catálisis heterogénea son:

- (1) Estructura cristalina bien definida
- (2) Superficie interna grande ($>600\text{m}^2/\text{g}$)
- (3) Poros uniformes de uno o más tamaños discretos (3 a 9Å)
- (4) Estabilidad térmica
- (5) Capacidad alta de adsorción de hidrocarburos
- (6) Propiedades ácidas fuertes, previo un intercambio catiónico parcial o total con protones.

Casi todos los procesos catalíticos que involucran zeolitas explotan la alta densidad de los sitios ácidos y muchos de ellos además el control difusivo iónico de los poros de algunos de estos materiales⁽¹⁾.

2.2.1. COMPOSICION Y ESTRUCTURA

Las zeolitas (sintéticas o naturales) tienen una composición química de acuerdo a la fórmula:



donde M^{n+} es el catión que balancea la carga negativa de los iones asociados al aluminio. Los cationes Si^{+4} y Al^{+3} están coordinados tetraédricamente por cuatro aniones de oxígeno ⁽¹²⁾ formando el arreglo periódico tridimensional, característico de las zeolitas. Estos tetraedros tienden a formar anillos de 4 a 12 unidades cada uno. Dichos anillos delimitan la entrada a los canales internos de la zeolita y definen el diámetro de poro de la estructura particular.

La composición, dimensiones y estructura características para algunas zeolitas comunes se presenta en las TABLAS 4 y 5 y en el ESQUEMA 3.

2.2.2 ESTABILIDAD TERMICA

En general las zeolitas presentan buena estabilidad térmica, que se ve incrementada aumentando la relación Si/Al (TABLA 4 y ESQUEMA 4) ⁽¹³⁾.

2.2.3. DISTRIBUCION DE LOS CATIONES EN LA ESTRUCTURA ZEOLITICA

En las estructuras de aluminosilicatos cristalinos, el aluminio tetraédrico sustituye al silicio en un número definido de sitios entrelazados, creando centros que se pueden manipular por intercambio iónico u otras modificaciones químicas ⁽¹⁷⁾. Así, es un requisito para conocer la ubicación y naturaleza de los sitios activos, predecir la posible distribución de los cationes. En este

aspecto, la periodicidad de la superficie interna de las zeolitas provee una oportunidad casi única para el estudio particular detallado, usando poderosos métodos analíticos, como la difracción de rayos X, infrarrojo, resonancia magnética nuclear, etc.⁽¹³⁾

2.3. ORIGEN DE LOS SITIOS ACTIVOS EN LAS ZEOLITAS

Debido a que la zeolita es un cristal con interacciones físicas y químicas entre todos sus componentes, no puede ser aislada una propiedad intrínseca excepto en un modelo teórico elemental. De esta forma, la actividad catalítica de las zeolitas puede relacionarse con⁽¹⁴⁾:

(a) Una especie hidroxilo que actúa como un ácido de Brønsted por transferencia reversible de un protón a una molécula adsorbida.

(b) Al gradiente ocasionado por un campo electrostático, que actúa como un ácido de Lewis por la polarización de un enlace en la molécula absorbida.

(c) Interacción con un metal asociado.

(d) A la carencia de oxígeno en la estructura del aluminosilicato, que actúa entonces como un ácido de Lewis debido a la carga positiva resultante.

Estudios recientes⁽¹⁴⁾ revelan la similitud existente entre las reacciones en las zeolitas y aquellas que involucran al ion carbonilo como intermediario, confirmando la importancia de los sitios ácidos. Sin embargo, algunas veces^(15 y 16), también se sugieren reacciones por sitios básicos o radicales libres.

2.3.1. INTERCAMBIO IÓNICO Y ACIDEZ EN LAS ZEOLITAS

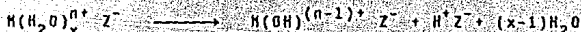
Los cationes compensadores de carga en las zeolitas (usualmente iones de sodio, en las sintéticas) se pueden intercambiar por otros de diferente tipo y/o valencia.

La acidez se puede introducir a la zeolita de las siguientes formas:

(1) Intercambio iónico con NH_4^+ seguido por descomposición térmica



(2) Hidrólisis de cationes polivalentes, introducidos por intercambio iónico, seguido por deshidratación parcial:



(3) Intercambio directo del protón:



(4) Reducción de iones metálicos intercambiados:

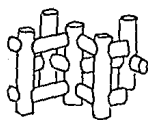


TABLA 4. PARAMETROS DE COMPOSICION Y PORD DE ALGUNAS ZEOLITAS^(1,2)

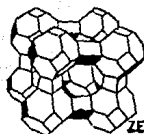
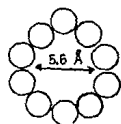
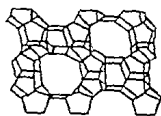
TIPO	COMPOSICION DE CELDA UNITARIA	VOLUMEN VACIO (■)/■1	DIAMETRO PORD (A)	TEMPERATURA DESC. TERMICA (°C)	Si/Al
Zeol. A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	0.47	4.2	700	1
Zeol. X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	0.50	7.4	772	1.23
Zeol. Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	0.48	7.4	793	2.43
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}$	0.28	6.7 x 7	1000	5.0

¹ $1\text{A} = 10^{-1} \text{nm}$

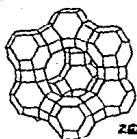
ESQUEMA 3. ESTRUCTURAS DE ZEOLITAS TÍPICAS (18)



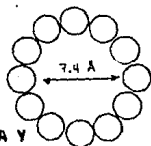
ZSM-5



ZEOLITA A



ZEOLITA Y



ERIONITA

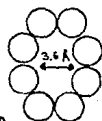


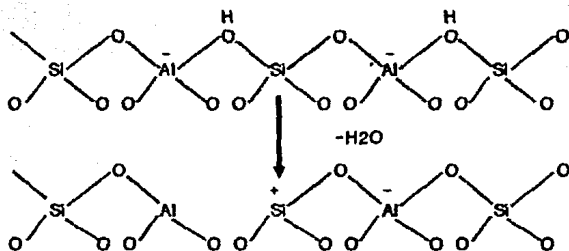
TABLE 5. ZEOLITES COMMERCIAL IMPORTANTES USADAS PARA APLICACIONES CATALITICAS ⁽⁴¹⁾

ZEOLITA	SISTEMA DE CANALES	CAVIDAD
PORO GRANDE		
FAUJASITA	(12)7.4 TRIDIMENSIONAL	6.6, 11.4
(Linde tipos X y Y)		
MORDENITA	(8)2.9 x 5.7, 1D (12)6.7 x 7, 1D	CANALES INTERCONECTADOS
L	(12)7.1, 1D	UNIDIMENSIONAL
PORO MEDIANO		
ZSM-5	(10)5.4 x 5.6, 2D (10)5.1 x 5.6, 2D	CANALES INTERCONECTADOS
FERRIERITA	(8)3.4 x 4.8, 1D (10)4.3 x 5.5, 1D	CANALES INTERCONECTADOS
PORO PEQUEÑO		
ERIONITA	(8)3.6 x 5.2, 2D	6.3 x 13

^A Número de átomos de oxígeno que constituyen el anillo más pequeño, determinando el tamaño de poro (en paréntesis), diámetro(s) de poro en Å, y el número de direcciones que sigue el canal.

^{**} Dimensiones de los espacios libres de la cavidad

Los sitios ácidos de Brønsted formados, con capacidad de transferir protones, pueden ser adicionalmente deshidroxilados para obtener sitios ácidos de Lewis, o centros electrofílicos, en proporción de 2:1:



2.3.1.1. NUMERO DE SITIOS ACIDOS

El número de sitios ácidos potenciales dependerá en primera instancia del de átomos de aluminio por unidad de referencia (g/m^2 , celda unitaria, etc.) y del nivel de sustitución de cationes por protones o tasa de intercambio (relación H/Al). Sin embargo, en cuanto a su acción catalítica de hecho el número de sitios activos reales es menor, dependiendo de:

(1) Pureza de la zeolita.- de acuerdo a la cantidad real de aluminio en la red.

(2) Grado de deshidroxilación

(3) Inaccesibilidad estérica al sitio

(4) Eficiencia o coeficiente de autoinhibición.- análogo al coeficiente de actividad. A mayor densidad de sitios ácidos la eficiencia de un sitio se ve inhibida por acción de los sitios vecinos.

(5) Fuerza ácida del sitio relativa a la reacción a catalizar.

2.3.1.2. ACIDEZ Y ESTRUCTURA

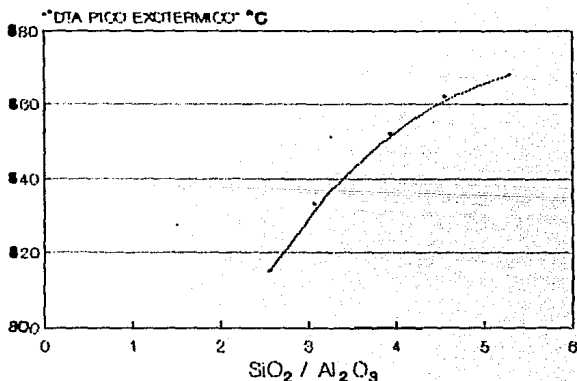
La fuerza ácida de las zeolitas se puede medir por titulación, usando indicadores de Hammett, desorción de bases a temperatura programada (TPD), titulación colorimétrica y espectroscopia en infrarrojo⁽¹⁰⁾.

Se reconocen por lo menos dos formas de radicales hidroxilo en las formas ácidas de las zeolitas⁽¹⁴⁾:

- (1) Terminales, en la superficie de los cristales, que generan una banda en el espectro infrarrojo a 3740 cm^{-1} .
- (2) De enlace o puente, en la región de $3600\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$.

La acidez tipo Brønsted se asocia con los hidroxilos del segundo tipo. Las diferencias entre los dos tipos de hidroxilos se asignan a una polarización mayor de los hidroxilos puente, pertenecientes a dos tetraedros, por solo un tetraedro en los terminales.

ESQUEMA 4. ESTABILIDAD TERMICA PARA ZEOLITAS X y Y EN SU FORMA SODICA EN FUNCION DE LA COMPOSICION⁽¹⁵⁾



2.3.1.3. VARIACION DE LA ACIDEZ CON LA TEMPERATURA

La evolución de la población relativa de ambos tipos de sitios ácidos, Brønsted y Lewis, respecto a la temperatura, sigue patrones bien definidos. De manera general se ha observado ⁽¹⁹⁾ que a partir de cierta temperatura el número de protones disminuye, aumentando a su vez el número de sitios Lewis, de acuerdo a la estequiometría de la deshidroxilación (ESQUEMA 5).

2.3.2. ACTIVIDAD CATALITICA Y COMPOSICIÓN

La importancia de la relación Si/Al en la zeolita es bien conocida ⁽¹⁴⁾, a mayor cantidad de silicio la fuerza ácida de los sitios tiende a ser mayor.

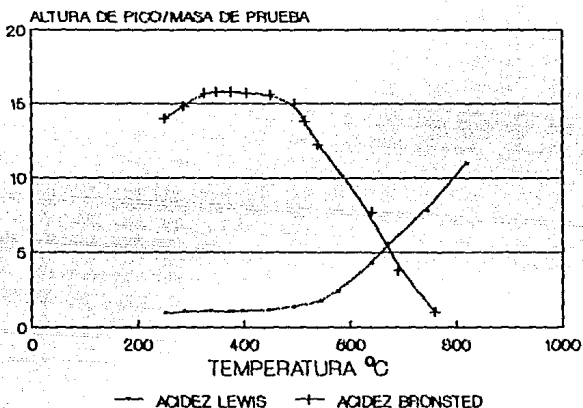
La dependencia de la actividad catalítica con la composición es paralela a otras propiedades de la zeolita. No obstante, la funcionalidad con cada dependencia es aún desconocida. Lo único que se puede sugerir es que no hay linealidad con la fracción de aluminio. Recientemente se ha sugerido el concepto de electronegatividad intermedia ^(20 y 21). Para un compuesto A_aB_b , donde los átomos componentes tienen electronegatividad S_A y S_B , la electronegatividad intermedia está dada por:

$$S = (S_A S_B)^{1/(a+b)}$$

Si una propiedad particular de la zeolita es una función lineal de la electronegatividad intermedia (ponderal), entonces la dependencia funcional de la propiedad con la composición se define también. Por ejemplo, para zeolitas hanoiónicas la funcionalidad de la cantidad de radicales hidroxilo con la composición es predicha de esta forma ⁽¹⁴⁾.

Otras explicaciones teóricas para las propiedades de las zeolitas incluyen consideraciones de la distribución de aluminio ⁽²²⁾, electronegatividad de orbital y cálculos de orbital molecular ⁽²³⁾.

ESQUEMA 5. DENSIDAD DE SITIOS ACIDOS EN ZEOLITA Y DESCATIONIZADA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION ⁽¹⁰⁾



2.4. DIFUSION EN ZEOLITAS

El tamaño similar de los poros de las zeolitas y el de muchas moléculas orgánicas sugiere el concepto de difusión molecular a través de los cristales zeolíticos, teniéndose por lo tanto una influencia constante de la superficie del material. Este nuevo tipo de régimen difusional se conoce como configuracional ⁽¹⁷⁾, y difiere de la difusión clásica o regular donde el tamaño del canal o poro es mucho mayor que el del promedio de las partículas difundentes, y de la difusión Knudsen, donde el tamaño del poro es por lo menos mayor que el de dicho promedio.

La difusividad varía ampliamente con un ligero cambio del tamaño del poro en el régimen configuracional (desde 10^{-14} hasta 10^{-5} cm²/s en un rango de 7 a 9 angstroms) ⁽²⁴⁾.

2.5. LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES ESTEREOSELECTIVOS

De acuerdo a lo asentado anteriormente, la mayoría de los sitios activos en las zeolitas son intracrystalinos y las limitaciones difusionales impuestas sobre diferentes moléculas serán más o menos pronunciadas. Por lo tanto, las zeolitas son catalizadores estereoselectivos de gran valía.

2.5.1. TIPOS DE ESTEREOSELECTIVIDAD

La estereoselectividad se presenta a tres niveles:

- (1) Selectividad al ingreso de reactivos
- (2) Selectividad a la salida de productos
- (3) Selectividad al estado de transición, que orienta hacia el mecanismo de reacción que involucra intermedios estéricamente favorecidos.

2.6. APLICACIONES INDUSTRIALES

En la actualidad las zeolitas tienen una amplia aplicación en las siguientes industrias:

- (a) refinación de petróleo
- (b) manufactura de petroquímicos
- (c) producción de aceites sintéticos y combustibles
- (d) degradación de óxidos de nitrógeno

para los dos primeros se presenta una explicación más detallada en la TABLA 5; el incremento anual de las patentes en el ESQUEMA 6.

ESQUEMA 6. PROCESOS PATENTADOS QUE INVOLUCRAN ZEOLITAS (25)
NUMERO DE PATENTES X 10⁴-30

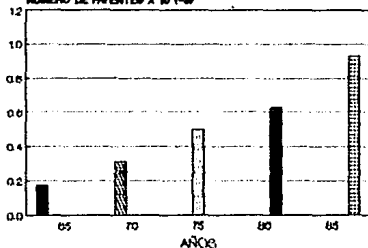


TABLA 5. APLICACION DE LAS ZEOLITAS EN PETROQUIMICA ⁽²⁵⁾

PROCESO	ZEOLITA UTILIZADA	PRODUCTOS
desintegración catalítica	Faujasita Y	gasolinas y aceites keroseno y gasoavión
hidrodesintegración	Faujasita modificada Mordenita ZSM-5	benceno, tolueno y xilenos
hidroisomerización	Mordenita Ferrierita	gasolina, i-hexano, heptano
desparafinación de aceites lubricantes y combustibles	ZSM-5	disminución de viscosidad
alquilación de benceno	ZSM-5	estireno, etilbenceno
isomerización de xilenos	ZSM-5 Mordenita	paraxileno
desproporción de tolueno	ZSM-5	benceno y tolueno
metanol a gasolina	ZSM-5	gasolina
metanol a olefinas	ZSM-5 modificada	olefinas
"Fisher-Tropsch"	ZSM-5 modificada	hidrocarburos

III. METODOLOGIA PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES

3.1. CATALISIS HETEROGENEA

En estos sistemas, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes, comúnmente el catalizador en fase sólida.

Introducir una fase catalítica complica el mecanismo de reacción, que es influenciado por los fenómenos de difusión, absorción y adsorción (TABLA 7).

De acuerdo a lo anterior, los sistemas heterogéneos son difíciles de estudiar en el laboratorio. A menudo, la secuencia de pasos de la catálisis se puede deducir únicamente por evidencias acumuladas (muchas veces dudosas). Sin embargo, la catálisis heterogénea es de uso comercial conveniente.

Facilmente preparadas, empacadas en tubos a través de los cuales los reactivos fluyen, las pastillas de catalizador satisfacen los requerimientos de procesos industriales eficientes y económicos.

3.2. CARACTERISTICAS ESENCIALES DEL CATALIZADOR

Un buen catalizador tiene tres virtudes cardinales (24):

(1) Actividad.- capacidad del catalizador para convertir la alimentación a productos:

- kg reactivo convertido por kg catalizador por hora
- cambio porcentual en la concentración del reactivo
- número de moléculas reaccionantes por sitio activo por segundo.

(2) Selectividad.- capacidad del catalizador de dar el producto deseado sobre todos los posibles.

(3) Estabilidad.- o vida útil, tiempo durante el cual el catalizador mantiene un nivel suficiente de actividad y/o selectividad.

3.3. COMPONENTES DEL CATALIZADOR

Se distinguen tres componentes esenciales en un catalizador sólido:

- (1) Componentes activos
- (2) Componentes de soporte
- (3) Componentes promotores

TABLA 7. SECUENCIA DE ETAPAS EN LA CATALISIS HETEROGenea GAS-SOLIDO

-
1. Transporte de reactivos de la fase gas al exterior de la pastilla de catalizador.
 2. Transporte de reactivos del exterior de la pastilla del catalizador a los sitios catalíticamente activos.
 3. Adsorción de reactivos en los sitios activos.
 4. Reacciones químicas sobre los sitios activos.
 5. Desorción de productos de los sitios activos.
 6. Transporte de productos del exterior de la pastilla del catalizador a la fase gaseosa.
-

3.3.1. COMPONENTES ACTIVOS

Los componentes activos son responsables de la reacción química principal. la selección del componente activo es el primer paso en el diseño del catalizador.

3.3.1.1. CLASIFICACION DE COMPONENTES ACTIVOS

Una clasificación ejemplificada de los componentes activos más usuales se presenta en la TABLA 8.

3.3.2. SOPORTES

Los soportes desempeñan muchas funciones, pero la más importante es proveer de un área superficial alta para los componentes activos, dispersándolos finamente y ayudando a evitar la sinterización. El soporte por sí mismo debe ser resistente al colapso térmico, es decir, tener un alto punto de fusión, por lo menos mayor al del componente activo. Otros factores importantes para su óptimo funcionamiento son la capacidad de concentración de los elementos activos y la interacción de estos con el soporte (aporte catalítico del soporte).

Algunos ejemplos de soportes de alta superficie son:

- (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- (b) SiO_2
- (c) Carbón activado y grafito
- (d) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.3.3. PROMOTORES

Los promotores son agentes que ayudan a mejorar las propiedades catalíticas (por sí solos son inertes), provocando los efectos deseados de actividad, selectividad y estabilidad (24). Sin embargo, muchas veces se desconoce el comportamiento fisicoquímico real del promotor en el sistema de reacción.

En las zeolitas se utilizan para incrementar la acidez y estabilidad térmica iones de tierras raras, o el platino para mejorar la hidrogenación.

3.4. CONSIDERACIONES PARA LA MANUFACTURA DEL CATALIZADOR

La formulación correcta del catalizador es un equilibrio entre un buen flujo de la fase fluida, por una parte, y la actividad y la estabilidad del catalizador, por otra. Esto depende de la reacción, diseño del reactor, condiciones de proceso y la economía del mismo. Lograr la actividad únicamente no es suficiente a menos que este balanceada con los otros requerimientos del proceso.

Las altas actividades y selectividades se logran seleccionando los componentes químicos correctos, usando métodos de síntesis que den el área superficial requerida y formando la pastilla de tal forma que se tenga un buen acceso a los sitios activos.

La estabilidad, y por lo tanto el mantenimiento del nivel de actividad, requiere resistencia a la desactivación, debida a la sinterización (pérdida de superficie activa por colapsamiento del cristal), envenenamiento (eliminación de sitios activos por quimisorción irreversible) y al ensuciamiento (bloqueo de los poros o superficie activa por coque).

TABLA B. CLASIFICACION DE COMPONENTES ACTIVOS (27)

CLASE	CONDUCTIVIDAD/ TIPO DE REACCION	REACCIONES	EJEMPLOS
Metales	conductores/redox	hidrogenación hidrogenólisis oxidación	Fe, Ni, Pt Pd, Cu, Ag
Oxidos y sulfuros	semiconductores/ redox	hidrogenación selectiva hidrogenólisis oxidación	NiO, ZnO, CuO Cr ₂ O ₃ , MoS ₂
Oxidos	aislantes/via ion carbonio	polimerización isomerización desintegración deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeolitas

3.4.1. DIAGNOSTICO DE LA FUNCION CATALITICA

Para entender y modificar las funciones de un catalizador en un proceso específico es necesario determinar la influencia de los pasos físicos y químicos en el sistema de reacción.

Los problemas relacionados con sistemas con difusión controlante se resuelven cambiando propiedades catalíticas como la distribución y el tamaño del poro, o condiciones de proceso, como la velocidad lineal; las dificultades químicas se solventan modificando los componentes activos del catalizador (28).

3.5. CONDICIONES DE ANALISIS EN LABORATORIO

Suponiendo que la reacción llevada a cabo en la investigación a escala es la misma que en el sistema real, las pruebas ideales (las de mayor interés académico) consideran que se involucra:

- (a) El catalizador real
- (b) la reacción real
- (c) las condiciones reales

3.5.1. ANALISIS SELECTIVO PRELIMINAR EN LABORATORIO

Los catalizadores evaluados en el laboratorio son prototipos para nuevos procesos o para algunos de estos industrialmente bien establecidos. A cada paso del desarrollo es necesario rechazar aquellos que no garanticen un conocimiento cierto de las propiedades catalíticas observadas, aunque hay que tener cuidado en no descartar algunos que generen resultados promisorios.

Los requerimientos experimentales para un análisis prospectivo a un costo razonable son:

- (1) Criterio simple (actividad y selectividad mínima al producto deseado) para el rechazo del catalizador prototipo.
- (2) Evaluaciones rápidas, preferentemente con varios catalizadores simultáneamente.
- (3) Muestras mínimas para evaluación.
- (4) Determinación de la función catalítica intrínseca particular.

3.5.2. CONSIDERACIONES SOBRE EL TRABAJO CON MICRORREACTOR

Los sistemas con microrreactor son ampliamente usados (20) pero requieren de una actividad y selectividad cuantitativas para ser escalables.

Cuando no se logra una buena reproducibilidad las causas son usualmente:

- (a) control inadecuado de temperatura
- (b) contaminación en los reactivos
- (c) no estar en régimen de estado estable
- (d) alta sensibilidad de la estructura del prototipo

3.6. CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR

Una gran variedad de propiedades del catalizador influyen en el funcionamiento de este en el reactor. Estas se clasifican en:

- (a) Propiedades químicas globales
- (b) Propiedades químicas de superficie.
- (c) Propiedades físicas

La mayoría de los procedimientos analíticos para su determinación son técnicas comunes con ligeras modificaciones.

A continuación se enunciarán algunas de ellas, debiéndose tener en cuenta que para una profundización sobre alguna técnica es necesario remitirse a la bibliografía citada.

2.6.1. PROPIEDADES QUÍMICAS GLOBALES

El análisis por difracción de rayos X y la microscopía electrónica se utilizan, principalmente, en la determinación de la naturaleza química del catalizador ^(20 y 21).

Las técnicas usadas para determinar estas propiedades se enuncian en la TABLA 9.

3.6.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DE SUPERFICIE

Como la catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, es muy importante la caracterización de las propiedades químicas superficiales ⁽²²⁾.

Las técnicas usadas para determinar estas propiedades se enuncian en la TABLA 10.

3.6.3. PROPIEDADES FÍSICAS

Una cantidad relativamente pequeña de técnicas se usan para determinar las propiedades físicas del catalizador ⁽²³⁾. En la TABLA 11 se enuncian algunas de estas.

TABLA D. TECNICAS USADAS PARA LA DETERMINACION DE PROPIEDADES QUIMICAS GLOBALES EN CATALIZADORES-27)

TECNICA	PROPIEDADES DETERMINADAS
Análisis elemental (cuantitativo y cualitativo).	Composición elemental
Microscopía electrónica Fluorescencia y difracción de Rayos X	Forma, tamaño y composición de partícula Estructura cristalina
Radiografía con isótopos radioactivos	Distribución de componentes radioactivos
Resonancia magnética nuclear (RMN)	Configuración química de los elementos en la estructura
Espectroscopía de Mössbauer	Configuración química de los elementos en la estructura
Espectroscopía infrarrojo visible ultravioleta	Tipos de enlaces químicos presentes
Análisis térmicos (DTA, TGA)	Cambios de fase y peso por calentamiento.
Reducción a temperatura programada (TPR)	Rango térmico para los grados de reducción
Cromatografía de gases y espectrometría de masas, combinadas (GC/MS)	Análisis de componentes volátiles
Desorción a temperatura programada (TPD)	Acidez

TABLA 10. TÉCNICAS PARA LA DETERMINACION DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE CATALIZADORES(27)

TECNICA	PROPIEDAD DETERMINADA
Espectroscopia fotoelectrónica	Identificación química de capas de superficie
Desorción a temperatura programada (TPD)	Identificación química de especies absorbidas en la superficie
Fisisorción de bases (NH_3 , piridina)	Concentración superficial de sitios Ácidos
Quimisorción de gases ácidos (CO_2)	Concentración superficial de sitios básicos
Espectroscopia infrarrojo visible ultravioleta	Tipos de enlaces químicos presentes
Espectroscopia de alta resolución para pérdida energética de electrones (HREELS).	Tipos de enlaces químicos presentes
Marcado isotópico	Origen químico de especies absorbidas
Análisis expandido de absorción estructural de rayos X (EXAFS)	Estructura atómica de superficies absorbidas
Adsorción de hidrógeno	Grado de dispersión metálica

TABLA 11. TECNICAS SELECTAS UTILIZADAS EN LA DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS DE CATALIZADORES⁽²⁷⁾

TECNICA	PROPIEDADES DETERMINADAS
Trituración de pastillas	Resistencia a la compresión
Fricción entre pastillas	Desgaste
Isotermas de fisisorción	Textura
Porosimetría	Distribución del tamaño de poro
Aglutinamiento controlado	Densidad global y características de empaque
Flujo de gas inerte a través de la capa de catalizador	Propiedades de flujo, incluyendo caída de presión
Reactor de pastilla única	Coefficiente de difusión en el poro
Flujo de gas en la capa de catalizar en estado no estable	Características de difusión

IV. EL SISTEMA DE CONVERSION DE ETILBENCENO EN XILENOS

4.1. ANTECEDENTES

Actualmente se cuenta con catalizadores bifuncionales capaces de convertir el etilbenceno en xilenos para mezclas relativamente ricas en el primero. Sin embargo, las cargas procedentes de las reformadoras tienen una relación de etilbenceno a xilenos muy cercana a su valor de equilibrio. Los procesos de separación física no son económicamente factibles.

Ejemplos de estos catalizadores son los licenciados por la Compañía Englehard, conocidos como catalizadores "Octafining"⁽²⁴⁾, basados en platino soportado en sílica-alúmina y zeolitas, que en adición a la migración del grupo metilo alrededor del anillo bencénico (función ácida), isomeriza xilenos vía intermediarios hidrogenados ("estanque de naftenos"), lo que abre la posibilidad de lograr la isomerización del etilbenceno en xilenos. Desafortunadamente, los naftenos son susceptibles a la hidrodeseintegración, por lo que la selectividad de isomerización resulta más bien baja.

Se requiere la función del platino como promotor de la hidrogenación además de como estabilizante⁽²⁵⁾, aunque la fuerza hidrogenante del mismo es difícilmente controlable (se requeriría operar a temperaturas por arriba de 400 °C). Con el catalizador de ejemplo se supone compensar, al menos parcialmente, las pérdidas de aromáticos dimetilados con la conversión a xilenos del etilbenceno, aunque predomina la desalquilación.

Una solución por demás novedosa se establecería si se logra hidrogenar selectivamente el etilbenceno en presencia de xilenos, para posteriormente (o en el mismo paso) generar dietilciclohexanos del etilciclohexano (que con una posterior deshidrogenación, reacción más sencilla, se llevan a xilenos). El reto es desarrollar un catalizador con la actividad y estereoselectividad necesarias, y sugerir las posibles condiciones de operación del mismo.

4.2. LA REACCION DE ISOMERIZACION DE ETILBENCENO EN XILENOS

Se ha sugerido⁽²⁶⁾ que el etilbenceno es primero hidrogenado a

etilciclohexano con una isomerización posterior a dimetilciclohexanos, que a su vez se deshidrogenan para producir los aromáticos correspondientes. La secuencia reactiva se muestra en el ESQUEMA 8.

4.3. HIDROGENACION DEL ETILBENCENO

Una gran cantidad de investigaciones (37-40) han logrado la selectividad al paraxileno e impedido las pérdidas en aromáticos por reacciones colaterales (42-44). Sin embargo, las cinéticas de hidrogenación del etilbenceno y de los xilenos son equiparables, con una compleja dependencia de la temperatura, la relación hidrógeno a hidrocarburo y de la naturaleza del catalizador (45). Lo anterior se ha verificado dentro de un intervalo selecto de condiciones de evaluación.

Se vislumbra la necesidad de limitar el acceso a la función hidrogenante de las moléculas de etilbenceno.

4.3.1. CARACTERISTICAS REQUERIDAS DEL CATALIZADOR

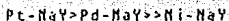
La función promotora de un metal noble incorporado (46) aunada con la densidad de sitios ácidos de Brønsted de la zeolita, proporcionan la actividad a la hidrogenación deseada en el sistema concerniente. Esta se ve favorecida a temperaturas entre 150 y 250 °C y presiones moderadas.

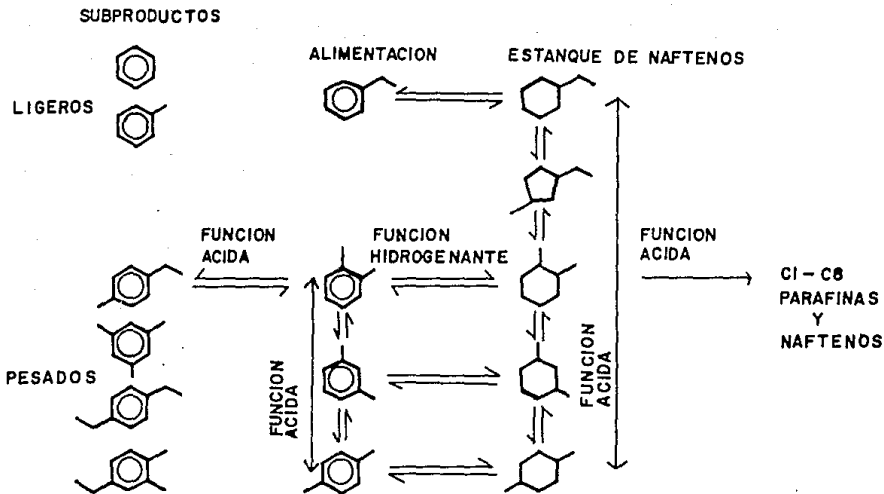
4.3.2. USO DE ZEOLITAS INTERCAMBIADAS CON METALES

El interés en estos sistemas se debe a la estabilidad y selectividad que exhiben un catalizador zeolítico de Pt-CaY al 0.5% (48).

La actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador metal-zeolita se determina por la composición química y estructura de la zeolita con una dependencia fuerte del estado de oxidación y de la dispersión del componente metálico (47).

La actividad a la hidrogenación de las zeolitas con diferentes metales incorporados se puede estimar de acuerdo al orden siguiente (52):





ESQUEMA 8: SECUENCIA REACTIVA DEL SISTEMA SOBRE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL 6

4.3.2.1. TECNICA DE INTERCAMBIO

En algunos casos los métodos usuales para depositar o introducir metales en catalizadores ⁽⁴⁰⁾ no son aplicables en zeolitas.

Un método para preparar zeolitas con metales incorporados y con características de malla molecular ⁽⁵⁰⁾, se basa en que los cationes de platino como el $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, no penetran los canales de mordenita en su forma sódica y por lo tanto no intercambian a los iones de sodio. No obstante, estos mismos canales en su forma ácida, con un diámetro ligeramente superior a los 7Å, son más grandes que los aminocomplejos de platino y permiten el acceso de éstos.

El método consiste en:

- (1) La zeolita se lleva a su forma ácida
- (2) Se introduce el $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ por intercambio iónico. Estos cationes son retenidos fuertemente y no son desplazados por iones de sodio a las pequeñas cantidades de intercambio sugeridas (de 0.1 a 1%).
- (3) El producto se trata en aire seco para destruir el complejo cationico y se reduce con hidrógeno.

Esto último puede provocar que el platino migre parcialmente a la superficie externa (por aumento de tamaño por aglomeración en el estado metálico) En algunos sistemas se recomienda un tratamiento posterior para preservar la selectividad ⁽⁵⁰⁾.

Es importante considerar que el procedimiento descrito es confiable (principalmente en la dispersión del platino) solo para los materiales usados en la bibliografía citada, debido al cambio muy sensible de propiedades entre cada zeolita, sistema de reacción y condiciones de tratamiento. Sin embargo, dadas las características de estudio prospectivo del trabajo se intenta una analogía sin olvidar la dificultad de incorporar metales bivalentes en la estructura de la ZSM-5 ⁽⁵⁴⁾.

4.4. HIDROISOMERIZACION DEL ETILCICLOHEXANO

Existen al menos dos rutas por las cuales el etilciclohexano puede convertirse en ciclohexanos polimetilados ⁽⁵²⁾:

(1) La cadena lateral es la única involucrada y el anillo permanece intacto durante el rearrreglo.

(2) El anillo puede intervenir en una serie de contracciones y expansiones de tal forma que al final la cadena puede formar parte del anillo o los carbonos del anillo pueden ser externos. Se considera que este mecanismo es el factible en la presencia de un catalizador de isomerización bifuncional (ESQUEMA 9).

4.4.1. CARACTERISTICAS REQUERIDAS DEL CATALIZADOR

Algunas evidencias ⁽⁵³⁾ sugieren que la hidroisomerización del etilciclohexano en catalizadores constituidos por un componente de hidrogenación y un soporte ácido proceden a través de un mecanismo de ion carbonio ⁽⁴⁴⁾. Al componente ácido se le responsabiliza de la isomerización del esqueleto de carbono y la función hidrogenante podría prevenir la ocurrencia de reacciones colaterales y mantener la superficie del catalizador libre de coque. Es posible, sin embargo, que el hidrógeno molecular actúe como fuente de iones de hidrógeno en la superficie del metal, favoreciendo la formación del ion carbonio ⁽⁵⁴⁾.

Se ha verificado que la distribución de los dimetilciclohexanos posterior a la reacción de hidroisomerización del etilciclohexano sobre un catalizador de níquel-silica-alumina se aproxima al valor de equilibrio en aromáticos (TABLA 12).

TABLA 12. DISTRIBUCION DE DIMETILCICLOHEXANOS ⁽⁵⁵⁾

"LHSV"	1	%mol	3	%mol
ETILCICLOHEXANO ^{**}	56.6		69.5	
ETILCICLOHEXANO ^{**}	3.3		2.4	
1.2DM-CICLOHEXANO	5.2	20.5	2.9	18.7
1.3DM-CICLOHEXANO	13.2	52.0	7.9	51.0
1.4DM-CICLOHEXANO	7.0	27.5	4.7	30.3

catal. níquel-silica-alumina temp. 360°C pr.25 atm H₂/HC=4

^{*} no reaccionado ^{**} de reacción (trazado isotópico)

4.5 FUNCION DEL CATALIZADOR ZEOLITICO

La reacción de isomerización de xilenos se ha estudiado en zeolitas ácidas de 10 a 12 anillos con diferentes estructuras cristalinas, formas y dimensiones de las cavidades intracristalinas (ZSM-5, ZSM-12, ZSM-13, ZSM-22, ZSM-23, OFF, MOR, FRU, α , β , L entre otras). Esto ha permitido determinar su influencia en la actividad y la selectividad de la reacción (15 y 25).

En la TABLA 13 se presentan los diámetros de las moléculas de hidrocarburos involucradas en el proceso.

4.5.1. IMPORTANCIA DEL CONTROL DIFUSIONAL

La difusión de xilenos y etilbenceno en la zeolita es afectada por la conformación molecular del difundente (20). Como las dimensiones de estas moléculas son de la misma magnitud del diámetro de los poros de las ZSM, se debe enfatizar el efecto de estereoselectividad.

Las difusividades de los xilenos en las estructuras ZSM siguen la secuencia:

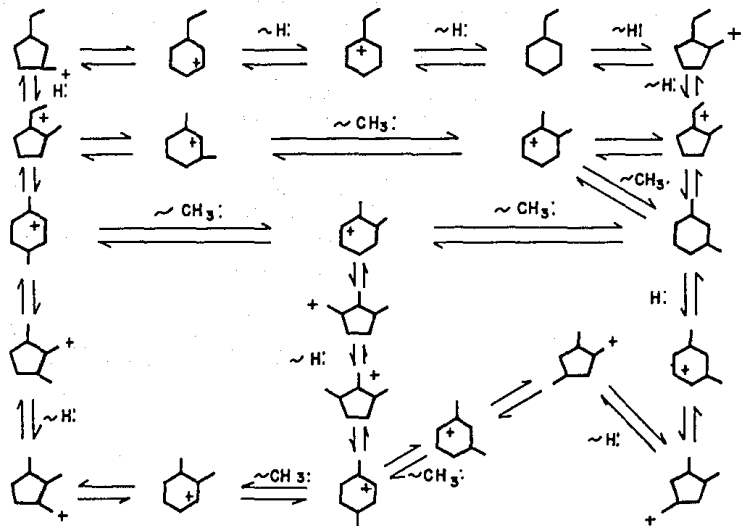
para >> meta > orto

Los valores de difusión de los isómeros de xileno en la estructura zeolítica pueden ayudar a entender como los anillos de 10 miembros en los canales de las ZSM discriminan entre aquellos, para promover las características de actividad y selectividad deseadas.

4.5.1.1. INFLUENCIA DE LA DIFUSION INTERCRISTALINA

De acuerdo al método propuesto por Kočík y Zikánová (25), la difusión intracristalina es controlante de la cinética si:

$$E_2 = E_1 - \frac{a^2}{15\rho D_{ij}} \gg \frac{a^2}{15\rho D_{ij}}$$



ESQUEMA 9- HIDROISOMERIZACION DEL

ETILCICLOHEXANO 53

donde p es la fracción de las moléculas de adsorbato en el espacio intercrystalino (la porosidad externa de las partículas cristalinas en el lecho catalítico);

D_p el coeficiente de difusión en el espacio intercrystalino (o interpartícula);

E_1 el primer momento estadístico;

E_2 la contribución a E_1 por efecto de la difusión intracrystalina y

a el radio de las partículas.

A las condiciones de evaluación normales del catalizador se verifica generalmente que $E_2 \gg a^2/(15pD_p)$ y que la difusión intracrystalina es la controlante de velocidad.

TABLA 13. DIAMETROS CRITICOS DE HIDROCARBUROS ⁽²⁴⁾

HIDROCARBURO	DIAMETRO (nm)
n-parafinas	0.45
metil-parafinas	0.57
dimetil-parafinas	
benceno	
tolueno	
p-xileno	
etilbenceno	0.63
o,m-xileno	
1,2,4-trimetil-benceno	
1,2,4,5-tetrametil-benceno	
naftaleno	0.69
1,3,5-trimetil-benceno	
pentametil-benceno	0.78

* aproximado

4.5.1.2 METODOS DE DETERMINACION Y CONSIDERACIONES PRELIMINARES

La difusividad de los isómeros de xileno en zeolitas ZSM se ha determinado con un grado aceptable de confianza por medio de las técnicas siguientes:

(1) Técnica de adsorción de vapor a presión constante del adsorbato (15)

El método consiste en permitir el contacto entre las muestras de zeolita y el adsorbato a presión y temperatura constante en un sistema cerrado. Las difusividades de los xilenos se determinan por medio del equilibrio propuesto por Barrer:

$$-\ln \frac{Q_1 - Q_t}{Q_1 - Q_0} = -\ln(6/\pi^2) + (D/a^2)\pi^2 t$$

donde Q_t , Q_0 y Q_1 son las cantidades adsorbidas a $t=t$, $t=0$ y t al infinito.

t el tiempo de la prueba, desde $t=0$ hasta el equilibrio ($t \rightarrow$ infinito)

D el coeficiente de difusión

a el radio de las partículas

Se estima que $Q_0=0$ y que Q_1 es la cantidad adsorbida en $t=12$ hr. Para evitar la controversia acerca del valor de a , se determina la pendiente (D/a^2) . Para evaluar D se supone que a es la media del diámetro de las partículas medido por microscopía óptica, que involucra tanto los mesoporos como los microporos intracristalinos de la zeolita. Los valores de D determinados representan el fenómeno total por dentro de los poros de la zeolita en polvo.

En pruebas efectuadas de acuerdo a la cita se concluye que:

(a) La estereoselectividad de las ZSM en el proceso de isomerización de xilenos se puede atribuir principalmente a la difusión de los productos, mientras que su actividad a la capacidad de absorción de los reactivos (aunque al acercarse al equilibrio termodinámico existe un decaimiento aparentemente debido a la readsorción del paraxileno⁽⁵⁴⁾) y a las características de acidez de los sitios activos.

(b) La selectividad al paraxileno en la ZSM es notable y los diferentes valores de ésta dependen fuertemente de las dimensiones y distribución de los cristales.

(c) La existencia de conglomerados de silicio dificulta la determinación de las dimensiones de las partículas cristalinas, la selectividad catalítica y difusión.

(d) Cuando estos conglomerados se depositan en forma de una película delgada sobre los canales intracrystalinos se eleva la selectividad a paraxileno.

(2) Método de pulsos en cromatografía de gases (GC) para relacionar los parámetros termodinámicos y cinéticos a los fenómenos de adsorción-difusión en zeolitas⁽⁶⁰⁾.

Dadas las limitaciones importantes que conlleva la determinación de los parámetros fisicoquímicos en el sistema presente, este método es relativamente rápido, simple y confiable para recabar información útil de la adsorción-difusión de las moléculas involucradas.

Los parámetros más importantes evaluados son:

(a) La constante termodinámica K_{ads} relacionada con el proceso de adsorción-desorción. ($K_{ads} = K/\rho_p$, siendo K el parámetro termodinámico de adsorción-desorción y ρ_p la densidad de la partícula)

(b) El parámetro cinético $1/\delta_{int}$, que involucra el tiempo relacionado al proceso intracrystalino.

En pruebas efectuadas de acuerdo a la cita se concluye que:

(1) Los parámetros cinéticos cambian más lentamente que los termodinámicos, por tanto, la resistencia global a la transferencia de masa (δ_{int}/K) decrece con el aumento de los grupos metilo. En cualquier caso, el proceso de transferencia de masa parece ser mucho más rápido para el p-xileno que para el o- o m-xileno.

(2) Los valores de K_{ads} son prácticamente independientes del diámetro promedio de los cristales, hasta un mínimo de 1μ . La justificación probable es la presencia de material amorfo, ya que el valor de K_{ads} depende de la masa de la zeolita empacada en la columna.

(3) Existe una dependencia marcada (reflejada en los parámetros cinéticos y termodinámicos) de las características de la zeolita con las condiciones y forma con que se realiza tanto el intercambio iónico como la calcinación y activación.

(4) El paso probablemente controlante de la cinética es el de la difusión a través de la interfase gas-cristal, aunque se debe tener en cuenta la adsorción-desorción en las paredes de los poros.

4.5.1.3. MODIFICACION DEL PATRON DIFUSIONAL

La estereoselectividad basada en el transporte de masa se puede alterar por ⁽⁵⁷⁾:

(1) La selección del tamaño de las aperturas de los canales zeolíticos (8,10 o 12 anillos).

(2) Un bloqueo parcial de las entradas de los poros o canales por impregnación de materiales como P, Hg, Si, etc.

(3) Por intercambio en las dimensiones del cristal, únicamente la estructura.

Se ha propuesto una teoría difusional cuantitativa de la paraselectividad (que es regida por un control de difusión) ⁽⁵⁸⁾:

$$\Phi = L (K_1 / D_0)^{1/2}$$

donde Φ es el parámetro de paraselectividad

L la longitud del poro, directamente proporcional al tamaño del cristal

K_1 la constante de velocidad intrínseca de isomerización

D_0 es la difusividad (según la fuente citada)

Para una zeolita de cristal determinado (K_1 y L constantes) la impregnación con materiales diversos (el Pt, en el estudio presente) o incluso el ensuciamiento con coque, bloquearía parcialmente los poros (reduciendo el valor de D_0) con el consiguiente aumento de Φ , siendo factible una analogía con la estereoselectividad al etilbenceno.

4.5.2. CARACTERISTICAS DE LA ADSORCION DE XILENOS SOBRE LAS ZSM

Se han efectuado diversos estudios para identificar la influencia de algunos factores en el equilibrio adsorbato-adsorbente para el sistema de estudio ^(61 y 62).

Son de considerar las siguientes observaciones:

(1) La tendencia a la paraselectividad es proporcional a la adsorción relativa de los xilenos. Se remarca aquí también que el incremento en esta selectividad se debe a la modificación de los poros y/o canales, con el consiguiente decremento en la actividad global.

(2) Es notable el efecto adicional de las interacciones específicas de los orbitales π del anillo benzénico en la adsorción (en comparación con los resultados obtenidos con n-hidrocarburos), sugiriéndose que son importantes la restricción selectiva a los estados de transición y el control de tráfico molecular en los canales de la ZSM-5 (ESQUEMA 10).

(3) Se observa un pozo de histéresis en la isoterma de adsorción p-xileno/ZSM-5, que podría relacionarse con la condensación capilar en los mesoporos y las ascensiones debidas a la formación de la monocapa y las multicapas. Sin embargo, como este fenómeno no se observa con otros adsorbatos (como etano, propano y n-butano), la condensación capilar se puede descartar (ya que $P_{\text{rel}}/P_{\text{sat}} \ll 1$) y la histéresis se asocia con una transición de fase del fluido adsorbido, dependiendo su ubicación en la curva de $\log(P_{\text{rel}}/P_{\text{sat}})$ vs moléculas adsorbidas/cm³ de la cantidad de aluminio (que genera un campo eléctrico en la zeolita).

En consistencia con lo anterior, se ratifica la mayor restricción a la movilidad molecular en el interior de los poros que el espacio intercrystalino.

(4) El pH inicial de la pasta catalítica afecta las propiedades adsorptivas. Con su variación se generan restricciones geométricas (en el volumen vacío y/o el tamaño de los canales o poros) detectadas con la técnica de adsorción de n-hexano/ciclohexano (TABLA 14). Adicionalmente se confirma la variación inversa del índice $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ con la característica hidrofílica.

Se recomienda que el rango ideal para el pH de la mezcla primaria del catalizador sintético de isomerización de xilenos sea de 9.5 a 10.

TABLA 14. PROPIEDADES ADSORTIVAS DE ZEOLITAS HZSM-5 (62)

CLASIFICACION	HZSM-5(A)	HZSM-5(B)	HZSM-5(C)
pH de la mezcla de preparación	6.7	9.5	9.5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molar)	92	65	92
adsorción (% peso)			
H ₂ O	8.93	10.27	7.72
hexano	13.93	15.97	15.47
ciclohexano	3.03	7.99	7.33
ADSORBATO			
% peso (referente al peso del cat.)			
o-xileno	1.2	5.5	8.77
m-xileno	1.44	3.31	4.15
p-xileno	12.82	16.98	16.25
volumen vacío			
cm ³ /g			
o-xileno	0.014	0.063	0.101
m-xileno	0.017	0.038	0.048
p-xileno	0.149	0.197	0.189
No. de moléculas por celda unitaria			
o-xileno	0.65	2.99	4.84
m-xileno	0.78	1.80	2.25
p-xileno	6.96	9.22	8.82
ISOTERMICO A 24 °C			

4.6. CONSIDERACIONES PRELIMINARES A LA IMPLEMENTACION EXPERIMENTAL

Como ahora ya se puede afirmar, para lograr la hidrogenación selectiva al etilbenceno y su posterior isomerización, es necesario acondicionar específicamente la estructura zeolítica de acuerdo a las siguientes premisas:

(1) Deben respetarse las características fundamentales de estructura y actividad del catalizador operable dada la complejidad del sistema reaccional concerniente y sus implicaciones difusivo-adsortivas y de estabilidad.

(2) El etilbenceno ha de penetrar en los canales de la estructura cristalina e hidrogenarse sobre el metal promotor. Los xilenos (meta y orto principalmente) no.

(3) Invertir la selectividad de la desalquilación a la hidroisomerización requiere abatir parcialmente la acidez de tipo Brønsted, predominante a las temperaturas intermedias que requiere la hidrogenación.

4.7. LOS FERRISILICATOS DE ESTRUCTURA PENTASILICA COMO ALTERNATIVA

La vanguardia en el campo de zeolitas se encuentra enfocada en dos direcciones (68):

(1) la modificación tanto de la acidez como del tamaño de los poros por sustitución isomórfica del aluminio y/o del silicio.

(2) la síntesis de nuevas zeolitas, como las ZSM-22, 23, 48, 50, etc. y las "AlPO₄", "SAPO", "MeAPO", entre otras.

Una opción factible para el estudio (y además con un amplio desarrollo) es la síntesis, caracterización y aplicación de zeolitas donde el Al³⁺ o el Si⁴⁺ de la estructura convencional se reemplazan isomórficamente, total o parcialmente, por otros iones que asumen la coordinación tetraédrica (Ge⁴⁺, P⁵⁺, B³⁺ o Ga³⁺).

El catión de Fe^{3+} difiere de los Al^{3+} o Si^{4+} en su radio iónico:

$$\begin{aligned}r_i Fe^{3+} &= 0.067nm \\r_i Al^{3+} &= 0.057nm \\r_i Si^{4+} &= 0.039nm\end{aligned}$$

por lo que no es tan obvia una sustitución isomórfica. Adicionalmente existe el riesgo de un cambio en el estado de oxidación ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) que debilitaría la estructura de la zeolita.

Sin embargo, ya que se ha verificado (43, 44, 45 y 46) que los ferrisilicatos (su nombre genérico) tienen una acidez moderada con respecto a la ZSM-5 y conservan la estructura cristalina de ésta (aunque con alteraciones en el patrón difusivo, como se justificará posteriormente), es de esperarse que provoquen el efecto catalítico aquí deseado.

4.7.1. EVIDENCIAS DE LA INCORPORACIÓN DEL CATION Fe^{3+} EN LA ESTRUCTURA ZEOLITICA

Con la ayuda de métodos físicoquímicos (como espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X, espectroscopia infrarrojo, HREELS y valoraciones de acidez) se ha demostrado (44, 45, 46, 47 y 48) el reemplazo isomórfico estructural del Fe^{3+} en la ZSM-5:

(a) la espectroscopia de resonancia del espín del electrón (ESR) es muy valiosa en la investigación del contenido de Fe^{3+} en la zeolita dado que los parámetros de la ESR dependen del campo magnético local del cristal. Un estudio detallado por medio de esta técnica (49) permite concluir que la mayoría del Fe^{3+} se encuentra localizado en los canales de la HZSM-5 como cationes aislados de $Fe(III)$ y que es despreciable la inserción de Fe^{3+} dentro de la estructura con alto contenido de Al (1-2% peso de Al).

(b) La comparación de análisis "XRD" e "IR" de un ferrisilicato (con composición de la matriz gálica de $4.4(TPA)_2O \cdot 25.5 Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 85.5 SiO_2 \cdot 3293 H_2O$) con una zeolita pentasilica (45) confirma la identidad de ambas estructuras cristalinas (ESQUEMA 11).

(c) La constancia en el índice $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ antes y después del intercambio iónico ⁽²⁵⁾ sugiere que los cationes de Fe^{3+} se encuentran en posiciones no intercambiabiles del ferrisilicato. De la misma manera, la baja cantidad de cationes de tetrapropilamonio (TPA) desprendida del ferrisilicato implica que la carga negativa, generada por el Fe^{3+} sustituyente, se compensa por el Na^+ hidratado, que ocupa un volumen grande en los canales, afectando el llenado perfecto del poro por el TPA.

(d) La mayor calidad hidrofílica del ferrisilicato con respecto a la silicalita ^(25 y 26) se debe al gradiente de campo eléctrico debido a la sustitución estructural de Si^{4+} por Fe^{3+} .

4.7.2. DISTRIBUCIÓN GLOBAL DEL Fe^{3+} EN LA ZEOLITA

Por medio de espectroscopia Mössbauer efectuada a baja temperatura y altos campos magnéticos en muestras de ZSM-5 sustituidas por Fe^{3+} con diversas relaciones Si/Fe (desde 10.7 hasta 65, molar) se estima que todas las muestras consisten principalmente de dos componentes espectrales ⁽²⁶⁾ (ESQUEMA 12):

(1) Caracterizado por un bajo relajamiento electrónico originado por cationes Fe^{3+} sustituyendo en posiciones aisladas en la estructura, con simetría tetraédrica. El espectro se caracteriza por bandas anchas que indican que los núcleos de Fe se sitúan en sitios con una variación mínima en el ambiente químico (los cationes en la ZSM-5 pueden ocupar 12 posiciones diferentes en cada celda unitaria).

(2) Un doblete tetrapolar a temperatura ambiente que se desdobla en un sexteto (al disminuir la temperatura -hasta 4 K- y bajo la influencia de un campo magnético) originado por cationes de Fe^{3+} dentro de los poros enlazados a átomos de oxígeno, u óxidos de Fe^{3+} en la superficie de la estructura zeolítica.

4.7.3. CAPACIDAD ACIDA DEL FERRISILICATO PENTASILICO

En base a un estudio de espectroscopia infrarrojo para un

ferrisilicato y zeolitas de diversa relación Si/Fe^(ad), es posible sugerir las características de los enlaces metal-hidroxilo (que involucran directamente la labilidad del protón) y a la vez confirmar la posición del catión Fe³⁺ en la red.

En base al ESQUEMA 13, para las zonas de detección de las vibraciones fundamentales de estiramiento ("stretching") del enlace OH (ν_{O-H}), de la combinación de vibraciones de estiramiento y de flexionamiento ("bending") ($\nu_{\nu+\delta}$) y de las sobreseñales ("overtones") de las vibraciones de estiramiento (ν_{O-H}), se detectan tres tipos de disposición de grupos ácidos OH⁻:

(1) La primera, predominante, con máximos a 3740, 4550 y 7320cm⁻¹ para ν_{O-H} , $\nu_{\nu+\delta}$, y ν_{O-H} respectivamente, se asocia con los grupos SiOH terminales.

(2) La segunda, con máximos a 3630, 4675 y 7100cm⁻¹, se atribuye a OH⁻ enlazados con núcleos de Fe³⁺ en disposición de "puente", por la similitud con las frecuencias vibracionales correspondientes en la HZSM-5 (3610, 4665 y 7080cm⁻¹) responsables de este tipo de enlace. Esto se confirma además por el desplazamiento relativo (que es un indicador, directamente proporcional, de la fuerza ácida Brønsted del sitio) de las señales cuando se adsorben en estos sitios bases débiles.

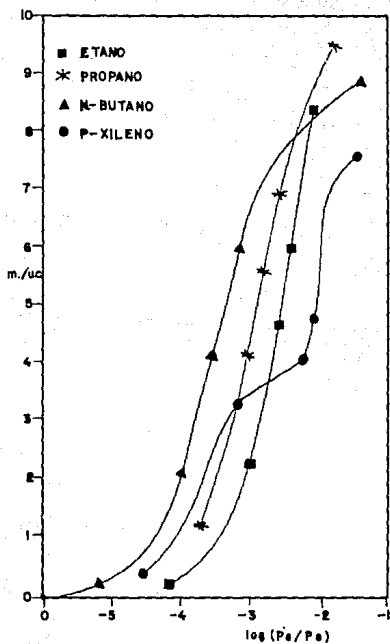
La acidez baja de los grupos OH⁻ del H-ferrisilicato respecto a la sílica-alúmina HZSM-5 análoga, es debida a la menor capacidad de aceptor electrónico del catión Fe³⁺ con respecto al Al³⁺ (que provoca que decrezca la fuerza de la carga positiva en el protón).

(3) Una tercera banda, ancha, a 3500cm⁻¹ y una línea delgada de baja intensidad a 3700cm⁻¹, que corresponderían a moléculas de agua unidas por puente de hidrógeno a los hidroxilo en "puente" (70).

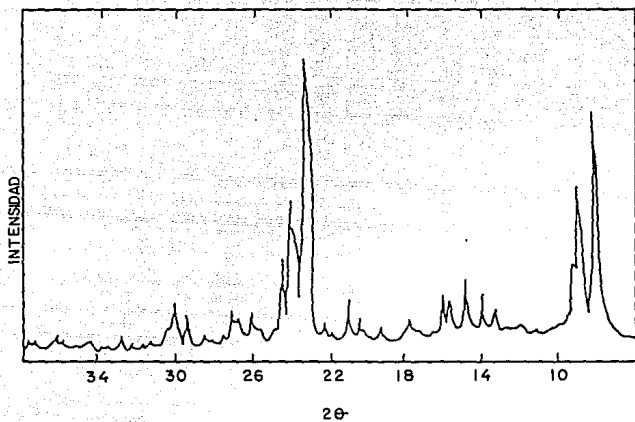
Por lo anterior se concluye que todos los sitios ácidos presentes en la zeolita se encuentran también en la estructura del H-ferrisilicato y que su fuerza es proporcional al grado de sustitución isomórfica.

Generalmente se puede considerar la acidez relativa como:

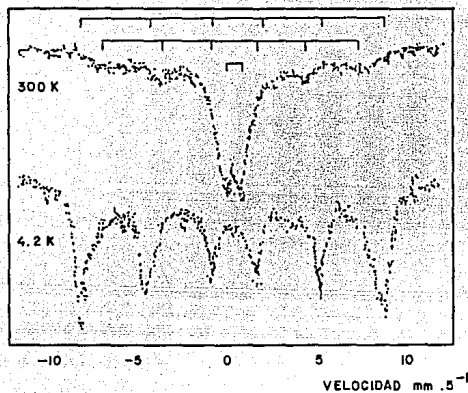




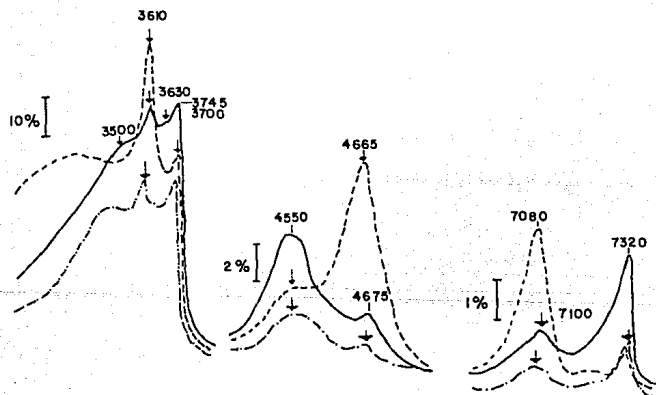
ESQUEMA 10. COMPARACION DE ISOTERMAS A 313.5K
 PARA VARIOS ADSORBATOS EN
 ZSM-5/SILICALITA (62).



ESQUEMA II. ESPECTRO DE DIFRACCION DE
RAYOS X DE UN FERRISILICATO
EN SU FORMA SODICA.



ESQUEMA 12 ESPECTRO MOSSBAUER PARA UNA MUESTRA Si/Fe=65
REGISTRADO A 300 y 4.2 K (66)



ESQUEMA 13 ESPECTRO DE INFRARROJO EN EL RANGO DE $3000-8000\text{cm}^{-1}$ (64)

(---) HZSM-5
(—) H-FERRISILICATO
(- - -) SILICALITA

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. LA ESTRATEGIA

Se propone:

(1) Una evaluación comparativa entre diversos materiales zeolíticos de eficiencia probada en el proceso y un catalizador de hidrogenación, no selectivo, de silica-alumina. El propósito es determinar la relación entre las velocidades globales de hidrogenación etilbenceno/isómeros de xileno, para estipular los patrones directrices de la secuencia reaccional requerida.

(2) Desarrollar y/o modificar un material consistente con las premisas resolutorias teórico-experimentales.

(3) Evaluar, dentro de un rango selecto de condiciones, el catalizador más eficiente, para señalar las propiedades fundamentales de estructura, actividad y selectividad que den pauta al desarrollo posterior de un proceso catalítico óptimo a la expansión comercial del objetivo presente.

(4) Caracterizar elementalmente el material prototipo.

5.2. MATERIALES Y TECNICAS DE EVALUACION CATALITICA Y CARACTERIZACION

Las técnicas utilizadas de acondicionamiento y evaluación de los materiales probados fueron de acuerdo con las estipulaciones convencionales (cuya validación para la aplicación con los catalizadores usados se mostró previamente).

Se probó un catalizador de hidrogenación de aromáticos típico, con platino soportado en óxido de silicio (muestra A), un catalizador comercial en el proceso de isomerización de xilenos, como es el "Octafining", de platino al .25% en peso soportado en silica-alúmina/mordenita (muestra B); cuatro zeolitas de composición química diferente: ZSM-5 50%, mordenita 25%, alumina 25% en peso aprox., con Pt al 0.3% (muestra C), ZSM-5 sustituida con Ga al 3.9%, 82.4% de SiO_2 , Si/Ga=68 (mol), 2964 ppm de Na y 0.2% de Pt (muestra D), ZSM-5 de relación molar Si/Al=15.4, 2.66%

en peso de Al y menos de 20 ppm de Na y 0.18% de platino (muestras E y F); y un catalizador prototipo, ferrisilicato estructural con 2.96% en peso de Fe, Si/Fe=68, 230 ppm de Na y 0.3 y 1% de platino (muestras G y H respectivamente).

La composición química de los sólidos se determinó por absorción atómica y la cristalinidad se verificó por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

La muestra C se pretrató bajo una corriente de ácido sulfhídrico. La F se sometió a un intercambio aniónico con H_2Cl_6Pt . Las muestras C, D, E, G y H se sometieron a un intercambio catiónico con soluciones amoniacales de platino.

Todas las muestras (excepto la A) se llevaron a su forma ácida y se calcinaron en flujo de aire hasta 500°C por 4 horas. La activación se efectuó en corriente de hidrógeno, hasta 450°C, permaneciendo 4hr.

Se trabajó con cargas de reactivo puro (etilbenceno e isómeros p,m,o-xileno) de grado espectroscópico incorporadas por saturación a temperatura constante a una corriente de hidrógeno, como flujo continuo de alimentación a un reactor tubular de vidrio, con cargas de catalizador de 0.05 a .1g (lotes únicos), temperaturas desde 150°C hasta 500°C y presión ambiental, en línea con un cromatógrafo de ionización de flama con columna de 4 metros empacada (1/16" x 4m) con 5% de diisodecilftalato y 34.5% de bentona, en "Cromosorb M".

El diagrama del sistema se muestra en el ESQUEMA 14

Se determinó la temperatura a la cual se da la máxima actividad a la hidrogenación del catalizador A, siendo 175°C. Isotéricamente se evaluaron las muestras B, C, D, E, F y G, variando el WHSV desde 0.5 hasta $6hr^{-1}$ de carga de etilbenceno y metaxileno. En base a estas pruebas, se intuye una velocidad mayor a la hidrogenación del etilbenceno simultáneamente con una inhibición de la del metaxileno en la muestra G. La producción de la muestra F es principalmente transetilación y desproporción. En las demás muestras no ocurren estas reacciones indeseables. Posteriormente se procedió a un análisis exhaustivo de la muestra

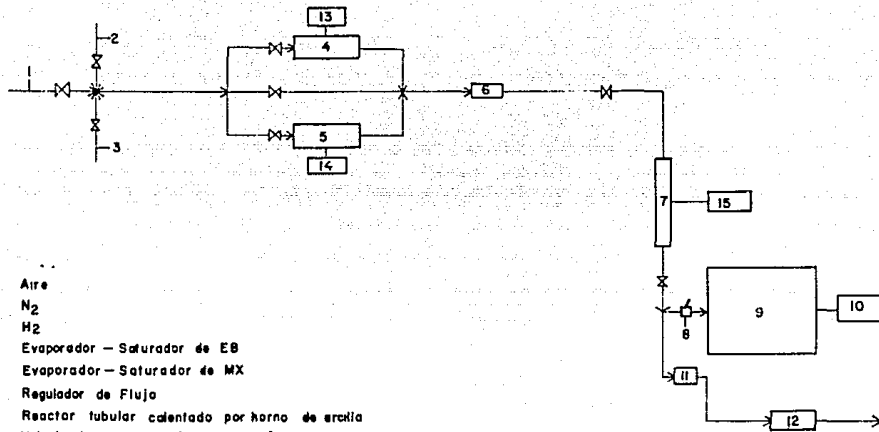
G, que sugirió la preparación de un catalizador con la misma estructura pero con una cantidad mayor de platino (muestra H). Por último, a parte de la muestra G (después del pretratamiento acostumbrado) se le mantuvo en flujo de hidrógeno a 300 °C durante 60 hr y se evaluó de la misma forma (muestra G').

Las muestras E, G y H se analizaron con la técnica de difracción de rayos X y la E con la de adsorción dinámica de hidrocarburos.

5.3. INDICE DE TABLAS Y GRAFICAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

- 1.- TABLA E1. Velocidades globales a la hidrogenación
- 2.- GRAFICA E1. Comparación entre las vel. glob. a la hidrog.de etilbenceno
- 3.- GRAFICA E2. Comparación entre las vel. glob. a la hidrog.de metaxileno
- 4.- GRAFICAS E3 a E8. Actividades relativas a la hidrogenación etilbenceno/metaxileno
- 5.- GRAFICA E9. Actividades a la hidrogenación de etilbenceno a 175°C
- 6.- GRAFICA E10. Actividades a la hidrogenación de metaxileno a 175°C
- 7.- GRAFICA E11. Progresión de productos de reacción a 175°C, muestra E, variación de tiempo de contacto
- 8.- GRAFICA E12. Progresión de productos de reacción a 325°C, muestra E, variación de tiempo de contacto
- 9.- TABLA E2. Variación de la actividad con la temperatura, MUESTRA G
- 10.- TABLA E3. Progresión de productos de reacción a 250°C, MUESTRA G, carga de etilbenceno puro, variación de tiempo de contacto
- 11.- GRAFICA E13. Variación de la actividad con la temperatura MUESTRA G, carga de etilbenceno puro
- 12.- GRAFICA E14. Actividad a la hidrogenación a 250°C, MUESTRA G
- 13.- GRAFICA E15. Progresión de productos de reacción a 250°C, carga de etilbenceno puro, MUESTRA G, variación de tiempo de contacto

- 14.- TABLA E4. Progresión de productos de reacción a 250 °C, MUESTRA H, variación de tiempos de contacto
- 15.- GRAFICA E16. Variación de la actividad con la temperatura, MUESTRA H, carga de etilbenceno puro
- 16.- GRAFICA E17. Progresión de productos de reacción a 250 °C, MUESTRA H, variación de tiempo de contacto
- 17.- ESQUEMA E1 Espectro de difracción de rayos X, MUESTRA E
- 18.- ESQUEMA E2. Espectro de difracción de rayos X, MUESTRA G
- 19.- ESQUEMA E3. Espectro de difracción de rayos X, MUESTRA H
- 22.- ESQUEMA E4. Isotermas de absorción dinámica , MUESTRA G
- 23.- ESQUEMA E6. Cromatogramas diversos, MUESTRA G
- 24.- TABLA E5. Análisis de dispersión de platino, MUESTRAS E, G y H.



- 1 Aire
- 2 N₂
- 3 H₂
- 4 Evaporador - Saturador de EB
- 5 Evaporador - Saturador de MX
- 6 Regulador de Flujo
- 7 Reactor tubular calentado por horno de arcilla
- 8 Valvula de inyeccion al cromatografo
- 9 Cromatografo de ionizacion de flama
- 10 Integrador - registrador
- 11 Trampa de condensados
- 12 Medidor de flujo
- 13, 14, y 15 Indicador - controlador de temperatura

ESQUEMA 14. Diagrama de flujo del sistema empleado.

TABLA E1. VELOCIDAD DE HIDROGENACION *

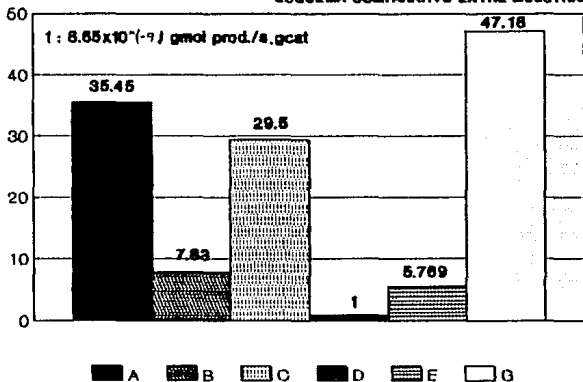
MUESTRA	ETILBENCENO	METAXILENO
A	30.864	83.9
B	6.77	13.9
C	26.5	22.2
D	0.865	3.01
E	4.99	3.48
G	40.8	3.22

T = 175 °C P = 0.77atm

* gmol prod/gcat • x 10⁻⁶(s)

GRAFICA E1 VELOCIDAD A LA HIDROGENACION ETILBENCENO

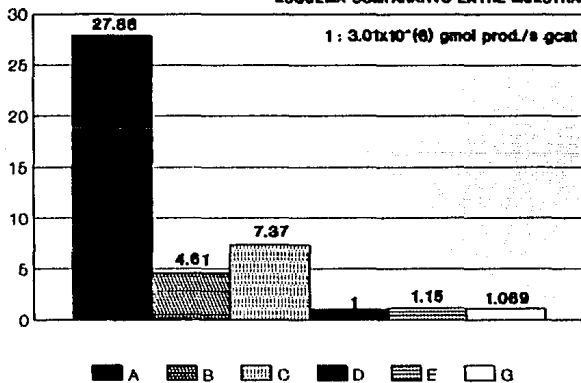
ESQUEMA COMPARATIVO ENTRE MUESTRAS



T = 175°C P = 0.77atm

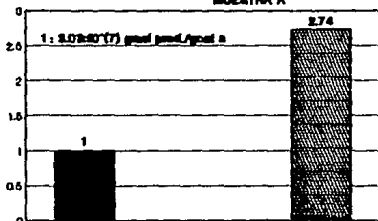
GRAFICA E2 VELOCIDAD A LA HIDROGENACION METAXILENO

ESQUEMA COMPARATIVO ENTRE MUESTRAS



T = 175°C P = 0.77atm

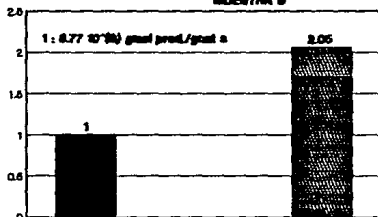
GRAFICA E3 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA A



■ HIDROGENACION ES ▨ HIDROGENACION MX

T = 99°C P = 0.77atm

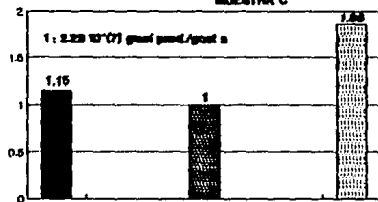
GRAFICA E4 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA B



■ HIDROGENACION ES ▨ HIDROGENACION MX

T = 99°C P = 0.77atm

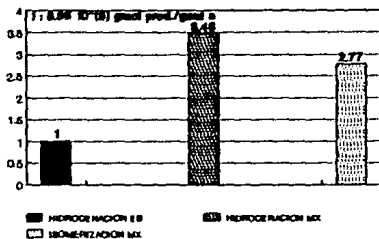
GRAFICA E5 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA C



■ HIDROGENACION ES ▨ HIDROGENACION MX
□ ISOMERIZACION MX

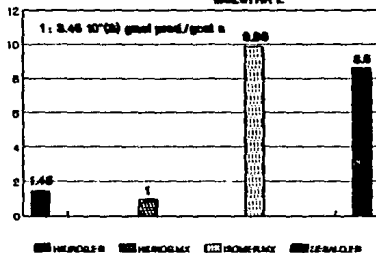
T = 175°C P = 0.77atm

GRAFICA E6 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA D



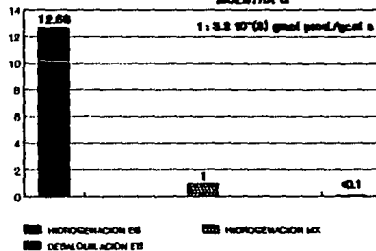
T = 75°C P = 0.77atm

GRAFICA E7 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA E



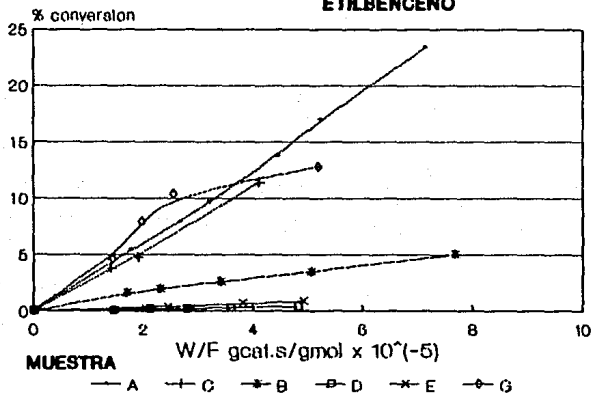
T = 75°C P = 0.77atm

GRAFICA E8 HIDROGENACION RELATIVA
MUESTRA G



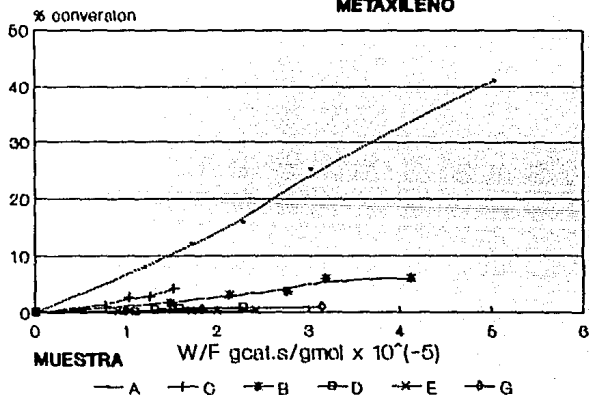
T = 75°C P = 0.77atm

GRAFICA E9 ACTIVIDAD A LA HIDROGENACION
ETILBENCENO



T = 175°C P = 0.77atm

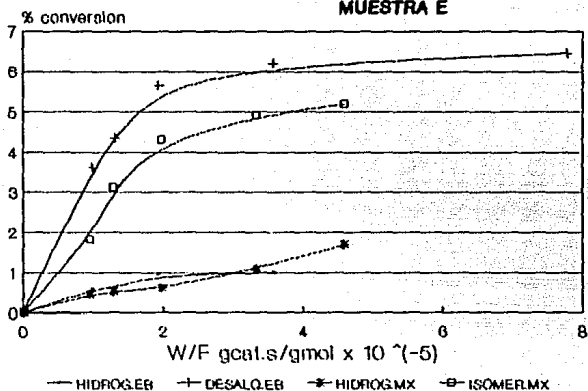
GRAFICA E10 ACTIVIDAD A LA HIDROGENACION
METAXILENO



T = 175°C P = 0.77atm

GRAFICA E11 PRODUCTOS DE REACCION

MUESTRA E

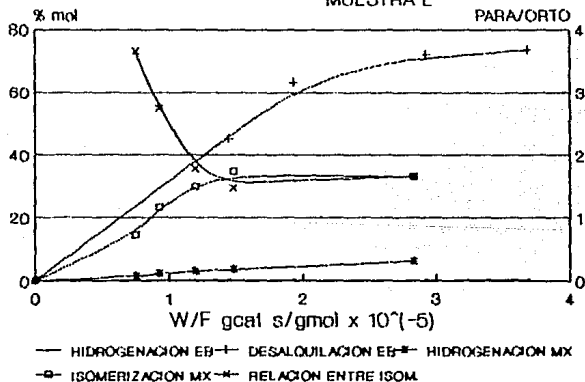


T = 175°C P = 0.77atm

GRAFICA E12 PRODUCTOS DE REACCION

MUESTRA E

PARA/ORTO



T = 325 °C P = 0.77atm

**TABLA E2. ACTIVIDAD VS TEMPERATURA
MUESTRA G**

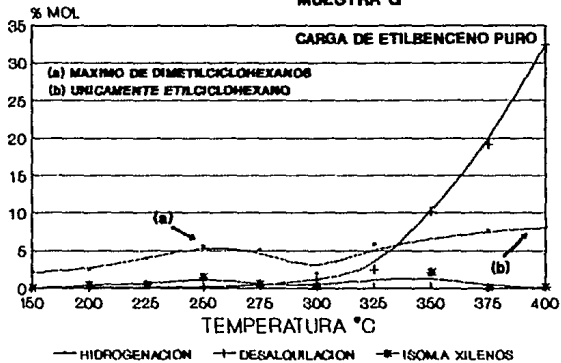
TEMPERATURA	WHSV = 1.25		CARGA DE ETILBENCENO PURO		
	DM-CH	ETIL-CH	HID. TOTAL	DESALQUIL.	ISOM. A XIL.
150 °C	1.72	0.35	2.07	0.00	0.00
200	2.18	0.34	2.52	0.16	0.46
225	4.01	0.00	4.01	-	0.54
250	5.60	0.00	5.60	0.18	1.44
275	5.06	0.00	5.06	0.43	0.56
300	1.42	0.58	2.00	1.13	0.28
325	-	3.26	5.83	2.44	-
350	0.19	-	-	10.13	2.08
375	0.00	7.67	7.67	19.14	0.18
400	0.00	8.06	8.06	32.4	0.19

**TABLA E3. PRODUCTOS DE REACCION
MUESTRA G**

WHSV	T = 250 °C		CARGA DE ETILBENCENO PURO		
	1,4-DMCH	1,3-DMCH	HID. TOTAL	DESALQUIL.	ISOM. A XIL.
0.669	3.37	-	-	0.53	0.44
1.036	3.47	10.54	14.01	0.64	0.81
*1.247	-	-	-	0.35	0.45
1.698	2.72	9.99	12.71	0.34	0.00
2.536	2.06	8.99	11.05	0.31	0.00
3.522	2.04	8.20	10.24	0.33	0.00
4.226	1.31	6.87	8.18	0.21	0.00
5.625	1.12	6.13	7.25	0.19	0.00
7.044	0.93	5.22	6.15	0.00	0.00
8.594	0.78	5.55	6.33	0.00	0.00

*VER CONCLUSIONES EN EL CAPITULO SIGUIENTE

GRAFICA E13 ACTIVIDAD VS. TEMPERATURA
MUESTRA G

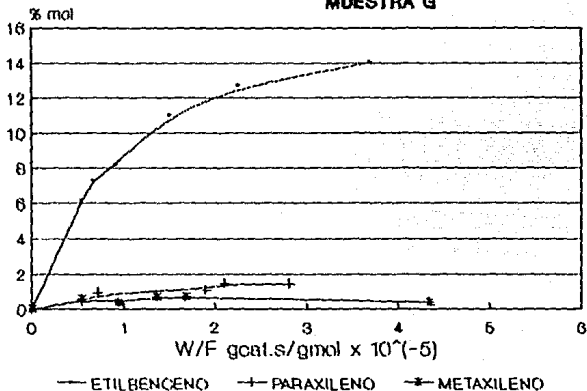


NO PRODUCE TRANSETILACION

WHSV = 1.25 P = 0.77atm

GRAFICA E14 ACTIVIDAD A LA HIDROGENACION

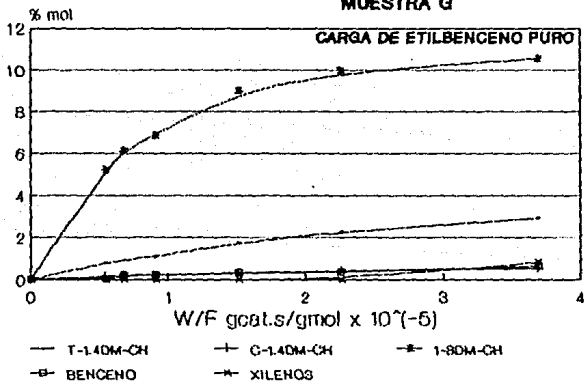
MUESTRA G



T = 250°C P = 0.77atm

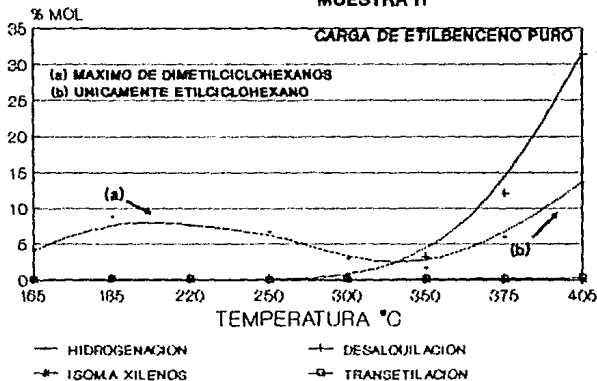
GRAFICA E15 PRODUCTOS DE REACCION

MUESTRA G



T = 250°C P = 0.77atm

GRAFICA E16: ACTIVIDAD VS. TEMPERATURA
MUESTRA H

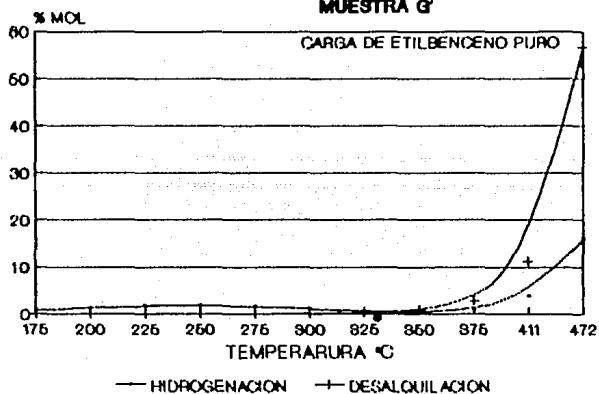


WHSV= 0.35 P = 1.3atm

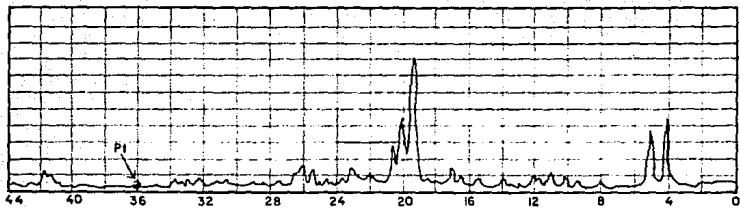
TABLA E4: PRODUCTOS DE REACCION
MUESTRA H

% MOL	T = 250°C		CARGA DE ETILBENCENO PURO		
	1,4-DMCH	1,3-DMCH	HID. TOTAL	DESAQUIL.	TRANSETILAC.
0.335	1.08	7.46	8.61	0.01	-
0.460	0.63	6.30	6.93	0.00	0.03
0.600	0.66	6.74	6.30	0.00	0.00
0.900	0.35	3.97	4.32	0.00	0.00
1.300	0.22	2.70	2.92	0.00	0.00
1.620	0.18	2.32	2.40	0.00	0.00

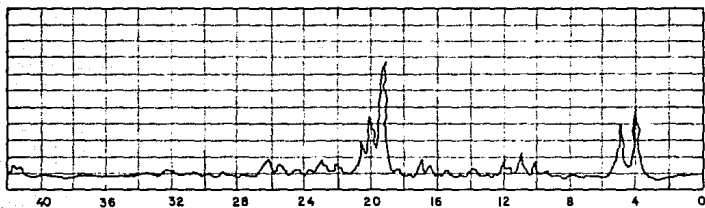
GRAFICA E17. ACTIVIDAD VS. TEMPERATURA
MUESTRA G'



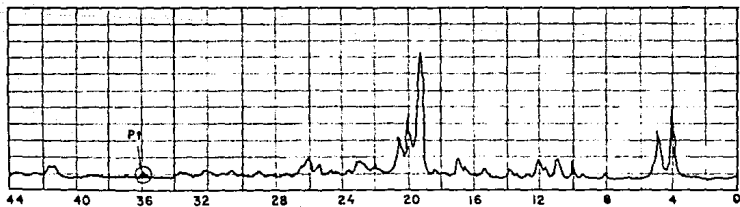
WHSV = 0.75 P = 1.3atm



ESQUEMA E1. ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X MUESTRA E

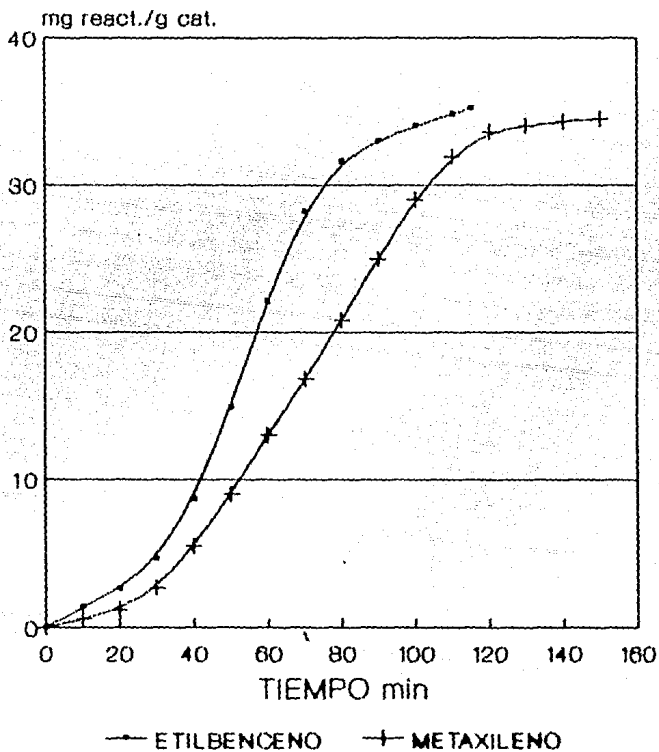


ESQUEMA E2 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X MUESTRA G

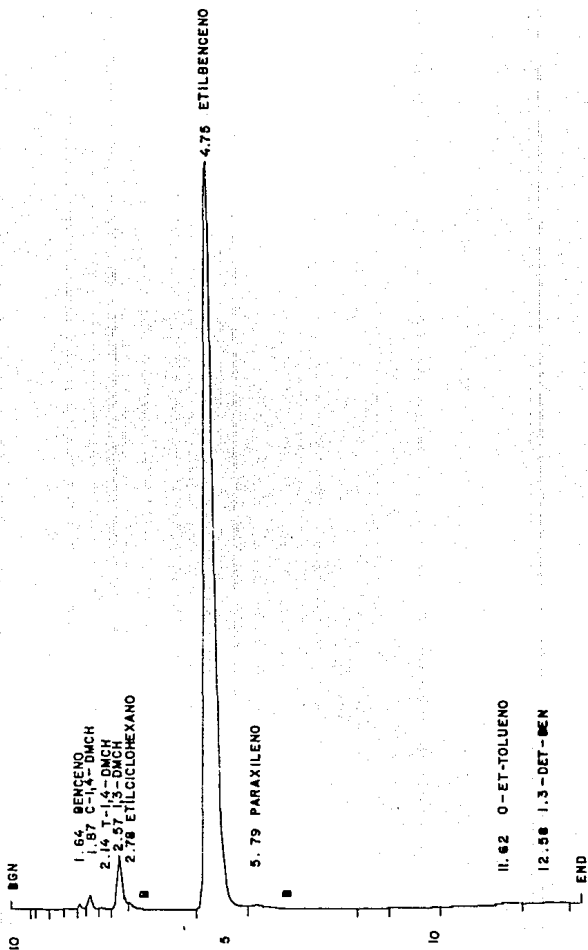


ESQUEMA E3 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS X MUESTRA H

ESQUEMA E4. ISOTERMAS DE ADSORCION
MUESTRA G

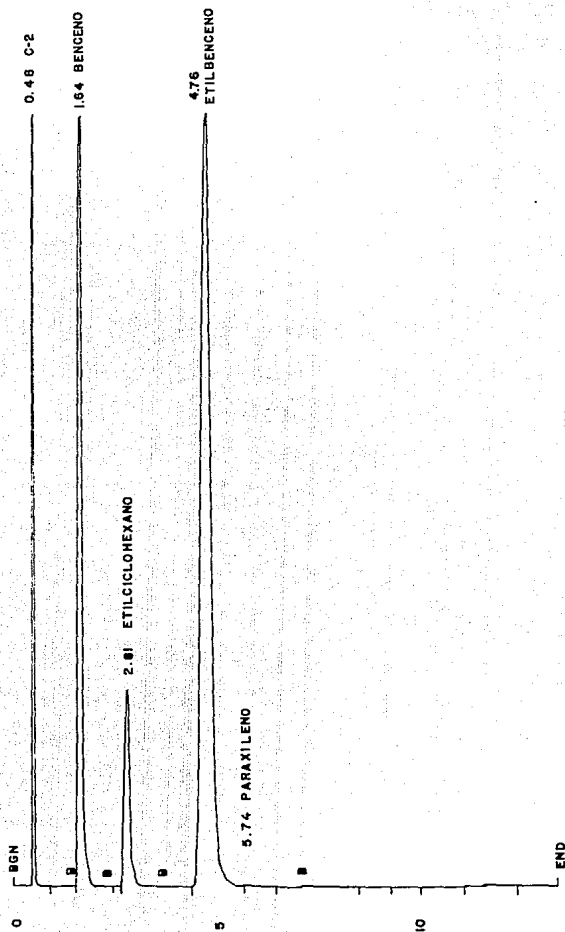


T = 300 K



ESQUEMA E 6 (a) CROMATOGRAMA MUESTRA G A 250°C
CARGA DE ETILBENCENO

WHSV=0.7



ESQUEMA E6--(b) CROMATOGRAMA MUESTRA G A 400°C
CARGA DE ETILBENCENO

WHSV= 1.25

TABLA E5 ANALISIS DE DISPERSION METALICA

MUESTRA	CONTENIDO METALICO % DE Pt	DISPERSION %	AREA METALICA (m ² /goat)	DIAMETRO DE PARTICULAS Å	MOLES ADSORBIDAS DE HIDROGENO mm moles H ₂ / goat
E	0.18	11.32	27.98	100.19	0.5226
G	0.30	13.06	32.10	87.34	0.9990
H	1.00	13.40	33.11	84.67	3.4356

PRETRATAMIENTO:

- 1) VACIO A T = AMB. y P = 0.00001 TORR
- 2) CALENTAMIENTO LENTO HASTA 500°C
- 3) VACIO A T = 800°C y P = 0.00001 TORR
- 4) REDUCCION A T = 500°C DURANTE 2hr

- 5) VACIO A T=600°C, P=0.00001TORR Y 18hr
- 6) ADSORCION DE HIDROGENO A T = 20°C

VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1. ANALISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados de la investigación anteriormente reportados, se verificó que:

(1) Existe una marcada dependencia de la actividad y selectividad a la hidrogenación de los aromáticos C_8 con la estructura fundamental, modificaciones de esta y forma de llevar a cabo el pretratamiento del catalizador (TABLA E1 y GRAFICAS E1 a E10).

Así dentro de los rangos de evaluación y conversión abarcados, la velocidad global a la hidrogenación del etilbenceno en las diversas muestras $(VHk)_i$ sigue la secuencia:

$$\begin{array}{lll} \text{siendo } (VHk)_G = 100 & \text{entonces} & (VHk)_A = 75 \\ & & (VHk)_C = 63 \\ & & (VHk)_B = 17 \\ & & (VHk)_E = 12 \\ & & (VHk)_D = 2 \end{array}$$

y a la del metaxileno $(VHm)_i$

$$\begin{array}{lll} \text{con } (VHm)_A = 100 & \text{entonces} & (VHm)_C = 26 \\ & & (VHm)_B = 17 \\ & & (VHm)_E = 4.1 \\ & & (VHm)_G = 3.8 \\ & & (VHm)_D = 3.6 \end{array}$$

La relación de hidrogenación etilbenceno/metaxileno, RH , (indicador de la selectividad a reactivos) crece de acuerdo con:

$$\begin{array}{lll} RH_G = 0.29 & RH_A = 0.36 & RH_B = 0.49 \\ RH_C = 1.15 & RH_E = 1.45 & RH_D = 12.68 \end{array}$$

(2) El rango de temperatura en el cual predominó la función hidrogenante estuvo entre los 175 y los 250°C. Sin embargo, en aquellas muestras donde la acidez natural de la zeolita ha sido hipotéticamente disminuida (muestras G y H), se presentan en la gráfica de actividad contra temperatura (GRAFICAS E13, E16 y E17) dos máximos para dicha función.

(3) Cuando se logra la disminución de la fuerza ácida por la mezcla apropiada de diferentes materiales zeolíticos (muestras C, D, y E), la isomerización predomina sobre la desalquilación (apreciable incluso a temperaturas moderadas).

(4) El intercambio catiónico del ion platino bivalente es preferible al aniónico (Pt^{2-}). Esto se notó al comparar los resultados obtenidos con la muestra F (no presentados) y la muestra E (GRAFICAS E11 y E12). Mientras que en la primera la transestilación y la desproporción fueron reacciones principales, con la segunda se obtuvo una isomerización y una desalquilación casi limpias.

(5) Ahora bien, al estar la muestra E constituida por los materiales de estructura óptima y en las proporciones correctas para dirigir los fenómenos difusivo-adsortivos hacia las reacciones deseables en el proceso de isomerización de xilenos a un nivel de conversión aceptable, era sugerible intentar la modificación que diera la selectividad objeto del estudio en la muestra citada. Sin embargo, el pretendido bloqueo de las aberturas de los canales de la zeolita por núcleos de platino depositados en ellas, provocó apenas un índice RH de 1.45 y una actividad despreciable a las condiciones de mayor hidrogenación.

(6) Con la necesidad de limitar el acceso al componente funcional de hidrogenación, es deseable que el obstruyente externo sea diferente al metal hidrogenante y adicionalmente inactivo (tanto por sí mismo como por efectos secundarios sobre la estructura) a reacciones que provoquen la pérdida en xilenos.

Sorprendentemente, la muestra G exhibió conversiones con un RH de casi 13 -a 175°C- (GRAFICA E14) y una actividad a la hidrogenación de etilbenceno mayor que cualquiera lograda con las otras muestras y a la hidrogenación del metaxileno que solo supera a la de la muestra D.

El barrido de temperatura (GRAFICA E13 y TABLA E2) indica claramente la existencia de dos máximos de actividad a la hidrogenación. Por medio de análisis cromatográficos de reactivos puros se confirmó que los productos de la hidrogenación del etilbenceno en el primer máximo a 250°C (donde RH = 14.8) procedían de una hidroisomerización (GRAFICA E15, TABLA E2 y ESQUEMA E6), pero que la función ácida existente no tenía la fuerza para provocar la desalquilación.

Al incrementar la temperatura la producción de los dimetilciclohexanos se redujo, pero a partir de los 300°C la del etilciclohexano creció hasta cerca del 10% a 400°C. A esta temperatura la desalquilación fue aproximadamente la mitad (35%) que la producida por la muestra E, con la cual el etilciclohexano no se obtuvo.

La diferencia entre el tiempo de retención en la columna cromatográfica para el 1,3-dimetilciclohexano y el correspondiente al pico atribuido al etilciclohexano es lo suficientemente grande para evitar que haya traslape en la integración, registrándose ambos simultáneamente (ESQUEMA 6). Al no detectarse transetilación o desproporción, se descarta que la asignación como etilciclohexano debiera corresponder al tolueno, de igual tiempo de retención en la columna.

La aparición incipiente de xilenos para cargas de etilbenceno puro (una vez confirmado que no son contaminaciones), es algo digno de destacarse.

(7) Cabría esperar que al aumentar la cantidad de platino intercambiado se mejorara la actividad a costa de una disminución en el índice RH. Sin embargo, la evaluación de la muestra H a 250°C reportó:

$$(VH\epsilon)_H = 0.18(VH\epsilon)_G$$

$$(VH_4)_H = 0.38(VH_4)_G$$

$$RH_H = 5.91$$

(8) Comparando la actividad a la hidrogenación isotérmica de la muestra G (TABLA E3) con el valor de la misma obtenida en la prueba a tiempo de contacto fijo correspondiente (TABLA E2), es evidente que existe una reproductibilidad pobre, aunque sea el mismo lote de muestra y un pretratamiento supuestamente idéntico. Para tener un paradigma de referencia se evaluó la muestra denominada G' (GRAFICA E17), lo que arrojó resultados concluyentes.

6.2. CONCLUSIONES

Considerando las evidencias experimentales anteriores simultáneamente con las caracterizaciones elementales hechas y las premisas obtenidas en desarrollos anteriores, es posible sugerir las siguientes conclusiones acerca del estudio prospectivo presente:

(1) De hecho, es posible alterar el patrón difusional en las cavidades zeolíticas de tal forma que exista una selectividad al reactivo etilbenceno sobre los isómeros m- y o-xileno.

(2) Las muestras B, C, D y E fueron formuladas para ser eficientes en el proceso de isomerización de xilenos a altas temperaturas y presiones de operación, lo que explica en parte su poca actividad a las condiciones en que se pretende la hidrogenación. El hecho de que materiales como las muestras B y E sean selectivos a la producción de paraxileno, no implica que lo sean a la selectividad de admisión de etilbenceno, lo que justifica los bajos valores de RH.

(3) Ya que la difusión controlante es la intracristalina, para lograr el control del acceso de las moléculas de reactivo al promotor de hidrogenación, es necesario bloquear el poro del

crystal hasta que haya una selectividad real de ingreso de reactivos (efecto "filtro"). El óxido de hierro depositado en el exterior y en los poros del cristal (muestras G, H y G') es una opción natural.

La adsorción dinámica de etilbenceno y metaxileno (ESQUEMA E4) permite aproximar por medio del modelo de Barrer los valores de D/a^2 para la muestra G siguientes:

$$\text{de 0 a 30 min} \quad D/a^2_{EB} = 7.69 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$D/a^2_{MX} = 4.23 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{de 40 a 90 min} \quad D/a^2_{EB} = 7.88 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$D/a^2_{MX} = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Lo anterior significaría a priori una mayor capacidad de absorción-difusión del etilbenceno con respecto al metaxileno, sin embargo, al comparar esta relación de aproximadamente 2 con índices reportados de casi 5 para materiales análogos (ver TABLA 14) permite suponer que existen sitios adsorbentes extracristalinos y que estos puedan ser debidos al Fe_2O_3 .

(4) Es muy interesante tomar en cuenta dos hechos:

1.- No obstante tener la misma cantidad real de platino (confirmado por análisis de adsorción atómica del sólido), la diferencia en la actividad global a la hidrogenación entre las muestras G y E es grande (720% mayor la de G para el etilciclohexano y 7.5% mayor la de E para el metaxileno, a 175°C).

2.- Entre la muestra G y la H existe únicamente la diferencia en el platino agregado: 0.3 y 1% teórico, respectivamente; sin embargo, la hidroisomerización en H a 250°C es menor y la hidrogenación simple a 400°C es mayor en esta muestra.

De esto se concluye que:

-Tener dos máximos de actividad a la hidrogenación en función de la temperatura implica dos estados de oxidación del platino presente en el catalizador: el primero, catión bivalente

intercambiado, en el interior de la estructura cristalina (al que se le atribuye el primer máximo) y el segundo, platino metálico depositado en la superficie externa de la zeolita (atributor del máximo de alta temperatura).

-La posibilidad de coordinar el Pt^{2+} es mas alta en el ferrisilicato (muestra G), debido posiblemente a una influencia mayor del campo eléctrico generado por los átomos de Fe estructurales, situados a una distancia menor (radio iónico) entre sí y entre los enlaces Fe-Si y Fe-O, que los correspondientes Al-Si y Al-O (muestra E).

-A medida que se satura la capacidad de intercambio, el exceso de metal se deposita en el exterior del cristal, requiriendo una mayor temperatura para activarse y adicionalmente bloqueando el poro o incluso provocando la sinterización.

-La hidroisomerización se lleva a cabo en el interior de la cavidad cristalina, donde el campo eléctrico exacerbado permite la existencia estable de carbocationes. Al comparar con el equilibrio expuesto en la TABLA 12, resalta la selectividad al estado de transición (intermediario en la formación del 1,4-DMCH y del 1,3-DMCH lograda por la muestra G).

-Lo anterior aunado a la producción, aunque sea incipiente, de xilenos a partir del etilbenceno en la muestra G, tiene que ser consecuencia de una influencia íntima del catalizador con la molécula a lo largo de su desplazamiento por el canal (por lo tanto, el efecto de la difusión "configuracional" se torna evidente).

-El abatimiento total de la desalquilación a temperaturas donde normalmente existe en catalizadores zeolíticos, confirma la menor fuerza ácida del material denominado muestra G, lo que por tanto es una manera indirecta de ratificar su calidad de ferrisilicato isoestructural.

Al analizar los espectros de difracción de rayos X de las muestras E, H y G (ESQUEMAS E1 a E3), resalta la presencia del pico atribuido al platino unicamente en los dos primeros, aunque la existencia del metal sea evidente tanto por absorción atómica

como por los resultados experimentales. Esto permite soportar las aseveraciones anteriores (por cierto, el corrimiento de la línea base en los ESQUEMAS E2 y E3, es el llamado "efecto de fluorescencia" atribuido a la presencia del óxido de hierro).

(C5) La dudosa estabilidad del ferrisilicato isoestructural intercambiado con platino se confirma con la evaluación de la muestra G'. Dada la disminución drástica de la actividad es muy posible que el exceso de Fe^{3+} en el interior del cristal migre a la abertura del poro y lo bloquee casi totalmente. Sin embargo, a la temperatura en la que se tiene la hidroisomerización, se mantuvo estable, sin migraciones ni ensuciamiento por coque.

(C6) Por último, la ubicación posible del reactor de hidroisomerización selectiva de etilbenceno en el proceso de producción industrial de paraxileno, sería justamente entre el cristalizador de paraxileno y el reactor de isomerización (la línea 12 del ESQUEMA 2). Las condiciones de operación que en base a este estudio se pueden elementalmente sugerir, es decir, temperaturas y presiones moderadas y velocidades comunes de flujo, implican que no se requieran modificaciones e instalaciones accesorias costosas en las plantas operantes (salvo lo que resulte de una investigación a fondo).

**** Así, el ferrisilicato estructural presenta características naturales que pueden cumplir el objetivo planteado. Por lo menos se pueden tomar como punto de partida las premisas surgidas en este desarrollo. Ahora, el reto es iniciar una investigación profunda, hasta poder lograr un catalizador eficiente para la isomerización de etilbenceno en xilenos. Sin duda que en el transcurso de ella se ampliaría el horizonte de comprensión de las zeolitas y el de su valiosa aplicación en la petroquímica (por solo citar un campo viable).

BIBLIOGRAFIA

(1) Marshall, Sitig; Polyester Fiber Manufacture, Noyes Data Corp., USA (1971).

(2) Machell et al; US Patent No. 3,662,013 May 9 (1972).

(3) Manual de Operación VIII; Unidad de Octaafinación, Complejo la Cangrejera, Méx., PEMEX.

(4) Adv. in Pet. Chem. and Refining, 4 (433); Interscience Publishers, USA (1961)

(5) Amelase, J.A.; Catalysis 1987, J.W. Ward Ed., Elsevier Sc.Pub., pag. 165-176 (1988).

(6) Martens J.A., Isom. and Disproportionation of m-Xylene Select. Induced by the Void Structure of the Zeol. Framework, Applied Catalysis Elsevier Sc.Pb. 15, pag. 85-101 (1988)

(7) Morrison; US Patent No. 3,856,872 Dec 24 (1974)

(8) Argauer et al.; US Patent No. 3,702,886 (1973).

(9) Chu; US Patent No. 3,709,979(1973)

(10) Smith J.V.; Origin and Structure of Zeolites, in Zeol. Chem. and Cat., Rabo Ed. USA (1976).

(11) N.Y. Chen and T.F. Degnan; Ind.Catalytic Appl. of Zeol., Chem. Eng. Prgss., pag 32-41, Feb(1988).

(12) Breck D.W.; Zeol. Molecular Sieves, Wiley, USA (1974).

(13) McDaniel and Maher; Zeolite Stability, in Zeol. Chem. and Cat., Rabo Ed., USA (1976).

(14) Dwyer, John; Zeol. Struct., Comp. an Cat., Chem. and Ind., pag. 258, april (1984).

(15) Ono, Y.; Catalysis by Zeolites, in Studies in Surface science and Cat., B.Iemelik Ed., Elsevier, pag. 19-27; Amsterdam (1980).

(16) Poutsma, M.L.; Zeol. Chem and Cat., Amer. Chem. Soc. Monograph, pag. 437-520, USA (1976).

(17) Weisz, P.; Zeol. New Horizons in Catalysis, ChemTech, pag. 498-505; aug.(1973).

(18) Maxwell, I.; Adv. in Catalysis, 31; Acad. Press, USA, pag. 2-23; (1982).

- (19) Ward, I.R. Studies of Zeolite Surfaces, in Zeol. Chem. and Cat., Rabo Ed, USA (1976).
- (20) Sanderson R.T.; Chemical Bonds and Energy, Acad. Press, USA (1976).
- (21) Mortier, W.J.; Journal of Catal., No.55, pag.138-145 (1978)
- (22) Mikovsky, R.J.; Journal of Catal., No.44, pag. 170-173 (1976)
- (23) No, K.T.; Journal Phys. Chem., 85; pag. 138-145 (1981).
- (24) Gorrington, R.L. J.Catal. In Press, 31; No.1 pag. 13-26 sept.(1973).
- (25) Van Kessel M.M.; Oil and Gas Journal, 85(6): feb. (1987).
- (26) Richardson, J.T.; Principles of Catalyst Development, Plenum Publishing Co., USA (1989).
- (27) Twigg Martyn V.; Catalyst Handbook, Wolfe Publishing LTD, England (1989).
- (28) J.M. Berti; Catal. Rev.Sci.Eng., 20;(1979).
- (29) Difford A.M.R.; AIChE Symp. Ser., 70 ; pag. 143 (1974).
- (30) Baird T.; in Catalysis, 5; Specialist Periodical Report, Bond Ed., England (1982).
- (31) Courty P.; Journal Mol.Catal., 17;(1982).
- (32) Ertl, G.; Journal of Catal., 79 pag.359; (1983)
- (33) G.C. Chinchén (ICI); U.S. Patent No. 4,142,988.
- (34) H.F. Uhlir and W.C. Pfefferle; Adv.Chem. Ser., Vol. 97; pag. 204 (1970).
- (35) Ciappeta, F.G., Ind. Eng. Chem., Vol. 45, pag.159 (1953).
- (36) P.M. Pitts Jr. et al.; J. Amer. Chem. Soc., Vol. 47, pag. 770 (1955)
- (37) Mavrodinova V.; Factors influencing the conversions of alkylaromatics hydrocarbons on high-silica zeolites, Part I; in Zeolites, Vol. 9, pag. 197-202; Butterworth Pub., May (1989).
- (38) Martens, J.A. and Jacobs; in Zeolites Vol.6. pag 334 (1986).
- (39) Jacobs and Martens; New Developments in Zeolite Science and Technology, in Proceedings of the 7th International Zeol. Conference, Tokyo, pag.23 (1986).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- (40) Kaeding W. et al.; Shape Selective Reactions with Zeolite Catalysts, in J. of Catal. Vol. 69, pag. 392-398 (1981).
- (41) Frilette, V.J. et al.; J. of Catal. Vol. 67, pag. 218 (1981).
- (42) Klotz, M.R.; U.S. Patent No. 4,269,813 (1981).
- (43) Lanewala, M.A.; J. Organ. Chem., Vol. 34, pag. 3107 (1969).
- (44) Dewing, J.; J. Mol. Catal., Vol 27, pag. 25 (1984).
- (45) Germain, J.E.; Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Ac. Press Inc., England (1969).
- (46) March J.; Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons; USA (1985).
- (47) Minachev and Ya.I. Isakov; Catalytic Properties of Metal-Containing Zeolites, in Zeol. Chem. adn Cat., Rabo Ed., USA (1976).
- (48) Rabo J.A.; Proc. Intern.Congr. Catal.,3rd; Amsterdam (1964).
- (49) Weisz, P.B.; Journal of Catalysis No. 1, pag. 307 (1962).
- (50) Chen, N.Y. and Weisz P.B.; Chem. Eng. Progr., Sympos. Ser, pag. 63-81 (1967).
- (51) Dr. Francisco J. Hernández B.; información personal.
- (52) Minachev, K.H., Garanin Mauk; SSSR, Ser. Khim., pag. 330 (1973).
- (53) Pines, Hermain and Shaw, Alfred; Isomer. of Saturated Hydrocarbon; J. Amer. Chem. Soc., Vol 79, pag. 1474-1483 (1957).
- (54) Moore, L. E. and Selwood, P.W.; Journal of Catal. Vol 78, pag. 697 (1956).
- (55) Richter, M.; Refined appl. of the m-xylene Isom. to the Char. of Shape Selectivity, in Zeolites, Vol. 9, pag. 238-246, (1989).
- (56) R. Le Van Mao; Xyl. Isom. Diff. and Shape Selectivity in ZSM zeolites, J. of Catal. Vol 81, pag. 418-428 (1983).
- (57) Ratnasamy, G.P. Babu; Influence of crystal size of HZSM-5 on Activity and Shape Selectivity in Xylene Isomerization, in Zeolites, Vol. 6 ,pag.98-100.
- (58) Wei J.' J. of Catal., Vol.76, pag.433 (1982).

(59) Kozarik, M. and Zikánová, A.; Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 13, pag.347 (1974).

(60) Forni, Lucio and Viscardi, Carlo; Sorption-Diffusion in Molecular Sieves, J. of Catal., Vol. 97, pag. 480-491 (1985).

(61) Richards, Roben and Rees, Lovat; The sorption of p-xylene in ZSM-5, in Zeolites Vol.8, pag. 35-39, Butterworth Pub., Jan (1988).

(62) Kulkarni, S.J. et al.; The correlation between Sorption and Catalytic Properties of HZSM-5 Type Catalysts., Applied Catal. Vol 8; pag. 43-56, Elsevier Sc. Pb. (1983).

(63) Dong Hui Lin et al.; Fe-ZSM-5: Physicochemical and Catalytic Properties, P.A. Jacobs Ed., pag. 1431-1447, Elsevier Science Pub., (1989).

(64) Kustov, L.M. and Kazansky, V.B.; Spectroscopic Investigation of Iron Ions in a Novel Ferrisilicate Pentasil Zeolite, in Zeolites, Vol. 7., pag. 79-83; Butterworth Pub., Jan (1987)

(65) Borade, R.B.; Synthesis and Characterization of Ferrisilicate Zeolite of pentasil group, in Zeolites, Vol.7, pag. 398-403, Butterworth Pub., sept. (1987).

(66) Calis, G.; Synthesis and Spectroscopic Studies of Fe³⁺ substituted ZSM-5 Zeolite, in Zeolites, Vol.7, pag. 319-325, Butterworth Pub., Jul (1987).

(67) Meagher, A.; A Mossbauer Study of ZSM-5 type Ferrisilicates, in Zeolites Vol.8, pag. 3-10, Butterworth Pub., Jan (1988).

(68) Gorte, R.J. et al.; Method for Determining the Lattice Conc. of B-,Ga-, and Fe-substituted ZSM-5, Departamente of Chem. Eng. , Penn.University, Jan (1990).

(69) Kucherov and Slinkin; Introduction Fe(III) ions in Cationic Positions of HZSM-5 by a solid-state Reaction, Fe(III) in HZSM-5, and Fe (III) lattice ions in ferrisilicate; in zeolites, Vol.8, pag. 110-115, Butterworth, March (1988).