

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL PARA LA
OBTENCION DE BENCENO Y XILENOS A PARTIR
DE TOLUENO

152

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R S E E N T A

ANTONIO FLORES GOMEZ

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS Tesis
FECHA 1976
PROG MLT

153



001110.0

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL
PARA LA OBTENCION DE BENCENO
Y XILENOS A PARTIR DEL TOLUENO"

ANTONIO FLORES GOMEZ

INGENIERO QUIMICO

1976

PRESIDENTE,Prof.	RICARDO LASSALA MOZO
V O C A L ,Prof.	ARTURO LOPEZ TORRES
SECRETARIO,Prof.	ERNESTO ZELLER EPSEN
1er.SUPLENTE,Prof.	GERARDO BAZAN NAVARRETE
2do.SUPLENTE,Prof.	JUAN M. FRITZ CORONA

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO MEXICANO
DEL PETROLEO.

Sustentante: ANTONIO FLORES GOMEZ _____

Asesor del tema: Ing. ARTURO LOPEZ TORRES _____

A MIS PADRES

CON UN GRAN CARIÑO

Y RESPETO

"ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL
PARA LA OBTENCION DE BENCENO
Y XILENOS A PARTIR DEL TOLUENO"

Adolfo Hernández
Vobco
10-8-76

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO
- III.- TERMODINAMICA DEL LAS REACCIONES
- IV.- CONSIDERACIONES CINETICAS
- V.- SELECCION DEL CATALIZADOR
- VI.- DESCRIPCION DEL EQUIPO PILOTO
- VII.- RESULTADOS EXPERIMENTALES
- VIII.- CONCLUSIONES
- IX.- BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCION.

[Dentro de la Industria Química, uno de los sectores más importantes dentro de la actividad productiva, es el de las fibras sintéticas, en cuanto que cubre una de las necesidades básicas de vestido, esta rama de la Industria Química, comprende las fibras obtenidas por procesos químicos a partir de productos naturales y/o sintéticos. Se denominan artificiales a las que contienen algún componente natural, tales son las denominadas fibras celulósicas que comprenden al rayón y las fibras de acetato de celulosa. Se denominan sintéticas aquellas fibras elaboradas a partir de materias que no sean ni de origen animal ni de origen vegetal y transformadas en fibras por procesos químicos. Estas fibras son: las poliamídicas (nylon), las poliéster y las acrílicas.]

La estructura de la producción entre fibras artificiales y sintéticas ha variado notablemente, pues la participación de las fibras sintéticas pasó de 3% en 1960 a 63.3% en 1971.

Por otra parte, la estructura global del consumo de polímeros muestra que la participación de la producción en el consumo ha disminuido de 88% en 1969 a 78% en 1971. Esta situación tiende a mejorar, al ponerse en operación ampliaciones y nuevas instalaciones en los próximos años.

La importancia de polímeros, especialmente el politereftalato de etileno, ha aumentado notablemente en los últimos años debido al fuerte incremento en la demanda de las fibras poliéster, y a que el aumento en la capacidad de producción no se ha efectuado oportunamente (cuadros I y II).

CUADOR I.

ESTRUCTURA GLOBAL DEL CONSUMO DE FIBRAS ARTIFICIALES
Y SINTETICAS DE ORIGEN PETROQUIMICO Y SUS POLIMEROS

(Toneladas)

1968 - 1971

	1968	1969	1970	1971
FIBRAS				
Producción	38,372	46,599	61,695	80,150
Importación	1,361	3,090	2,530	2,144
Exportación	2,289	3,009	2,704	5,371
Consumo --				
Aparente	37,444	46,680	61,521	76,923
POLIMEROS				
Producción	24,683	29,083	38,541	53,039
Importación	459	3,824	9,682	15,401
Exportación	0	0	0	0
Consumo --				
Aparente	25,142	32,907	48,223	68,440

CUADRO II.

PROYECCION DE LA ESTRUCTURA DE LAS FIBRAS BLANDAS

AÑO	Fibras Naturales	Fibras Celulósicas	Fibras Sintéticas
1972	66.0	12.8	27.2
1976	48.7	10.2	41.1
1980	40.0	7.7	52.3

El consumo de fibras artificiales y sintéticas, crecía a 17.7% --- anual en el periodo 1972-1976 y a 14.1% en el periodo 1976-1980. La estructura por clases de fibras muestra que la participación de las --- fibras poliéster crecerá más dinámicamente que las demás (Tabla III cuadro 1).

TABLA III

PROYECCION DE LA ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS SINTETICAS
(porcentaje)

AÑO	Fibras Poliámidas	Fibras Poliéster	Fibras Acrílicas
1972	29.9	52.2	17.9
1975	21.9	62.2	15.9
1980	16.7	69.6	13.7

Dentro de las fibras sintéticas las que más han tenido incremento en el consumo son las fibras poliester como se muestra en la grafica 2

Los xilenos fueron cobrando importancia al participar cada vez más en la industria del vestido las fibras sintéticas, así en los Estados Unidos hasta 1942 los xilenos eran producidos a partir de la destilación de hulla, pero las necesidades generadas por la segunda guerra, comenzaron a ser producidos también a partir del petróleo como se muestra en la gráfica 3

ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS SINTETICAS.
(Porcentaje)

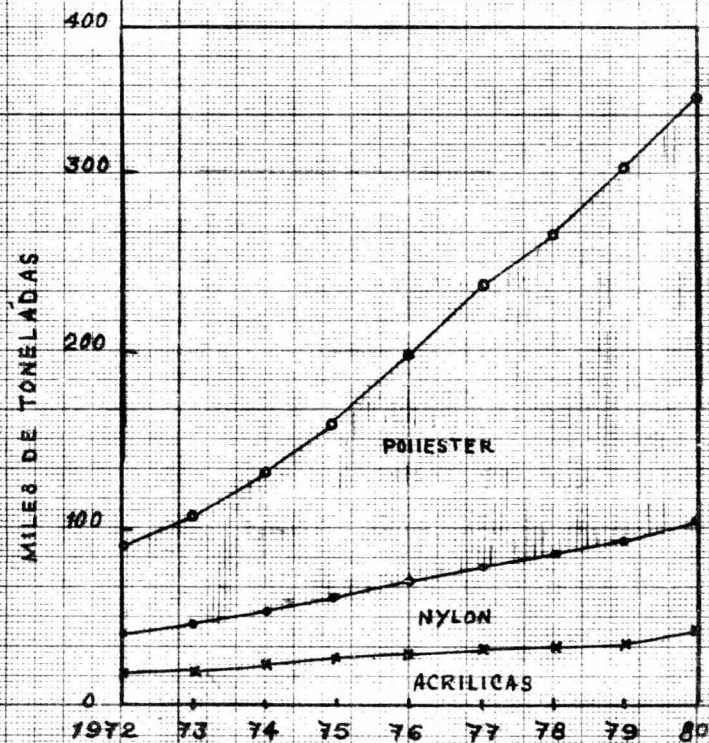
Año	Fibras Poliamidicas	Fibras Poliester	Fibras Acrílicas
1960	72.0	25.5	2.5
1965	76.6	12.9	10.5
1969	52.8	26.7	20.5
1970	46.6	33.6	19.5
1971	31.4	47.6	20.7

PRODUCCION DE XILENOS EN LOS ESTADOS UNIDOS.
(Miles de Toneladas)

Xilenos obtenidos a partir
de la destilación de Hulla.

Producción Total de Xilenos

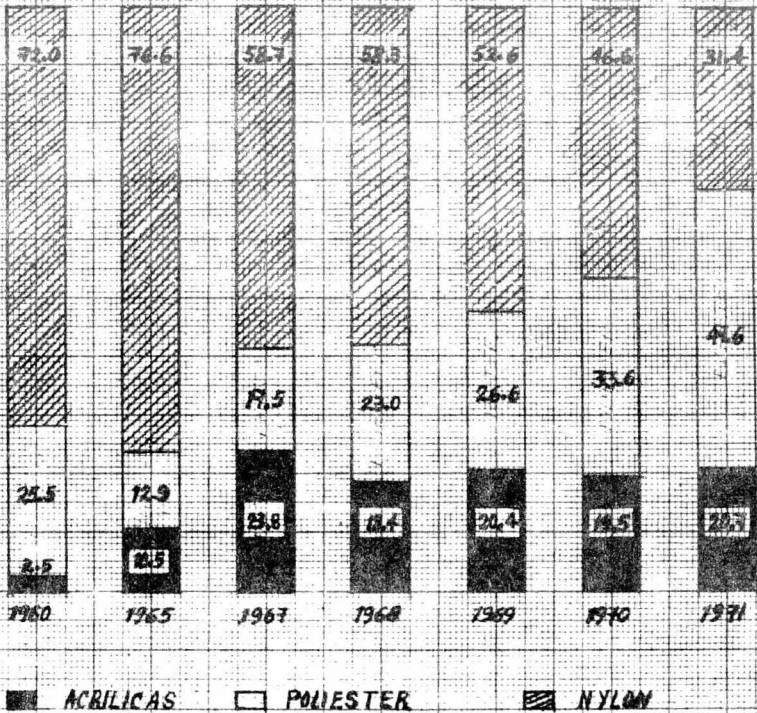
1940...27.0	1940 ... 60.5
1941...29.4	1941 ... 99.8
1942...34.5	1942 ... 163.5
1943...28.1	1943 ... 99.8
1944...30.4	1944 ... 188.2
1945...26.7	1945 ... 185.9
1946...27.2	1946 ... 140.6
1947...26.5	1947 ... 138.3
1948...23.6	1948 ... 197.3
1949...24.5	1949 ... 188.2
1950...34.5	1950 ... 229.0
1951...36.3	1951 ... 256.2
1952...32.2	1952 ... 229.9
1953...32.7	1953 ... 359.7
1954...33.6	1954 ... 356.9
1955...37.6	1955 ... 350.6
1956...38.1	1956 ... 421.8
1957...38.5	1957 ... 409.1
1958...28.1	1958 ... 625.9
1959...24.0	1959 ... 825.5
1960...25.8	1960 ... 907.2
1961...24.9	1961 ... 866.4
1962...24.7	1962 ... 879.3

**PROYECCION DE LA DEMANDA DE
FIBRAS SINTETICAS**

GRAFICA 1

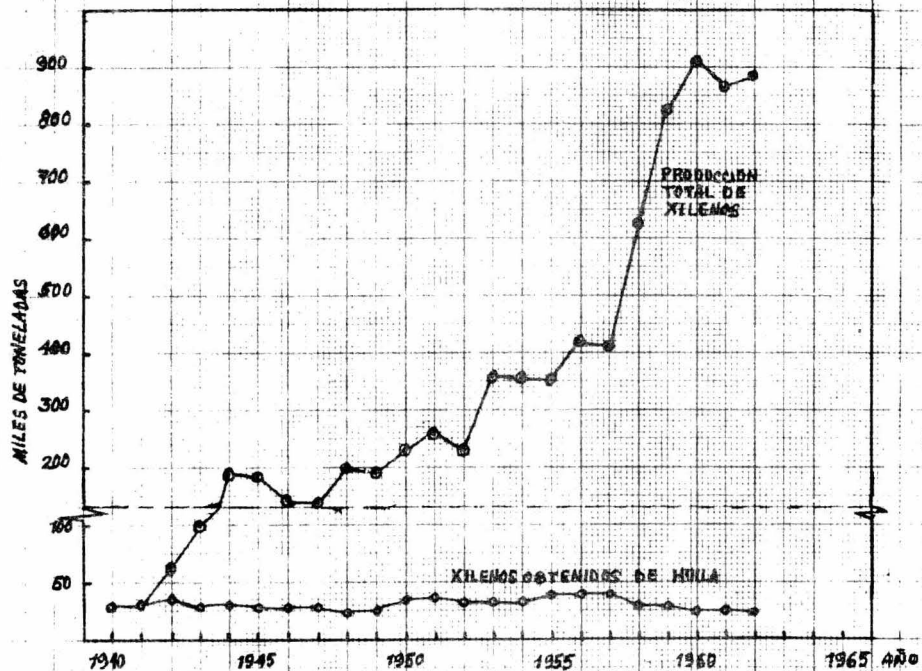
ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE FIBRAS SINTÉTICAS
(PORCIENTO)

1960 - 1971



GRAFICA 2

PRODUCCION DE XILENOS EN LOS ESTADOS UNIDOS



GRAFICA 3

II.- GENERALIDADES E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

Debido a la creciente demanda de las fibras sintéticas de poliéster y nylon, obtenidas a partir de los xilenos y el benceno respectivamente y a que la producción de xilenos no cubre la demanda esperada, así como a la elevada producción de tolueno en las fracciones del petróleo tales como la reformación catalítica de gasolinas y naftas, pirólisis de gasolinas y gasoil, se presenta el siguiente estudio a nivel experimental de planta piloto para la producción de xilenos y benceno a partir de tolueno, que además la reacción presenta unas condiciones de operación más moderadas en comparación con la obtención de benceno por hidrodealquilación del tolueno.

Siendo el benceno una materia prima de gran importancia, pues una vez hidrogenado a ciclohexano, es una materia prima para la producción de nylon 6 vía caprolactama, y para el nylon 66 vía ácido adípico, y para el poliestireno en la alquilación del benceno para la obtención del etilbenceno, y posteriormente el monómero del estireno, productos que han tenido un gran crecimiento en su demanda.

A partir de los xilenos, destacando de entre ellos el paraxileno, pues como polímero, confiere a las fibras unas características mejores a la torsión y a la tensión por formar cadenas sintácticas. El paraxileno no una vez oxidado a ácido tereftálico, constituye junto con el etilenglicol una materia prima de gran importancia para las fibras poliéster y para el nylon TP con la piperazina. Del metaxileno se obtiene el ácido isoftálico que también es materia prima para el poliéster, y del ortoxileno, se obtiene el anhídrido ftálico, materia prima también para las fibras poliéster y plastificantes. El incremento en la demanda de las fibras poliéster ha sido aún mayor que el de las fibras de nylon en los

últimos años.

Una de las características de esta reacción es que la fracción de xilenos a benceno puede ser ajustada de acuerdo a la demanda, mediante una adecuada selección de las condiciones de reacción, catalizador y reactantes.

Antes de 1940 los xilenos eran producidos principalmente a partir de la destilación del alquitrán de hulla, y se utilizaban principalmente como solventes, más tarde con las necesidades generadas por la segunda guerra de producir TNT fué necesaria la obtención de tolueno en gran cantidad, para lo cuál los hidrocarburos lineales y cíclicos saturados, fueron ciclizados los primeros, y posteriormente junto con los segundos deshidrogenados por el proceso de reformación catalítica ó de producción de aromáticos, esto dió como resultado la producción de muchos alquilaromáticos, que con excepción del tolueno, que se utilizaba para la producción de TNT, se adicionaban a las gasolinas para aumentar su octanaje. Posteriormente con el advenimiento del nylon, el benceno obró gran importancia, y más tarde los xilenos con el auge de las fibras poliéster.

En 1945 los E.U. produjeron 121 millones de galones (458 millones de litros.) de xilenos, de los cuales mas del 90% provenian de procesos de conversión del petróleo como se muestra en la grafica 3.

La producción de xilenos esta efectuada por el reformado catalítico de nafta virgen con alto contenido de hidrocarburos nafténicos. Los nafténos son deshidrogenados catalíticamente para producir los respectivos hidrocarburos aromáticos, que son separados de los compuestos parafínicos y nafténicos por extracción con solventes selectivos.

La producción de xilenos en México dió principio en 1965 obteniéndose de la reformación catalítica de gasolinas en la reformadora catalítica ETX (benceno, tolueno, xilenos) en Minatitlán, seguida de una

extracción de aromáticos mediante solventes selectivos en la extrac-
 tora UDEX siendo el tolueno el compuesto aromático que más se produ-
 ce durante el proceso de reformación como se muestra en la gráfica-
 4. La separación de xilenos se logra mediante el fraccionamiento de-
 aromáticos, y finalmente superfraccionamiento para obtener los xile-

La gráfica 4 nos muestra la producción de aromáticos en la ref-
 ormadora BTX, y la gráfica 5 la producción de aromáticos en Mexico-
 en la cuál se ve disminuida la catidad de tolueno producida, debido-
 a la obtención de benceno a partir del tolueno por el proceso Hyd-
 eal. La gráfica 1 nos muestra la demanda esperada para los xilenos -
 hasta el año de 1980 considerando un incremento en la demanda del -
 10%.

La producción de xilenos por parte de Petróleos Mexicanos, fue -
 escasa durante los años 1966 a 1970, debido a que se utilizaban prin-
 cipalmente como solventes, y se añadían a las gasolinas para incre-
 mentar su octanaje, pero debido a el auge que han tenido las fibras-
 poliester, cuya demanda se muestra en la gráfica 1 ha sido necesario
 incrementar la producción al grado que están en vías de proyecto 3-
 nuevas plantas en el complejo petroquímico de la Cangrejera en Vera-
 cruz.

PLANTAS EXISTENTES

Cap. Nom. Ton/Año

O-Xileno	11,200	Minatitlán Ver.
P-Xileno	40,000	Cosoleacaque Ver.

PLANTAS EN VIAS DE PROYECTO

M y P-Xileno	311,000	La Cangrejera Ver.
O-Xileno	21,000	La Cangrejera Ver.
P-Xileno	200,000	La Cangrejera Ver.

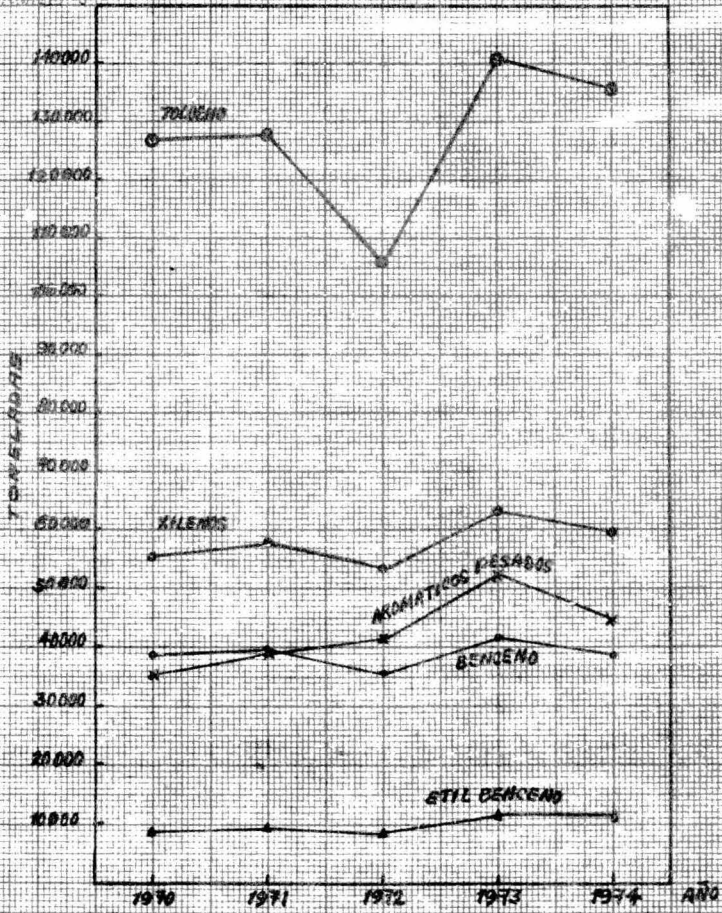
PRODUCCION DE AROMATICOS EN LA REFORMADORA BTX.
(Toneladas)

	1970	1971	Año. 1972	1973	1974
Benceno	38896	39740	35858	41740	38920
Tolueno	127217	127868	106234	140921	135594
O-Xileno					
P-Xileno	55757	58139	53906	63406	59605
M-Xileno					
Arom.Pesados	35331	39804	41779	52448	44977
Etil-Benceno	8880	9441	8768	11796	11709

PRODUCCION DE AROMATICOS EN MEXICO.
(Toneladas)

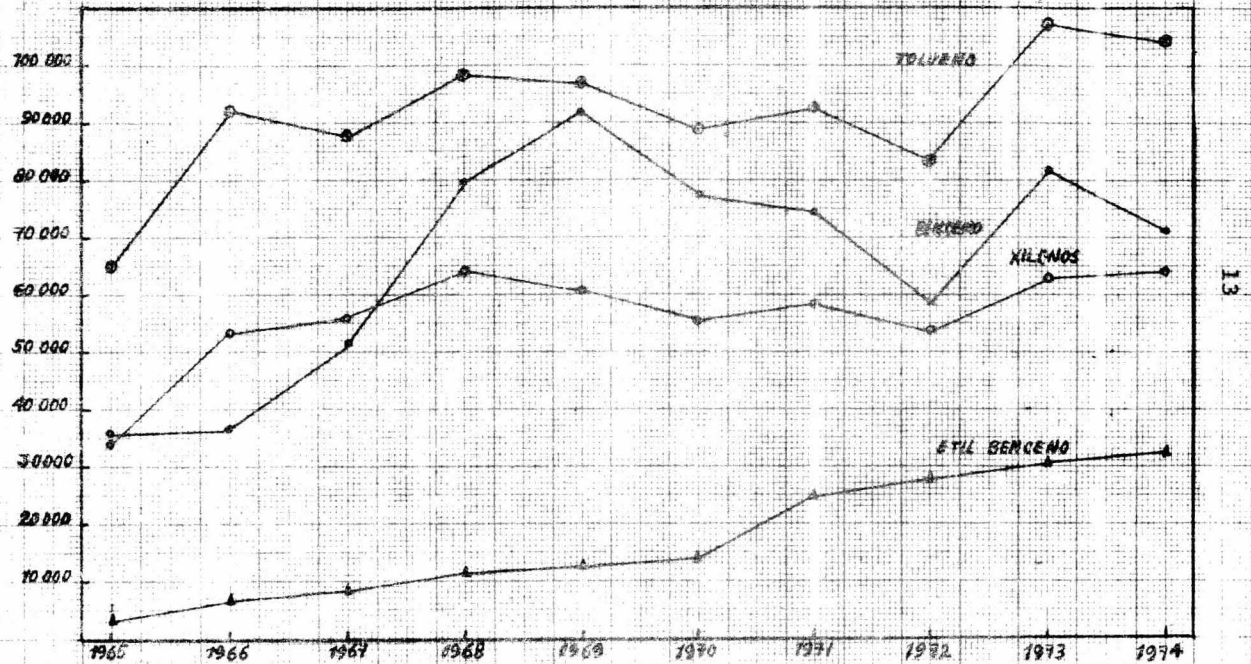
Año	Benceno	Tolueno	Xilenos	Etil-Benceno
1965	30 580	64 950	30 400	3 099
1966 1966	36 689	92 200	53 244	6 434
1967	51 315	87 756	55 956	8 115
1968 1968	79 561	98 595	64 200	11 111
1969 1969	81 928	96 994	60 192	12 497
1970	77433	88 779	55 510	13 854
1971 1971	74 637	92 914	58 518	24 651
1972	58 503	83 586	53 784	27 657
1973	81 951	100 707	63 252	30 454
1974	71 302	100 430	64 102	32 100

PRODUCCION DE AROMATICOS EN LA REFORMADORA BTX



GRAFICA 4

PRODUCCION DE AROMATICOS EN MEXICO
1965 - 1974
TONELADAS



GRAFICA 5

Debido a la gran producción de tolueno en la reformación catalítica, la cuál se muestra en la gráfica ⁴ que se utiliza una gran cantidad como solvente en la industria de las pinturas, que debido a el encarecimiento de productos derivados del petróleo esta siendo desplazado por la fabricación de pinturas solubles en agua, esto hace -- que se tenga una gran disponibilidad del tolueno para sintetizar los xilenos, lo cuál evitaría que para aumentar la producción de xilenos se tubiera que incrementar la producción de nafta de carga a reformación, y tratar de incrementar la capacidad de la reformadora BTX.

III.- TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES.

Como siguiente paso en el estudio de la reacción de Desproporciónación del tolueno se deberan analizar las posibilidades de efectuarse esta, así como la extensión a la que puede llegar la reacción con diferentes condiciones de presión y temperatura, al mismo tiempo se analizaran algunas de las reacciones en competencia más factibles para ello se hara un estudio termodinamico de estas reacciones.

La reacción de Desproporciónación se llevo a cabo en una atmosfera de hidrógeno por lo tanto las principales reacciones que se pueden presentar son: la hidrogenación del tolueno, para producir metilciclohexano, la hidrodealkuilación del tolueno para producir benceno y metano, además puede haber reacciones de pirolisis o desintegración para producir parafinas, primero como heptano y hexano así sucesivamente hasta la producción de metano. Finalmente se considerara la reacción de descomposición de parafinas ligeras a carbón e hidrogeno una reacción de gran importancia en las reacciones catalíticas.

ENERGIA LIBRE Y EQUILIBRIO QUIMICO.

La función energía libre nos provee de una medida verdadera de la afinidad química, para ciertas condiciones de presión y temperatura. El cambio de energía libre en una reacción química puede ser definido como $\Delta G = G(\text{productos}) - G(\text{reactantes})$. Cuando el cambio de energía libre es cero, no hay trabajo neto obtenible por cualquier cambio o reacción a temperatura y presión constantes. El sistema se encuentra en un estado de equilibrio. Cuando el cambio de energía libre es positivo para una cierta reacción, es necesario efectuar trabajo neto sobre el sistema, para efectuar la reacción de otra forma ella no se lleva a cabo. Cuando el cambio en energía libre es negativo, la reacción procede espontáneamente, con realización de trabajo neto. La extensión ó cantidad de este trabajo que puede ser realizado, es cuanto más se puede alejar ó remover la reacción de el equilibrio. Por esta razón $-\Delta G$ ha sido llamada la fuerza motriz de la reacción. De la declaración de la ley de equilibrio, es evidente que esta fuerza conductora, depende de la concentración de los reactantes y los productos, también depende específicamente de su constitución química y de la temperatura y la presión, las cuales determinan la energía libre molar de los reactantes y los productos.

Considerese la reacción general:



En el estado de referencia $P = 1 \text{ atm.}$ y la temperatura del sistema.

Estado De Equilibrio.

P = presión del sistema
 t = temperatura del sistema.

Para el estado de equilibrio $\Delta G = 0$

Estado de referencia ΔG°

Cambio de energía libre de la reacción:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = (r\bar{G}_R + s\bar{G}_S + \dots - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \dots) - (r\bar{G}_R^\circ + s\bar{G}_S^\circ + \dots - a\bar{G}_A^\circ - b\bar{G}_B^\circ - \dots)$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$

$$-\Delta G^\circ = r(\bar{G}_R - \bar{G}_R^\circ) + s(\bar{G}_S - \bar{G}_S^\circ) + \dots - a(\bar{G}_A - \bar{G}_A^\circ) - b(\bar{G}_B - \bar{G}_B^\circ) - \dots$$

Si se tiene que $\bar{G}_i = RT \ln f_i$, siendo f_i la fugacidad del componente i .

$$-\Delta G^\circ = rRT \ln \frac{f_R}{f_R^\circ} + sRT \ln \frac{f_S}{f_S^\circ} + \dots - aRT \ln \frac{f_A}{f_A^\circ} - bRT \ln \frac{f_B}{f_B^\circ} - \dots$$

Donde $a_i = f_i / f_i^\circ$ la razón de la fugacidad f_i a la fugacidad f_i° en el estado de referencia f_i° es llamada la actividad a_i .

$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln a_R^r * \ln a_S^s + \dots - \ln a_A^a - \ln a_B^b - \dots$$

$$\left[-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = e^{-\Delta G^\circ / RT} \right]$$

Donde la relación de las actividades de todos los reactivos, elevadas a sus coeficientes estequiométricos, es igual a K_f la constante de equilibrio para la reacción.

$$K_f = \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

$$K_f = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

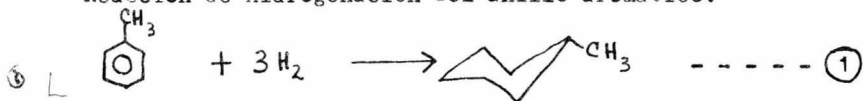
Donde $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G^\circ_{\text{REACTANTES}}$ y $R = \text{constante general de los gases} = 1.987 \text{ cal/grmol} \cdot ^\circ\text{C}$

Para un sistema gaseoso ideal, $a_i = p_i$, donde p_i es la presión parcial del componente i , por lo tanto.

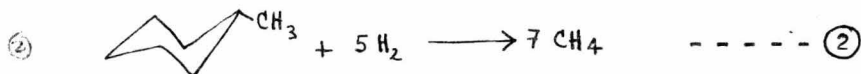
$$K_p = \frac{p_R^r p_S^s \dots}{p_A^a p_B^b \dots}$$

Debido a que la reacción de Desproporciónación del tolueno se ---
 lleva a cabo en una atmosfera de hidrógeno, las reacciones más impor---
 tantes que pueden llevarse a cabo son :

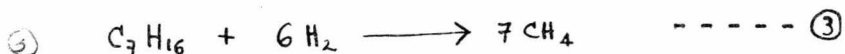
Reacción de hidrogenación del anillo aromático.



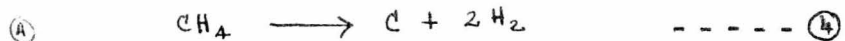
Reacción de pirólisis de hidrocarburos nafténicos.



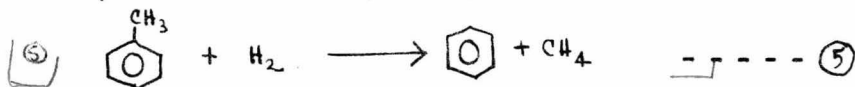
Reacción de pirólisis de hidrocarburos parafínicos.



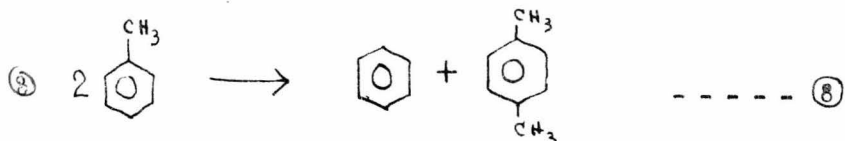
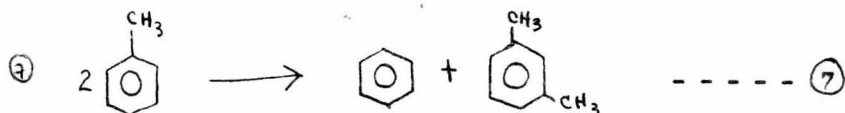
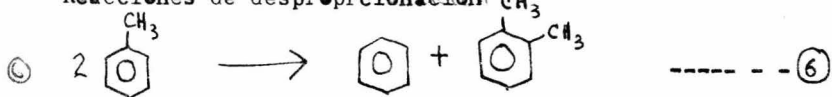
Reacción de descomposición de parafinas ligeras.



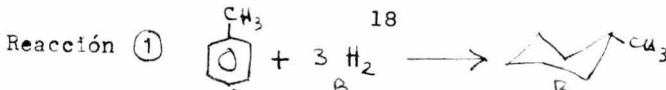
Reacción de hidrodealquilación.



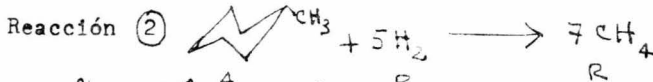
Reacciones de desproporciónación:



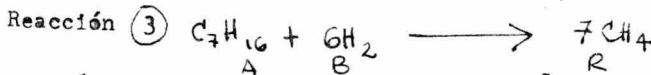
Enseguida se encuentran tabuladas las energías libres de los
 componentes de cada reacción, así como la constante de equilibrio a
 diferentes temperaturas.



Temp. °K	ΔG_{fA}° kcal/mol	ΔG_{fB}° kcal/mol	ΔG_{fR}° kcal/mol	ΔG_{reac}° kcal/mol	$\frac{\Delta G_{reac}^\circ}{RT}$	$\exp^{-\Delta G_{reac}^\circ/RT} = K_p$
300	29.27	0.000	6.79	-22.48	-37.72	0.235×10^{17}
400	35.30	0.000	21.84	-13.46	-16.94	0.2279×10^8
500	41.70	0.000	37.50	-4.20	-4.227	0.681×10^2
600	48.32	0.000	53.53	5.21	4.37	0.1261×10^4
700	55.11	0.000	69.79	14.68	10.554	0.260×10^{-4}
800	61.98	0.000	86.15	24.17	15.205	0.2512×10^{-6}
900	68.93	0.000	102.58	33.65	18.816	0.6687×10^{-9}
1000	75.91	0.000	119.03	43.12	21.701	0.3769×10^{-10}

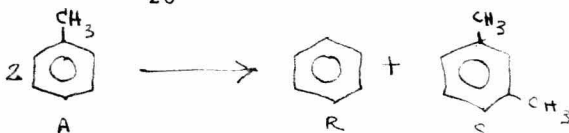


Temp. °K	ΔG_{fA}° kcal/mol	ΔG_{fB}° kcal/mol	ΔG_{fR}° kcal/mol	ΔG_{reac}° kcal/mol	$\frac{\Delta G_{reac}^\circ}{RT}$	$\exp^{-\Delta G_{reac}^\circ/RT} = K_p$
300	6.79	0.000	-12.11	-91.56	-153.598	0.509×10^{67}
400	21.84	0.000	-10.07	-92.33	-116.16	0.2803×10^{51}
500	37.50	0.000	-7.85	-92.45	-93.05	0.2576×10^{41}
600	53.53	0.000	-5.51	-92.10	-77.25	0.3532×10^{34}
700	69.79	0.000	-3.06	-91.21	-65.57	0.2997×10^{29}
800	86.15	0.000	-0.56	-90.07	-56.66	0.4046×10^{25}
900	102.58	0.000	1.99	-88.65	-49.57	0.3672×10^{22}
1000	119.03	0.000	4.85	-86.97	-43.76	0.1010×10^{20}



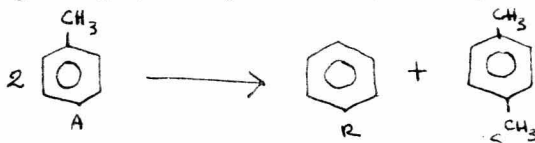
Temp. °K	ΔG_{fA}° kcal/mol	ΔG_{fB}° kcal/mol	ΔG_{fR}° kcal/mol	ΔG_{reac}° kcal/mol	$\frac{\Delta G_{reac}^\circ}{RT}$	$\exp^{-\Delta G_{reac}^\circ/RT} = K_p$
300	2.20	0.000	-12.11	-86.97	-145.89	0.2286×10^{64}
400	18.35	0.000	-10.07	-88.84	-111.77	0.3476×10^{49}
500	35.13	0.000	-7.85	-90.08	-90.66	0.2361×10^{40}
600	52.32	0.000	-5.51	-90.89	-76.23	0.1277×10^{34}
700	69.80	0.000	-3.06	-91.22	-65.58	0.3027×10^{29}
800	87.43	0.000	-0.56	-91.35	-57.46	0.9072×10^{25}
900	105.19	0.000	1.99	-91.26	-51.03	0.1454×10^{22}
1000	123.01	0.000	4.85	-90.95	-45.77	0.7564×10^{20}

Reacción (7)



Temp. °K	ΔG_f° kcal mol	ΔG_f° kcal mol	ΔG_f° kcal mol	$\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}$ kcal mol	$\frac{\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}}{RT}$	$\exp -\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}/RT$ =K _p
300	29.27	31.06	29.10	1.07	1.795	0.166
400	35.30	35.01	37.69	1.42	1.787	0.167
500	41.70	39.24	46.73	0.85	0.856	0.424
600	48.32	43.66	56.06	2.12	1.778	0.1689
700	55.11	48.21	65.61	2.40	1.790	0.1660
800	61.98	55.11	75.29	2.90	1.824	0.1613
900	68.93	61.98	85.06	3.31	1.851	0.1570
1000	75.91	68.93	94.90	3.77	1.897	0.1500

Reacción (8)



Temp. °K	ΔG_f° kcal mol	ΔG_f° kcal mol	ΔG_f° kcal mol	$\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}$ kcal mol	$\frac{\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}}{RT}$	$\exp -\Delta G_{\text{REAC}}^{\circ}/RT$ =K _p
300	29.27	31.06	29.10	1.62	2.718	0.066
400	35.30	35.01	37.69	2.10	2.642	0.0712
500	41.70	39.24	46.73	2.57	2.587	0.0752
600	48.32	43.66	56.06	3.08	2.583	0.0755
700	55.11	48.21	65.61	3.60	2.588	0.0751
800	61.98	55.11	75.29	4.17	2.623	0.0725
900	68.93	61.98	85.06	4.73	2.645	0.0710
1000	75.91	68.93	94.90	5.35	2.693	0.0676

Enseguida se enlistan los cambios de entalpía para cada reacción a diferentes temperaturas.

Los datos de energías libres y entalpías se obtuvieron del libro de Termodinámica Química de Compuestos Orgánicos de Daniel R. Stull.

Cambio de Entalpía en las reacciones

$$\Delta H_{T \text{ REACCION}} = \Delta H_{T \text{ PROD}} - \Delta H_{T \text{ REACT}}$$

Reacción (1) $T + 3H_2 \longrightarrow MCH$

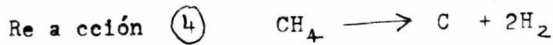
Temp °K	$\Delta H_{T \text{ PROD}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol MCH	$\Delta H_{T \text{ REACT}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol H ₂ T	$\Delta H_{T \text{ REACC}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol
300	-36.99	0.000 11.97	-24.981
400	-35.86	0.000 13.32	-20.419
500	-33.00	0.000 15.76	-13.022
600	-28.56	0.000 19.15	- 3.092
700	-22.74	0.000 23.36	9.044
800	-15.79	0.000 28.22	22.972
900	- 7.87	0.000 33.65	38.452
1000	9.11	0.000 39.61	45.326

Reacción (2) $MCH + 5H_2 \longrightarrow 7CH_4$

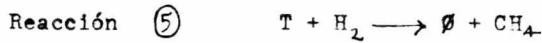
Temp °K	<u>kcal</u> mol CH ₄ $\Delta H_{T \text{ PROD}}^{\circ}$	<u>kcal</u> mol H ₂ MCH $\Delta H_{T \text{ REACT}}^{\circ}$	$\Delta H_{T \text{ REACC}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol
300	-17.90	0.000 -36.99	-162.22
400	-18.63	0.000 -35.86	-166.27
500	-19.30	0.000 -33.00	-168.10
600	-19.90	0.000 -28.56	-167.86
700	-20.40	0.000 -22.74	-165.54
800	-20.82	0.000 -15.79	-161.53
900	-21.15	0.000 - 7.87	-155.92
1000	-21.40	0.000 9.11	-140.69

Reacción (3) $C_7H_{16} + 6H_2 \longrightarrow 7CH_4$

Temp. °K	$\Delta H_{T \text{ PROD}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol CH ₄	$\Delta H_{T \text{ REACT}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol H ₂ C ₇ H ₁₆	$\Delta H_{T \text{ REACC}}^{\circ}$ <u>kcal</u> mol
300	-17.90	0.000 -44.96	-170.24
400	-18.63	0.000 -47.70	-178.11
500	-19.30	0.000 -49.98	-184.90
600	-19.90	0.000 -51.80	-191.10
700	-20.40	0.000 -53.18	-195.98
800	-20.82	0.000 -54.20	-199.94
900	-21.15	0.000 -54.88	-202.93
1000	-21.40	0.000 -55.26	-205.06



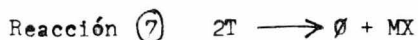
Temp. °K	$\Delta H_f^{\circ} \text{ prod}$	$\Delta H_f^{\circ} \text{ react}$		$\Delta H^{\circ} \text{ Reacc.}$
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
		C	CH ₄	
300	0.000	0.000	-17.90	-17.90
400	0.000	0.000	-18.63	-18.63
500	0.000	0.000	-19.30	-19.30
600	0.000	0.000	-19.90	-19.90
700	0.000	0.000	-20.40	-20.40
800	0.000	0.000	-20.82	-20.82
900	0.000	0.000	-21.15	-21.15
1000	0.000	0.000	-21.40	-21.40



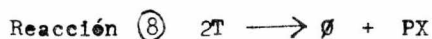
Temp. °K	$\Delta H_f^{\circ} \text{ prod}$	$\Delta H_f^{\circ} \text{ react}$		$\Delta H^{\circ} \text{ Reacc.}$
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
		\emptyset	T	
		CH ₄	H ₂	
300	19.83	-17.90	11.97	-10.02
400	20.93	-18.63	13.32	-10.09
500	22.90	-19.30	15.76	-10.19
600	25.60	-19.90	19.15	-10.29
700	28.91	-20.40	23.36	-10.37
800	32.73	-20.82	28.22	-10.37
900	36.96	-21.15	33.65	-10.33
1000	41.59	-21.40	39.61	-10.22



Temp. °K	$\Delta H_f^{\circ} \text{ prod}$	$\Delta H_f^{\circ} \text{ react}$		$\Delta H^{\circ} \text{ Reacc.}$
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
		\emptyset	T	
		OX		
300	19.83	4.56	23.94	0.45
400	20.93	6.44	26.64	0.73
500	22.90	9.43	31.52	0.81
600	25.60	13.43	38.30	0.73
700	28.91	18.33	46.72	0.52
800	32.73	23.98	56.44	0.27
900	36.96	30.27	67.30	0.07
1000	41.59	37.18	79.22	-0.45



Temp. °K	ΔH_f° PROD		ΔH_f° REACT	ΔH° REACC.
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ \emptyset	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ MX	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ T	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
300	19.83	4.14	23.94	0.03
400	20.93	5.78	26.64	0.07
500	22.90	8.51	31.52	-0.11
600	25.60	12.49	38.30	-0.21
700	28.91	17.31	46.72	-0.50
800	32.73	22.90	56.44	-0.81
900	36.96	29.17	67.30	-1.17
1000	41.59	33.02	79.22	-4.61



Temp. °K	ΔH_f° PROD		ΔH_f° REACT	ΔH° REACC.
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ \emptyset	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ PX	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ T	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
300	19.83	4.31	23.90	0.20
400	20.93	5.90	26.64	0.19
500	22.90	8.66	31.52	0.04
600	25.60	12.48	38.30	-0.22
700	28.91	17.22	46.72	-0.59
800	32.73	22.75	56.44	-0.96
900	36.96	28.98	67.30	-1.36
1000	41.59	35.79	79.22	-1.84

Una vez obtenido el cambio de energía libre de las reacciones - y las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones a diferentes temperaturas, se calcularán las fracciones de cada uno de los componentes de las reacciones en el equilibrio, esto tiene como

Reacción ① de Hidrogenación del Tolueno.

$$\text{Constante de equilibrio } K_p = \frac{p_{MCH}}{p_{H_2}^3 p_T}$$

1.- Se limitará la presión del sistema a 20 atmosferas.

$$p_{H_2} + p_T + p_{MCH} = 20$$

2.- Se limitará la relación de hidrógeno/tolueno a 3/1.

$$p_{H_2} = 3 p_T$$

$$p_{MCH} = 20 - p_T - 3 p_T = 20 - 4 p_T$$

$$\text{donde } K_p = \frac{20 - 4 p_T}{(3 p_T)^3 p_T} = \frac{20 - 4 p_T}{27 p_T^4} \text{ ----- ①}$$

Con los valores de K_p obtenidos, se encuentra la presión parcial del tolueno en el equilibrio, por tanteos en la ecuación 1.

Temp. K	300	400	500	600	700	800	900	1000
p_T	7.5×10^{-5}	0.0134	0.317	2.359	4.9	4.998	4.9999	5.0
p_H	2.25×10^{-4}	0.0402	0.952	7.079	14.7	14.99	14.999	15.0
p_{MCH}	19.9997	19.946	18.73	10.56	0.4	0.005	0.0000	0.0
χ_T	0.000375	0.0007	0.159	0.118	0.245	0.2499	0.2499	0.25
χ_H	0.001125	0.0020	0.047	0.354	0.735	0.7498	0.7499	0.75
χ_{MCH}	0.999985	0.9970	0.937	0.528	0.02	0.0002	0.0000	0.00
Conversion %	99.85	99.73	93.65	52.82	2.0	0.024	0.0	0.0

3.- Limitando el sistema a una presión de 10 atmosferas.

$$p_H + p_T + p_{MCH} = 10$$

4.- Limitando la relación de hidrógeno/tolueno a 3/1.

$$p_H = 3 p_T$$

$$p_{MCH} = 10 - p_H - p_T = 10 - 3 p_T - p_T = 10 - 4 p_T$$

$$\text{donde } K_p = \frac{10 - 4 p_T}{(3 p_T)^3 p_T} = \frac{10 - 4 p_T}{27 p_T^4} \text{ ----- ②}$$

Con los valores de K_p obtenidos, se encuentra la presión parcial del tolueno en el equilibrio, por tanteos en la ecuación 2.

Temp. ° K	300	400	500	600	700	800	1000
p_T	0.35×10^{-3}	0.0113	0.264	2.28	2.4935	2.4999	2.5
p_H	1.06×10^{-3}	0.0339	0.792	6.81	7.4805	7.4998	7.5
p_{MCH}	9.99999	9.9548	8.944	0.91	0.026	0.0003	0.000
χ_T	0.000	0.0011	0.0264	0.228	0.2494	0.25	0.25
χ_H	0.000	0.0034	0.0792	0.681	0.7480	0.75	0.75
χ_{MCH}	1.000	0.9955	0.8944	0.091	0.0026	0.00	0.000
CONVER- SION %	100	99.548	89.44	8.8	0.26	0.000	0.000

5.- Limitando el sistema a una presión de una atmósfera.

$$p_H + p_T + p_{MCH} = 1$$

6.- Limitando la relación hidrógeno/tolueno a 3/1.

$$p_H = 3 p_T$$

$$p_{MCH} = 1 - p_H - p_T = 1 - 4 p_T$$

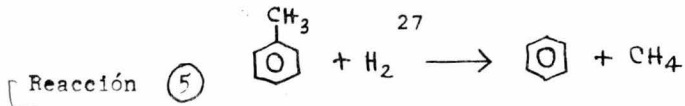
donde la constante de equilibrio queda:

$$K_p = \frac{1 - 4 p_T}{27 p_T^4} \quad \text{----- } \textcircled{3}$$

Con los valores de K_p obtenidos, se encuentra la presión parcial del tolueno en el equilibrio, por tanteos en la ecuación 3.

Temp. ° K	300	400	500	600	700	800	900	1000
p_T	3.0×10^{-6}	0.0063	0.128	0.2496	0.249999	0.25	0.25	0.25
p_H	9.0×10^{-6}	0.0189	0.384	0.7491	0.749997	0.75	0.75	0.75
p_{MCH}	0.999998	0.9747	0.488	0.0013	0.000002	0.00	0.00	0.00
χ_T	3.0×10^{-6}	0.0063	0.128	0.2496	0.249999	0.25	0.25	0.25
χ_H	9.0×10^{-6}	0.0189	0.384	0.7491	0.749997	0.75	0.75	0.75
χ_{MCH}	0.999998	0.9747	0.488	0.0013	0.000002	0.00	0.00	0.00
CONVER- SION %	99.998	97.48	48.8	0.128	0.00028	0.000	0.000	0.000

La gráfica 6 nos muestra la conversión del tolueno a metil-ciclo--hexano a diferentes temperaturas, y presiones del sistema de 1, 10 y 20 atmosferas, con una relación de hidrógeno/tolueno de 3/1. Se puede ver en en la gráfica que para temperaturas superiores a 600° K la conversión es practicamente cero, y que a temperaturas menores de 400° K la reacción es sumamente favorecida.



1.- La presión no tiene efecto sobre el equilibrio, pues se tiene que hay cambio en molaridad $\Delta a = 0$ por lo tanto:

$$K_p = K_c = \prod_i \chi_i$$

por lo tanto

$$K_p = \frac{[\phi] [CH_4]}{[T] [H_2]}$$

Si en la reacción se guardan las proporciones de $[T] = [H_2]$ por lo tanto, para la reacción 5 con 1 mol de tolueno y Y que reaccionan en el equilibrio se tendra:

$$[T] = [H_2] = [1-Y] y$$

$$[\phi] = [CH_4] = Y \text{ y por lo tanto para la constante de -}$$

equilibrio $K_p = \frac{Y^2}{(1-Y)^2}; \sqrt{K_p} = \frac{Y}{1-Y} \text{ ----- (4)}$

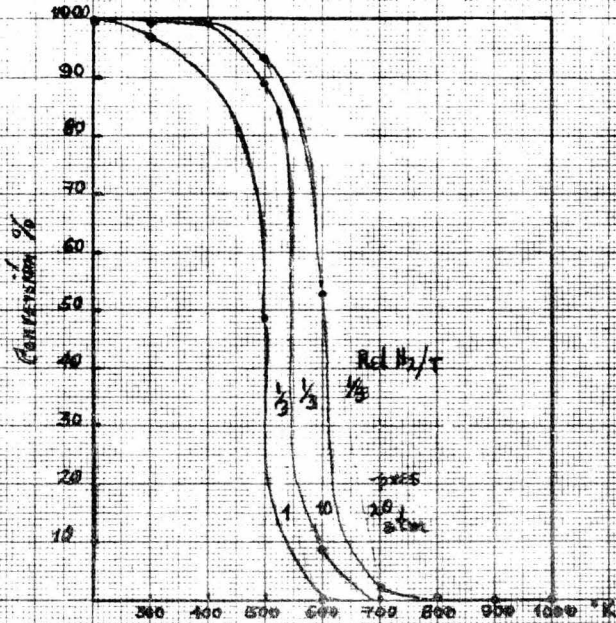
La concentración en el equilibrio para los reactivos y los productos se calculara dando valores a Y y comparandolos con la K_p para una temperatura.

Temp. °K	300	400	500	600	700	800	900	1000
Mols ϕ	0.9998	0.9985	0.9999	0.986	0.973	0.945	0.94	0.907
Mols CH_4	0.9998	0.9985	0.9999	0.986	0.973	0.945	0.94	0.907
mols T	0.0002	0.0015	3.5×10^{-5}	0.014	0.027	0.055	0.06	0.093
mols H_2	0.0002	0.0015	3.5×10^{-5}	0.014	0.027	0.055	0.06	0.093
χ_ϕ	0.4999	0.4992	0.4999	0.493	0.4865	0.472	0.47	0.453
χ_{CH_4}	0.4999	0.4992	0.4999	0.493	0.4865	0.472	0.47	0.453
χ_T	9.0×10^{-5}	7.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	0.007	0.0135	0.027	0.03	0.046
χ_{H_2}	9.0×10^{-5}	7.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	0.007	0.0135	0.027	0.03	0.046
CONVERSION %	99.983	99.85	99.996	97.2	94.6	89.0	88.0	81.5

De la gráfica 7 ,que nos muestra la desmetanización del tolueno - a diferentes temperaturas,se puede observar que la reacción,tiene una gran extensión,o sea que por debajo de 500 °K la reacción se afecta en un 100%,por arriba de esta temperatura,la conversión disminuye -- pero en forma no muy considerable,pero nos muestra que el $-\Delta G$ a estas temperaturas es menor .

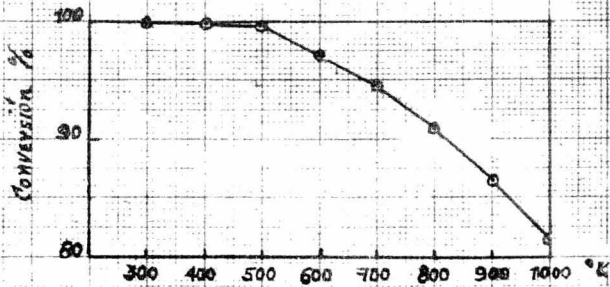
Las reacciones 2,3,4 tienen una K_p sumamente grande,por lo cual - la conversión es practicamente 100% en todo el rango de temperaturas - analizado, (

REACCION DE HIDROGENACION DEL TOLUENO



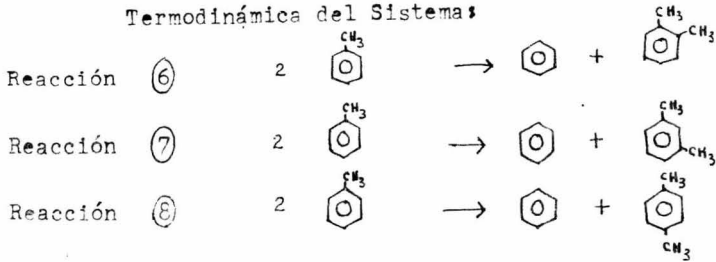
GRAFICA 6

REACCION DE DEALQUILACION DEL TOLUENO



GRAFICA 7

Termodinámica del Sistema:



1.- La presión no tiene efecto sobre el equilibrio.

$$K = \prod_{i=1}^n \alpha_i^{\Delta \alpha_i}$$

para un sistema gaseoso ideal $\alpha_i = p_i$

$$K_p = \prod_{i=1}^n (P \chi_i)^{\Delta \alpha_i}$$

por lo tanto para un sistema gaseoso ideal $K = K_p$

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT ; K_p = (RT)^{\Delta \alpha_i} K_c$$

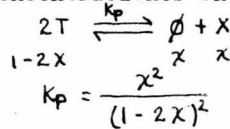
en el sistema se tiene que $\Delta \alpha = 0$ por lo tanto $K_p = K_c = \prod_{i=1}^n \chi_i$

para la reacción 6 se tiene $K_p = \frac{[\phi][OX]}{[T]^2}$

para la reacción 7 se tiene $K_p = \frac{[\phi][MX]}{[T]^2}$

para la reacción 8 se tiene $K_p = \frac{[\phi][PX]}{[T]^2}$

2.- Cálculo de las concentraciones en el equilibrio:



$$\chi = \frac{\sqrt{K_p}}{1 + 2\sqrt{K_p}} \quad \text{..... (5)}$$

La ecuación 5 se utiliza para calcular las concentraciones en el equilibrio para las reacciones 6, 7, y 8. Dando los valores respectivos de las constantes, las que son solamente afectadas por la temperatura.

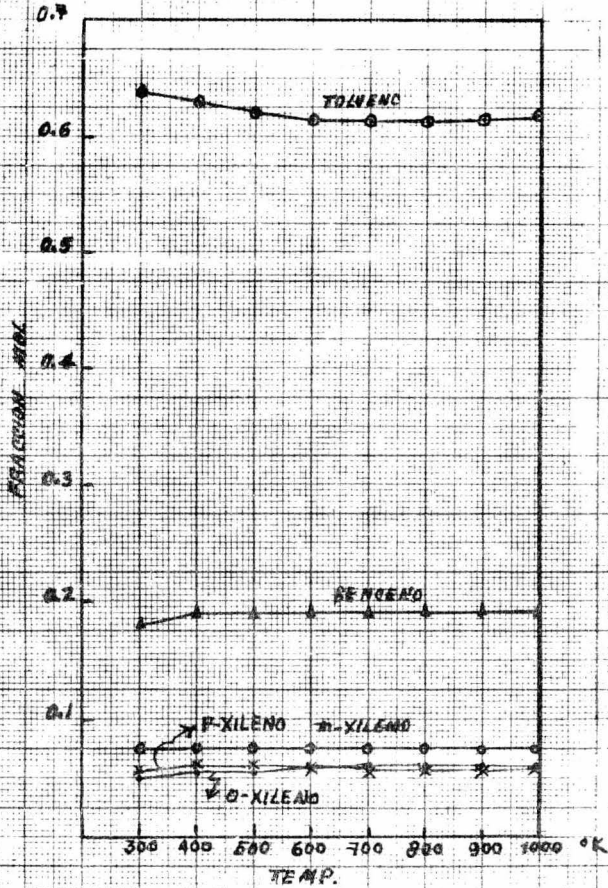
El tolueno total que se produzca por estas reacciones sera igual a - la suma del tolueno que resulte de el calculo individual de cada reaccion, igualmente el benceno total en el sistema sera igual a el benceno producido por cada una de las reacciones. El ortoxileno, metaxileno y el paraxileno seran los que se produzcan en cada una de las reacciones individuales.

Temp. °K	300	400	500	6 00	700	800	900	1000
Mols T	1.916	1.880	1.856	1.839	1.839	1.840	1.846	1.854
Mols ϕ	0.542	0.560	0.572	0.578	0.580	0.578	0.575	0.572
Mols OX	0.149	0.161	0.169	0.175	0.179	0.181	0.182	0.183
Mols MX	0.224	0.225	0.226	0.226	0.224	0.222	0.220	0.218
Mols PX	0.169	0.174	0.177	0.177	0.177	0.175	0.173	0.171
X_T	0.639	0.630	0.619	0.613	0.613	0.613	0.615	0.618
X_ϕ	0.180	0.190	0.191	0.192	0.193	0.193	0.192	0.191
X_{OX}	0.050	0.054	0.056	0.058	0.060	0.060	0.060	0.061
X_{MX}	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.074	0.073	0.073
X_{PX}	0.056	0.058	0.059	0.059	0.059	0.058	0.058	0.057
CONVERSION %	36.0	38.0	38.2	38.7	38.6	38.6	38.4	38.2

La conversión ha sido definida como el cociente del tolueno que --- reacciona dividida entre el tolueno inicial por 100

$$\text{Conversión} = \frac{\text{mols tolueno inicial} - \text{mols tolueno final}}{\text{mols tolueno inicial}} \times 100$$

EQUILIBRIO DEL SISTEMA
TOLUENO - BENCENO - XILENOS



GRAFICA 7

IV.- CONSIDERACIONES CINÉTICAS.

Como siguiente paso en el análisis de la reacción del tolueno, se --- considerarán las reacciones en competencia.

En primer término tenemos la reacción de hidrogenación del tolueno - representada por la reacción 1 para producir metil ciclohexano, la cual - es favorecida en el equilibrio por temperaturas bajas menores de 327 ° C - como se muestra en la gráfica 6. Aunque la constante de equilibrio es -- considerablemente menor que la unidad una significativa cantidad de metil ciclohexano por ejemplo se puede formar a 427 ° C dentro de las condiciones usuales de un a gran presión de hidrógeno requeridas en la reacción, El metilciclohexano puede sobrevivir en la reacción, ó bien puede sufrir - una desintegración fragmentándose en parafinas ligeras, como se ejemplifica en la reacción 3 aunque no necesariamente todas a metano.

La necesidad de evitar la hidrogenación del anillo aromático, es la - razón por la cual se utilizan temperaturas superiores a 350 ° C aunque - no debén utilizarse temperaturas excesivamente elevadas, pues pueden ocacionar pérdidas, debidas a rupturas directas del anillo aromático.

El equilibrio es sumamente favorecido en todo el rango de temperaturas para la desintegración de hidrocarburos saturados como se ejemplifica ^{ca} en las reacciones 2 y 3, las cuales son unas reacciones sumamente --- exotérmicas que se llevan a cabo con gran rapidez, ya sea catalítica o -- térmicamente, especialmente con compuestos pesados como el hexano. Las parafinas ligeras como el etano o el propano sufren fracturas a una velocidad mucho menor y de datos cinéticos se espera que predomine una reaccion de hidrodealquilación a pesar de que el equilibrio es ampliamente --- favorecido hacia las reacciones de desintegración hacia metano.

La reacción 4 representa la descomposición de parafinas ligeras a --- carbono e hidrógeno, una reacción altamente indeseable en reacciones catalizá

ticas, notese que a 1000°K con una presión de 10 atmosferas de hidrogeno y 20 atmosferas de presión del metano, el metano es termodinamicamente inestable con respecto a la descomposición a carbon e hidrogeno, por que:

$$\frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = \frac{10^2}{20} = 5$$

La cual es menor que la constante de equilibrio 10.02 de la reacción 5. Grandes cantidades de carbon, abaten las reacciones catalíticas de este tipo, y es posible prevenir hasta cierto punto este abatimiento con recirculación de hidrogeno de alta pureza, teniendose una relación hidrogeno/metano alta a la salida del reactor, haciendo la descomposición del metano termodinamicamente imposible.

Las consideraciones cineticas estan también involucradas para que una reacción termodinamicamente factible no ocurra a una velocidad problematica, o al contrario, para que una reacción favorecida termodinamicamente no sea favorecida cineticamente.

La reacción 5 de hidrodealquilación del tolueno es también ampliamente favorecida termodinamicamente y la situación es apoyada prácticamente por el hecho de que la reacción inversa no ocurre.

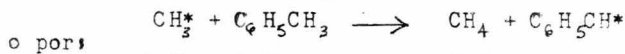
Esta reacción es de aplicación industrial en la producción de benceno, aunque tiene la primera desventaja que el metano es uno de los productos en mayor cantidad, y los depositos de carbon sobre el catalizador son elevados. Las grandes cantidades de metano que pueden ser utilizadas como combustible, requiere de tecnicas costosas para remover el metano de el hidrogeno circulante, por lo tanto grandes cantidades de hidrogeno son consumidas en el proceso de dealquilación, finalmente en procesos cataliticos las formaciones de carbon abaten fuertemente la actividad del catalizador.

Siendo la reacción de dealquilación del tolueno muy favorecida termodinámicamente se harán algunas consideraciones cinéticas encaminadas a encontrar diferencias para favorecer cinéticamente la reacción de desproporcionación y no así la de dealquilación.

Como primer paso en este estudio, se analizarán la reacción de dealquilación para la cuál ha sido propuesto un mecanismo de radicales libres por Swarc (3), el cuál propone que el paso determinante en la reacción es la ruptura de un enlace C-H en el grupo alquílico.



el cuál es seguido por:



Finalmente los radicales bencídicos son removidos por dimerización

Este mecanismo fue propuesto para la hidrodealquilación térmica y para una reacción catalítica es de esperarse siga un mecanismo de radicales libres ya que la reacción es favorecida por catalizadores metálicos, los cuales promueven reacciones con un mecanismo de radicales libres, aunque se utilizan catalizadores con soporte ácido por ser los más comunes como metales soportados en alúmina. Se ha encontrado que la adición de un metal alcalino mejora la selectividad del catalizador, también la inclusión de vapor de agua reduce efectivamente las reacciones laterales. Se ha postulado que el vapor de agua es adsorbido sobre la superficie del catalizador reduciendo la fuerza de la acidez. La reacción de dealquilación es, en sí una reacción de desintegración, es por eso que se obtienen grandes cantidades de metano. /

Análisis de la reacción de Desproporciónación.

Considerada en sus varias modificaciones la reacción de Friedel-Crafts es el método más importante para unir un grupo alquilo a un anillo aromático. La reacción de desproporciónación del tolueno es ampliamente favorecida por este tipo de catalizadores ácidos que promueven reacciones de un mecanismo de ión carbonio. Los catalizadores que se emplean para operaciones en fase líquida incluyen el $AlCl_3$, HF , $HF-BF_3$ etc. Catalizadores soportados como sílica-alúmina son utilizados en general para procesos en fase vapor.

Los procesos en los que se utilizan catalizadores en fase líquida son difíciles y costosos en su operación ya que los principales problemas son debidos a su extrema reactividad de los haluros de Friedel-Crafts, lo que origina una reducida selectividad y autodestrucción del catalizador al reaccionar con la carga y los productos. La naturaleza ácida de estos catalizadores puede también conducir a dificultades operacionales debidas a la corrosión del reactor y equipo auxiliar.

Otra de las razones por las que se utilizan catalizadores ácidos es la evidencia que han mostrado los catalizadores de reformación de poseer características duales siendo catalizadores principalmente de platino soportados sobre alúmina proveyendo el platino centros de deshidrogenación y la alúmina centros de isomerización. Al incluir azufre en la alimentación, la función de deshidrogenación se ve inhibida no así la isomerización predominando en la reacción los productos de isomerización.

Al mismo tiempo en reportes efectuados de catalizadores de desproporciónación de metales soportados en alúmina, se adiciona en la corriente de alimentación o mediante un pretratamiento azufre, el cual inhibe la dealquilación, aumentando la selectividad del catalizador.

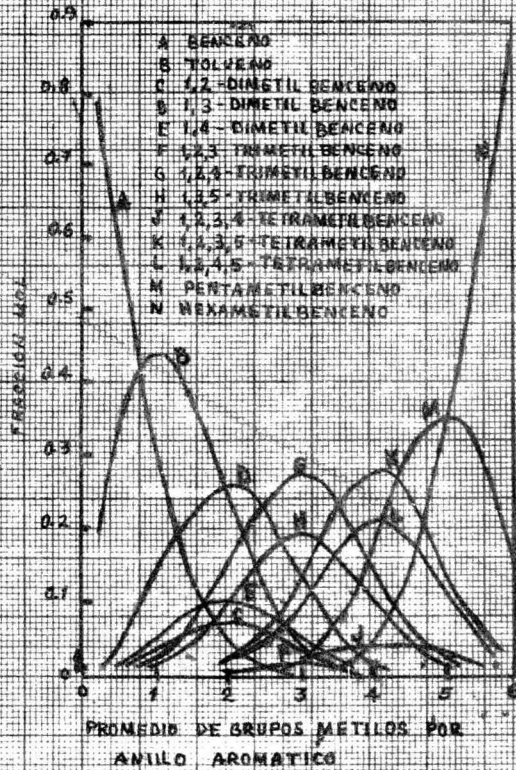
Dentro de los catalizadores en fase gaseosa con propiedades ácidas se encuentran

se encuentran los aluminosilicatos cristalinos, así como las zeolitas.

En la reacción de desproporcionación los productos no son solo -- benceno, sino también xilenos y la razón molar de estos productos son -- ajustables de acuerdo a la demanda, esto es el resultado de una buena -- selección del catalizador, las condiciones de operación, adecuada -- selección de la alimentación, como se muestra en la gráfica 8 donde se -- puede ver el equilibrio entre alquilbencenos y de acuerdo a la gran -- disponibilidad de alquilbencenos pesados, será posible ajustar la razón -- benceno/xilenos de acuerdo a la demanda.

Una limitación de la reacción de desproporcionación del tolueno -- es que la conversión en el equilibrio termodinámico del tolueno, es -- calculada es cercana a 39%, esto requiere más recirculación de tolueno -- sin convertir que la dealquilación convencional del tolueno, aunque con -- una adecuada selección de la alimentación es posible aumentar la -- conversión y disminuir el tamaño de la planta.

CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO DE
METILBENCENOS A 298.16 °K



GRAFICA 8

IV.- SELECCION DEL CATALIZADOR.

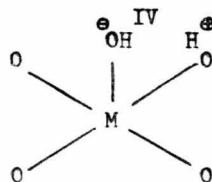
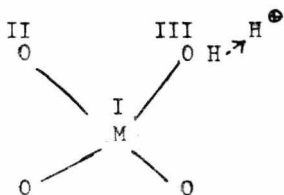
Dentro de los catalizadores con propiedades ácidas para procesos - en fase gaseosa se encuentran:

Catalizadores de Oxidos Metalicos aisladores (ácidos y bases).

En este grupo se integran los catalizadores preparados con oxidos- metálicos estequometricos, de gran utilidad en procesos de isomeriza- ción, hidratación, desintegración etc. Estos compuestos carentes de elec- trones libres dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos del tipo ión carbonio o carbanión.

Esta totalmente demostrada la presencia de centros activos básice- cos y ácidos en la superficie de estos sólidos. De acuerdo con las i- deas de Brönsted un ácido es una substancia capaz de ceder un proton- mientras que una base es aquélla capaz de aceptarlo. Por otro lado, se- denominan ácidos Lewis a los donadores de estos electrones.

En una superficie ionica, donde los iones pueden formar enlaces co- ordinados, los cationes son centros ácidos Lewis I y los aniones cen- tros basicos Lewis II. Si los aniones contienen hidrógeno, este puede - disociarse funcionando el centro como un ácido Brönsted III. Por otro- lado, el agua coordinada con centros ácidos Lewis puede disociarse, o- riginando nuevos centros Brönsted IV.

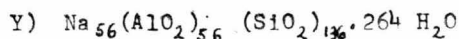
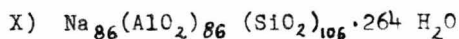


El catalizador más importante de este grupo, es el formado por -- alumina dispersa (concentraciones de alrededor del 10%) en una ma- triz de sílice. Este catalizador utilizado en los procesos de desinte

Alúminas.- Las alúminas en sus diversos tipos, juegan un papel sumamente importante en catálisis, ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones (deshidratación, isomerización) en cuyo caso deben considerarse como catalizadores -- másicos o bien pueden ser empleados como soportes de diversas entidades activas (metales, óxidos metálicos, sales etc.).

La transformación de las diversas alúminas hidratadas en alúmina anhidra (Al_2O_3) es compleja. Las alúminas hidratadas pierden agua en un dominio de temperatura que cubre más de 1000 °C, siguiendo vías de deshidratación que no han sido totalmente esclarecidas, pero que dan como producto final alúmina anhidra, denominada también α -alúmina ($\alpha - Al_2O_3$), la cual se obtiene de secar una gel de hidróxido de aluminio perfectamente lavada con agua desmineralizada, a 600 °C durante 12 horas en corriente de aire para obtener gama alúmina ($\gamma - Al_2O_3$), posteriormente de esta alúmina, se trata a 1200 °C asimismo en corriente de aire da lugar a la formación de alfa-alúmina.

Zeolitas.- Las zeolitas están compuestas de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados en los vértices por iones oxígeno compartidos, formando redes ordenadas. La disposición especial de estos tetraedros, origina estructuras polihedricas de tamaño y formas perfectamente, -- definidas lo cual sirve para la clasificación de las zeolitas en diferentes grupos. Los tipos más frecuentemente utilizados, son los denominados X y Y que presentan la composición siguiente:



Las cavidades estructurales de las redes cristalinas, pueden alojar iones o moléculas de agua de una gran movilidad, de forma que per-

miten con cierta facilidad, realizar un intercambio iónico ó una des--
hidratación reversible. Esta particular estructura junto con la polarí-
dad de sus superficies, y resistencia mecánica, son las causas princi--
pales que motivaron el interés de utilizar las zeolitas como cataliza-
dores.

En la actualidad, las zeolitas han desplazado con gran ventaja a -
los catalizadores convencionales de sílice-alúmina y su utilización p
parece ser muy interesante en el desarrollo de nuevos procesos.

VI.-DESCRIPCION DEL EQUIPO PILOTO Y CONDICIONES DE OPERACION.

Los catalizadores con propiedades ácidas seleccionados para ser -
 provados en la desproporcionación del tolueno fueron, alfa-alúmina, --
 gama alúmina, zeolita-Xyzeolita-Y sobre los cuales se probaran las va-
 riables de operación que puedan afectar la velocidad de la reacción.-
 Las variables a tratar son:

1).- Temperatura. Los incrementos de temperatura son muy efective
 vos en aumentar la velocidad de la reacción, para evitar una alta pro-
 ducción de cicloparafinas, se trabaje a temperaturas superiores a 350-
 °C donde el equilibrio para esta reacción esta desplazado ha cia la-
 izquierda (reacción 1). La reacción de dealquilación es favorecida en-
 una gran proporción para estas temperaturas, pero esta reacción se tra-
 tara de evitar por medio del catalizador. Finalmente no se experimenta
 ran temperaturas superiores a 600 °C pues originan bajos rendimientos
 debido a una excesiva hidrodésintegración y en algunos casos a desin-
 tegración termica en los precalentadores especialmente cuando se ha-
 ce uso de un espacio velocidad bajo.

2) Espacio Velocidad.- Frecuentemente el espacio velocidad es usa
 do para controlar reacciones catalíticas, debido a que cuando tiene va-
 lores bajos aumenta la hidrodésintegración (a temperatura constante)-
 y con valores altos, tiende a inhibir la hidrodésintegración. En la mayor
 ía de las experimentaciones de desproporcionación de alquilaremati--
 cos se reporan espacios velocidad de 0.1 a 10 hr⁻¹, debido a las con--
 diciones físicas del reactor y de la bomba dosificadora que se utili-
 zo, se utilizaron espacios velocidad de 0.5, 1.0 y 1.5 hr⁻¹.

3) Presión .- Los límites superiores de presión están limitados -
 por los efectos requeridos de la temperatura en la hidrodésintegra--
 ción o desintegración termica de las cargas. Una presión de operación

baja reprime la hidrogenación, e inhibe la reacción de hidrogenación del tolueno hacia cicloparafinas, obteniéndose rendimientos -- altos. Sin embargo, la deposición de carbón se incrementa debido a la baja presión parcial del hidrogeno. Las presiones que se experimentaron son 5 atm., 10 atm., y 15 atm., presiones superiores no se experimentaron debido a que a 20 atm. se encontraban muchas fugas en el -- reactor y con la temperatura de la chaqueta de calentamiento se prendía el hidrógeno.

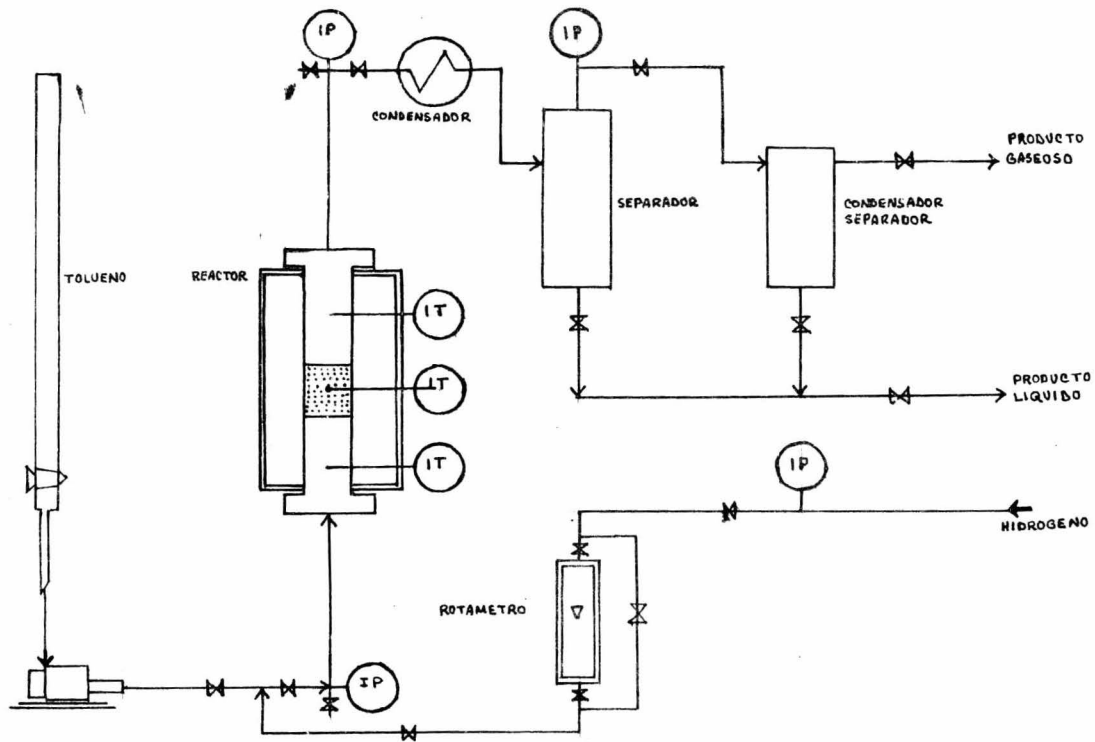
4) Relación molar hidrógeno/tolueno. -- Cuando la presión parcial -- del hidrogeno es baja, generalmente se tiene una rápida desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón que se incrementa. Presiones parciales de hidrógeno altas tienden a incrementar la hi-- drogenación y la hidrogenación así como a reducir la capa de -- carbón que se forma sobre el catalizador. Además, otro problema que se presenta en reacciones catalíticas a presión elevada es que el catali-- lizador sufre una gran desactivación debido a la adsorción selectiva y condensación de aromáticos sobre la superficie del catalizador, formando un veneno temporal sobre la superficie del catalizador, esta situación puede ser aliviada utilizando presiones parciales de hidro-- geno elevadas, ya que el hidrogeno reduce la presión parcial de los -- aromáticos en el vapor. Por la ley de Dalton tenemos que:

$$\pi = \pi y_1 + \pi (y_2 + y_3 + \text{etc.})$$

donde y_1 es la fracción del hidrogeno y π la presión total reduciendo -- así las fracciones en el vapor y por lo tanto sus presiones parcia-- les.

En la figura 1 se muestra el equipo piloto utilizado para evaluar los catalizadores, el cuál consta de 1) bureta de carga de tolueno, 2) bomba dosificadora de carga, 3) reactor de acero inoxidable, 4) condensador, 5) separador liquido-gas, 6) condensador separador liquido-gas.

El reactor era calentado mediante una chaqueta de calentamiento de resistencias electricas, la temperatura se controlaba mediante un termopar en el lecho catalítico, el cuál mandaba la señal a un controlador de corriente, la presión en el reactor era controlada mediante una válvula micrométrica a la salida del reactor, y registrada por un manometro en la parte superior del reactor. El producto líquido se colectaba en los separadores y se drenaba cada hora, y el producto de cada cuatro horas, era enviado a analizar por cromatografía de gases. El hidrógeno que se alimentaba a la planta era medido mediante un rotámetro previamente calibrado para las presiones de trabajo de 5, 10, y 15 atmosferas de presión. El flujo de tolueno era medido por diferencia de alturas y con un cronometro, en la bureta de alimentación y ajustado con la carrera de la bomba a el flujo requerido para la operación. El lecho catalítico se encontraba a la mitad del reactor cuyas dimensiones eran de 1.5" de diametro interno y 50" de longitud, y durante todas las pruebas el lecho catalítico fue de 50 ml., se encontraba sostenido por anillos Rashing y una malla de acero.



EQUIPO PILOTO UTILIZADO EN LA DESPROPORCIONACION DEL TOLUENO

fig 1

VII RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los catalizadores provados en la desproporción del tolueno - fueron:

Alfa-Alúmina, Gama-Alúmina, Zeolita-X y finalmente Zeolita-Y.

Las temperaturas provadas fueron:

400 C, 500 C, y 600 C.

Los espacios velocidad utilizados fueron: *

0.5 hr⁻¹, 1.0 hr⁻¹, y 1.5 hr⁻¹ por lo tanto para un volumen de catalizador de 50 ml., corresponden unos flujos de tolueno de 25 ml/hr, --- 50ml/hr, y 75 ml/hr respectivamente.

Las presiones utilizadas fueron; 5 atm., 10 atm., y 15 atm.

Las relaciones molares de hidrógeno a tolueno fueron de 5/1, 10/1 y 15/1, por lo tanto los flujos de hidrógeno a 585 mm Hg de presión - fueron de:

1.) Para un espacio velocidad=0.5 hr⁻¹, flujo de tolueno=25ml/hr

$$\text{flujo molar de tolueno} = \frac{25 \text{ ml/hr} \times 0.79 \text{ gr/ml}}{92 \text{ gr/grmol}} = 0.2147 \text{ mols/hr}$$

Relación hidrógeno/tolueno en mol=5/1, por lo tanto:

$$0.2147 \text{ mols/hr} \times 5 = 1.073 \text{ mols de hidrógeno/hr.}$$

$$1.073 \text{ mols de H} / \text{hr} \times 22.4 \text{ lts/mol} \times \frac{293 \text{ K}}{273 \text{ K}} \times \frac{760 \text{ mm Hg}}{585 \text{ mm Hg}} \times \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} =$$

$$= 0.56 \text{ lts/min de hidrógeno.}$$

para una relación de 10/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 1.12 lts/min.

para una relación de 15/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 1.68 lts/min.

2) Para un espacio velocidad=1.0 hr⁻¹, flujo de tolueno=50ml/hr.

para una relación de 5/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 1.12 lts/min.

para una relación de 10/1 de hidrógeno a tolueno en mol.

flujo de hidrógeno= 2.23 lts/min.

para una relación de 15/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 3.85 lts/min.

3) Para un espacio velocidad de 1.5 hr⁻¹, flujo de tolueno= 75 ml/hr.

para una relación de 5/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 1.68 lts/min.

para una relación de 10/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 3.35 lts/min.

para una relación de 15/1 en mol de hidrógeno a tolueno.

flujo de hidrógeno= 5.03 lts/min.

Estos flujos de hidrógeno eran regulados mediante una valvula micrométrica y medidos por un rotámetro previamente calibrado para las presiones de trabajo de 5 atm, 10 atm y 15 atm.

Una vez cargado el catalizador, recibía un tratamiento previo a la operación de 5 hrs de flujo de hidrógeno a las condiciones de operación y una temperatura de 425 °C una vez transcurridas las 5 hrs., se mantenía el flujo de hidrógeno y se fijaba la temperatura de operación y una vez alcanzada esta se comenzaba a circular el tolueno. Cada dos horas se efectuaba un balance para determinar el rendimiento, el cual quedo definido como.

$$\text{Rendimiento} = (\text{peso líquido de entrada} - \text{peso líquido de salida}) / 100$$

Las muestras se mandaban a analizar cada 4 hrs, la planta operaba 24 horas diariamente, y para cada combinación de variables ó prueba -- se efectuaron nueve muestreos mínimos. El número de pruebas para cada catalizador fué de 27, ya que se encontro que la presión y la relación hidrógeno/tolueno no tenían una influencia positiva en la desproporción.

Los analisis cromatográficos eran entregados en % en peso en la muestra y los balances se efectuaron como se ejemplifica a continuación.

En primer termino se definiran los siguientes parametros:

$$\% \text{ Desproporcionación} = \frac{2x \text{ moles producidas de Xilenos.}}{\text{moles de tolueno inicial.}} \times 100$$

$$\% \text{ Dealquilación} = \frac{\text{moles de benceno producido} - \text{moles de Xilenos}}{\text{moles de tolueno inicial.}} \times 100$$

$$\% \text{ Desintegración} = \frac{\text{moles de tolueno iniciales} - \text{moles recuperadas}}{\text{moles de tolueno inicial.}} \times 100$$

$$\% \text{ Hidrogenación} = \frac{\text{moles de } C_7H_{14}, C_7H_{16}, C_6H_{12}, C_6H_{14}}{\text{moles de tolueno inicial.}} \times 100$$

En la Hidrogenación del tolueno, no fue posible cuantear bien cada uno de los compuestos hidrogenados que se producian, ya que muchas veces se producian en pequeñas cantidades, reportandose algunas veces "rastros" de estos compuestos como son el metilciclohexano, heptano, -ciclohexano y hexano. El peso molecular que se considero fue el del -metil ciclohexano.

Ejemplo.

CATALIZADOR ALUMINA GAMA.

Condiciones: Espacio velocidad=0.5 hr⁻¹, temperatura=400°C, Presión
= 5 atm.

Balance de 4 hrs.

100 ml de tolueno alimentado=79 grs. de tolueno = 0.86 moles de -
tolueno alimentado.

Rendimiento = 97.8%

grs. de liquido recuperado = 79 grs x 0.978 = 77.26

Cromatograma % peso

Benceno	21.3	Xilenos	11.2
Tolueno	58.7	Saturados	8.3

moles de Benceno = $77.26 \times 0.231 \div 92 \text{ grs/grmol} = 0.179$
 moles de Xilenos = $77.26 \times 0.112 \div 106 \text{ grs/grmol} = 0.082$
 moles de Saturados = $77.26 \times 0.083 \div 98 \text{ grs/grmol} = 0.065$
 moles de Tolueno = $77.26 \times 0.587 \div 92 \text{ grs/grmol} = 0.51$
 moles totales de muestra ... = 0.835

$$\% \text{ Desintegración} = \frac{0.86 - 0.835}{0.86} \times 100 = 2.82$$

$$\% \text{ Dealquilación} = \frac{0.179 - 0.082}{0.86} \times 100 = 11.32$$

$$\% \text{ Desproporción} = \frac{2 \times 0.082}{0.86} \times 100 = 18.90$$

$$\% \text{ Hidrogenación} = \frac{0.065}{0.86} \times 100 = 7.60$$

$$\text{Conversión Total} \dots\dots = 40.64 \%$$

De las nueve muestras por prueba se sacó un promedio de Desintegración, Dealquilación, Desproporción e Hidrogenación los cuales están resumidos para cada catalizador en las tablas IV, V, VI y VII.

Los resultados se encuentran resumidos para la Alfa-Alumina en la tabla IV y en las gráficas 9, 10 y 11 para la Gama-Alumina en la tabla V y en las gráficas 12, 13 y 14 para la Zeolita-X en la tabla VI y en las gráficas 15, 16 y 17, y finalmente para la Zeolita-Y en la tabla VII y en las gráficas 18, 19 y 20.

TABLA IV

CATALIZADOR ALUMINA-ALFA.

Espacio Velocidad=0.5hr⁻¹, Presión=5atm.

Rel.H /T temp.°C %mol.	5/1			10/1			15/1		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	5.6	4.2	2.9	6.3	5.1	4.2	5.8	4.3	3.1
Desprop.	14.8	22.8	30.6	14.1	23.2	29.8	12.8	20.7	28.2
Hidrog.	--	--	--	6.8	4.3	2.9	7.2	6.3	4.2
Desint.	13.1	21.6	27.6	13.6	24.2	30.1	15.3	28.6	33.6
Conv.Tot.	33.5	48.6	61.1	40.8	56.8	67.0	41.1	59.9	69.1

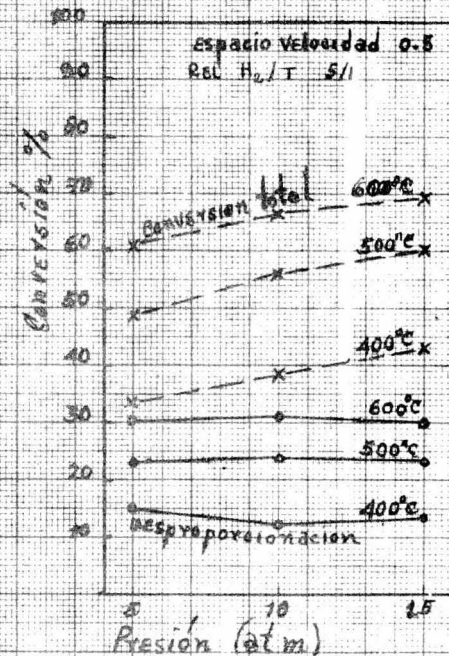
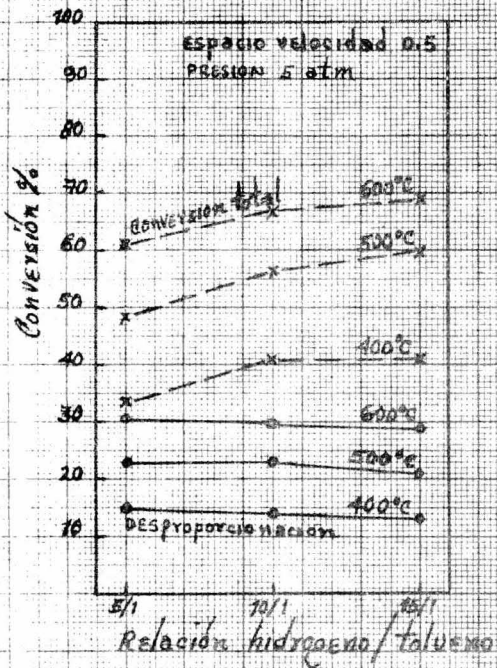
Espacio Velocidad=0.5hr⁻¹, Relación H₂/T=5/1.

Presión temp.°C %mol.	5atm.			10atm.			15atm.		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	5.6	4.2	2.9	7.3	6.4	5.2	8.3	6.9	6.1
Desprop.	14.8	22.8	30.6	12.3	24.2	30.8	13.4	23.3	30.0
Hidrog.	--	--	--	3.8	2.1	1.0	4.5	2.8	1.5
Desint.	13.1	21.6	27.6	15.2	23.5	29.6	16.8	27.2	31.9
Conv.Tot.	33.5	48.6	61.1	38.7	56.2	66.6	43.0	60.2	69.5

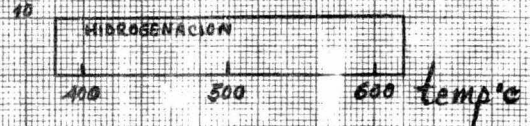
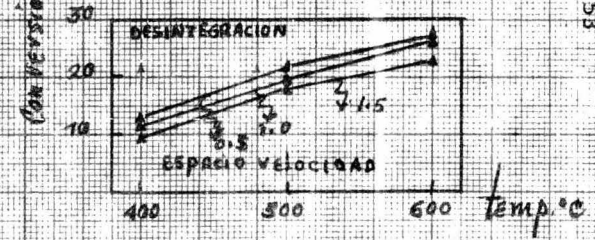
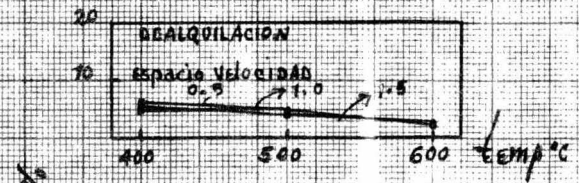
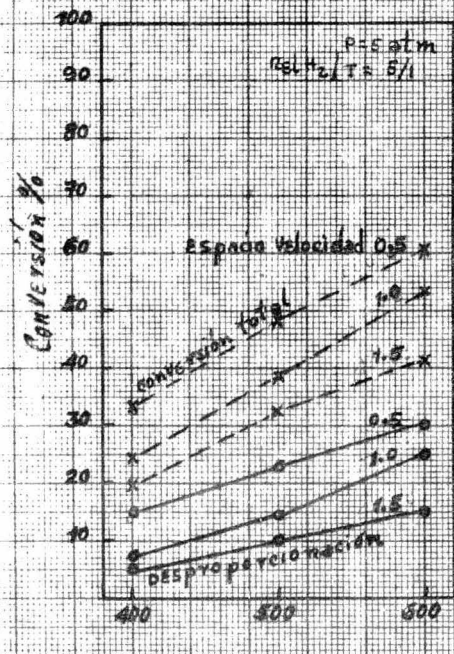
Presión=5atm., Relación H₂/T=5/1 mol.

Esp.Vel. temp.°C %mol.	0.5hr ⁻¹			1.0hr ⁻¹			1.5hr ⁻¹		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	5.6	4.2	2.9	5.9	4.6	2.2	5.0	3.9	3.3
Desprop.	14.8	22.8	30.6	6.9	14.5	24.8	4.8	10.1	15.2
Hidrog.	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Desint.	13.1	21.6	27.6	11.8	19.6	26.7	9.6	18.2	23.1
Conv.Tot.	33.5	48.6	61.1	24.6	38.7	53.7	19.4	32.2	41.6

CATALIZADOR ALUMINA - X



CATALIZADOR ALUMINA - OX



GRAFICA 11

CATALIZADOR ALUMINA-GAMA.

Espacio Velocidad=0.5hr-1, Presión=5atm.

Rel.H ₂ /T temp.°C %mol	5/1mol			10/1mol			15/1mol		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	14.7	4.6	2.7	12.2	3.5	6.1	11.2	4.3	10.9
Desprop.	18.0	30.5	31.5	17.3	30.2	32.0	17.1	30.6	31.9
Hidrog.	7.5	--	--	10.3	8.4	6.3	9.8	8.2	8.5
Desint.	2.2	5.0	13.6	3.0	2.1	8.3	8.6	5.8	12.3
Conv.Tot.	42.4	40.1	47.8	41.8	44.6	52.7	46.7	48.9	63.6

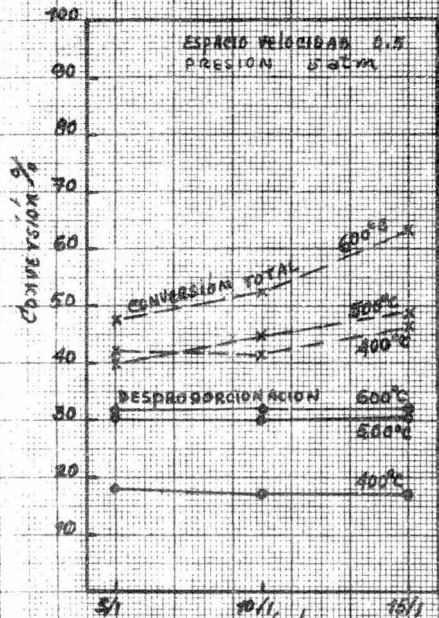
Espacio Velocidad=0.5hr-1, Relación H₂/T=5/1mol.

Presión temp.°C %mol	5atm.			10atm.			15atm.		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	14.7	4.6	2.7	11.3	5.1	10.5	10.3	5.3	14.1
Desprop.	18.0	30.5	31.5	17.8	29.2	30.5	17.6	29.0	29.8
Hidrog.	7.5	--	--	12.5	8.4	7.6	15.3	11.2	9.3
Desint.	2.2	5.0	13.6	8.5	9.5	18.1	8.6	10.3	18.4
Conv.Tot.	42.4	40.1	47.8	50.1	52.2	66.7	51.8	56.3	71.6

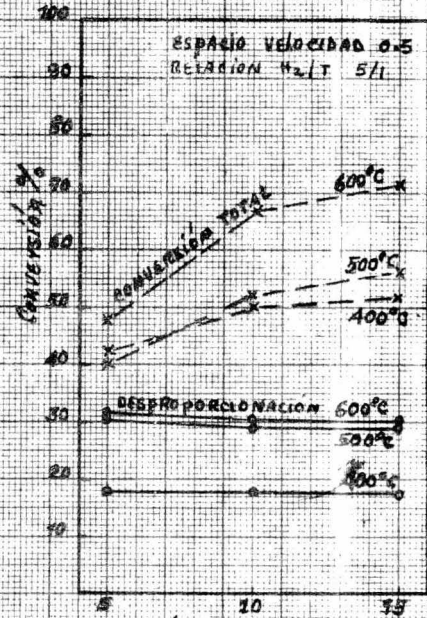
Presión=5atm., Relación H₂/T=5/1 mol.

Esp.Vel. temp.°C %mol	0.5hr-1			1.0hr-1			1.5hr-1		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	14.7	4.6	2.7	9.8	1.3	--	--	--	--
Desprop.	18.0	30.5	31.5	10.2	22.1	24.5	5.3	14.0	19.5
Hidrog.	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--
Desint.	2.2	5.0	13.6	--	1.6	4.7	--	--	--
Conv.Tot.	42.4	40.1	47.8	20.0	25.0	29.2	5.3	14.0	19.5

CATALIZADOR ALUMINA-V

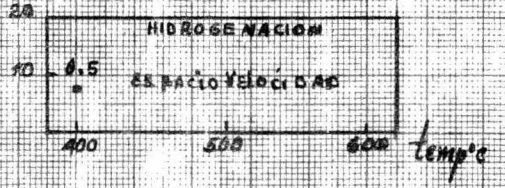
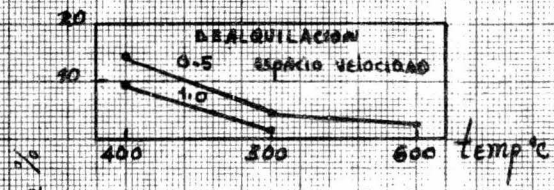
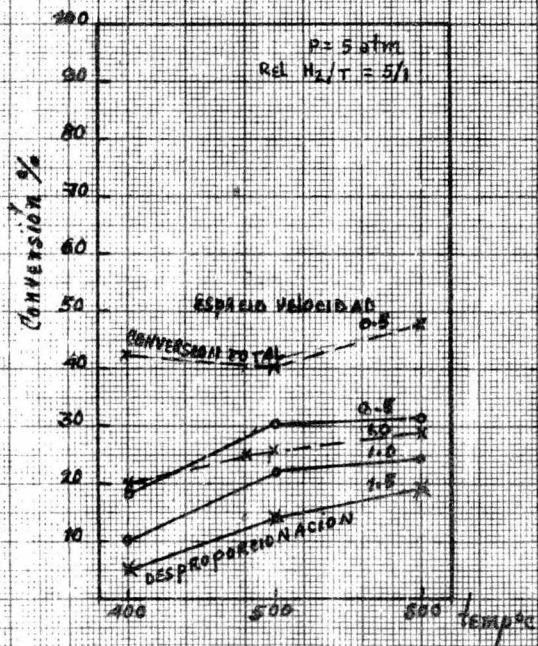


Relación hidrógeno/tolueno



Presión atm.

CATALIZADOR ALUMINA - X



GRAFICA 14

TABLA VI

CATALIZADOR ZEOLITA-X.

Espacio Velocidad=0.5hr-1, Presión=5atm.

Rel.H ₂ /T	5/1mol			10/1mol			15/1mol		
temp.°C %mol	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	19.8	10.6	5.2	21.6	16.7	11.2	22.7	17.8	12.9
Desprop.	9.2	15.3	18.4	8.9	15.1	18.2	9.0	15.6	18.1
Hidrog.	5.8	3.1	2.6	7.6	4.2	3.8	11.2	7.3	5.6
Desint.	12.7	14.3	21.4	15.2	17.3	18.6	17.5	19.7	21.2
Conv.Tot.	47.5	43.8	47.6	53.3	53.3	51.8	60.4	60.4	68.8

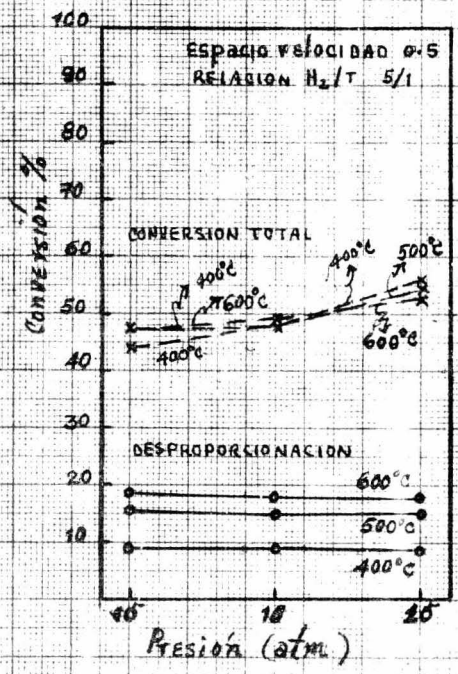
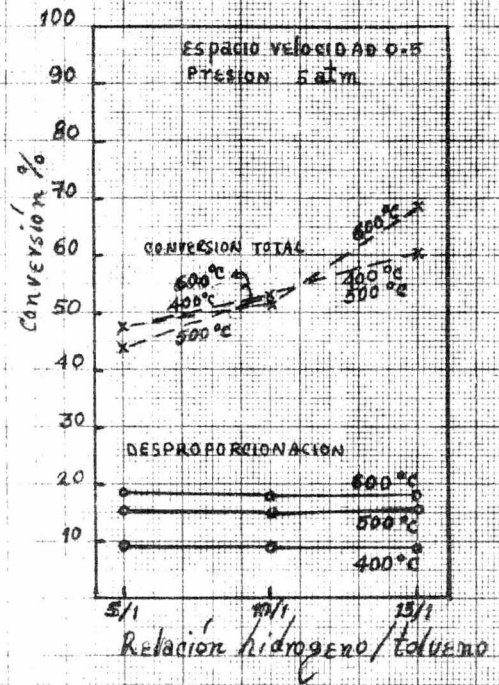
Espacio Velocidad=0.5hr-1, Relación H₂/T=5/1 mol.

Presión	5atm.			10atm.			15atm		
temp.°C %mol	400	500	600	400	500	600	400	1500	600
Dealq.	19.8	10.6	5.2	22.3	17.6	12.8	24.6	19.3	14.2
Desprop.	9.2	15.3	18.4	9.0	14.8	18.2	8.7	14.9	17.7
Hidrog.	5.8	3.1	2.6	8.6	5.7	4.6	13.9	9.2	7.3
Desint.	12.7	14.3	21.4	8.4	10.1	13.6	8.6	11.2	14.0
Conv.Tot.	47.5	43.8	47.6	48.3	48.2	49.2	55.8	54.6	53.2

Presión=5atm., Relación H₂/T=5/1 mol.

Esp.Vel. temp.°C %mol	0.5hr-1			1.0hr-1			1.5hr-1		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	19.8	10.6	5.2	14.2	6.4	3.2	7.8	3.4	1.5
Desprop.	9.2	15.3	18.4	7.4	12.6	15.8	4.0	8.9	9.6
Hidrog.	5.8	3.1	2.6	--	--	--	--	--	--
Desint.	12.7	14.3	21.4	10.1	11.8	12.7	6.6	8.2	11.8
Conv.Tot.	47.5	43.8	47.6	31.7	30.8	31.7	18.6	20.5	22.9

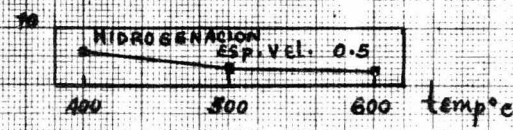
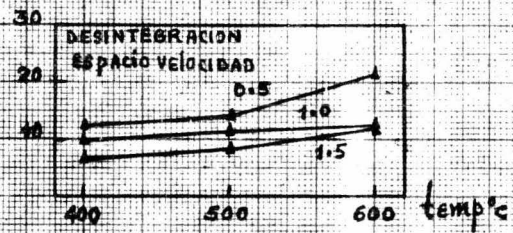
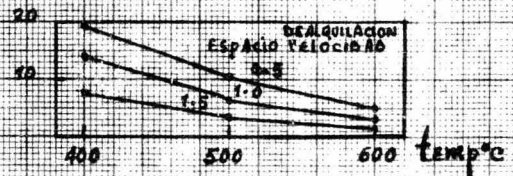
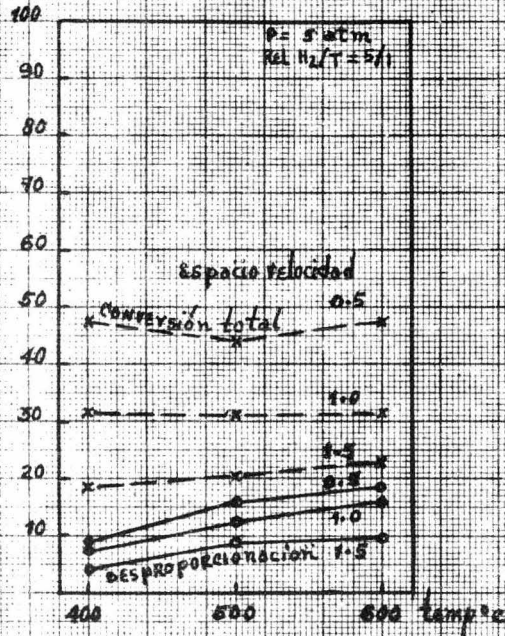
CATALIZADOR ZEOLITA - X



GRAFICAS 15 y 16

58

CATALIZADOR ZEBOLTA - X



GRAFICA 17

19

CATALIZADOR ZEOLITA-Y.

Espacio Velocidad=0.5hr-1, Presión=5atm.

Rel.H /T temp.°C %mol	5/1mol			10/1mol			15/1mol		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	8.7	8.5	7.3	8.6	8.4	7.7	4.2	4.0	3.2
Desprop.	13.7	21.5	26.6	12.6	20.4	25.4	11.8	19.3	24.2
Hidrog.	3.1	2.6	1.7	3.8	3.4	2.2	8.2	7.9	7.3
Desint.	12.0	13.8	15.6	13.2	14.5	16.3	15.1	17.2	20.6
Conv.Tot.	37.5	46.4	51.2	38.2	46.7	51.6	39.3	48.4	55.3

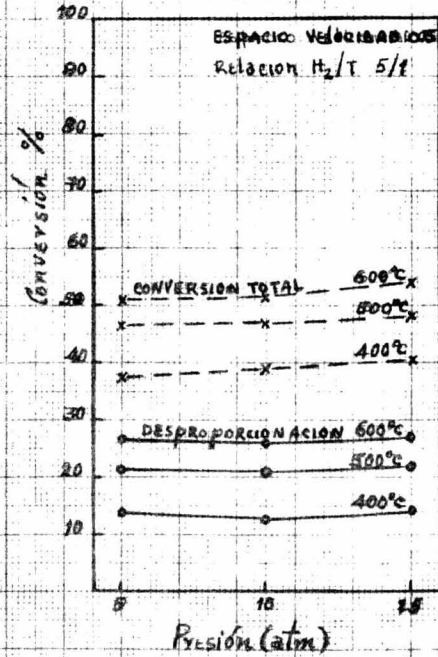
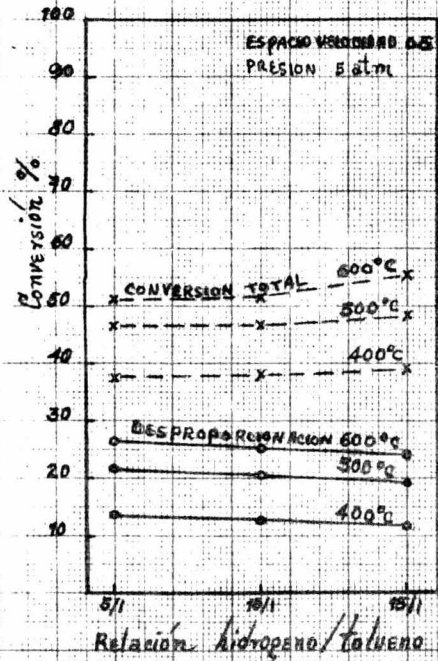
Espacio Velocidad=0.5hr-1, Relación H₂/T=5/1 mol.

Presión temp.°C %mol	5atm.			10atm.			15atm.		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	8.7	8.5	7.3	8.5	5.2	2.2	8.6	5.6	3.2
Desprop.	13.7	21.5	26.6	12.6	21.2	26.3	14.0	21.8	27.2
Hidrog.	3.1	2.6	1.7	5.3	6.1	6.9	5.2	6.9	7.3
Desint.	12.0	13.8	15.6	12.7	14.3	16.0	12.8	13.9	16.4
Conv.Tot.	37.5	46.4	51.2	39.1	46.8	51.4	40.6	48.2	54.1

Presión=5atm., Relación H₂/T=5/1 mol.

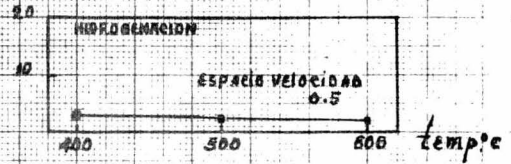
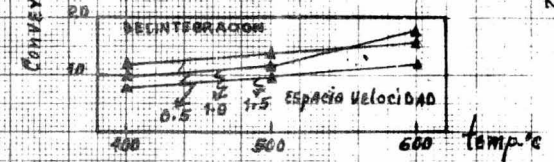
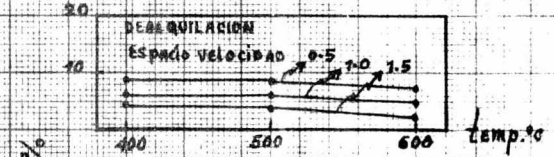
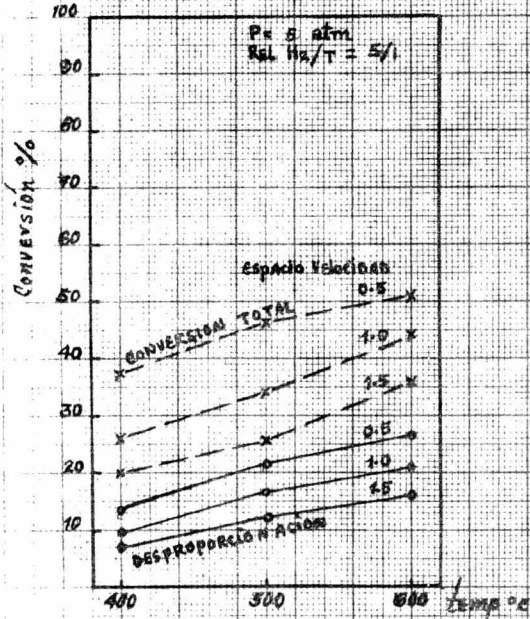
Esp.Vel. temp.°C %mol	0.5hr-1			1.0hr-1			1.5hr-1		
	400	500	600	400	500	600	400	500	600
Dealq.	8.7	8.5	7.3	6.3	6.0	4.9	4.5	3.9	2.3
Desprop.	13.7	21.5	26.6	9.8	16.4	21.2	7.3	12.1	15.8
Hidrog.	3.1	2.6	1.7	--	--	--	--	--	--
Desint.	12.0	13.8	15.6	10.1	11.7	17.9	8.2	9.8	11.8
Conv.Tot.	37.5	46.4	51.2	26.2	34.1	44.0	20.0	25.8	35.9

CATALIZADOR ZEOLITA - Y



GRAFICAS 18 y 19

CATALIZADOR ZEOLITA -Y



GRAFICA 20

VIII CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la presión no -- tiene influencia en la Desproporcionación, como se muestra en las -- gráficas 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18 y 19, en cambio si aumenta la hidrogena-- ción y la desintegración.

También se puede ver en dichas gráficas que la relación hidró-- geno/tolueno no tiene influencia en la reacción de desproporciona-- ción, en cambio aumenta la hidrogenación y la desintegración tambie-- en.

La temperatura en cambio sí tiene una gran influencia en la -- desproporcionación, ya que esta aumenta al aumentar la temperatura, pero simultaneamente aumenta la desintegración y la dealquilación-- disminuye.

En lo que respecta a la reacción de Hidrogenación, esta se pres-- senta en muy baja proporción y solamente a bajas temperaturas, prin-- cipalmente con las Zeolitas.

El espacio velocidad tiene una gran influencia en las reacciones aunque a mayores espacio velocidad se reduce la conversión, en al-- gunos casos se mejora la selectividad.

De los datos de la tabla VIII se puede observar que el mejor catali-- zador de entre los catalizadores probados es la alúmina -gamma que para espacios velocidad elevados no mostro reacciones laterales.

En la alúmina-alfa se observa una gran desintegración probab-- lemente debida a precalentamientos con el empaque.

TABLA VIII

ALUMINA-ALFA

esp.vel.	0.5 hr-1			1.0 hr-1			1.5 hr-1		
temp. C	400	500	600	400	500	600	400	500	600
% mol									
Dealq.	16.7	8.6	4.7	23.9	11.8	4.1	25.7	12.1	7.9
Desp.	44.1	46.9	50.0	28.0	37.5	46.1	24.7	31.3	36.5
Hidrog.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Desint.	39.1	44.4	45.1	47.9	50.6	49.7	49.4	56.5	55.5

ALUMINA-GAMA

esp.vel.	0.5 hr-1			1.0 hr-1			1.5 hr-1		
temp. C	400	500	600	400	500	600	400	500	600
% mol									
Dealq.	34.6	11.4	5.6	49.0	5.2		0	0	0
Desp.	42.4	76.0	65.9	51.0	88.4	83.9	100	100	100
Hidrog.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Desint.	5.1	12.4	28.4	0	6.4	16.0	0	0	0

ZEOLITA-X

esp.vel.	0.5 hr-1			1.0 hr-1			1.5 hr-1		
temp. C	400	500	600	400	500	600	400	500	600
% mol									
Dealq.	41.6	24.2	10.9	44.7	20.7	10.0	41.9	16.5	6.5
Desp.	19.3	36.0	38.6	23.3	40.9	49.8	22.5	43.4	41.9
Hidrog.	12.2	7.1	0	0	0	0	0	0	0
Desint.	26.7	32.6	44.9	31.8	38.6	40.0	35.4	40.0	51.5

TABLA VIII (continuación)

ZEOLITA-Y

e sp.vel.	0.5 hr-1			1.0 hr-1			1.5 hr-1			
	temp. C	400	500	600	400	500	600	400	500	600
% mol										
Dealq.	23.2	18.3	14.2	24.0	17.5	11.1	22.5	15.1	6.4	
Desp.	33.8	46.3	51.9	37.4	48.0	48.1	36.5	46.9	44.0	
Hidrog.	8.2	5.6	3.3	0	0	0	0	0	0	
Desint.	32.0	29.7	30.4	38.5	34.3	40.6	41.0	37.9	32.8	

IX - BIBLIOGRAFIA.

- (1) Desproporción del Tolueno.

Takao Iwamura., Seiya Otani y Masaki Sato.

Boletín del Instituto Japonés del -----
Petróleo.

- (2) Proceso "TATORAY"-Un Nuevo Proceso de Transalquilación de Aromáticos ---
-
- Desarrollado por TORAY.

Seiya Otani, Shiro Matsuka y Masaki Sato.

Boletín del Instituto Japonés del -----
Petróleo.

- *(3) Hidrodealquilación.

G.F. Asselin.

Avances en Química del Petróleo y -----
Refinación. Volumen IX.

- (4) Desproporción del Tolueno sobre Modernitas sintéticas.

Tatsuaki Yashima, Hura Mostehi y Nebuyeshi Hara.

Boletín del Instituto Japonés del -----
Petróleo.

- (5) Desproporción del Tolueno.

Masaki Sato, Takeshi Sonada, Yukie Kinoshita, Toshie Mizushima

Patente 3,413,374 de los Estados Unidos.

- (6) Proceso para la Desproporción de Hidrocarburos del Petróleo.

Louis C., Gutherlet, Crown Paint, y Ralph J Berjela.

Patente 3,548,020 de los Estados Unidos.

- (7) Proceso de Lecho Fluidizado utilizando mayas catalíticas para hacer --
-
- Xilenos por la Desproporción del tolueno y Transalquilación con -
-
- C
- ₉
- C
- ₁₀
- Alquilbencenos.

Owent Thomas, South Holland, Thomas A. Beck Park Forest.

Patente 2,551,509 de los Estados Unidos.

(8) Los Polimetilbencenos.

Harry E. Cier y H. W. Earhart.

Avances en Química del Petróleo y
Refinación. Volumen VIII.

(9) Termodinámica Química de Compuestos Orgánicos.

Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum Jr. y Gerard --
C. Sinke.

(10) Cálculo del Equilibrio de los Metilbencenos y benceno de 298 a 1000 K

Clark J. Egan.

Boletín de datos Químicos y de Ingeniería.

(11) Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales.

Jesús Blanco y Ricardo Linarte.

Instituto Mexicano del Petróleo.

(12) Desarrollo y Perspectivas del Sector Secundario de la Industria --

Petroquímica.

I.M.P. Subdirección de Estudios Económicos
y Planeación Industrial.

Datos Proporcionados por:

(13) Secretaría de Industria y Comercio.

(14) Petróleos Mexicanos. Subdirección de Refinación.



QUIMICA