

Universidad Politécnica de Valencia
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)



**Estudio de la topología de zeolitas en procesos
de isomerización y desproporcionación
de la fracción BTX.**

Proyecto Final de Máster
Máster en Química Sostenible

Septiembre 2011

Autora:

Raquel Martínez Franco

Directores:

Dr. Francisco J. Llopis Alonso

M. Teresa Portilla Ovejero

Indice

INDICE

1.	Introducción	2
1.1.	Fracción BTX.....	2
1.1.1.	Características de la fracción BTX	2
1.1.2.	Fuentes y producción.....	2
1.1.3.	Demanda de la fracción BTX	3
1.2.	Reacciones test utilizadas en el presente trabajo de investigación	4
1.2.1.	Isomerización y desproporcionación de m-xileno	4
1.2.2.	Desproporcionación de tolueno	6
1.2.3.	Desproporcionación de Etilbenceno.....	9
1.3.	Materiales zeolíticos	10
1.3.1.	Composición química	10
1.3.2.	Estructuras de las zeolitas estudiadas en el presente trabajo de investigación..	11
1.3.2.1.	Zeolita ZSM-5 (MFI).....	13
1.3.2.2.	Zeolita MCM-22 (MWW).....	14
1.3.2.3.	Zeolita IM-5 (IMF).....	15
1.3.2.4.	Zeolita TNU-9 (TUN)	16
1.3.2.5.	Zeolita Modernita (MOR).....	17
1.3.2.6.	Zeolita ITQ-27 (IWV).....	18
1.3.2.7.	Zeolita Beta (BEA).....	19
1.3.2.8.	Zeolita ITQ-39.....	20
1.3.2.9.	Zeolita SSZ-33 (CON)	20
1.3.2.10.	Zeolita ITQ-22 (IWW).....	21
1.3.2.11.	Zeolita ITQ-33	22
1.4.	Referencias bibliográficas	23
2.	Objetivo del trabajo de investigación	28
3.	Experimental	30
3.2.	Reactivos	30
3.2.1.	Gases	30
3.2.2.	Líquidos	30
3.2.3.	Sólidos	31
3.3.	Materiales catalíticos	31
3.3.1.	Síntesis de los catalizadores estudiados	31

3.3.1.1.	Zeolita MCM-22 (MWW).....	32
3.3.1.2.	Zeolita IM-5 (IMF).....	32
3.3.1.3.	Zeolita TNU-9 (TUN)	32
3.3.1.4.	Zeolita ITQ-27 (IWV).....	32
3.3.1.5.	Zeolita SSZ-33 (CON)	33
3.3.1.6.	Zeolita ITQ-22 (IWW).....	33
3.3.1.7.	Zeolita ITQ-33	33
3.3.2.	Técnicas de Caracterización	34
3.3.2.1.	Difracción de RX	34
3.2.2.2	Adsorción/desorción de nitrógeno	34
3.3.2.2.	Espectroscopia infrarroja	34
3.3.2.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
3.3.2.4.	Análisis químico.....	35
3.3.2.5.	Caracterización de los materiales zeolíticos empleados.....	35
3.4.	Sistemas de reacción.....	37
3.4.1.	Condiciones de reacción	37
3.4.2.	Descripción del modo de operación	38
3.4.3.	Análisis de los productos.....	38
3.4.4.	Cálculos de rendimiento y conversión	40
3.5.	Referencias bibliográficas	42
4.	Resultados y discusión	44
4.1.	Isomerización y Desproporcionación de <i>meta</i> -xileno.....	44
4.1.1.	Parámetros característicos para diferenciar las estructuras zeolíticas	46
4.1.1.1.	Relación para/orto-xileno	46
4.1.1.2.	Relación entre los procesos de isomerización y desproporcionación de meta-xileno	48
4.1.1.3.	Distribución de los trimetilbencenos	50
4.2.	Desproporcionación de tolueno	52
4.2.1.	Actividad del proceso.....	52
4.2.2.	Selectividad del proceso	57
4.2.2.1.	Selectividad a benceno y a xileno	57
4.2.2.2.	Distribución de los isómeros del xileno.....	62
4.2.3.	Desactivación	65
4.3.	Desproporcionación de etilbenceno.....	69

Indice

4.3.1.	Actividad del proceso	69
4.3.2.	Selectividad del proceso	71
4.2.	Referencias bibliográficas	75
5.	Conclusiones.....	79

Capítulo 1: Introducción

1. Introducción

1.1. Fracción BTX

1.1.1. Características de la fracción BTX

En la industria petroquímica se conoce como fracción BTX a la constituida por los hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Desde un punto de vista histórico, este conjunto de moléculas formaron parte fundamental de la fracción ligera del alquitrán producido en la en la destilación seca de la hulla y recibió la denominación genérica de aromáticos, constituyendo la materia prima básica de la industria carboquímica.

Hacia finales de los años 40, tiene lugar en EE.UU. la primera obtención de hidrocarburos aromáticos procedentes del petróleo al desarrollarse el reformado catalítico de naftas; con esta tecnología se buscaba elevar el número de octano que exigían las gasolinas de aviación. Con esto, Había nacido la moderna petroquímica basada en naftas del petróleo y procesos catalíticos.

La progresión de la petroquímica fue tan rápida, que ya en los años 60 se produjo la práctica desaparición de la antes poderosa industria carboquímica.

1.1.2. Fuentes y producción

Actualmente las principales fuentes para la obtención de la fracción BTX son los procesos de reformado catalítico y la pirolisis de nafta. Estos procesos presentan rendimientos a cada uno de los componentes de la fracción BTX similares al equilibrio termodinámico. Concretamente para el caso del reformado catalítico la proporción típica de benceno, tolueno, y xilenos es 19/49/32. Sin embargo, existe una notable diferencia entre la oferta y la demanda del mercado. De esta forma, el tolueno se produce siempre en exceso a través de los procesos de reformado y pirolisis, si bien su demanda es la más baja.

En la figura 1, se muestra la evolución de la demanda y la capacidad de producción de los BTX, siendo destacable la creciente demanda de los xilenos y benceno mientras que se detecta un estancamiento del mercado del tolueno. Como resultado del exceso de producción del tolueno y su baja demanda un precio más bajo con respecto al resto de los aromáticos.

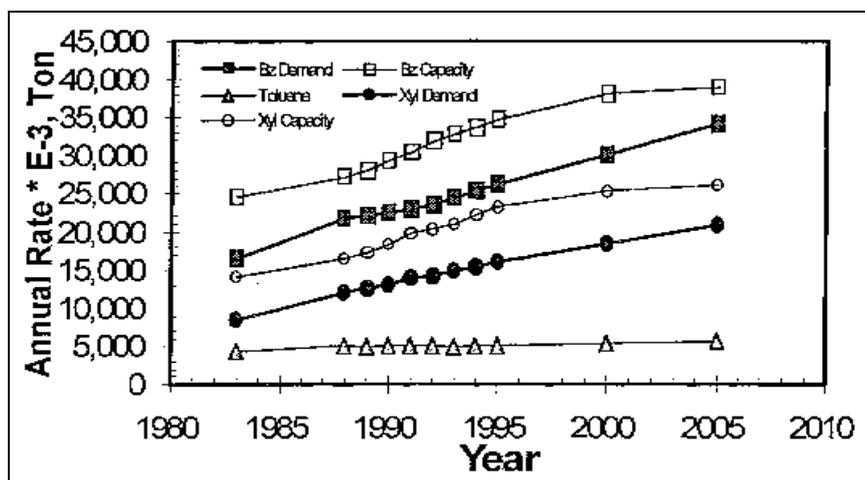


Figura 1: Evolución temporal de la capacidad y demanda mundial de la fracción BTX^[1,2]

Por tanto un proceso económicamente interesante puede ser la desproporcionación de tolueno para producir benceno y xilenos, también ocurriría lo mismo con la transquilación de tolueno con compuestos C9 alquiloaromáticos (reformado pesado), especialmente con trimetilbenceno (TMB), para producir benceno y xilenos, más demandados en el mercado.

Tabla 1: Demanda mundial de la fracción BTX por zonas geográficas.

	Benceno	Tolueno	Xilenos	Total BTX
Oriente medio y África	864	282	564	1710
Latinoamérica	1421	1289	1139	3849
Europa OC.	4101	2309	1047	7457
Europa Este	7075	2929	2937	12941
Asia-Pacífico	8012	2687	7546	18245
Norteamérica	8902	6198	6810	21910
TOTAL	30375	15694	20043	66112

Como se observa en la Tabla 1, el benceno es el más demandado, mientras que el tolueno es el que menor demanda presenta.

Como ya se ha comentado la fracción BTX, contiene benceno, xilenos y tolueno en distintas proporciones dependiendo del crudo y de los procesos de reformado y craqueo. Una vez recuperados los componentes individuales es posible priorizar la obtención de unos de ellos en detrimento de otros según la demanda del mercado. Así, es posible aumentar la cantidad de benceno a partir de tolueno mediante la Hidrodealquilación de Tolueno (Proceso HDA), o bien obtener benceno y xilenos conjuntamente mediante Desproporciónación de Tolueno (Proceso TDP).

En la Tabla 2, muestra el porcentaje de la contribución de cada uno de los procesos de producción en la obtención de la fracción BTX y sus componentes.

Tabla 2: Fuentes de obtención de la fracción BTX.

Proceso	Benceno	Tolueno	Xileno	BTX
Reformado	41	76	74	74
Craqueo	40	24	21	26
TDP	5		5	
HDA	14			

En el caso de los xilenos, el *para*-xileno es el más fuertemente demandado por sus aplicaciones en la industria de los polímeros. Por lo tanto, su producción es preferente al resto de los otros isómeros (Figura 2).

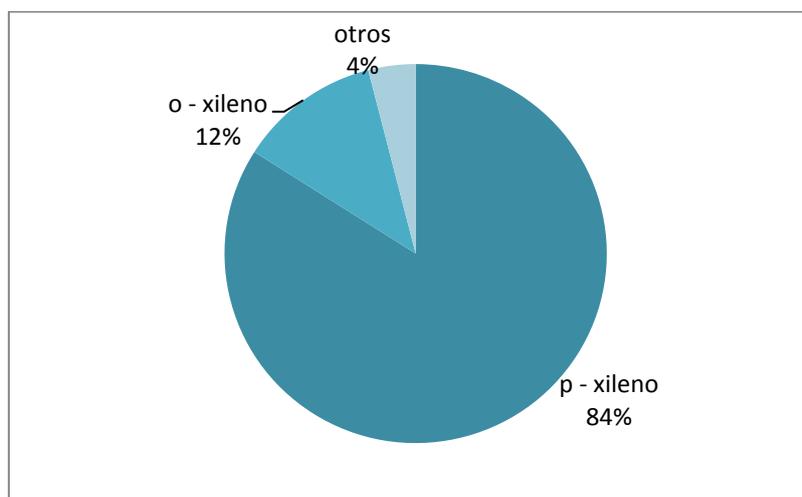


Figura 2: Distribución de los isómeros

1.1.3. *Demanda de la fracción BTX*

Los productos aromáticos tienen una amplia variedad de aplicaciones en la industria química y petroquímica, como por ejemplo, en la producción de monómeros de poliéster, plásticos avanzados, detergentes, etc. Entre todos los productos aromáticos, el benceno, el tolueno y el xileno (Fracción BTX) son los principales productos de partida para muchos productos intermedios [3].

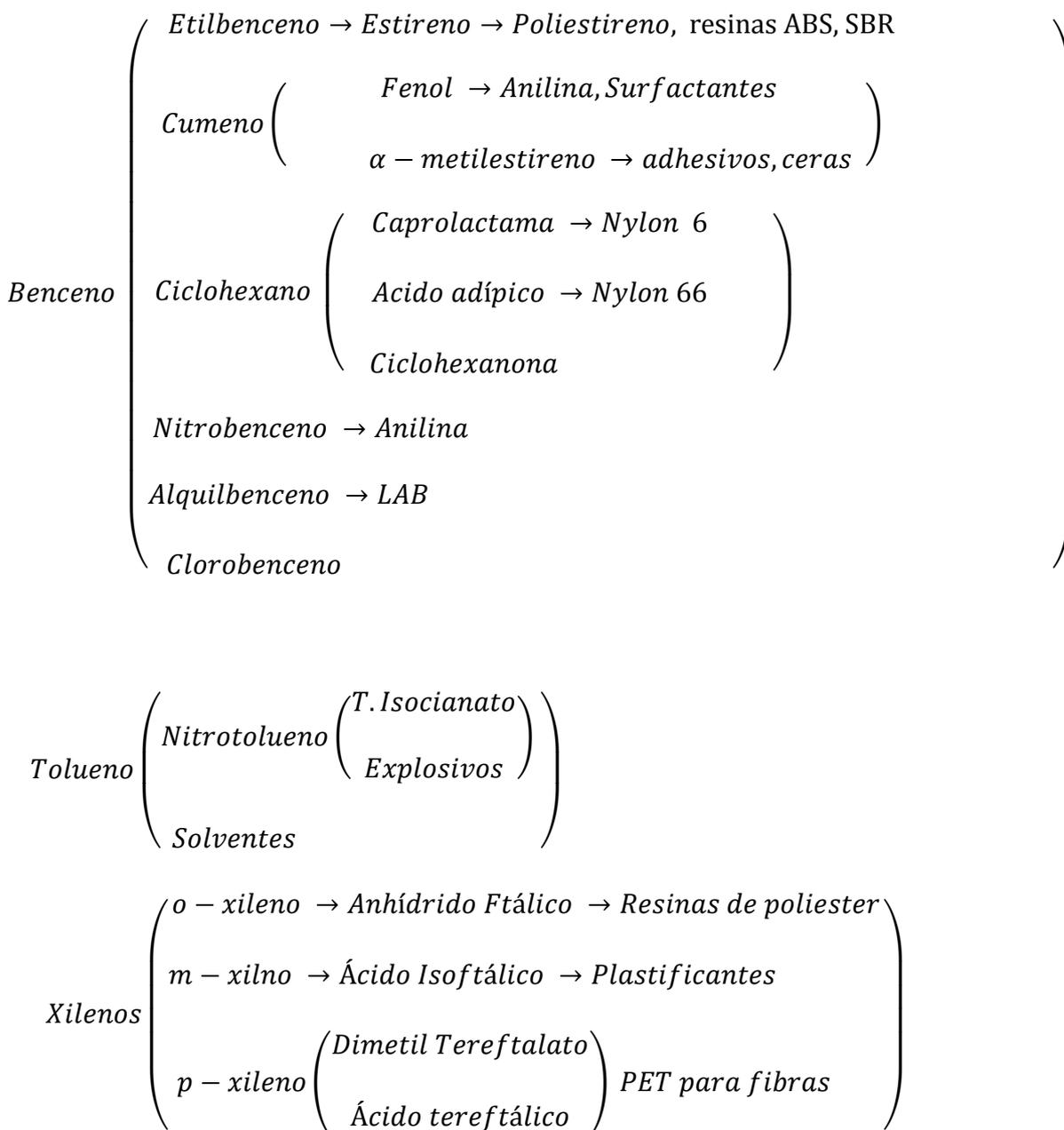


Figura 3: Principales aplicaciones de los productos aromáticos BTX.

1.2. Reacciones test utilizadas en el presente trabajo de investigación

Las reacciones test utilizadas en este trabajo son:

- Isomerización y Desproporción de *meta*-xileno
- Desproporción de tolueno
- Desproporción de Etilbenceno

Todas ellas se han desarrollado en condiciones isoterma a presión atmosférica, si bien en algunos casos la industria petroquímica puede en algunas ocasiones utilizar otras condiciones de operación.

Los primeros estudios de estas reacciones se llevaron a cabo en fase líquida empleando catalizadores de Friedel Crafts, particularmente compuestos con protones donantes de ácido de Lewis tales como: $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$, HF-BF_3 , $\text{AlBr}_3\text{-HBr}$. Las principales desventajas que surgen al emplear estos catalizadores es que son:

- Altamente corrosivos
- Difíciles de manejar.
- Se emplean generalmente como lodos, lo que incrementa los problemas mecánicos para su transporte y bombeo.

Las zeolitas y otros materiales sólidos han sustituido con éxito a los catalizadores de Friedel Crafts en las reacciones que se van a estudiar, principalmente debido a su naturaleza de ácidos sólidos. Esto ha supuesto una mejora considerable de estos procesos desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que resulta mucho más sencilla la separación y reutilización del catalizador y a su vez se consigue una disminución significativa de residuos sólidos y líquidos.

1.2.1. *Isomerización y desproporción de m-xileno*

Las reacciones de transformación de xilenos sobre catalizadores zeolíticos suele ser compleja. Además de las reacciones de isomerización y desproporción, las reacciones de dealquilación, transalquilación, también pueden estar presentes.

Se plantean dos mecanismos en la literatura para las reacciones de transformación de xilenos.

- En el primero se establece una reacción en triangulo ^[4,5], donde el *p*-xileno puede convertirse directamente en *o*-xileno. Esto se explica por el movimiento rápido del isómero *para*-xileno en el interior del catalizador poroso, el cual podría causar un aparente cambio del grupo metilo 1,3 en el anillo del benceno como explica Young y al.

- En el segundo esquema, se propone que la reacción tiene lugar a través del cambio del grupo metilo 1,2, solo donde uno de los grupos metil en *m*-xileno pudiera desplazarse a las posiciones adyacentes a través de una serie de cambios reversibles del grupo metilo 1,2, y convertirlo en *o*-xileno o *p*-xileno.

En este proceso también, se pueden obtener trimetilbencenos y toluenos como resultado de la desproporción de cualquiera de los xilenos.

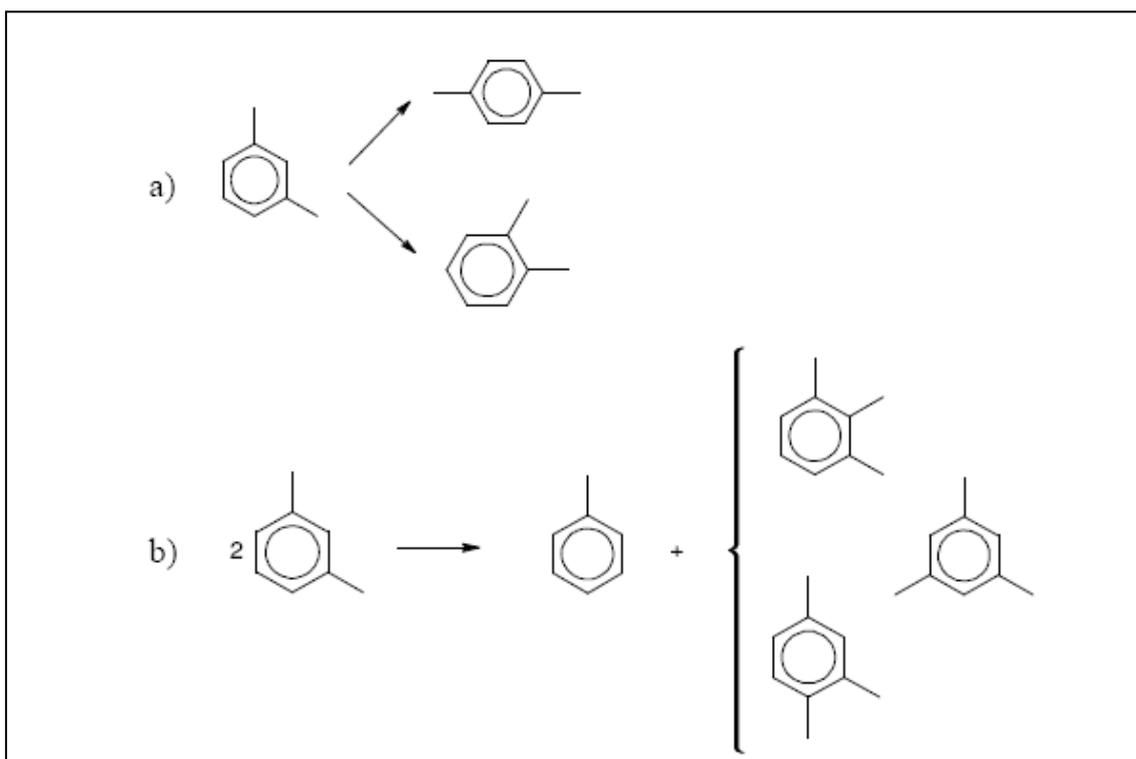


Figura 4: Isomerización (a), desproporción (b) de *m*-xileno

En la mayoría de los procesos industriales con aromáticos, la isomerización de xileno, se lleva a cabo sin producir la separación del etilbenceno. Por lo tanto la mezcla de aromáticos C₈ alimentada al reactor de isomerización contiene 10-20 % en peso de etilbenceno ^[6].

El objetivo de estas unidades de isomerización se plantean para aumentar la proporción de los isómeros *p*- y *o*-xilenos. Así como tratar de convertir el etilbenceno en un producto con mayor valor comercial y produciendo las mínimas pérdidas de xilenos. La isomerización de xileno ocurre rápidamente en las zeolitas ácidas^[7], pero es el modo de conversión del etilbenceno el que determina el tipo de catalizador (ácido o bifuncional) y las condiciones de funcionamiento ^[8,9].

1.2.2. Desproporciónación de tolueno

Los principales productos de la desproporciónación de tolueno son benceno y xilenos (Figura 5), pero pueden darse distintas reacciones secundarias como la desproporciónación de xilenos, dealquilación de alquilbencenos y craqueo.

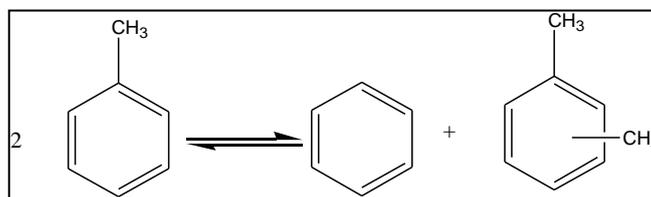


Figura 5: Esquema de reacción de la desproporciónación de tolueno.

Una de las ventajas de este proceso es que la corriente de xilenos no contiene etilbenceno, que sin embargo, siempre se encuentra presente en la corriente obtenida del reformado catalítico. La ausencia de etilbenceno es una ventaja ya que hace más fácil la separación de los isómeros y reduce significativamente el costo de la recuperación del *p*- y *o*-xileno.

Varios procesos específicos para la desproporción del tolueno han sido desarrollados. Una breve descripción de las condiciones operativas de estos se muestran en la Tabla 3. La progresiva mejora de estas técnicas de desproporción permite operar bajo condiciones suaves de reacción y largos ciclos de vida del catalizador lográndose altas selectividades a *para*-xileno (85-95 %) aunque con grados de conversión bajos ^[10]. Los catalizadores empleados en estos procesos suelen contener una zeolita de tamaño de poro medio, modificada (reducción de la difusividad e inactividad de los centros de la superficie del cristal zeolítico ^[11,12]) para mejorar su selectividad a *para*-xileno.

Tabla 3: Resumen de los procesos comerciales de desproporción de tolueno. ^[13,14]

	TDP-3	MSTDP	MTPX	PX-Plus	T2BX
Compañía	Mobil	Mobil	Mobil	UOP	FINA
Catalizador	ZSM-5	ZSM-5 pre-calcinada	ZSM-5 Sílica modificada	-	-
Tipo de reactor	Lecho fijo	Lecho fijo	Lecho fijo	Lecho fijo	Lecho fijo
Temperatura (°C)	435	455-470	420	-	390-495
Presión (kg/cm ²)	24.5-28.2	21.1-42.3	21.1-42.3	-	49.3
H ₂ /HC (mol/mol)	1-2	0.2-0.4	2-4	-	4
WHSV (h ⁻¹)	6	2-4	-	-	1.2-2.3
Conversión (% peso)	45-50	30	30	30	44
Selectividad (%)					
Benceno	42.3	44.9	44.7	46.4	35.0
Xileno	50.4	43.5	48.0	44.7	40.8
Etilbenceno	1.3	2.5	2.0	1.9	2.4
Aromático C ₉ +	3.3	2.5	1.6	1.7	13.7
Distribución de xileno					
m-Xileno	25.2	82.2	89.8	90.2	25.1
p-Xileno	52.8	15.1	8.2	8.5	50.1
o-Xileno	22.0	2.7	2.0	1.4	24.8
Ciclo del catalizador (años)	>3	>1.5	-	-	>1

1.2.3. Desproporción de Etilbenceno

La desproporción de etilbenceno (EB) para producir benceno (Bz) y dietilbenceno (DEBz) es una reacción catalítica ácida que se produce en una gran variedad de zeolitas ^[15-21]. La reacción ha sido considerada por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) como una posible reacción catalítica test para la evaluación de la actividad catalítica de las zeolitas ^[22].

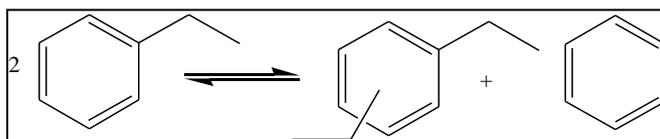


Figura 6: Esquema de reacción de a desproporción de etilbenceno

La desproporción de etilbenceno determina la producción de una mezcla de los isómeros del dietilbenceno, que si no existe ningún impedimento, deben encontrarse muy próximas al equilibrio termodinámico.

Sin embargo, el objetivo de este proceso y en general de los procesos citados anteriormente, es la producción selectiva del isómero *para*-DEB, debido a que éste presenta mayor valor industrial que los otros dos isómeros. Concretamente, el *p*-dietilbenceno es un valioso desorbente empleado en el proceso de separación por adsorción de *p*-xileno (proceso Parex), y también es un intermedio en la producción de *p*-divinilbenceno.

1.3. Materiales zeolíticos

1.3.1. *Composición química*

Los tamices moleculares ^[23,24,25] de naturaleza zeolítica son aluminosilicatos cristalinos con una red tridimensional compuesta por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 ^[26,27,28], los cuales están interconectados entre sí por puentes de oxígeno. La conexión por medio de un oxígeno entre dos aluminios está excluida por la regla de Loewenstein ^[29]. Debido a la valencia más baja del aluminio con respecto a la del oxígeno, el número de átomos de aluminio determina la carga negativa de la estructura zeolítica. Esta carga debe ser compensada por cationes orgánicos o inorgánicos, o por protones. Estos protones representan centros ácidos de tipo Brønsted, los cuales participan activamente en las transformaciones de moléculas orgánicas catalizadas por ácidos. Asimismo, la deshidroxilación de los grupos puente OH provoca la formación de especies de aluminio insaturadas, que actúan como centros aceptores de electrones, es decir, como centros ácidos Lewis.

En función de la conexión entre los distintos tetraedros individuales, diferentes estructuras microporosas pueden formarse con varias dimensiones y configuraciones de los sistemas de canales. El diámetro de los canales está determinado por el número de tetraedros que lo forman, denominándose número de anillo (MR). Se han sintetizado zeolitas con canales compuestos de 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 18 miembros y superiores (MR). El diámetro del canal será el factor más determinante de la capacidad del material como tamiz molecular, afectando a su capacidad de adsorción y a su actividad catalítica. Las zeolitas suelen clasificarse en función del número de miembros de sus canales/poros:

- Zeolitas de poro pequeño (8 MR)
- Zeolitas de poro medio (10 MR)
- Zeolita de poro grande (12 MR)
- Zeolita de poro extragrande (> 14 MR)

Las zeolitas están también caracterizadas por su configuración y conectividad entre sus canales y cavidades internas. Del mismo modo, las estructuras pueden poseer sistemas de canales con distintos tamaños o geometrías. Por tanto, es posible hacer la distinción entre:

- Zeolitas unidireccionales
- Zeolitas bidireccionales
- Zeolitas tridireccionales

Hoy en día hay más de 190 zeolitas diferentes aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolita (IZA).

1.3.2. Estructuras de las zeolitas estudiadas en el presente trabajo de investigación

A continuación se muestra en la Tabla 4 los diferentes materiales zeolíticos que se han empleado en este trabajo clasificados en función del número de miembros de sus canales.

Tabla 4: Clasificación de los materiales zeolíticos empleados en función del número de miembros de sus canales

Tamaño de poro medio (10 MR)		
Zeolita	Estructura	Dimensiones
ZSM-5	MFI	3D, 10x10 MR
MCM-22	MWW	2D 10 MR cavidades de 12 MR
IM-5	IMF	3D lineal 10 MR con cruces
TNU-9	TUN	3D, 10x10 MR, cavidades de 12 MR

Tamaño de poro grande (12 MR)

Zeolita	Estructura	Dimensiones
MOR	MOR	1D, 12 MR
ITQ-27	IWV	2D 12 MR cavidades de 14 MR
Beta	BEA	3D, 12 MR

Multiporo

Zeolita	Estructura	Dimensiones
ITQ-39	-	-
SSZ-33	CON	3D, 10x12 MR
ITQ-22	IWW	3D, 10x12 MR
ITQ-33	-	3D, 10x18 MR

A continuación se describen las características principales de las zeolitas con las que se han trabajado.

1.3.2.1. Zeolita ZSM-5 (MFI)

La zeolita ZSM-5^[30,31], denominada por la IZA como MFI, es una zeolita sintética, sin equivalente natural. Posee una estructura de canales interconectados bidireccional tal y como se muestra en la Figura 7. Los canales en el eje b son rectilíneos, con apertura de acceso a los canales de 10 MR, anillos de 10 átomos de oxígenos, de forma casi circular 5.6 x 5.3 Å. Perpendicularmente se encuentra otro sistemas de canales sinusoidales interconectados, con apertura elíptica 5.5 x 5.1 Å.

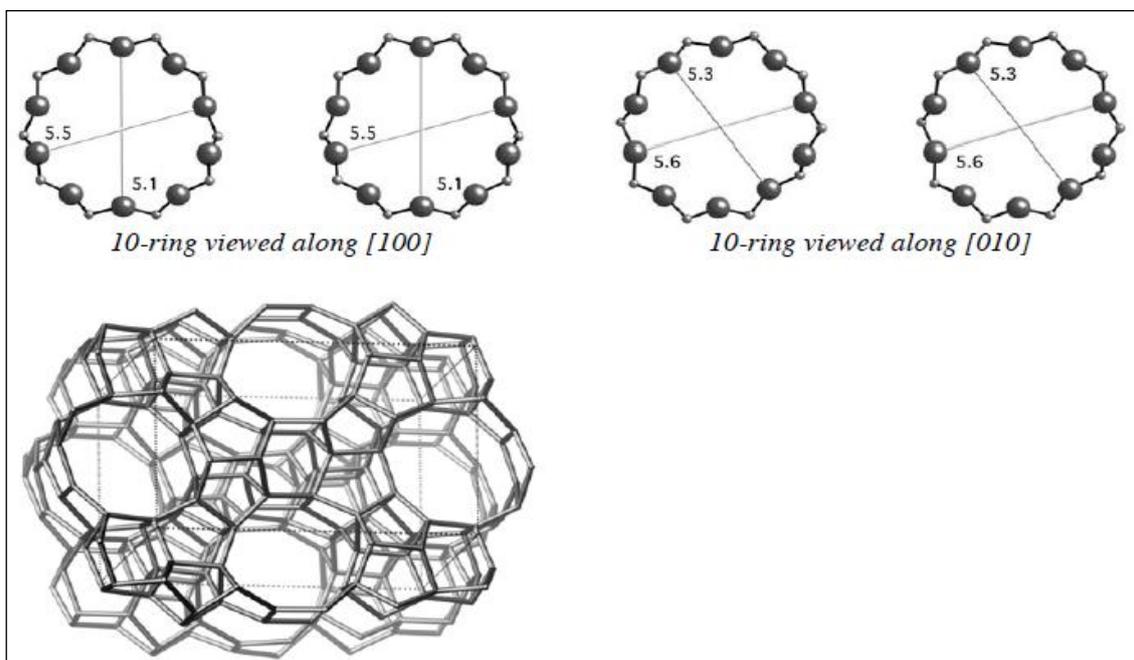


Figura 7: Estructura MFI

La zeolita ZSM-5 se ha mostrado como la zeolita de mayor uso industrial gracias a su alta estabilidad térmica e hidrotérmica, además de presentar unas propiedades únicas de selectividad de forma que le confieren las dimensiones de sus poros.

1.3.2.2. Zeolita MCM-22 (MWW)

La zeolita MCM-22^[32], está clasificada según la IZA como MWW. Esta zeolita presenta dos sistemas de poros independientes entre sí, a los que se accede a través de anillos de 10 miembros tal y como se observa en la Figura 8. Un sistema está formado por canales sinusoidales conectados por ventanas de 10 MR (4,0 x 5,5) y (4,1 x 5,1), mientras que el otro contiene una gran supercaja. Como ya se ha comentado, estos canales son independientes y las moléculas de la fracción BTX no pueden ir de uno a otro dentro del mismo cristal, ya que los canales están conectados longitudinalmente por anillos de 6 MR. Las propiedades catalíticas, como la selectividad de forma se ha demostrado que es intermedia entre zeolitas de 10 y 12 miembros en el anillo en diversas reacciones.

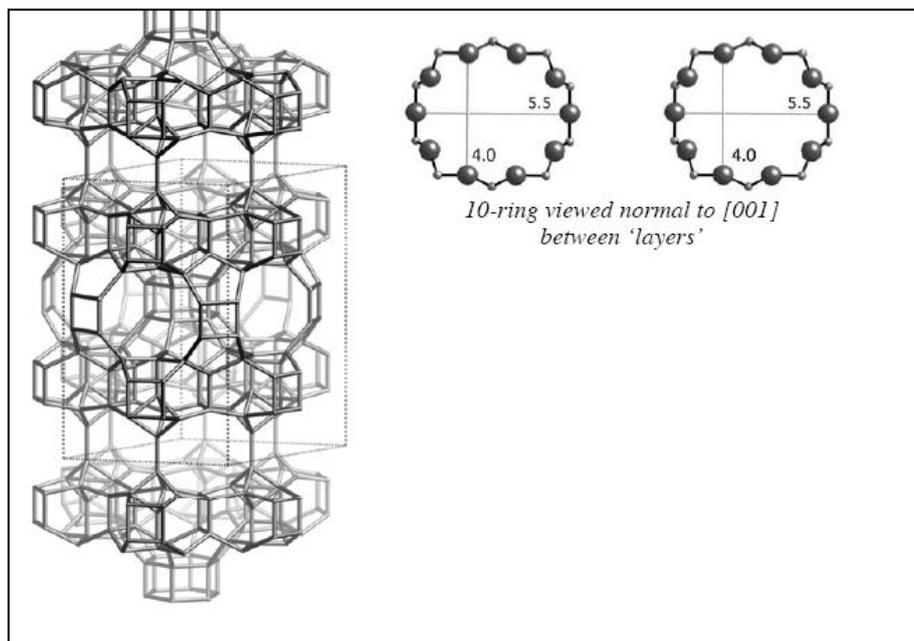


Figura 8: Estructura MWW

1.3.2.3. Zeolita IM-5 (IMF)

La zeolita IM-5^[33], se encuentra clasificada según la IZA como IMF. Esta zeolita muestra una conectividad diferente a lo largo de eje [001] lo que conduce a un sistema de poros inusual (Figura 9). Si bien, la proyección [001] de la IM-5 es muy similar a la que se encuentra en varias zeolitas (ferrita, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-57, SUZ-4, Theta-1 y TNU-9). Tres sistemas de canales bidireccionales, perpendiculares al eje b, se conectan entre sí para formar un sistema de poros de 2.5 nm de espesor. Paredes individuales de cuatro, cinco y seis anillos separan estos nanobloques el uno del otro. Esta estructura de poro distinto, le confiere a la IM-5 el carácter de un sistema de canales tridireccionales con las intersecciones de canales complejos que pueden acomodar intermedios voluminosos en una reacción catalítica, manteniendo al mismo tiempo el efecto global de un sistema bidireccional con una difusión de largo alcance que limita a dos direcciones.

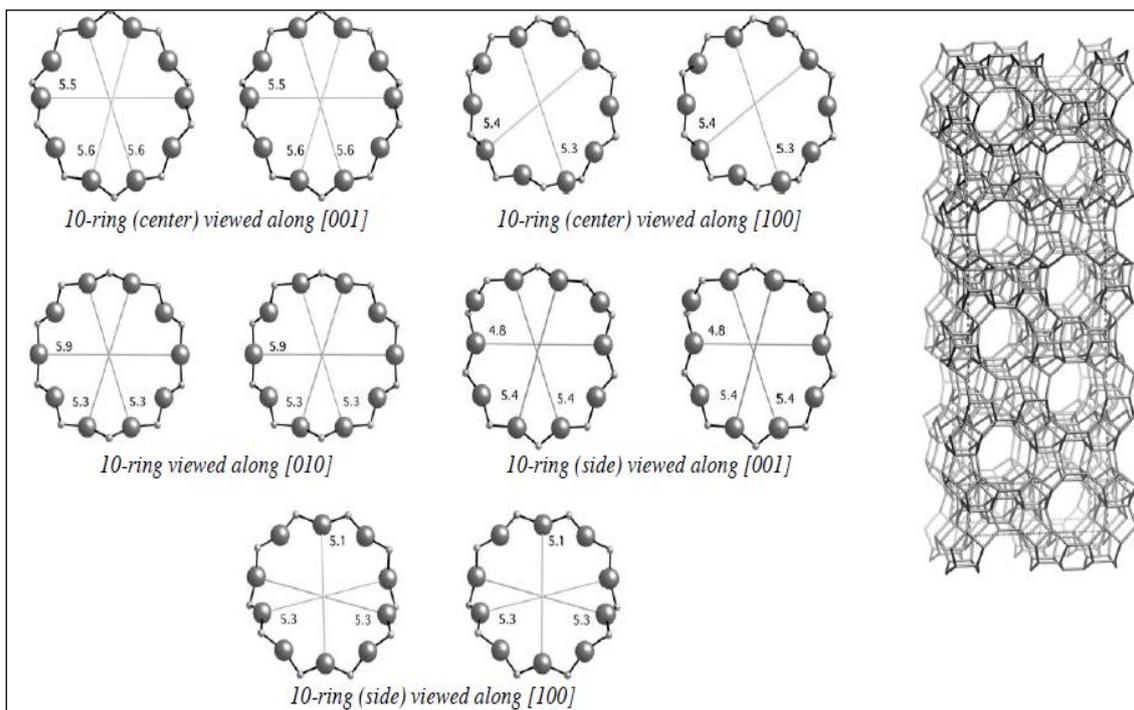


Figura 9: Estructura IMF

1.3.2.4. Zeolita TNU-9 (TUN)

La zeolita TNU-9^[34] (estructura TUN según la IZA) es un material que presenta una de las estructuras más complejas conocidas hasta el momento. Con 24 átomos de simetría independientes en T-sitios, el volumen de celda unidad es casi el doble de grande que la ITQ-22. Esta zeolita posee un sistema de canales tridimensionales de tamaño de poro medio que muestra ciertas analogías con la estructura de la ZSM-5 aunque de mayor complejidad en la disposición de los canales.

A continuación se adjunta en la Tabla 5 los canales disponibles en la estructura TNU-9:

Tabla 5.: Canales disponibles en la estructura TNU-9

Canal	Dimensión	Eje	Forma
A	5.5 * 5.6 Å	(0,1,0)	Lineal
B1	5.1 * 5.5 Å	(0,1,0)	Lineal
B2	5.1 * 5.5 Å	(0,1,0)	Lineal
C	5.4 * 5.5 Å	(1,0,-1)	Sinusoidal

Hay dos tipos de intersecciones:

1. $A \cap C$ de forma directa y perpendicular.
2. $B1 \cap C$ o $B2 \cap C$ dependiendo de la capa, formando grandes cavidades de 7,5 Å aproximadamente. En la capa donde B1 o B2 no intersecciona con C se pueden encontrar bolsillos de 8 MR en lugar de las cavidades.

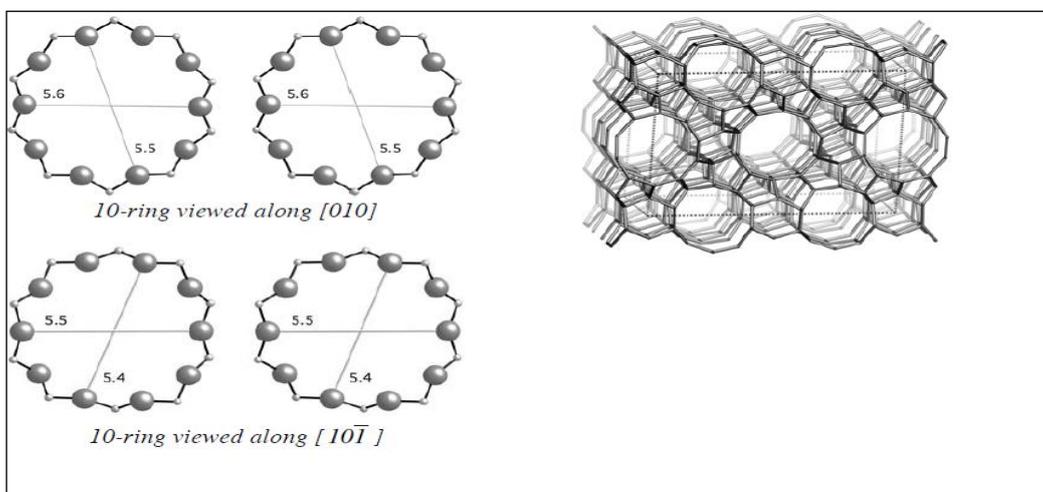
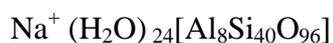


Figura10:Estructura TUN

1.3.2.5. Zeolita Modernita (MOR)

La Mordenita^[35,36] es una zeolita sintética de estructura isomórfica equivalente a la natural del mismo nombre. Posee una estructura ortorrómbica y tiene como fórmula general:



Esta zeolita tiene un sistema de canales con anillos de 12 miembros, a lo largo del eje c, con un diámetro de 6,5 x 7,0 Å, tal y como se observa en la Figura 11. Se considera unidireccional, ya que posee otra serie de canales perpendiculares que cruza a los de 12 MR, formados por anillos de 8 miembros, elípticos, de 2,6 x 5,7 Å, pues no son lo suficientemente grandes para que difundan por su interior los aromáticos de la fracción BTX.

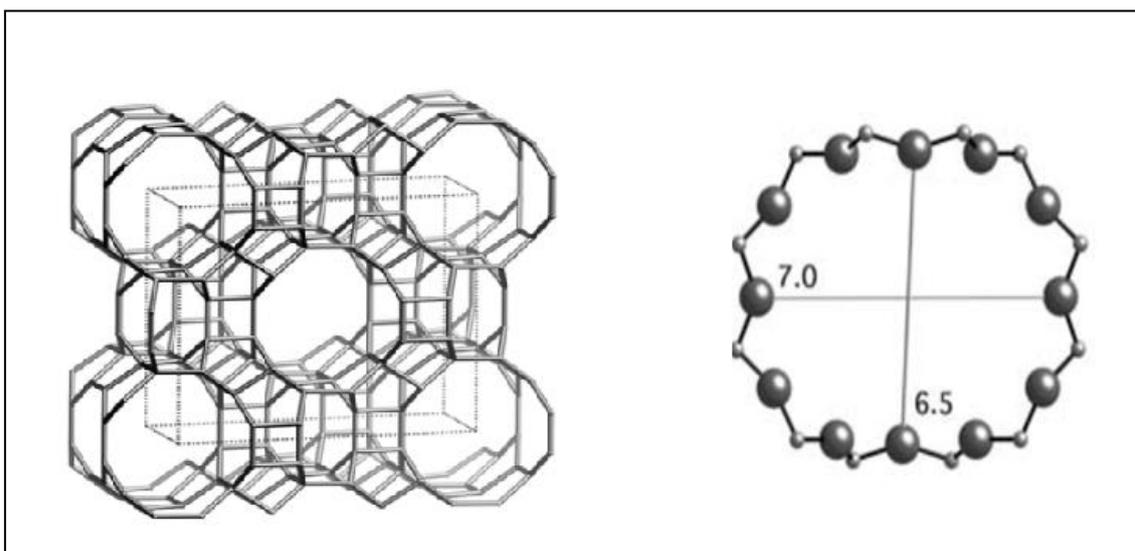


Figura 11: Estructura MOR

1.3.2.6. Zeolita ITQ-27 (IWV)

La zeolita ITQ-27^[37], se encuentra codificada según la clasificación de la IZA como IWV. Presenta una estructura bidimensional que incluye canales lineales de 12 miembros en una dirección ([001]) con una apertura de $6.9\text{Å} \times 6.2\text{Å}$, como se muestra en la Figura 12. En una segunda dirección ([010]), se encuentran los canales tortuosos con aperturas de 14 miembros c ($8.5\text{Å} \times 7.2\text{Å}$) conectadas con canales de 12 miembros, estos, están dispuestas de tal manera que una molécula debe atravesar a lo largo de la mitad de la celda unidad de 12 miembros para llegar a la próxima apertura de 14 miembros. Por lo tanto, la estructura se describe mejor como una estructura bidimensional con canales de doce miembros.

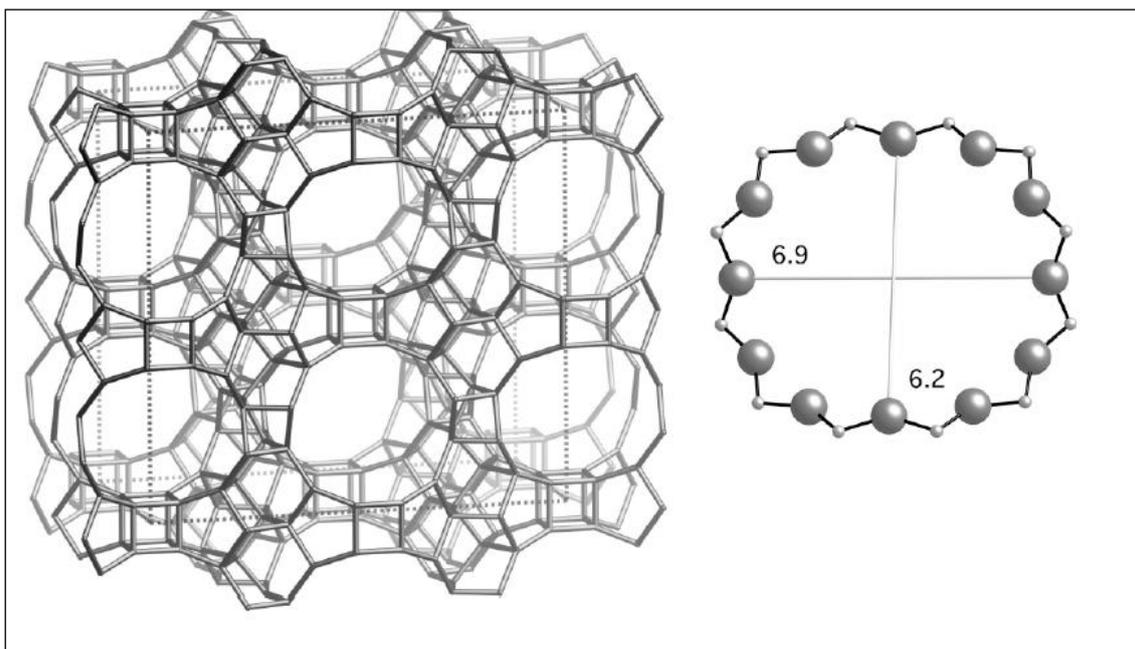


Figura 12: Estructura IWV

1.3.2.7. Zeolita Beta (BEA)

La zeolita Beta presenta una estructura de poro grande, e isoestructural con la zeolita natural tschernichita ^[38,39]. Su composición química por celda unidad puede expresarse como:



La estructura de esta zeolita es bastante compleja ya que está formada, al menos por dos polimorfos A y B, los cuales poseen simetrías diferentes (tetragonal y monoclínica). Los dos polimórfos presentan un sistema tridireccional de tres tipos de canales, abiertos a través de 12 miembros, de sección elíptica y perpendicular entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos. En el cruce de estos tres canales existen unas cavidades cuyas dimensiones varían entre 0,9 y 1,0 nm. Los dos canales paralelos a los ejes a y b son rectos y tienen un diámetro medio de 7,6 x 6,4 Å mientras que los canales paralelos al eje tienen un diámetro de 5,5 x 5,5 Å, siendo algo más tortuoso, tal y como se muestra en la Figura 13.

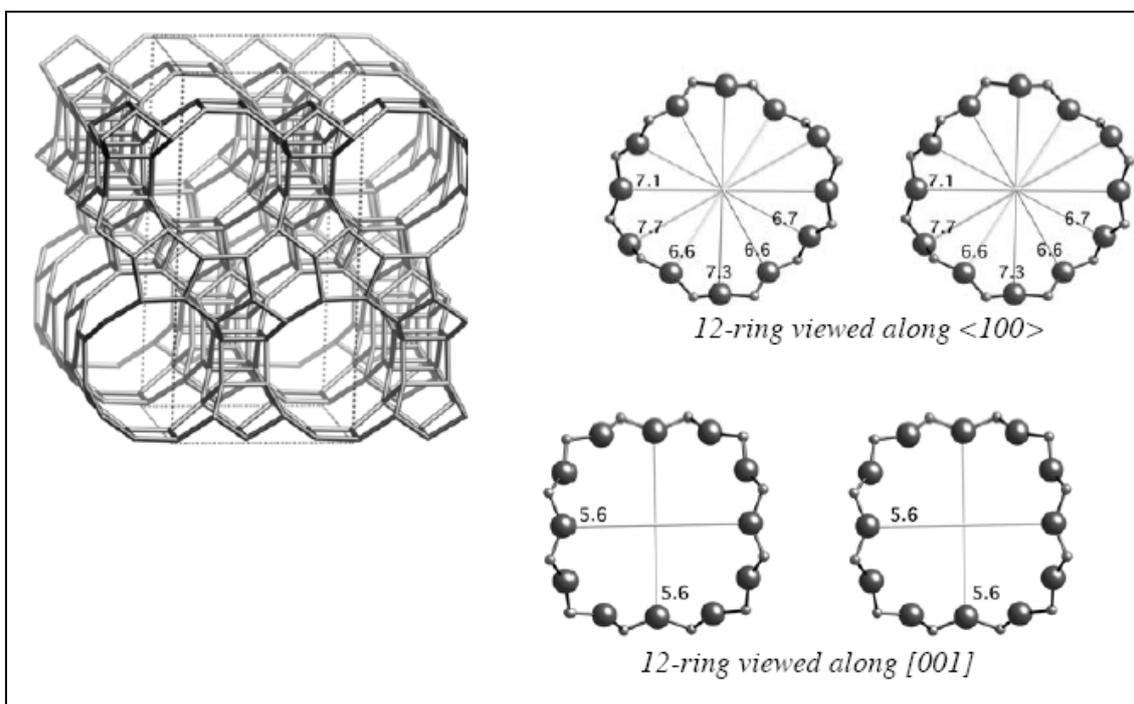


Figura 13: Estructura BEA

1.3.2.8. Zeolita ITQ-39

La estructura de la zeolita ITQ-39 todavía no ha sido resuelta, pero recientemente se ha realizado un estudio donde, se han combinado técnicas de caracterización y reacciones catalíticas test con la finalidad de predecir la topología de este nuevo material ^[40] con esto se puede decir que la estructura está constituida por:

- Un sistema tridireccional de poro grande con un diámetro efectivo inferior a la zeolita Beta.
- Un sistema tridimensional de canales de tamaño de poro medio y grande interconectados.

1.3.2.9. Zeolita SSZ-33 (CON)

La zeolita SSZ-33^[41,42] (estructura CON según la IZA). Contiene un sistema de poros tridimensionales, que da acceso al interior del cristal a través de anillos de 10 y 12 miembros (Figura 14). Este material es un ejemplo de diseño específico de una arquitectura de microporo. Contiene las unidades de construcción de 4=4-1, que han sido previamente encontradas solo en zeolitas naturales.

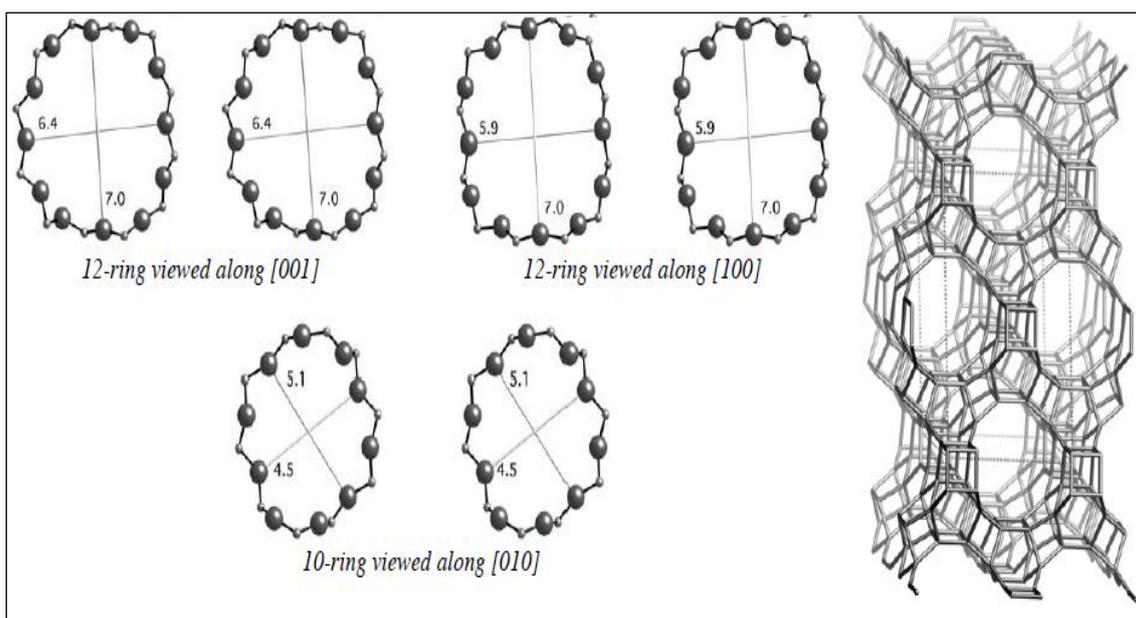


Figura 14: Estructura CON

1.3.2.10. Zeolita ITQ-22 (IWW)

La zeolita ITQ-22^[43,44] se encuentra clasificada según la IZA como IWW. Es una zeolita que contiene canales de diferentes tamaños en la misma estructura. La ITQ-22 contiene totalmente interconectados los poros de 8, 10, y 12 MR, con ventanas de 4.52 x 3.32, 5.86 x 4.98, 6.66 x 6.66 Å, respectivamente. El sistema de canales que presenta la ITQ-22 es tridimensional. Esta es la primera estructura zeolítica que contiene canales de 8, 10, y 12 MR entrecruzados, tal y como se muestra en la Figura 15. El material muestra unas importantes propiedades de selectividad de forma en catálisis introducida a través del canal de jerarquía.

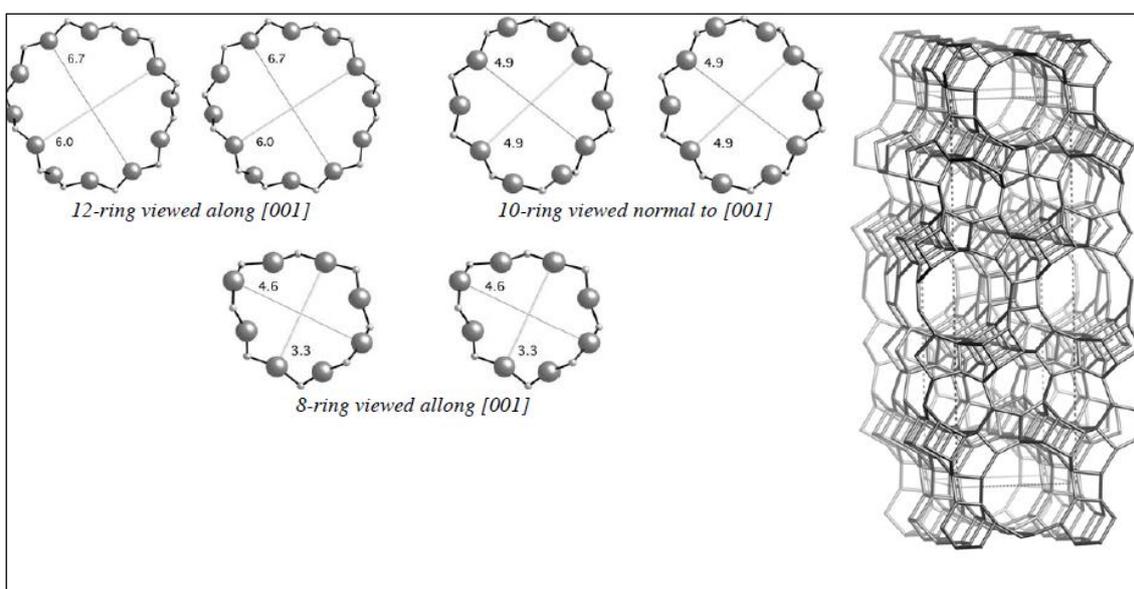


Figura 15: Estructura IWW

1.3.2.11. Zeolita ITQ-33

La zeolita ITQ-33 ^[47,48], presenta una intersección de sistema de canales de 10-por 18 anillos. Presenta una topología de sistemas de canales tridireccional en el cual hay canales rectos extra grandes con aperturas circulares de 18 T-átomos a lo largo de la dirección del eje c, que conduce a un diámetro de poro cristalográfico de 12.2 Å. Un sistema de canales de 10 anillos en el plano a-b, con apertura de 6.1 x 4.3 Å, los cuales interconectan con los canales de 18 anillos (Figura 16).

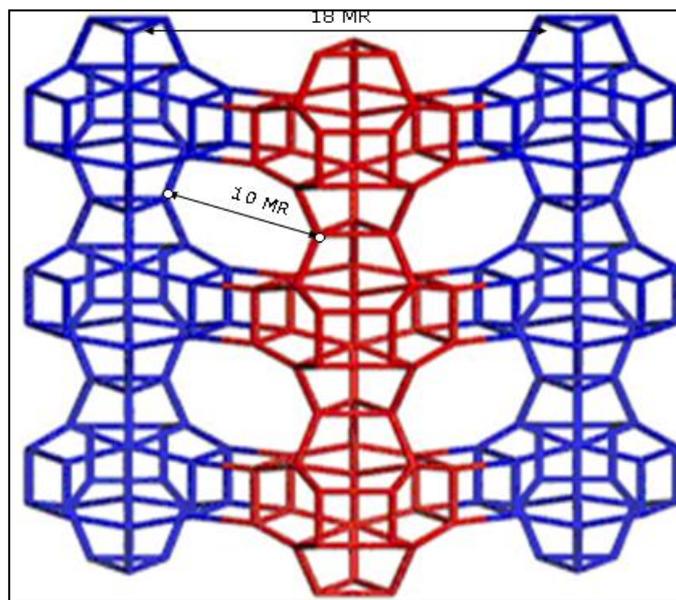


Figura 16: Zeolitas ITQ-33

1.4. Referencias bibliográficas

- [1] Leiby S.M, Chang E, PEP Report 182A, Stanford Res. Inst., Menlo Park, CA, (1997).
- [2] The 1991 World Petrochemical Industry Survey-Aromatics, Parpineli TECNON srl, Milan, Italy (1991).
- [3] Hatch L. F., Mater S., Hydrocarbon Process, 58 (1) (1979) 189.
- [4] Collins D.J., Medina R.j., Davis B.H., *Xylene isomerisation by ZSM-5 zeolite Catalyst*, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983).
- [5] Hsu Y.S., Lee T. Y., Hu H.C., *Isomerization of etilbenzene and m-xylene on zeolites*, Ind. Eng. Chem. Res.27 (1988) 942.
- [6] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Chemical Industries Series, Vol. 36, Marcel Dekker, 1989, Chapter 6.
- [7] Guisnet M. and Gnep N.S., in Ribeiro F., Rodrigues A.E., Rollmann L.D and Naccache C., *Zeolites: Science and Technology* (NATO ASI Series, Vol. 80), (1984), 571.
- [8] La Cosse T., Low C.D and Lin D., Hydrocarbon Technology International, Sterling Publications, (1993), 125.
- [9] Birke P., John H., Neubauer H.D., Klempin J. and Schreiber E., Oil Gas - European Magazine, 4 (1991) 28
- [10] Kaeding W.W., Barile G.C., Wu M.M., Catal. Rev.-Sci. Eng. 26 (1984) 597
- [11] Halgeri A.B., Das J., Catal. Today 73 (2002) 65-73
- [12] Olson D.H., Haag W. O., ACS Symp. Ser. 248 (1984) 275
- [13] Mobil TDP-3 Brochure, Mobil Technology Company.
- [14] Han S., Shihabi D. S. Absil R.P.L, Huang Y.Y., Leiby S.M., Marler D.O., McWilliams J.P., Oil Gas J. 21 (1989) 83.
- [15]. Karge H.G, Ladebeck J., Sarbak Z., Hatada K., Zeolites 2 (1982) 94.

- [16] Karge H.G., Hatada K., Zhang Y., Fiedorow R., Zeolites 3 (1983) 13.
- [17] Karge H.G., Wada Y., Weitkamp J., Ernst S., Girrbach U., Beyer H.K., in: Kaliaguine S., Mahay A. (Eds.), Catalysis on the Energy Science, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 19, (1984), 101.
- [18] Weitkamp J., Ernst S., Jacobs P.A., Karge H.G., Erdö I, Kohle-Erdgas-Petrochem. 39 (1986) 13.
- [19] Karge H.G., Ernst S., Weihe M., Weiss U., Weitkamp J., in: Weitkamp J., Karge H.G., Pfeifer H., Hölderich W. (Eds.), Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 84, Part C
- [20] Arsenova N., Haag W.O., Karge H.G., in: Beyer H.K., Karge H.G., Kiricsi I., Nagy J.B (Eds.), Catalysis by Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 94, Elsevier (1995), 441.
- [21] Arsenova N., Haag W.O., Karge H.G., in: Chon H., Ihm S.K., Uh Y.S. (Eds.), Progress in Zeolites and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 105, Part B, 1997, 1293.
- [22] Report of the IZA Catalysis Commission: IZA Newsletter No. 4, Zeolites 14 (1994) 387.
- [23] Mcbaim J.W., Ed. Rutledge and Son, London, capítulo 5, 1032
- [24] Corma A., J. Catal 216 (2003) 298
- [25] Corma A., Chem. Review. 97 (6) (1997) 2373
- [26] Breck D. W, Zeolite Molecular Sieves; Wiley: New York, (1974), 771
- [27] Weitkamp J., Solid State Ion. 131 (2000) 175
- [28] Van der Waal J. C., Van Bekkum H.J., Porous Mater. 5 (1998) 289
- [29] Lowenstein W., Am. Min. 39 (1954) 92
- [30] Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M. *Structure of synthetic zeolite ZSM-5*, Nature, 272, (1978) 437.

- [31] Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M. *Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5*, J. Phys. Chem., 85, (1981) 2238.
- [32] Leonowicz, M.E., Lawton, J.A., Lawton, S.L. and Rubin, M.K. *MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel Systems* Science, 264, (1994) 1910.
- [33] Baerlocher, Ch., Gramm, F., Massüger, L., McCusker, L.B., He, Z., Hovmöller, S. and Zou, X. *Structure of the polycrystalline zeolite catalyst IM-5 solved by enhanced charge flipping* Science, 315, (2007) 1113.
- [34] Gramm, F., Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Warrender, S.J., Wright, P.A., Han, B., Hong, S.B., Liu, Z., Ohsuna, T. and Terasaki, O., *Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy*, Nature, 444, (2006) 79.
- [35] Meier, W.M. *The crystal structure of mordenite (ptilolite)* Z. Kristallogr., 115, (1961) 439.
- [36] Eapen, M.J., Reddy, K.S.N., Joshi, P.N. and Shiralkar, V.P. *Synthesis of a Gallosilicate Analogue of High Silica, Large Port Mordenite*, J. Incl. Phenom., 14, (1992) 119.
- [37] Dorset, D.L., Kennedy, G.J., Strohmaier, K.G., Diaz-Cabanias, M.J., Rey, F. and Corma, A. *P-derived organic cations as structure-directing agents: synthesis of a high-silica zeolite (ITQ-27) with a two-dimensional 12-ring channel system* J. Am. Chem. Soc., 128, (2006) 8862.
- [38] Rubin M.A., Pat. Eur. 159846 (1985)
- [39] Cambor M.A., Pérez-Pariente J., Zeolites 11 (1991) 202.
- [40] Moliner, M., González, J., Portilla, T., Willhammar, T., Rey, F., Llopis, F., Zou, X., Corma, A., *A New Aluminosilicate Molecular Sieve with a System of Pores between Those of ZSM-5 and Beta Zeolite*, J. Am. Chem. Soc
- [41] Lobo, R.F., Pan, M., Chan, I., Li, H.X., Medrud, R.C., Zones, S.I., Crozier, P.A. and Davis, M.E. *SSZ-26 and SSZ-33 - 2 Molecular Sieves with Intersecting 10-Ring and 12-Ring Pores* Science, 262, (1993) 1543.

[42] Lobo, R.F. and Davis, M.E. CIT-1: *A new molecular sieve with intersecting pores bounded by 10- and 12-rings*, J. Am. Chem. Soc., 117, (1995) 376.

[43] Corma, A., Rey, F., Valencia, S., Jorda, J.L. and Rius, J. *A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity*, Nature Materials, 2, (2003) 493.

[44] Gramm, F., Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Warrender, S.J., Wright, P.A., Han, B., Hong, S.B., Liu, Z., Ohsuna, T. and Terasaki, O. *Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy*, Nature, 444, (2006) 79.

[45] Corma, A, Díaz-Cabañas M.J, Jordá JL, Martínez C, Moliner M, *High- throughput síntesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10- member ring*, Nature (2006).

[46] Moliner M, Díaz-Cabañas M J, Fornés V, Corma A, *Synthesis methodology, stability, acidity, and catalytic behaviour of the 18 X 10 member ring pores ITQ-33 zeolite*, Journal of catalysis 254 (2008) 101.

Capítulo 2: Objetivo

2. Objetivo del trabajo de investigación

Benceno, tolueno y xilenos (BTX) son los tres materiales básicos para muchos intermedios de los derivados aromáticos. La desproporción de tolueno, es una reacción importante industrialmente para producir *p*-xileno y benceno a partir de tolueno de menor valor. Aunque esta reacción se lleva a cabo industrialmente desde hace tiempo, hay varios factores como: el tipo de catalizador, efecto de las variables de reacción, el gas portador...los cuales, juegan un papel importante en la mejora de la formación del producto.

Por lo tanto, los objetivos de este trabajo de investigación son:

- Buscar zeolitas que presenten elevada conversión en los procesos de transformación de la fracción BTX y alcanzar elevadas selectividades con las mínimas impurezas posibles.
- Relacionar los resultados obtenidos de actividad y selectividad tanto con las características estructurales como con la acidez de los catalizadores que se han empleado.

Realizar estos procesos en fase heterogénea, con lo cual el catalizador en fase sólida es fácil de recuperar, se generan menos subproductos y contaminantes, lo que supone una reducción de costes de operación. De esta manera, también se cumplen uno de los objetivos de la “Química verde”.

Capítulo 3: Experimental

3. Experimental

3.2. Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo se describen brevemente a continuación:

3.2.1. *Gases*

Todos los gases empleados fueron suministrados por la Sociedad Española de Carburos Metálicos S.A, pertenecientes al grupo Air Products. En la Tabla 6, se muestran las características de los gases empleados:

Tabla 6 Propiedades de los gases empleados

Gas	Tipo	Pureza (%)
Helio	Premier	>99.992
Aire	Premier	>99.995
Nitrógeno	Premier	>99.999
Hidrogeno	Premier	>99.992

3.2.2. *Líquidos*

En la Tabla 7, se adjuntan las propiedades de los reactivos líquidos, empleados en este trabajo:

Tabla 7 Propiedades de los reactivos líquidos empleados

Reactante	Suministro	Pureza (%)	Masa Molecular (g/mol)	T_{normal de ebullición} (°C)	Densidad (g/cc)
Etilbenceno	Fluka	>98,0	106.17	136,0	0.867
m-Xileno	Sigma-Aldrich	>99.9	106,00	138.5	0.868
Tolueno	Sigma -Aldrich	>99.9	92.14	110.6	0.867

3.2.3. *Sólidos*

La mayoría de los catalizadores empleados en el presente trabajo han sido sintetizados en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), entre ellos se encuentran: MCM-22, IM-5, TNU-9, ITQ-27, ITQ-39, SSZ-33, ITQ-22 e ITQ-33

También se han empleado diversas zeolitas comerciales como son:

- MOR con referencia (CBV21A) y la Beta con referencia (PQ13), que han sido suministradas por la casa Zeolite International.
- ZSM-5 con referencia (TZP-322), que ha sido suministrado por la casa TRICAT. Inc.
- Vidrio picado para relleno. Distribución de tamaño desde 0.75 a 1.00 mm.

3.3. Materiales catalíticos

3.3.1. *Síntesis de los catalizadores estudiados*

El procedimiento habitual de síntesis suele incluir los siguientes pasos:

Obtención de un gel que contendrá significativamente:

- La sílice correspondiente al aluminosilicato final deseado
- Una cierta cantidad de metal combinado, aluminio (síntesis directa) o boro (síntesis vía borosilicato). En el caso de emplear boro, se requerirá un posterior intercambio con aluminio para obtener la zeolita correspondiente.
- Una molécula de gran tamaño que actuará como agente director de la estructura (OSDA)
- Un medio acuoso o fluorhídrico acuoso

El proceso de cristalización se lleva a cabo en autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón a temperatura.

El material obtenido debe someterse a un filtrado, lavado y secado.

3.3.1.1. Zeolita MCM-22 (MWW)

La zeolita MCM-22 fue sintetizada empleando la hexametenimina (HM) como OSDA siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía ^[1].

3.3.1.2. Zeolita IM-5 (IMF)

La zeolita IM-5 se ha sintetizado en condiciones hidrotermales siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía ^[2], en el que se ha empleado dos sales cuaternarias como agentes directores de estructura. La composición del gel final que se obtiene es de:



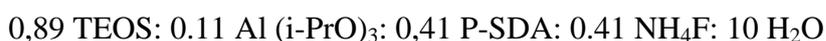
3.3.1.3. Zeolita TNU-9 (TUN)

La zeolita TNU-9 se ha sintetizado en condiciones hidrotermales siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía ^[3], en el que se ha empleado 1,4-dibromobutano (1,4-DBB) y 1-metilpirrolidina (1-MP) como agentes directores de estructura, en un gel de composición química molar:



3.3.1.4. Zeolita ITQ-27 (IWV)

La síntesis se llevo a cabo en condiciones hidrotermales tal y como se explica en la bibliografía ^[4] con una composición del gel.



donde :

- TEOS es tetraetilortosilicato.
- P-SDA es un agente director de estructura que contiene fósforo.

3.3.1.5. Zeolita SSZ-33 (CON)

La zeolita SSZ-33 se sintetiza en estado anhidro, en términos de relaciones molares de óxido de la siguiente manera:



donde:

- M es un catión de metal alcalino
- W es una fuente de boro
- Y fuente de silicio o germanio
- Q es el triclorodecano amonio cuaternario.

El procedimiento, se encuentra descrito en la bibliografía ^[5].

3.3.1.6. Zeolita ITQ-22 (IWW)

La zeolita ITQ-22 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía ^[6], El gel de síntesis tiene la siguiente composición molar:



3.3.1.7. Zeolita ITQ-33

La composición de un gel de síntesis típico para obtener la ITQ-33 en medio fluorado es el siguiente:



El procedimiento de síntesis se encuentra descrito en la bibliografía ^[7].

3.3.2. *Técnicas de Caracterización*

3.3.2.1. *Difracción de RX*

La difracción de RX de las muestras en polvo se ha empleado para identificar la estructura cristalina de una muestra sólida. Los espectros obtenidos son comparados con aquellos recopilados en el atlas de zeolitas publicado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

La medida de DRX además de proporciona información acerca del tipo de estructura cristalina de la muestra, permite la cuantificación de la cristalinidad relativa de una muestra al ser comparada respecto a un patrón.

3.2.2.2 *Adsorción/desorción de nitrógeno*

El estudio de las propiedades texturales de los catalizadores es de gran importancia en catálisis heterogénea ya que permite cuantificar la microporosidad, la mesoporosidad y superficie externa del sólido. Estas propiedades del catalizador son de vital importancia a la hora de entender el comportamiento catalítico del sólido en relación con su sistema de canales y su capacidad de adsorción /difusión.

Estas medidas permiten cuantificar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos.

3.3.2.2. *Espectroscopia infrarroja*

La espectroscopia infrarroja es una técnica que permite obtener información de la estructura, superficie y propiedades acido-básicas de materiales sólidos. En este trabajo, se ha empleado esta técnica en combinación con la adsorción/desorción de una molécula sonda básica (piridina), de forma que es posible obtener una estimación del número y distribución de fuerza de centros ácidos tanto de tipo Brønsted como Lewis presentes en la muestra sólida.

3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha empleado para determinar la morfología de los cristales de las distintas zeolitas estudiadas, su distribución de tamaños y, por tanto, el tamaño medio de cristal.

3.3.2.4. Análisis químico

Esta técnica se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por los átomos en el estado fundamental. La atomización de la muestra se produce por aspiración de una disolución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador que provoca la descomposición de las moléculas presentes en partículas gaseosas elementales. Esta técnica se emplea para determinar el contenido de silicio, aluminio, germanio de los catalizadores.

3.3.2.5. Caracterización de los materiales zeolíticos empleados

En la tabla 6, se ha resumido toda la información correspondiente a las muestras zeolíticas empleadas en este trabajo

Tabla 6. Caracterización de los materiales zeolíticos empleados

Sample	ZSM-5	MCM-22	IM-5*	TNU-9	MOR	ITQ-27	Beta
	TZP302A	VIK-29	IM250.53.54	H-SR1923	CBV21A	VIK170	PQ 13
(T+4/T+3) (ICP)	11	15	12	14	10	20	13
Si/Ge (ICP)	-		-		-		
S BET (m ² /g)	391	465	358	362	451	498	586
V micro (cm ³ /g)	0,17	0,18	0,17	0,17	0,2	0,23	0,21
Tamaño de cristal (µm)	0,20	0.3-0.5	0,3	0,2-0,5	0,3-0,5	0,2-0,3	
Brönsted Acidity (a.u.10 ³)							
T = 423K	0	271	300	397	372	95	159
T = 523K	325	259	279	350	318	82	110
T = 623K	233	214	240	245	177	40	49
T= 673 K	129	0					
Lewis Acidity (a.u.10 ³)							
T = 423K	0	196	117	123	37	130	386
T = 523K	67	158	97	123	49	250	371
T = 623K	86	145	110	111	44	98	325
T= 673 K							

Continuación Tabla 6. Caracterización de los materiales zeolíticos empleados

Sample	ITQ-39	SSZ-33	ITQ-22	ITQ-33
	MMJPr63c	MD166/20	SR201A	MMHX478
(T+4/T+3) (ICP)	13	20	37	20
Si/Ge (ICP)			4,8	2
S BET (m ² /g)	547	500	451	690
V micro (cm ³ /g)	0,17	0,21	0,19	0,3
Tamaño de cristal (mm)	0,1-0,5		0,1-0,2	0,05
Brönsted Acidity (a.u.10 ³)				
T = 423K	95		56	44
T = 523K	40	95	31	15
T = 623K	17	158	6	5
T= 673 K		110		
Lewis Acidity (a.u.10 ³)				
T = 423K	420		160	266
T = 523K	340	28	100	108
T = 623K	322	126	51	70
T= 673 K		95		

3.4. Sistemas de reacción

Todos los procesos reactivos se han llevado a cabo en fase vapor a presión atmosférica, en un reactor de tipo tubular, de lecho fijo que opera en continuo (11mm de diámetro interno). El reactor se encuentra situado en el interior de un horno tubular eléctrico con control independiente de temperatura. En la parte superior se vaporiza y precalienta el alimento, mientras que en la parte inferior se sitúa el lecho catalítico.

3.4.1. *Condiciones de reacción*

En la desproporción de tolueno se realizaron los experimentos a 450°C, en cambio para las reacciones de desproporción de Etilbenceno e isomerización de *meta*-xilenos los experimentos se llevaron a cabo a 350°C. En todos ellos se ha mantenido el sistema a presión atmosférica empleando N₂ como gas inerte portador con una relación molar aromático:N₂ igual a 1:4.

La activación de las zeolitas se ha realizado en corriente de nitrógeno excepto la zeolita.

El programa de temperaturas ha sido el siguiente:



El programa de activación es diferente en el caso de la mordenita y la ZSM-5 ya que se suministra en forma amónica, por lo que se han de activar a mayor temperatura para liberar los amonios:



Una vez finalizada la activación, el reactor se lleva a la temperatura de reacción.

3.4.2. Descripción del modo de operación

La mezcla reactiva es introducida por la parte superior del reactor con ayuda de una bomba perfusora Cole Parmer 74900 Series, con jeringa Hamilton 10 ml. La capacidad de impulsión sobre el émbolo de la jeringa permite dosificar el alimento con el caudal deseado de forma constante.

El alimento es arrastrado por el gas portador nitrógeno a través del relleno de vidrio, lo que favorece la adecuada distribución homogénea antes de alcanzar el lecho catalítico.

La zona de reacción está constituida por el catalizador (tamaño de partícula 0.3 y 0.5 mm), soportado mediante una placa porosa de vidrio.

La salida del reactor está conectada a un sistema de almacenaje de muestras, el cual dispone de seis LOOPS o compartimentos, que permanecen a 220°C con el fin de mantener la mezcla en fase vapor. Este sistema está programado para recoger automáticamente muestras a distintos tiempos de reacción (1, 10, 30, 60, 180 y 360 segundos). Tras cada experimento es necesaria la regeneración del catalizador para quemar el coque que se deposita sobre el catalizador, responsable de la desactivación. El proceso se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de aire seco y puro aplicando el siguiente programa de temperatura:

0 $\xrightarrow{10'}$ 300 $\xrightarrow{45'}$ 450 $\xrightarrow{60'}$ 450 $\xrightarrow{60'}$ 515 $\xrightarrow{180'}$ 515 $\xrightarrow{60'}$ 450

3.4.3. Análisis de los productos

Los productos de reacción son analizados en un cromatógrafo de gases conectado en serie, modelo Hewlett Packard 6890 Series, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar TR-WAX de 60 metros de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. La señal se registra con un software de Agilent ChemStation. Las condiciones de operación del cromatógrafo durante el análisis de los productos se observan en la Tabla 9 y el programa de temperaturas del horno se especifica en la Tabla 10.

Tabla 9: Condiciones de operación del cromatógrafo

Flujo de He (columna)	1.1	ml /min
Flujo de aire	290	ml /min
Flujo de H ₂	29	ml /min
Relación de Split	60:1	
T del reactor	300	°C
T del inyector	270	°C

Tabla 10: Programa de temperatura del horno.

Reactivo	T inicial	t inicio	Rampa	T final	t final
	°C	min	°C/min	°C	min
Tolueno	65	35	10	145	10
Etilbenceno	70	35	10	170	20
m-Xileno	65	35	10	145	10

En la Tabla 11 se reflejan los productos analizados más importantes con sus tiempos de retención en la columna, en las condiciones de análisis, y los factores de respuesta del detecto a esos productos según Dietz^[8].

Tabla 11: Tiempos de reacción y factores de respuesta según Dietz^[8]

Compuesto	t _R (min)	FR _j
Benceno	9.5	1.12
Tolueno	14.4	1.07
para-Xi	22.1	1.00
meta-Xi	22.9	1.04
orto-Xi	28.9	1.02
1,3,5 TMB	37.9	0.98
1,2,4 TMB	40.5	0.97
1,2,3 TMB	43.0	0.98

A continuación se muestra un cromatograma (Figura 17) correspondiente a la desproporción de tolueno, donde se indica la asignación de picos y las áreas correspondientes. A partir de estas áreas se han elaborado las hojas de cálculo para determinar la conversión y la selectividad.

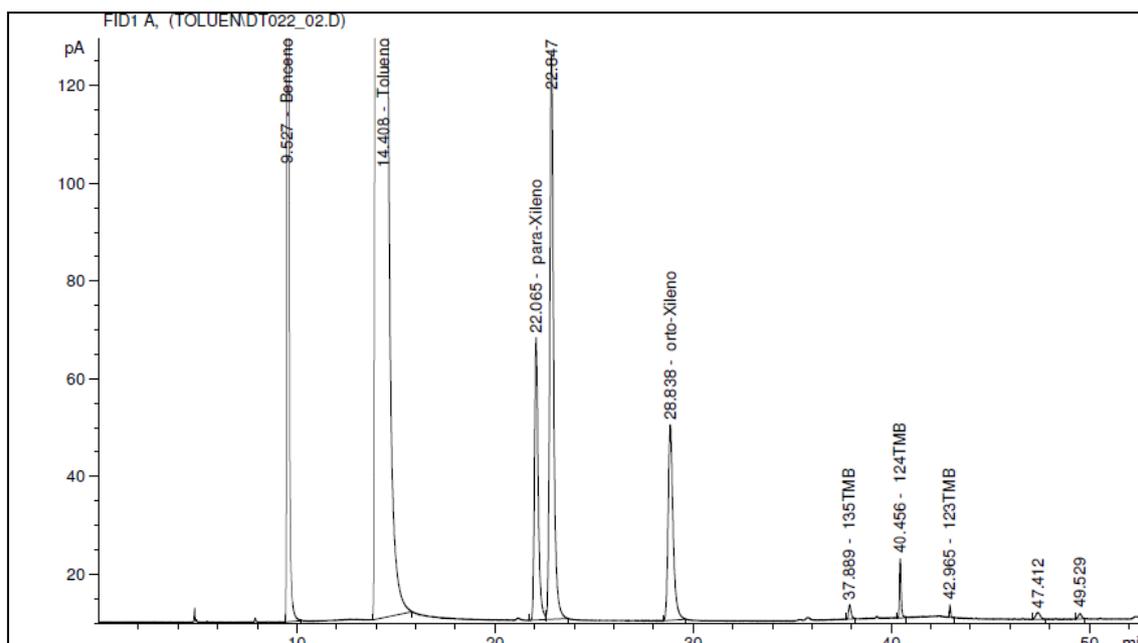


Figura 17: Cromatograma de la desproporción de tolueno

3.4.4. Cálculos de rendimiento y conversión

El detector de ionización de llama (FID) produce una señal que es proporcional a la cantidad de masa de muestra detectada. Esta señal debe ser modificada por un factor de corrección que depende exclusivamente del producto analizado, independientemente de la temperatura, tipo y flujo de gas portador o concentración del mismo, presentando un error de $\pm 3\%$. Los valores de estos factores de corrección fueron determinados por Dietz para gran cantidad de compuestos. Para obtener el área real se debe dividir el área obtenida con el integrador en el factor de corrección:

$$AC_j = \frac{A_j}{FR_j} \quad ec. 1$$

donde A_j es el área cromatográfica y AC_j es el área corregida del compuesto j , FR_j es el factor de respuesta o también conocido como sensibilidad relativa del compuesto j .

Para cada compuesto j su fracción másica (w_j) se definirá como:

$$w_j = \frac{AC_j}{\sum_{i=1}^s AC_j} \quad ec. 2$$

La fracción molar de cada compuesto (x_j) se puede calcular a partir de las fracciones másicas teniendo en cuenta el peso molecular (PM) de cada compuesto, según la siguiente ecuación:

$$x_j = \frac{w_j / PM_j}{\sum_{i=1}^s w_i / PM_i} \quad ec. 3$$

Los moles de cada compuesto (N_j) se obtienen del producto de la fracción molar (x_j) por los moles totales (N_T):

$$N_j = x_j \cdot N_T \quad ec. 4$$

Se define la conversión molar como:

$$X = \frac{\sum_{j=1}^s x_j N_j}{x_{Kinicial} N_{Totalinicial}} \quad ec. 5$$

La selectividad es un parámetro indicativo de la cantidad de un compuesto determinado respecto al total de productos de reacción. Su significado será la proporción relativa de un compuesto aromático obtenido, respecto del global. La siguiente ecuación muestra el cálculo realizado para obtener la selectividad:

$$S_j(\%) = \frac{N_j}{\sum_{i=1}^s N_i} \quad ec. 6$$

La selectividad es un parámetro importante a la hora de evaluar la calidad del producto de reacción, pero no es indicativo de la cantidad. El rendimiento nos permitirá determinar que catalizadores dan lugar a los productos de alta calidad y en cantidades adecuadas. Se puede definir el rendimiento al compuesto j según la siguiente ecuación:

$$R_j(\%) = S_j \cdot X \quad ec. 7$$

3.5. Referencias bibliográficas

- [1] Kolodziejcki W., Zicovich-Wilson C., Corell C., Perez-Pariente J., and Corma A., , *27Al and 29Si MAS NMR Study of Zeolite MCM-22*, J. Phys. Chem., 99, (1995), 7002.
- [2] By Lee, Song-Ho; Lee, Dong-Koo; Shin, Chae-Ho; Park, Yong-Ki; Wright, Paul A.; Lee, Mook W.; Hong, Bong S., *Synthesis, characterization, and catalytic properties of zeolites IM-5 and NU-88*, Journal of Catalysis, 215(1), (2003), 151.
- [3] Hong, S. B., Min, H. K., Shin, C. H., Cox, P. A. Warrender, S.J., Wright, P. A., *Synthesis crystal structure, characterization, and catalytic properties of TNU-9*, Journal of the American Chemical Society 129, (2007), 10870.
- [4] Portilla M.T, Dari D, Navarro M.T, Cantín A, Velamazán N., Llopis F, Rey F., and Corma A.; *ITQ-27: A large- pore zeolite for isomerization and disproportionation of BTX aromatics*.
- [5] Zones, I. Patent 4,963,337 (1990)
- [6] Sastre G., Pulido A., Castañeda R., and Corma A., *Effect of the germanium incorporation in the síntesis of EU-1, ITQ-13, ITQ-22 and ITQ-24 Zeolites*, J. Phys. Chem, B, 108, (2004), 8830.
- [7] Moliner M., Díaz-Cabañas M.J., Fornés V., Martínez C., Corma A., *Synthesis methodology, stability, acidity, and catalytic behavior of the 18×10 member ring pores ITQ-33 zeolite*, Original Research Article Journal of Catalysis, 254, (2008), 101.
- [8] Dietz, W. A. Response factors for gas chromatographic analysis, Journal of Gas Chromatographic, 5 (1967), 68.

Capítulo 4: **Resultados y Discusión**

4. Resultados y discusión

4.1. Isomerización y Desproporción de *meta*-xileno

La reacción de isomerización es considerada un proceso unimolecular en el que una molécula de *meta*-xileno fijada sobre un centro activo relocaliza uno de los grupos metilo, dando lugar a los isómeros *orto* o *para*.

También, se produce la desproporción de *meta*-xileno se da habitualmente por un mecanismo de reacción bimolecular a través de dos procedimientos alternativos:

- Primero se incorpora un protón de la zeolita sobre el *meta*-xileno dando lugar a un carbocatión con deslocalización de carga sobre el anillo ^[1,2].
- Segundo se pierde un protón del grupo metilo del *meta*-xileno hacia la zeolita, encontrándose la carga positiva sobre el grupo metilo ^[3,4].

Es decir, la formación de una molécula de *meta*-xileno adsorbida en un centro ácido da lugar a un carbocatión ^[5,6], que podría reaccionar con una segunda molécula retenida en el fuerte campo eléctrico existente en el interior de la estructura de la zeolita. Cabe esperar que esta segunda molécula no se encuentre sobre un centro ácido formando un carbocatión como la primera, ya que esto conllevaría una repulsión electrostática entre ellas que impediría que reaccionaran.

Se ha estudiado este proceso reactivo de *m*-xileno, ya que es considerada una buena reacción test para caracterizar la topología, tamaño y forma, de los canales de las zeolitas con diámetro de poro medio y grande ^[7,8,9,10].

La Tabla 12, muestra los resultados obtenidos en los experimentos realizados con cada catalizador y en función del tamaño de poro, medio (A), grande (B) y multiporo (C). En ella, se indica la conversión inicial alcanzada en los procesos elementales de isomerización y desproporción, así como la desactivación.

Tabla 12: Resultados de los experimentos de la isomerización de *meta*-xileno

A		ZSM-5	MCM-22	TNU-9
m _{catalizador}	mg	47,7	93,1	62,3
F _{m-Xileno}	mol /h	0,20	0,25	0,12
m/F	g cat.h/mol	0,24	0,76	0,51
Conversion inicial dem-xileno (%molar)				
Isomerización		18,8	12,1	25,3
Desproporción		0,5	2,3	24,4

B		MOR	ITQ-27	Beta
m _{catalizador}	mg	75,4	93,9	36,1
F _{m-Xileno}	mol /h	0,12	0,15	0,09
m/F	g cat.h/mol	0,61	0,64	0,37
Conversion inicial dem-xileno (%molar)				
Isomerización		22,9	11,7	29,7
Desproporción		36,6	16,2	10,3

C		ITQ-39	SSZ-33	ITQ-22	ITQ-33
m _{catalizador}	mg	80,5	64,4	82	100,9
F _{m-Xileno}	mol /h	0,15	0,12	0,10	0,10
m/F	g cat.h/mol	1,09	0,52	0,83	1,03
Conversion inicial dem-xileno (%molar)					
Isomerización		10,2	25,0	13,9	4,139
Desproporción		1,1	25,4	3,7	0,956

4.1.1. Parámetros característicos para diferenciar las estructuras zeolíticas

4.1.1.1. Relación *para/orto-xileno*

En primer lugar se analiza la relación ente los isómeros *para-* y *orto-xileno* (*p/o*) a la salida del reactor, es un indicativo de la velocidad de difusión de estas moléculas por el interior de los canales de los materiales zeolíticos. Pues el isómero *para-xileno* difunde con mayor velocidad por el interior de las zeolitas en comparación al isómero *orto-xileno*, debido al menor diámetro cinético. Las dimensiones de los tres isómeros se presentan en la Figura 18.

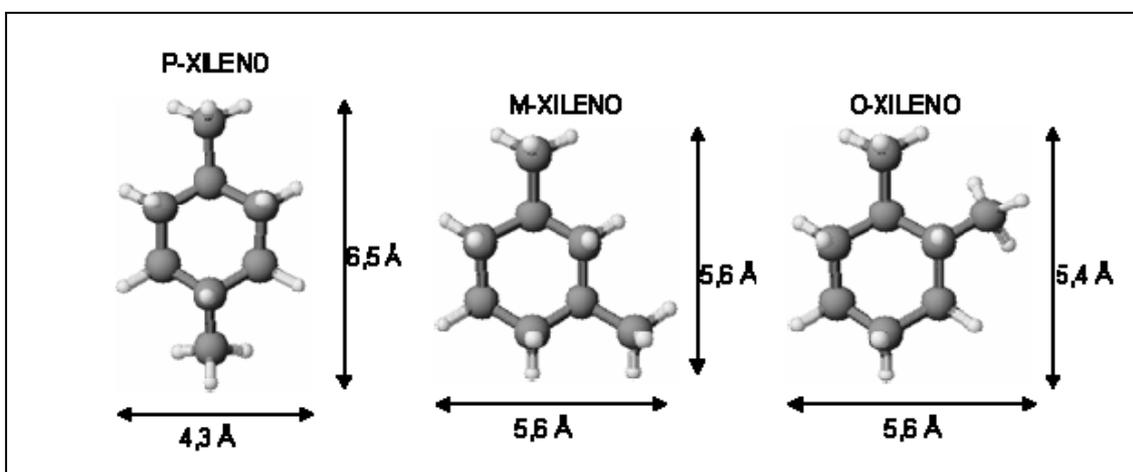


Figura 18: Dimensiones del *para-*, *meta-* y *orto-xileno*.

La selectividad a los productos de reacción, vendrá condicionada por dos factores fundamentales: posibilidad de formación de los intermedios de reacción y la relativa difusividad de los productos por los canales del catalizador. Por lo tanto, valores altos de la relación *p/o-xileno* se obtienen en la mayoría de las zeolitas de 10 MR, mientras que en zeolitas con canales de poro grande (12 MR) las diferencias difusionales de estos isómeros disminuyen y se obtienen valores menores en la relación *p/o*, próximos al equilibrio termodinámico (1,0).

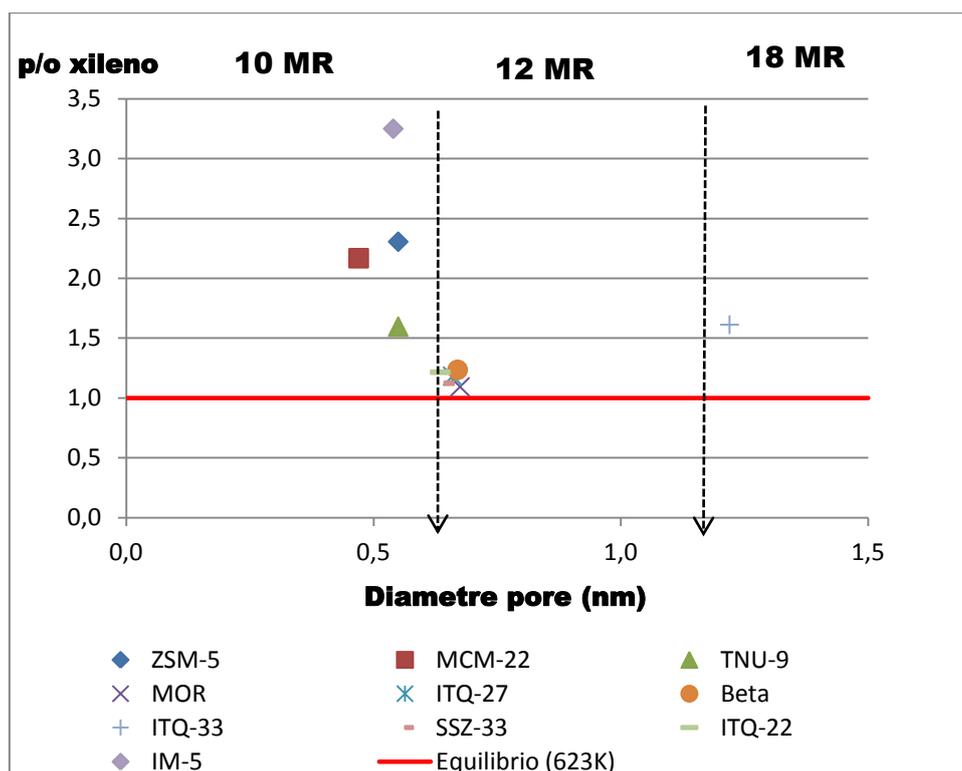


Figura 19: Relación *p/o*-xileno en función del diámetro de poro.

En la Figura 19 se ha representado la relación *p/o*-xileno en función del diámetro de poro de cada uno de los catalizadores empleados en este estudio. De forma general, observamos una significativa diferencia en los valores obtenidos en las estructuras de 10 MR y 12 MR.

La zeolita IM-5 es la que presenta la mayor relación *p/o*-xileno en comparación con el resto de materiales, esto pone en evidencia la rápida difusión del *para*-xileno al exterior tan pronto como se forma favorecido por la tridireccionalidad de la estructura. La zeolita MCM-22, también, presenta una elevada relación *p/o*-xileno, similar a la obtenida con la zeolita ZSM-5, pero en este caso puede ser debido tanto a los canales de 10 MR como a las “ventanas” por las que deben salir las moléculas albergadas en las “supercajas”. Todo ello restringe la difusión del isómero más voluminoso (*orto*-xileno).

Por otro lado, en la zeolita TNU-9 aunque tiene una estructura de poro medio, presenta una menor relación *p/o*-xileno en comparación a otras de este tipo (MCM-22 y ZSM-5), pues este material dispone de un diámetro de poro ligeramente superior y presenta cavidades de 12 MR en los cruces de los canales.

En las zeolitas de poro grande (12 MR) la relación *p/o*-xileno se aproxima al equilibrio termodinámico así ocurre en las zeolitas Beta (3D, 12x12x12 MR), la MOR (1D, 12 MR), ITQ-27 (2D, 12MR con cavidades en los cruces de 14 MR), SSZ-33 (3D, 10x12 MR) e ITQ-22 (3D 10x12MR), pues todas ellas disponen de suficiente espacio para que difundan ambos isómeros.

Sin embargo, llama la atención el comportamiento de la zeolita ITQ-33, pues presenta una relación *p/o*-xileno similar a una zeolita de poro medio, mientras que cabría esperar un comportamiento similar a una zeolita de poro grande, ya que dispone de poros de 18 MR, suficientemente grandes para permitir la difusión de los tres isómeros. Este resultado, nos hace pensar que los canales de 10 MR juegan un papel importante en el proceso de isomerización, mientras que el canal extra-grande de 18 MR, podría ser demasiado grande para estas moléculas, pudiendo difundir por estos canales sin interactuar con el catalizador. Por ello, las estructuras que disponen de canales de poro medio, presentan mayor *para*-selectividad en comparación a las zeolitas de poro grande.

4.1.1.2. Relación entre los procesos de isomerización y desproporciónación de meta-xileno

Otro indicativo es la relación entre las reacciones de isomerización y desproporciónación (I/D). La reacción de desproporciónación es una reacción bimolecular que requiere que dos moléculas de *meta*-xileno reaccionen por lo que es necesario disponer de suficiente espacio para albergar los voluminosos intermedios de reacción (Figura 20).

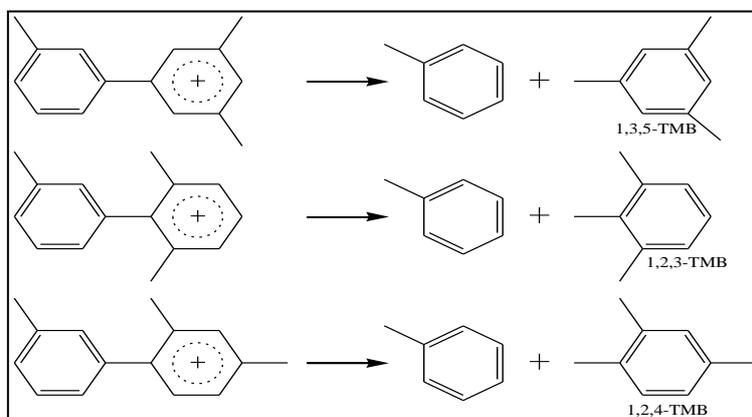


Figura 20: Intermedios de reacción en el proceso de desproporciónación de m-xileno

En la Figura 21 se ha representado la relación I/D obtenida para los diferentes materiales estudiados en función del diámetro de poro.

Las zeolitas con canales de poro medio (10 MR) presentan valores más elevados en la relación I/D que las zeolitas de canales de poro grande o extra-grande (≥ 12 MR).

La zeolita ZSM-5 presenta una alta relación I/D ya que no dispone de espacio suficiente para la formación de los intermedios voluminosos de la reacción bimolecular de desproporción.

La zeolita IM-5 posee una relación de I/D elevada pero menor que la ZSM-5, ya que, su estructura es tridireccional con canales de poro de 10 MR, posiblemente esta sea la razón de la mayor difusionalidad de los productos de la reacción de desproporción en comparación a la bidireccionalidad de la ZSM-5. Los materiales zeolíticos MCM-22 y la TNU-9, presentan una relación I/D menor, próximo al de las zeolitas de poro grande, ya que estas disponen en su estructura de cajas o cavidades respectivamente, las cuales favorecen la formación de los intermedios voluminosos de la reacción de desproporción.

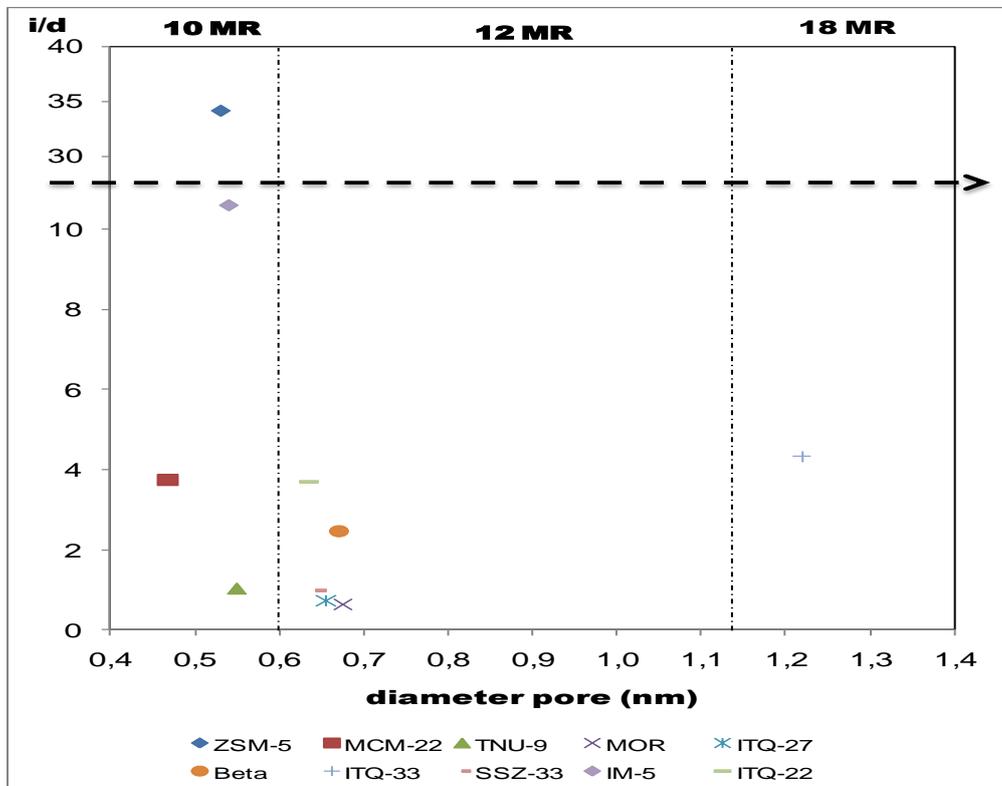


Figura 21: Relación isomerización a desproporción (i/d) en función del diámetro de poro.

En las zeolitas que contienen canales de poro grande, tales como la ITQ-27, SSZ-33, ITQ-22, Beta, Mordenita e ITQ-33, se obtienen valores más bajos en la relación I/D en comparación con el obtenido en otras zeolitas con canales medios (10 MR), es decir, el valor obtenido confirma la disposición de mayor espacio para producirse la reacción de desproporciónación de *m*-xileno.

A la vista de los resultados obtenidos se podría decir que la desproporciónación es significativa en las zeolitas con canales de poro grande.

4.1.1.3. Distribución de los trimetilbencenos

Por último el tercer parámetro a tener en cuenta, es la distribución relativa de los trimetilbencenos (TMB) formados mediante la reacción de desproporciónación (Figura 20). Los tres isómeros del TMB no están igualmente acomodados en las zeolitas de poro medio (10 MR), resultando el isómero 1,2,4-TMB el más favorecido. En cambio, en las estructuras zeolíticas de poro grande, la distribución de los TMB se aproxima al equilibrio termodinámico (1,3,5-TMB :1,2,4-TMB :1,2,3-TMB = 24: 68: 8).

En la Figura 22, se representa la distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB para cada una de las zeolitas estudiadas en el presente trabajo.

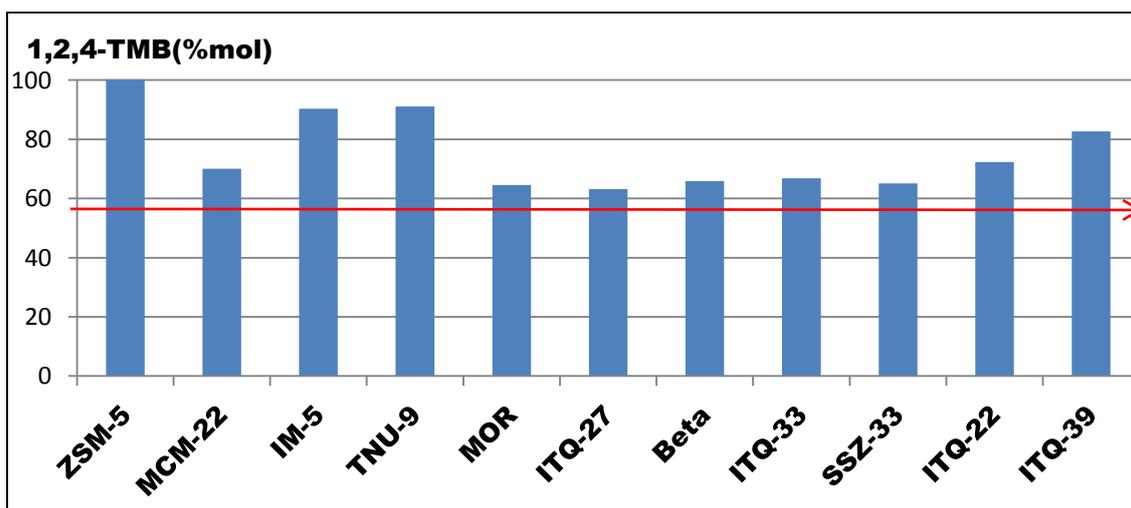


Figura 22. Distribución normalizada del isómero 1,2,4 TMB frente a los distintos materiales zeolíticos

Dentro de las zeolitas de poro medio, cabe destacar a la zeolita ZSM-5 ya que presenta un 100% en la distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB, esto se debe a que sólo se puede formar este isómero por el tamaño de poro que presenta. La zeolita TNU-9 también presenta una elevada formación al isómero 1,2,4-TMB, pero en este caso también se forman los otros dos isómeros, pues dispone de cavidades de 12 MR en los cruces de sus canales que permiten la formación de los mismos. La zeolita IM-5, muestra una respuesta similar a la zeolita TNU-9, ya que su estructura es tridireccional y con canales de poro de 10MR con cruces, donde puede llevarse a cabo la formación de los otros dos isómeros y difundan hacia el exterior. En el caso de la MCM-22, la distribución del isómero 1,2,4-TMB, se aproxima al equilibrio termodinámico, ya que juega un importante papel la superficie externa^[11].

En cambio, sobre las zeolitas de poro grande (MOR, Beta, ITQ-27) y multiporo (SSZ-33, ITQ-33 e ITQ-22), o zeolitas que contienen canales de estas dimensiones, la formación del isómero 1,2,4-TMB se aproxima al equilibrio termodinámico. Con la excepción de la zeolita ITQ-39 ya que presenta un diámetro de poro efectivo entre la ZSM-5 y la Beta, es decir que posee unas dimensiones de canal de poro entre 10 MR y 12 MR. Esta es la razón de que la formación del isómero 1,2,4-TMB, sea superior al equilibrio termodinámico, y de que se formen los otros dos isómeros^[12].

Con los resultados obtenidos en la reacción de isomerización de *meta*-xileno son preferibles las zeolitas de poro medio que no disponen de cavidades en su interior, tales como las zeolitas ZSM-5 e IM-5, ya que favorecen la *para*-selectividad y no hay suficiente espacio para formar los voluminosos intermedios de la reacción secundaria de desproporción. Sin embargo, aquellas estructuras zeolíticas de poro medio con cavidades (TNU-9) o que dispongan de canales de poro grande (MOR, Beta, ITQ-27, SSZ-33, ITQ-22 e ITQ-33), sí que son capaces de albergar estos voluminosos intermedios de reacción favoreciendo dicha reacción secundaria, por lo que es interesante el estudio de la desproporción de tolueno con estos catalizadores, ya que se prevé que se obtendrán buenos resultados.

4.2. Desproporción de tolueno

La desproporción de tolueno permite producir benceno y xilenos, en sus tres conformaciones, *para*, *meta* y *orto*. El proceso es útil para convertir el exceso de tolueno de las refinerías, con bajo interés industrial, en benceno y xileno, productos con un mayor valor añadido.

Los materiales zeolíticos empleados en la reacción de isomerización y desproporción de *meta*-xileno, serán también utilizados en la desproporción de tolueno. Cabría esperar que el proceso sea más significativo en aquellas zeolitas que contengan canales de poro grande, donde es más fácil la formación de los intermedios de reacción voluminosos de este proceso.

4.2.1. *Actividad del proceso*

La actividad del proceso se ha valorado realizando diversos experimentos en los que se ha variado la masa del catalizador o el flujo molar alimentado de tolueno. Se ha calculado la actividad global del proceso a cada uno de los productos a tiempo de reacción cero, ya que durante los experimentos se observa que en las condiciones de reacción empleadas, la actividad del catalizador disminuye con el tiempo en corriente, debido a la desactivación (formación de coque).

En la Figura 23 se ha representado la conversión inicial del proceso en función del tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del tolueno alimentado, m/F), agrupando los resultados en función del tamaño de poro de la estructura de la zeolita en: (A) medio, (B) grande y (C) multiporo.

En el proceso de desproporción de tolueno, se considera que juega un papel importante tanto las características estructurales como la acidez de las zeolitas. Por ello, se ha representado en la Figura 24 la conversión inicial de tolueno en función de la acidez de las muestras utilizadas, considerando los centros Brønsted a 350 °C, ya que en los procesos de isomerización y desproporción ha sido señalado que requieren centros ácidos Brønsted de fuerza media-alta^[13]. También se ha agrupando los resultados en función del tamaño de poro de la estructura zeolítica en: (A) medio, (B) grande y (C) multiporo.

Si comparamos las Figuras 23 B y 24 B y también las Figura 23 C y 24 C, se puede observar que las muestras que presentan una mayor acidez son las que dan una mayor actividad en el proceso de desproporción de tolueno, con lo que se puede establecer una clara relación entre estas dos magnitudes. Sin embargo, si comparamos las Figuras 23 A y 24 A, no se produce la misma relación, es decir la muestra que tiene la mayor acidez (ZSM-5) no es la que manifiesta la mayor actividad en el proceso, por lo tanto se debe considerar que la topología de la zeolita debe ser tomada en cuenta en la discusión de estos resultados.

La zeolita ZSM-5 es uno de los catalizadores más empleados en la industria para llevar a cabo la desproporción de tolueno, sin embargo, según nuestros resultados, como se aprecia en la Figura 23 A, es un catalizador que presenta baja actividad a pesar de poseer el mayor número de centros fuertes ácidos Brønsted (Figura 24 A). Su estructura es bidireccional con canales de poro de 10 MR y sin cavidades en su interior, lo que puede dificultar tanto la formación de los intermedios voluminosos de reacción como la difusión de algunos productos a tiempos de reacción cortos. Por otra parte la zeolita IM-5, posee un número de centros ácidos fuertes Brønsted menor que la ZSM-5 (Figura 24 A), no obstante, proporciona una actividad mayor que la zeolita ZSM-5, lo cual podría ser debido a que la zeolita IM-5 tiene una estructura tridireccional frente a la bidireccionalidad de la ZSM-5, lo que repercute en un mayor número de cruces entre canales y aumenta las posibilidades de difusión de las moléculas, favoreciendo la reacción bimolecular de desproporción de tolueno.

Si se comparan las zeolitas de poro medio bidireccionales (ZSM-5, la MCM-22 y la TNU-9), cabe destacar que la zeolita TNU-9 proporciona una actividad superior al resto de catalizadores (Figura 23 A). Esto puede ser debido a que esta presenta cavidades de 12 MR, en los cruces de los canales de 10 MR, las cuales permiten que se lleve a cabo la reacción bimolecular puesto que presentan un espacio suficiente para la formación de los intermedios voluminosos. Sin embargo, la zeolita MCM-22, también dispone de cavidades para albergar estos intermedios voluminosos de reacción, pero las ventanas de 10 MR por las que deben difundir al exterior los productos de reacción, son bastante pequeñas ($4 \times 5,5 \text{ \AA}$) con lo que pueden bloquearse con facilidad.

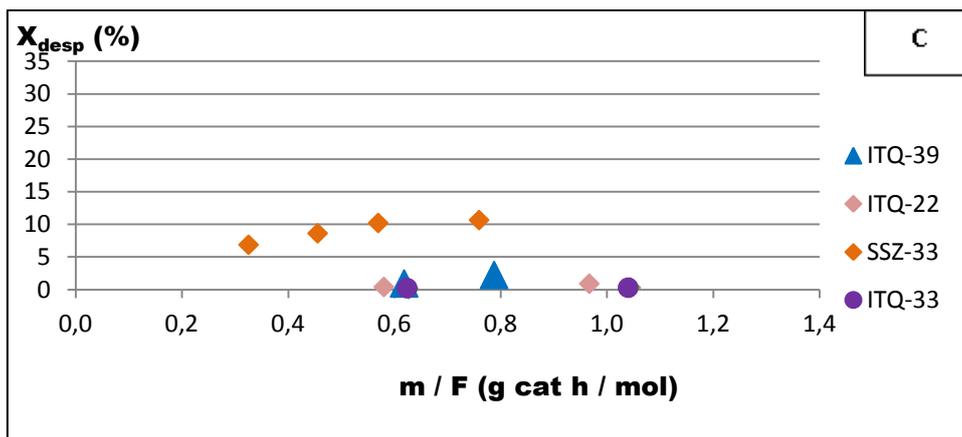
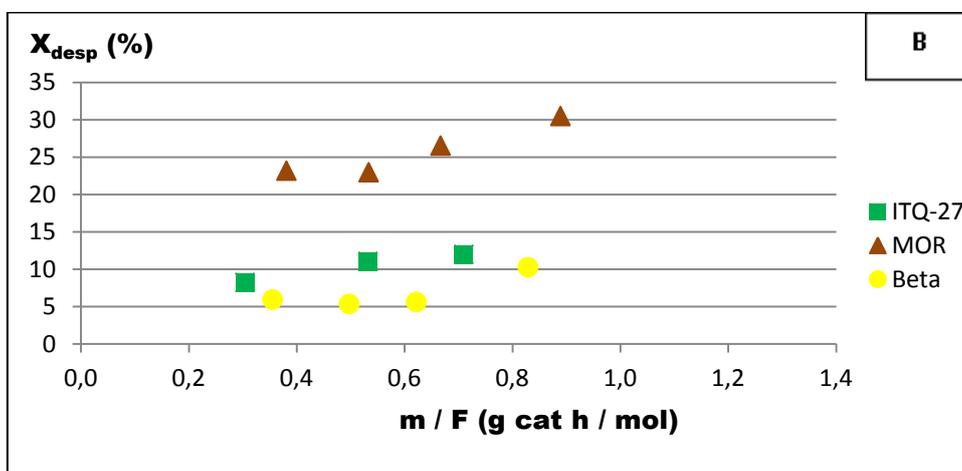
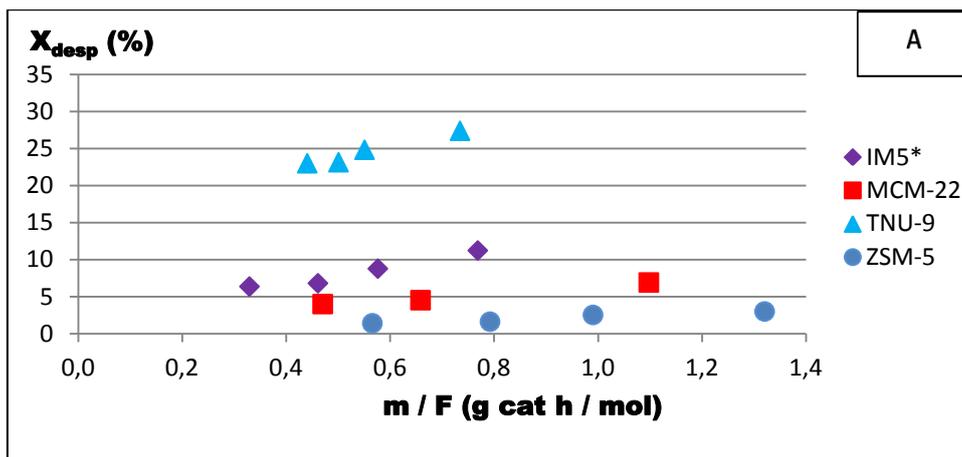


Figura 23: Conversión inicial del proceso en función del tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del tolueno alimentado, m/F), considerando la estructura de la zeolita:

(A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

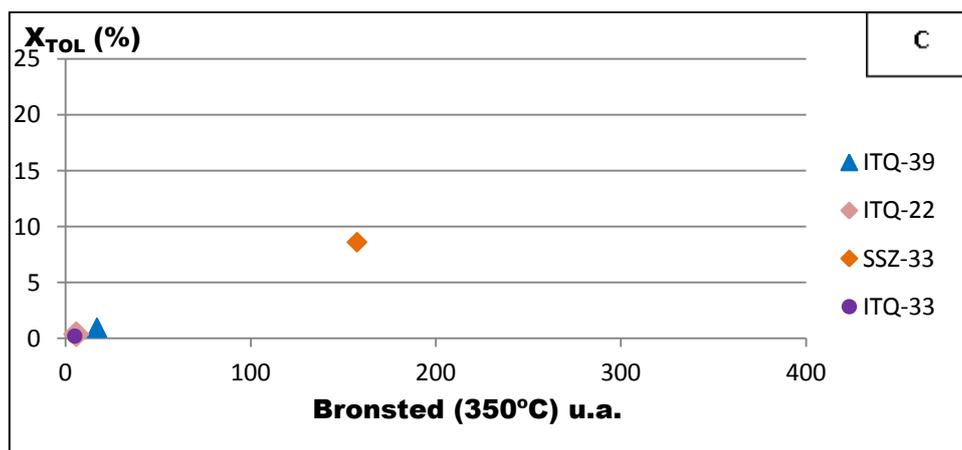
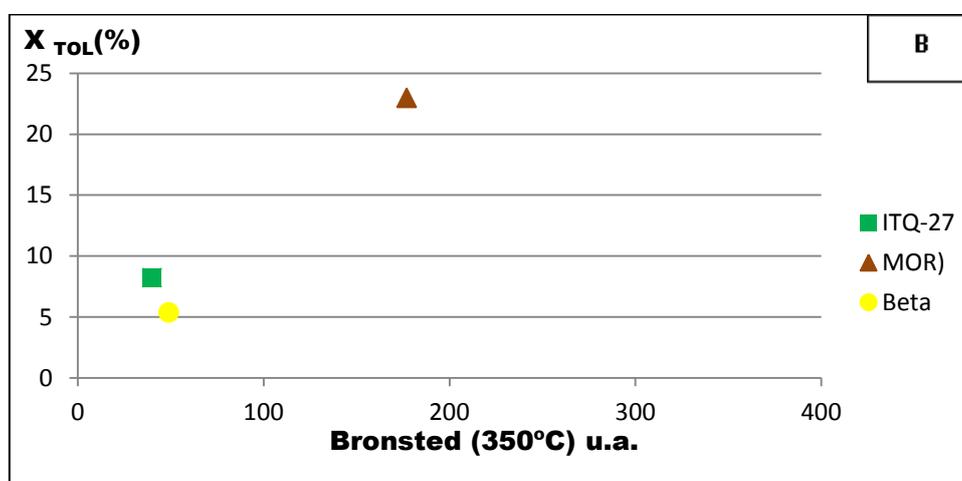
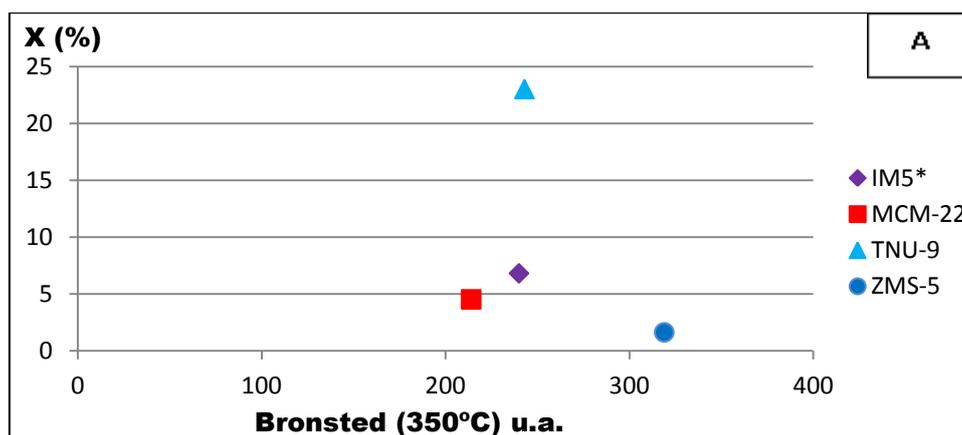


Figura 24: Conversión inicial de tolueno en función de la acidez de los centros Brönsted a 350 °C, de las diferentes muestras empleadas, considerando la estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

En el caso de las zeolitas de poro grande (Figura 23 B) destaca en gran medida la zeolita MOR por presentar una actividad superior. Esta zeolita se considera unidireccional con un sistema de canales de 12 MR, y la muestra utilizada en este caso, posee un gran número de centros ácidos Brönsted (Figura 24 B). Por su parte, la zeolita ITQ-27, a pesar de tener una estructura bidireccional con un sistema de canales de 12 MR y con cavidades de 14 MR en los cruces, presenta una actividad moderada debido a que posee un bajo número de centros ácidos fuertes Brönsted (Figura 24 B). La zeolita Beta tiene una estructura tridireccional y un sistema de canales de 12 MR, a pesar de que la muestra utilizada presenta un mayor número de centros ácidos fuertes Brönsted que la zeolita ITQ-27 (Figura 24.B), se obtiene una actividad menor. Esta diferencia puede ser debida a que la zeolita Beta no presenta cavidades en los cruces.

A la vista de los resultados, las zeolitas de poro grande (ITQ-27, Beta), parece que están fuertemente condicionadas por la cantidad de centros ácidos fuertes Brönsted (Figura 24.B) en la reacción de desproporción de tolueno.

Por lo que respecta a las zeolitas con estructura multiporo en la Figura 23 C se ha representado conjuntamente la actividad obtenida en la desproporción de tolueno, entre ellas, destaca la zeolita SSZ-33 por su elevada actividad, que podemos relacionar con el elevado número de centros ácidos Brönsted que presenta la muestra utilizada (Figura 24 C), y su comportamiento catalítico, se asemeja a una zeolita de poro grande^[14].

Sin embargo, llama la atención que en el resto de zeolitas con multiporos (ITQ-39, ITQ-22 e ITQ-33) se ha obtenido una baja actividad (Figura 23 C). Una posible justificación se basa en considerar que aunque estas zeolitas presentan espacio suficiente tanto para acomodar el estado de transición intermedio así como para que no haya impedimentos de difusión de los productos formados. La acidez de las muestras utilizadas condiciona la actividad del catalizador, tal y como se ha señalado anteriormente además los centros ácidos deben ser accesibles para los procesos reactivos. Tal y como se observa en la Figura 24 C, las zeolitas con multiporo, excepto la SSZ-33 presentan un número de centros ácidos Brönsted muy bajo.

En resumen, el conjunto de características de acidez y topología de los materiales zeolíticos juegan un papel importante en este tipo de reacción.

4.2.2. Selectividad del proceso

Como hemos visto anteriormente en el esquema de reacción (Figura 5), los productos principales de la reacción de desproporción del tolueno son benceno y xileno, pero también se puede producir otras reacciones secundarias y formar otros subproductos. En la Tabla 13 se recoge un experimento con cada uno de los catalizadores utilizados, siguiendo el esquema usado antes, se han clasificado según la topología de la zeolita en, zeolitas con poro medio (Tabla 13 A), poro grande (Tabla 13 B) y multiporo (Tabla 13 C). Se muestran los resultados obtenidos en el primer loop analizado, al cual asignamos el valor de tiempo inicial (TOS = 0s), y el obtenido en el último loop analizado (TOS = 360s). La diferencia tanto en actividad como en selectividad es un reflejo de la desactivación del catalizador.

4.2.2.1. Selectividad a benceno y a xileno

En la desproporción de tolueno, dos moléculas de tolueno conducen a la formación de una de benceno y otra de xileno, lo cual debería dar una relación benceno / xilenos igual a la unidad. Por lo tanto, un indicador de la selectividad del proceso es la relación existente entre el benceno y los xilenos formados en la reacción. En la Figura 25 se ha representado la relación de benceno/xileno en función del grado de conversión de tolueno para las zeolitas de poro medio (A), poro grande (B) y multiporo (C). En ella se observa que hay varias zeolitas en las que esta relación Bz/Xyl es superior al equilibrio (>1). Esto, podría ser debido a la formación de los trimetilbencenos, los cuales pueden obtenerse a partir de la desproporción de los xilenos o la trasalquilación de tolueno con xileno. Así pues, para verificar esta hipótesis, se ha representado en la Figura 26 la relación benceno / (xileno + TMB) frente a la conversión de tolueno, para cada grupo de zeolitas: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo.

Entre las zeolitas de poro medio, destaca la zeolita TNU-9 por presentar una relación Bz/Xyl superior al equilibrio (Figura 25 A), esto supone que en su interior, se han producido reacciones secundarias, que han dado lugar a la formación de cantidades significativas de TMB (Tabla 13, Figura 26). Esto tiene sentido si consideramos que la zeolita TNU-9, presenta cavidades de 12 MR en los cruces de sus canales, los cuales permiten la formación de estos intermedios voluminosos de reacción.

Tabla 13: Resultados obtenidos en la desproporción de tolueno a 450°C y presión parcial de tolueno de 0,20 atm, en los diferentes catalizadores: (A) zeolitas poro medio, (B) zeolitas de poro grande, (C) zeolitas multiporo

A		ZSM-5		MCM-22		IM-5		TNU-9	
m catalizador	mg	112		93,1		65,2		62,3	
F tolueno	mol /h	0,35		0,25		0,20		0,20	
m/F	g cat.h/mol	0,57		0,66		0,58		0,55	
TOS	s	0	360	0	360	0	360	0	360
Conversion inicial de tolueno (%molar)									
Global		1,4	0,6	4,5	0,8	8,8	3,6	58,9	10,2
Selectividad (% mola)									
Benceno	%	49,2	49,8	49,7	49,7	47,9	47,9	49,4	49,0
p-xileno	%	15,0	15,5	20,9	22,6	13,5	14,1	12,0	13,0
m-xileno	%	25,8	25,6	22,6	21,6	27,7	27,6	24,9	26,3
o-xileno	%	9,5	9,1	6,8	6,2	9,5	8,3	10,2	10,0
1,3,5-TMB	%	0	0	0	0	0	1	0,6	0,2
1,2,4-TMB	%	0,4	0	0,0	0,0	0,3	0,9	2,5	1,4
1,2,3-TMB	%	0	0	0,0	0,0	0,1	0,6	0,3	0,1

B		MOR		ITQ-27		Beta	
m catalizador	mg	75,4		60,02		70,03	
F tolueno	mol /h	0,14		0,20		0,14	
m/F	g cat.h/mol	0,53		0,53		0,50	
TOS	s	0	360	0	360	0	360
Conversion inicial de tolueno (%molar)							
Global		23,0	4,4	11,1	5,7	5,4	4,1
Selectividad (% mola)							
Benceno	%	49,7	49,0	47,4	48,5	49,7	50,3
p-xileno	%	11,4	12,6	12,4	12,6	13,2	13,7
m-xileno	%	24,2	25,7	26,2	26,2	25,2	24,8
o-xileno	%	10,9	11,4	11,5	11,6	10,8	10,4
1,3,5-TMB	%	1,0	0,4	0,7	0,4	0	0
1,2,4-TMB	%	2,6	1,0	1,6	0,9	1,0	0,9
1,2,3-TMB	%	0,3	0	0,2	0,1	0	0

C		ITQ-39		SSZ-33		ITQ-22		ITQ-33	
m catalizador	mg	87,4		64,4		82		88,2	
F tolueno	mol /h	0,14		0,20		0,25		0,14	
m/F	g cat.h/mol	0,62		0,57		0,58		0,62	
TOS	s	0	360	0	360	0	360	0	360
Conversion inicial de tolueno (%molar)									
Global		0,9	0,8	10,2	8,2	0,4	0,2	0,2	0,1
Selectividad (% mola)									
Benceno	%	49,4	49,2	48,8	49,0	48,3	53,4	48,6	54,8
p-xileno	%	13,2	13,5	12,4	12,5	16,8	19,4	16,9	21,1
m-xileno	%	26,2	23,3	25,6	25,6	23,5	24,9	20,6	23,1
o-xileno	%	11,1	11,1	11,3	11,3	11,4	2,2	13,8	0,9
1,3,5-TMB	%	0	0	0,5	0,4	0	0	0	0
1,2,4-TMB	%	0	0	1,2	1,0	0	0	0	0
1,2,3-TMB	%	0	0	0,2	0,2	0	0	0	0

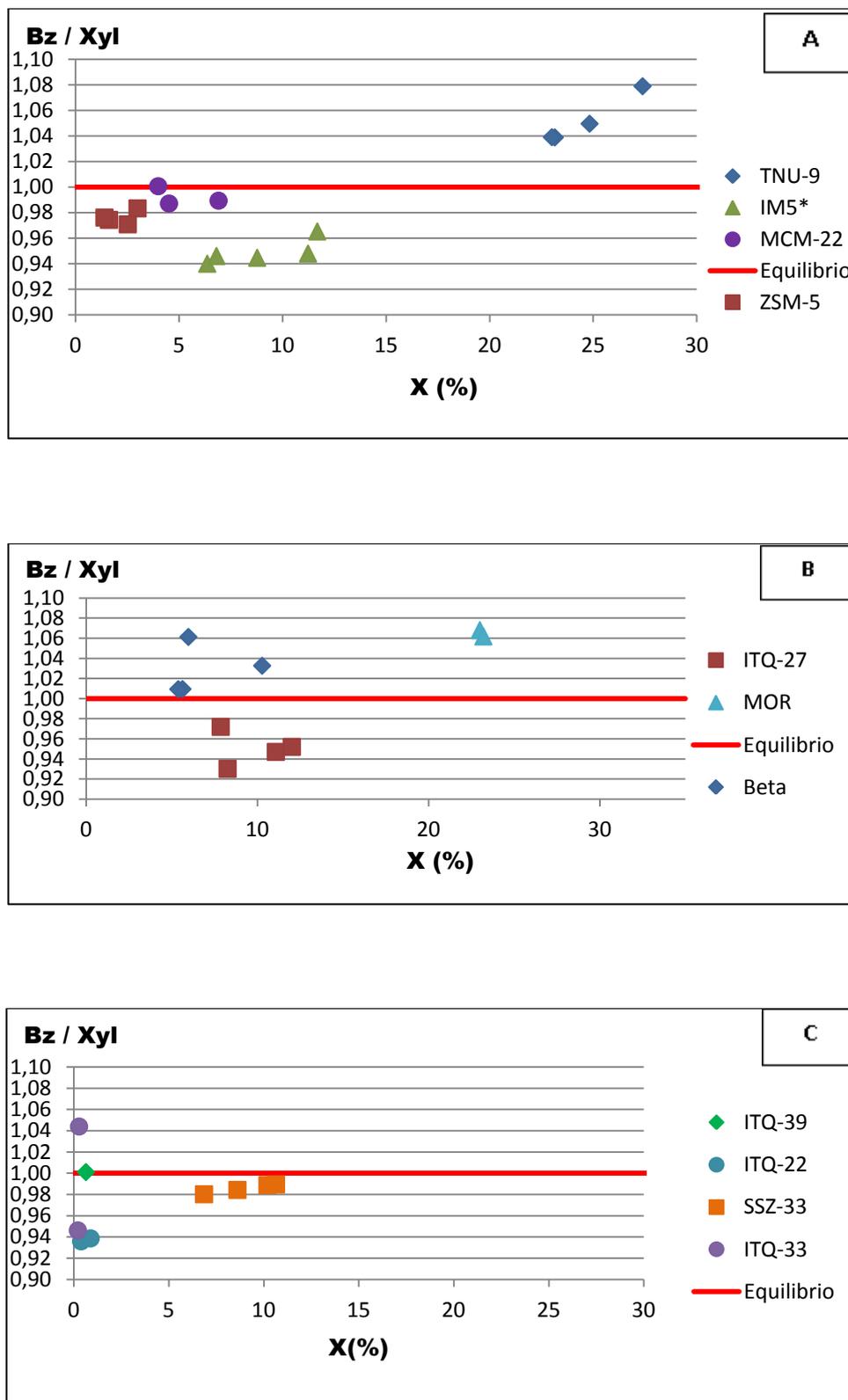


Figura 25. Relación de benceno/xileno en función del grado de conversión en la desproporción de tolueno, según el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

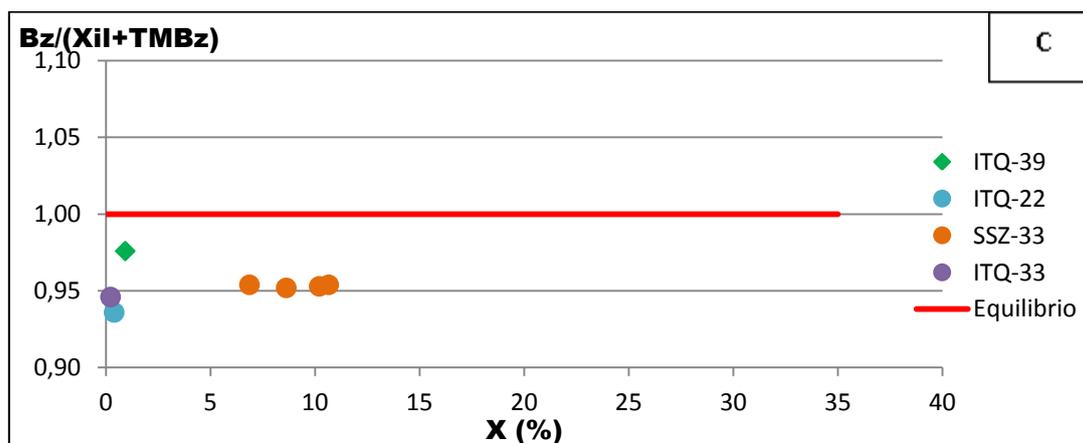
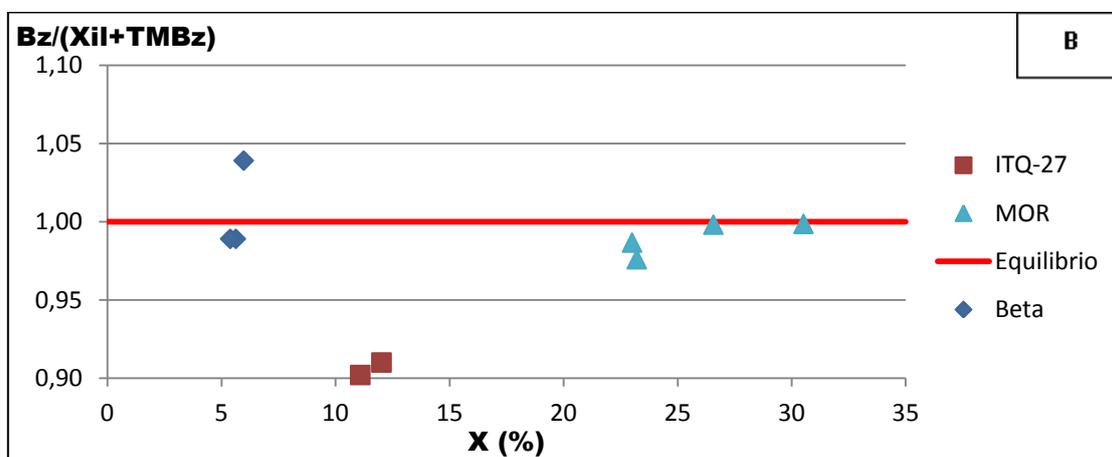
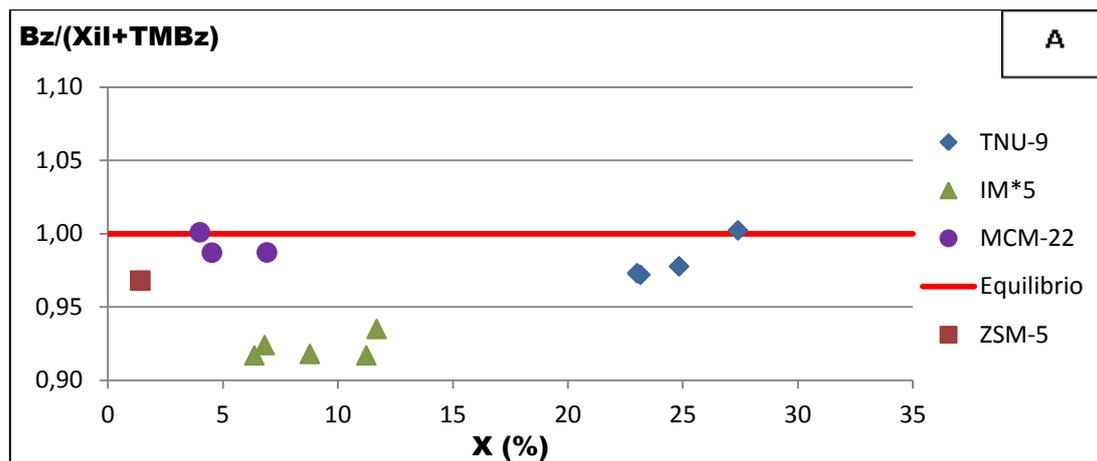


Figura 26: Relación benceno / (xileno + TMB) en función del grado de conversión en la desproporción de tolueno, según el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

Por el contrario, la zeolita MCM-22, presenta una relación Bz/ Xyl muy próxima al equilibrio a pesar de presentar una supercavidad de 12 MR, pero en este caso se debe considerar que las ventanas de 10 MR van a dificultar fuertemente la difusión de los TMB (Tabla 13).

Tanto la zeolita ZSM-5 como la zeolita IM-5, presentan una relación de Bz/Xyl muy próxima al equilibrio. En estos materiales no se produce ni la reacción de los xilenos con el tolueno, ni la desproporción de xilenos, y por ello no se detectan casi TMB, solo se forman en pequeñas cantidades el isómero 1,2,4-TMB (Tabla 13) que es el de menor diámetro cinético, situación ya observada en el Apartado 4.1, al considerar la desproporción del *meta*-xileno.

En lo que respecta a las zeolitas de poro grande, destacan tanto la MOR como Beta, por la elevada relación Bz/Xyl (Figura 25 B). Esto indica que se producen en gran medida las reacciones secundarias antes indicadas, en estas condiciones de trabajo, lo que da lugar a la formación de cantidades significativas de TMBs (Tabla 13 B o Figura 26 B). Esto tiene sentido si consideramos que estas zeolitas tienen canales que permiten la formación de los intermedios voluminosos de reacción, tal y como se ha puesto de manifiesto en el apartado anterior.

Sin embargo en la zeolita ITQ-27, se han obtenido valores de Bz/Xyl ligeramente menores que el equilibrio (< 1), por lo tanto se deben de producir reacciones secundarias que consuman más benceno que xilenos y que impliquen también la formación de TMBs (Tabla 13 B).

Finalmente en las zeolitas de tipo multiporo, todos los catalizadores (SSZ-33, ITQ-33, ITQ-22, ITQ-39) muestran valores en la relación Bz/Xyl por debajo del equilibrio (< 1). Este déficit de benceno se puede obtener si reacciona el tolueno con alguno de los TMBs formados para dar xilenos. Sin embargo, el único catalizador en el que registran TMBs, es la zeolita SSZ-33 (Tabla 13 C), esto puede ser a causa de la mayor cantidad de centros ácidos Brönted (Figura 24 C) que presenta con respecto al resto de zeolitas.

4.2.2.2. Distribución de los isómeros del xileno

Como ya se ha comentado el isómero de mayor valor comercial es el *p*-xileno, siendo deseable obtener una elevada selectividad al mismo. Por ello, en las Figuras 27 y 28, se ha representado la relación *p/o*-xileno y *p/m*-xileno respectivamente en función de la conversión, para las zeolitas utilizadas y considerando el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo.

En general se observa en las Figuras 27 y 28, que la relación *para/meta*-xileno (*p/m*) es más baja que la relación *para/orto*-xileno (*p/o*). Esto es debido a que el isómero *orto*-xileno está más impedido estéricamente que el *meta*-xileno y además el equilibrio termodinámico entre los tres isómeros condiciona los resultados.

En las zeolitas de poro medio, destaca la MCM-22 por alcanzar un valor en la relación *p/o* superior al del equilibrio. Esto puede ser debido a su especial estructura compuesta por dos sistemas de canales, a los cuales se accede a través de ventanas de 10 miembros, uno de ellos de tipo sinusoidal de 10 miembros, mientras que el otro se compone de supercajas de 12 MR, a las que solos se puede acceder por aperturas de 10 MR. La elevada *para*-selectividad de la MCM-22 se podría explicar considerando que, sólo el *p*-xileno difunde fácilmente hacia el exterior de la supercaja a través de la apertura de 10 miembros, debido a su menor diámetro molecular. Una situación similar ya se ha indicado al considerar la reacción de *meta*-xileno en el apartado 4.1.

También podemos utilizar los mismos argumentos en el caso de la ZSM-5 y la IM-5, que presentan valores altos de la relación *p/o* debido a que presentan canales de 10 MR que favorecen la preferente difusión de *para*-xileno. Sin embargo, en la zeolita TNU-9 se ha registrado una relación *p/o* menor, puesto que presenta un tamaño de poro superior.

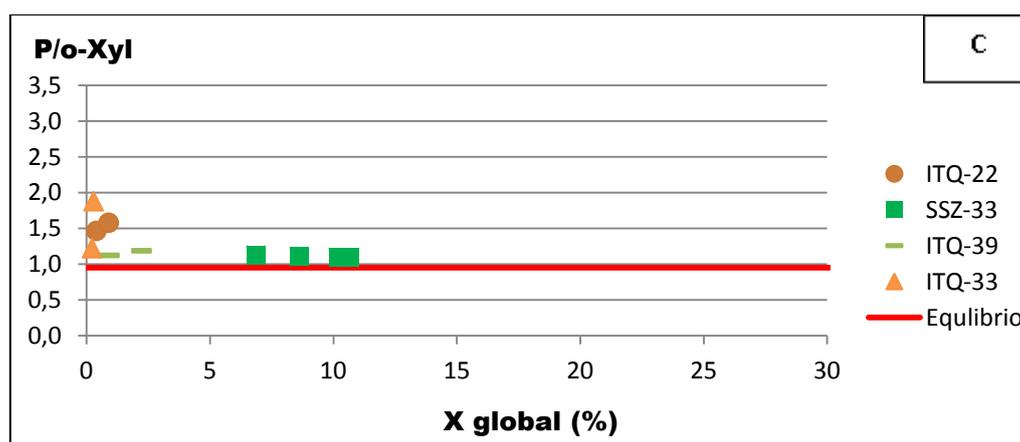
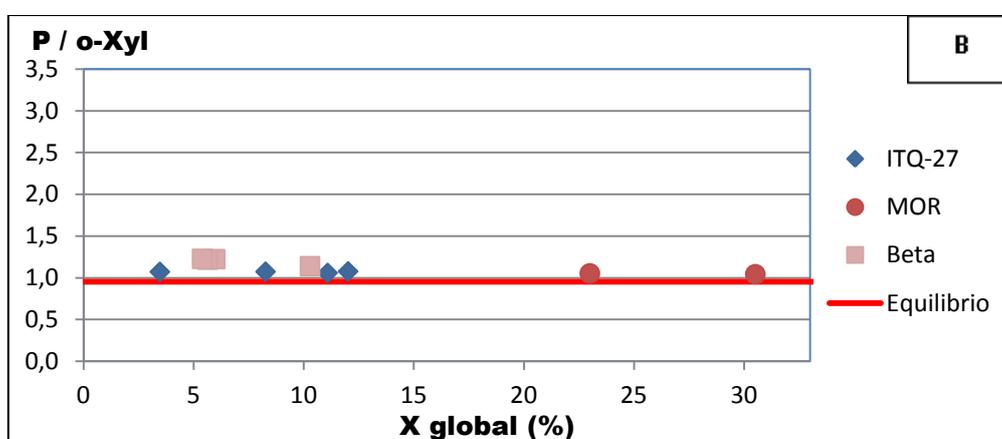
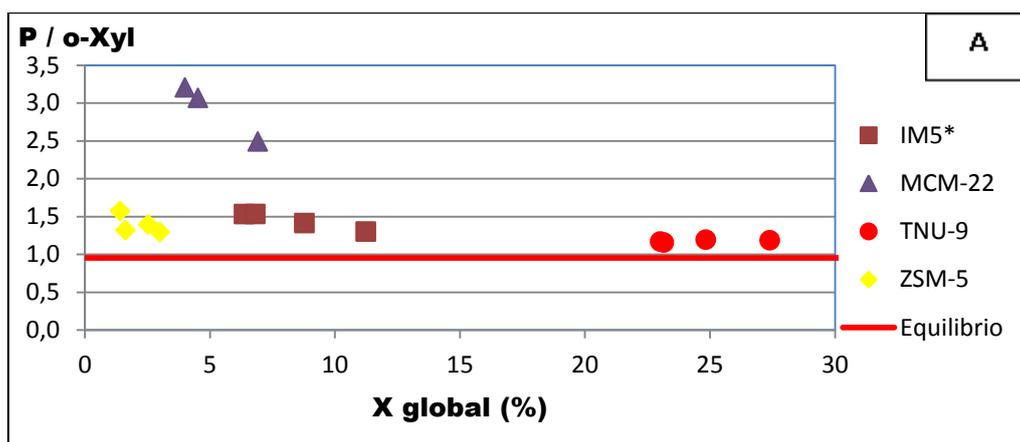


Figura 27. Relación p/o-xileno en función del grado de conversión en la desproporción de tolueno, según el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

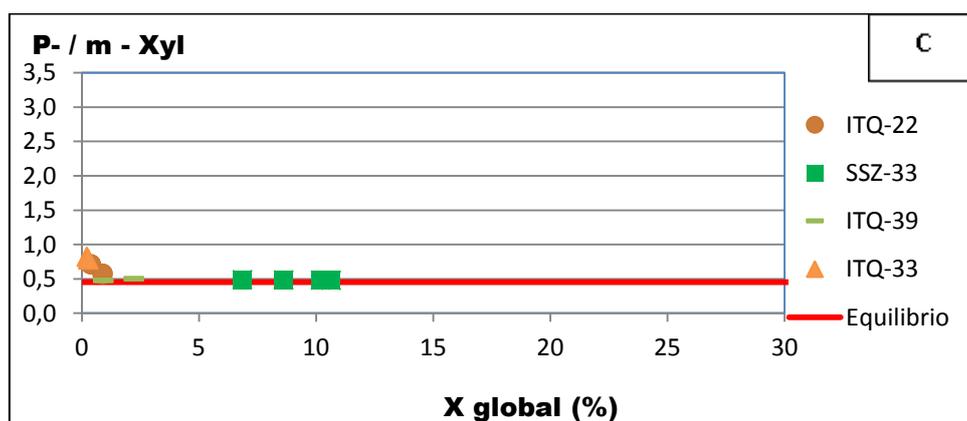
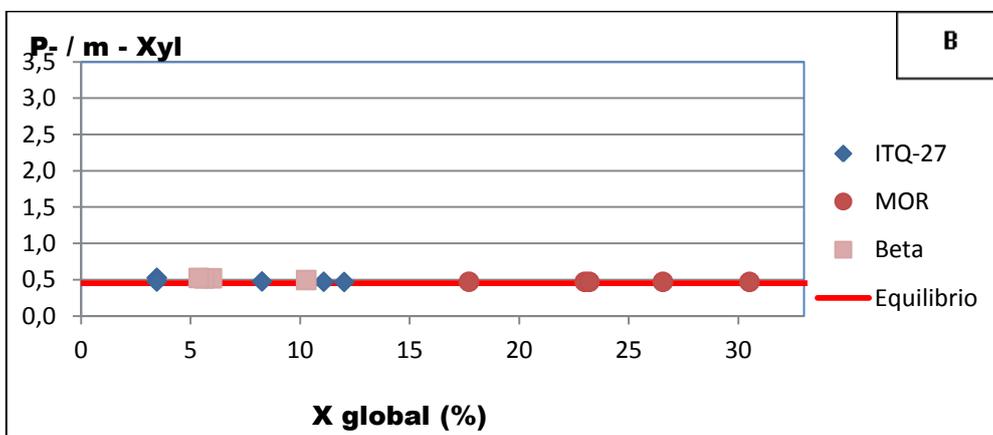
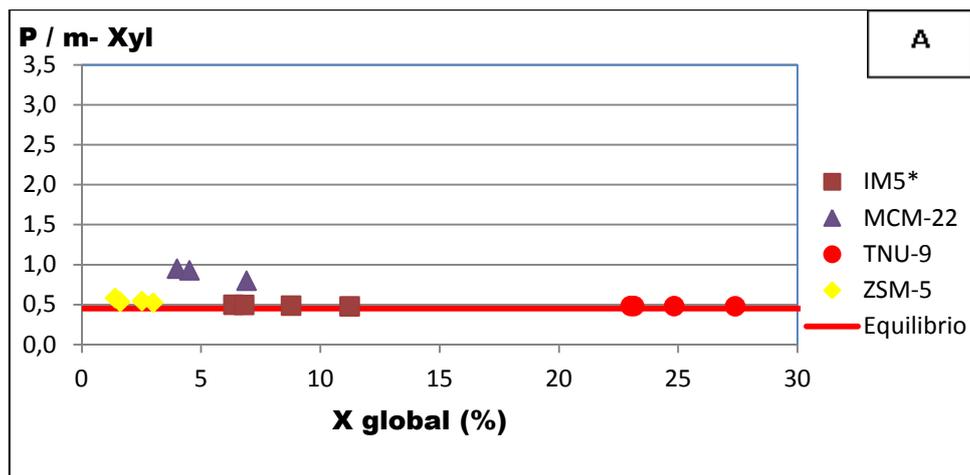


Figura 28: Relación p/m-xileno en función del grado de conversión en la desproporción de tolueno, según el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

En el caso de las zeolitas con estructuras de poro grande, tanto la relación *p/o*-xileno como *p/m*-xileno, se aproximan en gran medida al equilibrio termodinámico. Al disponer estas zeolitas de canales de mayor diámetro lo que hace que las diferencias en la difusión de los isómeros del xileno disminuyan, situación que también se producía en la isomerización de meta-xileno, ya discutido en el Apartado 4.1.

En cuanto las zeolitas con estructura multiporo, muchas de ellas disponen canales de poro grande, tales como: SSZ-33, ITQ-22 y posiblemente también la ITQ-39, por ello los argumentos utilizados anteriormente también podrían ser de nuevo utilizados aquí. Un caso aparte se debe hacer con la zeolita ITQ-33, para la cual se ha obtenido una relación *p/o*-xileno y también *p/m*-xileno ligeramente superior a la de equilibrio. Este efecto también se había puesto de manifiesto en la isomerización de meta-xileno; por ello se hace necesario considerar, que los canales de 10 MR ejercen una elevada influencia en la selectividad de estos procesos reactivos. Es decir, el efecto de confinamiento que se produce en estos canales no se puede conseguir en el canal central de 18MR, por lo que se podría decir que gran parte de la reacción transcurre en los canales de 10MR.

4.2.3. *Desactivación*

La desactivación de un catalizador poroso tipo zeolita puede deberse al bloqueo de los canales de su estructura. Es posible que moléculas de gran tamaño obtenidas como producto de reacción, encuentren muchas dificultades para difundir por los canales del catalizador, pudiendo quedar retenidas en los poros de la zeolita bloqueando el paso, bien de reactivos o de productos. Con ello, gran parte de los centros activos situados en el interior de los canales quedarán inutilizados como centros activos de reacción y por ello se detectará un efecto de la disminución de la actividad, es decir la desactivación del catalizador.

Las zeolitas utilizadas muestran una pérdida de actividad con el tiempo de reacción (time on stream, TOS). A continuación se representa en la Figura 28 la variación de la conversión relativa de tolueno en función del tiempo en corriente, agrupando los resultados en función del tamaño de poro de la estructura de la zeolita en: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo.

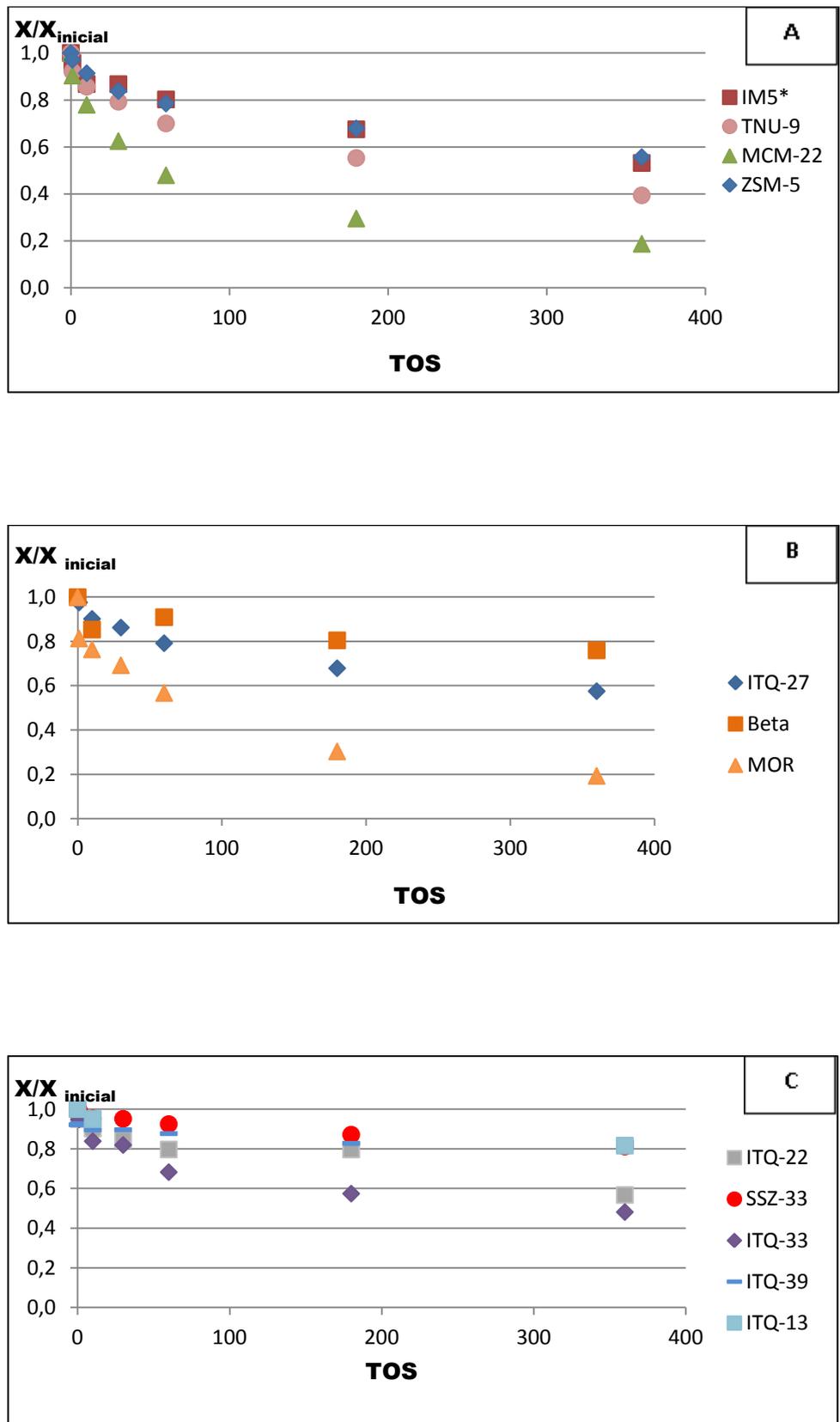


Figura 29: Variación de la conversión relativa del grado de conversión en la desproporción de tolueno, en función del tiempo en corriente según el tipo de estructura de la zeolita: (A) poro medio, (B) poro grande y (C) multiporo

De las zeolitas de poro medio, cabe destacar la elevada desactivación de la zeolita MCM-22, esto es debido a que presenta cavidades de 12 MR, idóneas para albergar a los intermedios voluminosos de la desproporción de tolueno. Sin embargo, las ventanas de salida de la cavidad son pequeñas (4 x 5,5 Å). De esta manera se dificulta la difusión de los productos más voluminosos bloqueando tanto los canales como la accesibilidad a los centros ácidos situados en el interior de las “supercajas”.

También en la zeolita TNU-9, se ha detectado una elevada desactivación, esto puede justificarse en base a su topología estructural, así podemos considerar que se forman intermedios voluminosos en las cavidades de 12 MR, pero que no pueden difundir bien a través de los canales de 10 MR, y como consecuencia de esto, se bloquean los canales y disminuye la actividad global del catalizador.

Sin embargo, las zeolitas ZSM-5 y la IM-5 presentan una menor desactivación, ya que no disponen de espacio suficiente para la formación de los intermedios voluminosos.

En el caso de las zeolitas de poro grande, destaca la MOR por su elevada desactivación. En este caso se puede argumentar que se trata de una zeolita con estructura unidireccional, donde es posible la formación de los intermedios voluminosos de reacción, pero pueden aparecer dificultades para difundir por los canales, de tal manera que al final quedan retenidos en los poros, bloqueando el paso de otras moléculas y además, los centros ácidos que se encuentran situados en el interior de estos canales, quedan inutilizados como centros activos de reacción.

En el caso de la zeolita ITQ-27, posee una estructura bidimensional con cavidades de 14 MR en los cruces de los canales de 12 MR, los cuales son idóneos tanto para albergar los intermedios de reacción, como para difundir las moléculas formadas, en este caso se produce una menor desactivación. También se produce una baja desactivación en la zeolita Beta, donde se puede argumentar que tiene una estructura tridireccional con canales de 12 MR, capaces de dar fácil salida a los productos de reacción.

Las zeolitas de multiporo (ITQ-22, SSZ-33, ITQ-39) presentan una baja desactivación, cosa que era de esperar ya que, todas estas zeolitas son tridireccionales y presentan un sistema de canales (comprendido entre 10 MR y 12 MR), suficientemente grandes como para que los intermedios de reacción no queden retenidos en los poros de la zeolita bloqueando el paso.

En las zeolitas de multiporo, llama de nuevo la atención la zeolita ITQ-33 ya que, presenta una significativa desactivación. Si tratamos de relacionar con su estructura de canales, se producirá una mayor pérdida de actividad por el bloqueo de los canales de 10MR, que por los de 18MR, lo cual reafirma lo ya comentado con anterioridad de que los canales de 10 MR tienen un papel importante en la desproporción de tolueno.

Con los resultados que se han obtenido en este apartado, se pueden concebir las siguientes conclusiones:

En el caso de las zeolitas de poro medio, se obtienen mejores resultados en aquellas que contienen cavidades en los cruces de los canales (TNU-9), si no presentan estas cavidades, la reacción se favorece con estructuras zeolíticas tridireccionales frente a bidireccionales.

En el caso de las zeolitas de poro grande y multiporo, no es tan importante la mono-, bi- y tridireccionalidad de la estructura puesto que ya disponen de suficiente espacio para formarse los intermedios de reacción y difundir hacia el exterior. En este caso, prima la cantidad de centros ácidos fuertes Brönsted y la distribución de estos.

4.3. Desproporción de etilbenceno

En este trabajo, también se ha realizado un estudio de la desproporción de etilbenceno, con el objetivo de verificar si estos materiales zeolíticos se comportan de la misma manera que en la desproporción de tolueno. En ambas reacciones se requieren zeolitas que puedan acomodar los voluminosos estados de transición intermedios que se genera, lógicamente, será mayor la necesidad en el caso del etilbenceno, ya que el incremento de la molécula repercute en el del complejo de transición.

La desproporción de etilbenceno, ha resultado ser una reacción test adecuada para la caracterización de la acidez y la porosidad en el comportamiento catalítico de las zeolitas^[15].

4.3.1. *Actividad del proceso*

La actividad del proceso se ha valorado realizando diversos experimentos en los que se ha variado el catalizador. Se ha determinado la actividad global del proceso y a cada uno de los productos a diversos tiempos de reacción, ya que durante los experimentos se observa que en las condiciones de reacción empleadas, la actividad del catalizador disminuye con el tiempo en corriente, debido a la formación de coque.

En la Figura 30 se ha representado la conversión a un tiempo en corriente de 10s del proceso en función del tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del etilbenceno alimentado, m/F) y dependiendo del tamaño de poro, medio (A), grande (B) y multiporo (C).

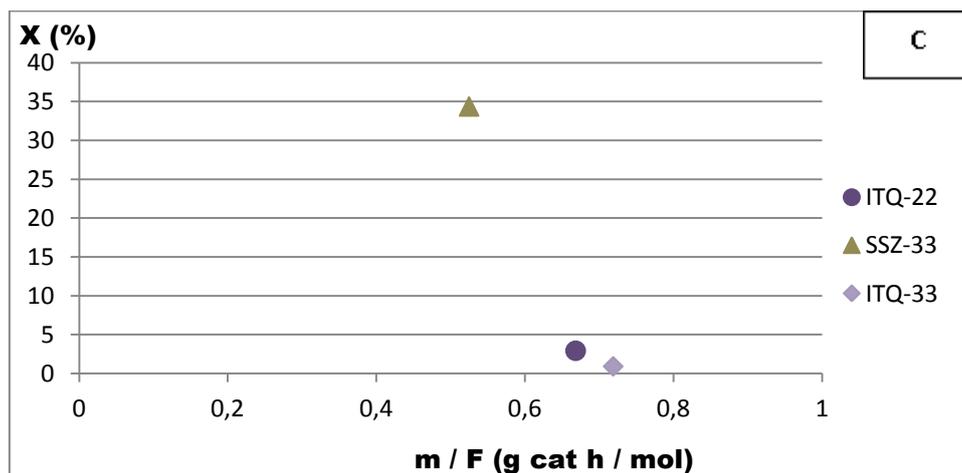
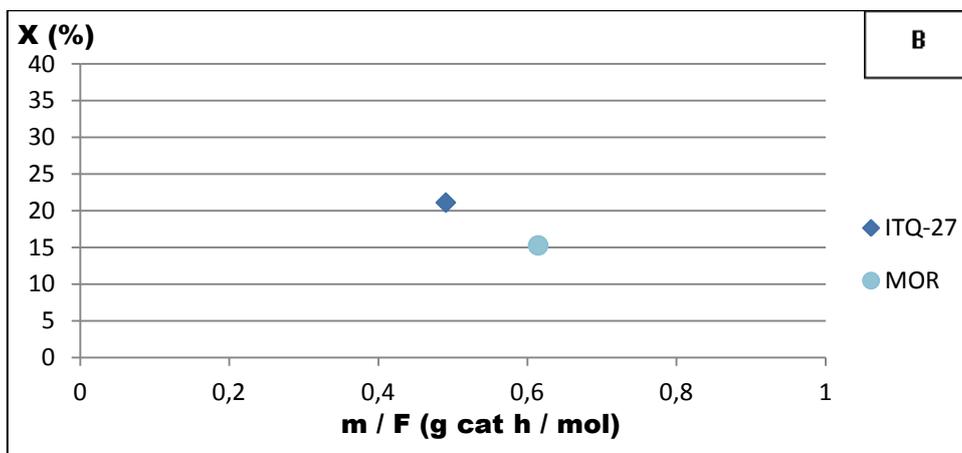
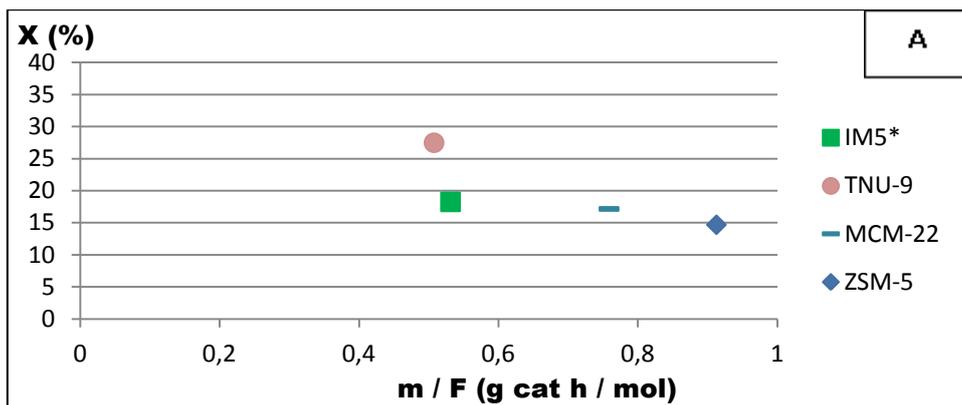


Figura 30. Conversión inicial del proceso en función del tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del etilbenceno alimentado, m/F)

En la Figura 30 A-C, se observa que las zeolitas TNU-9, ITQ-27, MOR y SSZ-33 destacan por proporcionar una elevada actividad. Si se compara con los resultados obtenidos en la desproporción de tolueno (Figura 23 A-C), se observa que estas mismas zeolíticas presentan alta actividad en ambos procesos.

En las zeolitas de poro medio, la TNU-9 proporciona una actividad superior al resto de catalizadores. Esto es podría ser, debido a las cavidades de 12 MR que presenta en los cruces de los canales. El resto de zeolitas bidireccionales (MCM-22 y ZSM-5), presentan menor actividad. La MCM-22 porque a pesar de disponer de cavidades para albergar a estos intermedios voluminosos, las ventanas por las que deben difundir al exterior, son pequeñas y se bloquean con facilidad. La zeolita ZSM-5, presenta canales de 10 MR y no presenta cavidades en su interior. La zeolita IM-5, posee canales de 10 MR, pero en este caso, es una zeolita tridireccional, lo que favorece la reacción bimolecular de desproporción de etilbenceno.

En el caso de las zeolitas de poro grande, cabe destacar que en la desproporción de etilbenceno, la ITQ-27 presenta mayor actividad que la MOR, justo al contrario de lo que ocurría en la desproporción de tolueno (Figura 23. B). Esto puede ser debido a que los DEBz que se forman al reaccionar dos moléculas de etilbenceno, requieren un mayor volumen que el requerido para la formación de los xilenos que se generan en la desproporción de tolueno. Por lo tanto, las cavidades de 14 MR en los cruces de la ITQ-27, favorecen tanto la difusión como la formación de los intermedios de reacción. En las zeolitas con estructura multiporo, destaca la SSZ-33 pues su comportamiento catalítico se asemeja al de zeolitas de poro grande ^[13].

4.3.2. *Selectividad del proceso*

Como hemos visto anteriormente en el esquema de reacción (Figura 6), los productos principales de reacción son el benceno y dietilbencenos. También se pueden producir reacciones secundarias, tales como la dealquilación, a partir de la cual se produce el etileno. Esta olefina, pueden oligomerizar formando precursores de coque o reaccionar con ella misma. En la Tabla 14 se detallan los distintos productos obtenidos en cada catalizador en función del tamaño de poro medio (A), grande (B) y multiporo (C).

Tabla 14 Distintos productos obtenidos de cada catalizador

A		ZSM-5	MCM-22	IM-5	TNU-9
m_{catalizador}	mg	112	93,1	65,2	62,3
F_{etilbenceno}	mol /h	0,12	0,12	0,12	0,12
m/f	g cat.h/mol	0,91	0,76	0,53	0,51
TOS	s	10	10	10	10
Conversion inicial de etilbenceno (%molar)					
Global		15,0	17,2	18,3	27,5
Selectividad (% mola)					
Etileno	%	11,50	20,6	10,3	14,1
Otros ligeros	%	0,59	2,0	0,0	1,5
Benceno	%	51,50	43,1	51,0	51,0
Tolueno	%	0,70	4,6	0,7	2,0
Xileno	%	0,81	0,3	0,0	0,0
DEBz	%	32,10	25,9	36,6	28,1
Otros aromaticos	%	0,86	1,2	0,9	1,5
Distribución Normalizada de los DEBz					
para (Eq : 30,50)	%	33,3	49,1	30,9	29,9
meta (Eq : 56,18)	%	63,1	44,0	66,4	66,1
orto (Eq : 13,23)	%	3,6	6,9	2,7	4,0
Bz/DEBz	%	1,6	1,7	1,4	1,8

B		MOR	ITQ-27
m_{catalizador}	mg	75,4	60,02
F_{etilbenceno}	mol /h	0,12	0,12
m/f	g cat.h/mol	0,61	0,49
TOS	s	10	10
Conversion inicial de etilbenceno(%molar)			
Global		15,3	21,1
Selectividad (% mola)			
Etileno	%	9,6	8,9
Otros ligeros	%	0,0	1,8
Benceno	%	45,7	44,3
Tolueno	%	0,5	2,1
Xileno	%	0,0	0,0
DEBz	%	42,6	37,7
Otros aromaticos	%	1,3	3,1
Distribución Normalizada de los DEBz			
para (Eq : 30,50)	%	33,6	29,1
meta (Eq : 56,18)	%	57,6	63,5
orto (Eq : 13,23)	%	8,8	7,5
Bz/DEBz	%	1,1	1,2

C		SSZ-33	ITQ-22	ITQ-33
m catalizador	mg	64,4	82	88,2
F etilbenceno	mol /h	0,12	0,12	0,12
m/f	g cat.h/mol	0,52	0,67	0,72
TOS	s	10	10	10
Conversion inicial de etilbenceno(%molar)				
Global		18,2	2,5	1,0
Selectividad (% mola)				
Etileno	%	7,7	0,0	3,5
Otros ligeros	%	0,3	0,0	9,6
Benceno	%	44,8	46,1	36,0
Tolueno	%	2,0	0,3	2,0
Xileno	%	0,0	0,0	0
DEBz	%	39,5	50,9	38,8
Otros aromaticos	%	3,2	3,3	10
Distribución Normalizada de los DEBz				
para (Eq : 30,50)	%	29,4	32,0	35,3
meta (Eq : 56,18)	%	63,1	61,2	58,1
orto (Eq : 13,23)	%	7,5	6,9	6,6
Bz/DEBz	%	1,1	0,9	0,9

Al comparar los resultados de selectividad obtenidos con los materiales zeolíticos de poro medio y poro grande (Tabla 14), se observa que se produce una gran cantidad de etileno, el cual deriva de la reacción secundaria de dealquilación. En el caso de las estructuras de poro medio, estas reacciones secundarias pueden ser debidas a que los intermedios voluminosos de reacción, no pueden ser albergados en los canales de 10 MR.

En la Figura 31, se representa la selectividad al DEBz, producto principal de la desproporcionación de etilbenceno frente a los diferentes catalizadores. Se observa que las zeolitas de poro medio presentan una menor selectividad a dicho producto como causa de la reacción secundaria de dealquilación. Destacando la zeolita IM-5 del resto de las zeolitas de poro medio por presentar una elevada selectividad a los DEBz.

Tanto las zeolitas de poro grande (MOR, ITQ-27) como las multiporo (SSZ-33, ITQ-33 y la ITQ-22), se ve favorecida la desproporcionación de etilbenceno en comparación a las de poro medio, debido que disponen de espacio lo suficientemente grande para permitir la formación y difusión de los intermedios voluminosos de reacción.

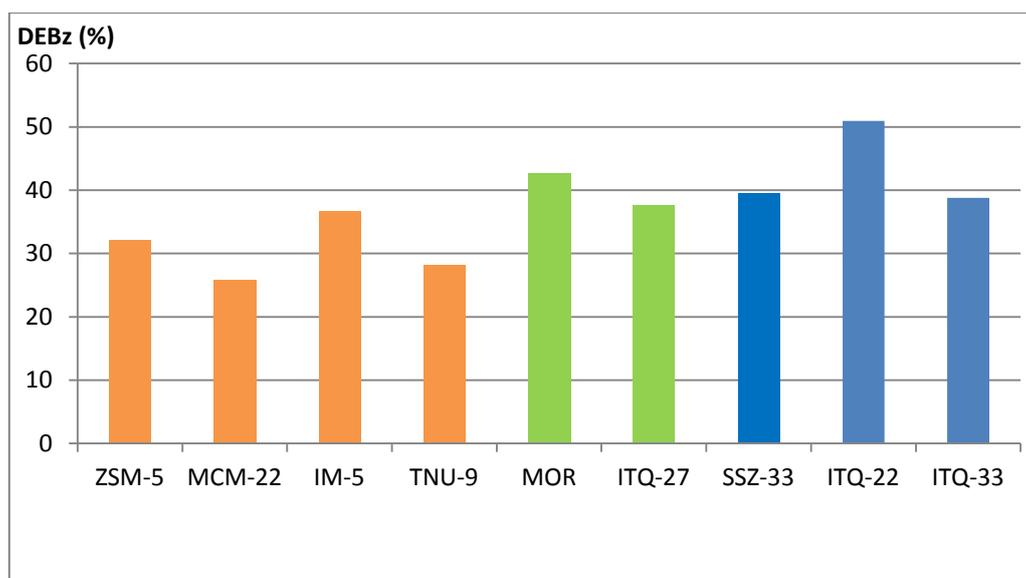


Figura 31. Selectividad al DEBz, frente a los diferentes catalizadores, (poro medio (naranja), poro grande (verde) y multiporo (azul))

4.2. Referencias bibliográficas

- [1] Adair, B., Chen, C.Y., Davis, M.E., Reaction of zeolites with intersecting medium and large pores I. Basic studies, *Microporous Materials*, 7 (1996), 261.
- [2] Corma, A., Corell, C., Llopis, F., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic tests, *Applied Catalysis A : General*, 115 (1994), 121.
- [3] Martens, J. A., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Corma, A., Jacobs, P. A., Isomerization and disproportionation of m-xylene: selectivities induced by void structure of the zeolite framework, *Applied Catalysis*, 45 (1988), 85.
- [4] Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Fornés, V., Martens, J.A., Jacobs, P. A., Corma, A., Isomerization and disproportionation of m-xylene over zeolite β , *Applied Catalysis*, 69 (1991), 125.
- [5] Guisnet M., Gnep N. S., A.S.I. Ser., Ser. E. NATO 80, (1984), 275.
- [6] Olson D., Haag W., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 284, (1984), 275.
- [7] Adair B., Chen C.-y., Wan K.-T, Davis, M., *Reactions of meta-xylene on zeolites with intersecting medium and large pores I. Basic studies*, *Microporous Materials*, 7, (1996), 261.
- [8] Cejka J, Vichterlova B., *Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzene over zeolites topology, and reaction mechanisms*, *Catalysis Reviews*, 44 (2002), 375.
- [9] Corma A, Corell C, Llopis F, Martínez A, Pérez-Pariente J, *Proposed pore volume topology of zeolite MCM-22 based on catalytic test*, *Applied Catalysis A: General*, 115, (1994), 121.
- [10] Csicsery S.M, *Shape selective catalysis in zeolites*, *Zeolite*, 4 (1984), 202.
- [11] Laforge, S, Martin D, Paillaud J.L, Guisnet M, *m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions*, *Journal of Catalysis*, 220 (1), (2003), 92.

[12] Moliner M, Gonzalez, J, Portilla M.T, Willhammar T, Rey F, Llopis F.J, Zou X, and Corma A, *A New Aluminosilicate Molecular Sieve with a System of Pores between Those of ZSM-5 and Beta Zeolite*, Journal of the American Chemical Society.

[13] Park S-H, Rhee H-K., Shape selective properties of MCM-22 catalysts for the disproportionation of ethylbenzene, Applied Catalysis A: General 219 (2001) 99-105

[14] Odeario T, Balasamy R.J and Al-Khattaf S, *Toluene Disproportionation and Methylation over Zeolites TNU-9, SSZ-33, ZSM-5, and Mordenite Using Different Reactor Systems*, Ind. End. Chem. Res, 50, (2011), 3169.

[15] Parks S-H, Rhee H-K, *Shape selective properties of MCM-22 catalysts for the disproportionation of ethylbenzene*, Applied Catalysis A, 219, (2001), 99.

Capítulo 5: Conclusiones

5. Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se han estudiado diversos materiales zeolíticos con distintas topologías agrupadas según el tamaño de poro en: poro medio, poro grande y multiporo; mediante reacciones test relacionadas con la fracción BTX, tal como la reacción monomolecular de isomerización de *meta*-xileno, y reacciones bimoleculares de desproporciónación (*meta*-xileno, tolueno y etilbenceno).

A la vista de los resultados obtenidos con la reacción de isomerización de *meta*-xileno son preferibles las zeolitas de poro medio que no disponen de cavidades en su interior, tales como las zeolitas ZSM-5 e IM-5, en ellas se favorece la *para*-selectividad al no haber suficiente espacio para formar los voluminosos intermedios de la reacción secundaria de desproporciónación de *meta*-xileno. En cambio, aquellas estructuras zeolíticas de poro medio con cavidades (TNU-9) o que dispongan de canales de poro grande (MOR, Beta, ITQ-27, SSZ-33, ITQ-22 e ITQ-33), sí que son capaces de albergar estos voluminosos intermedios de reacción favoreciendo dicha reacción secundaria.

En la reacción de desproporciónación de tolueno destaca la zeolita de poro medio TUN, tal y como se había predicho con los ensayos de isomerización-desproporciónación de *meta*-xileno. Pero industrialmente puede no ser adecuada para llevar a cabo este proceso, debido a su elevada desactivación. Para otras zeolitas con estructuras de poro medio la reacción de desproporciónación de tolueno se ve favorecida con estructuras zeolíticas tridireccionales (IM-5), frente a las bidireccionales (MCM-22 y ZSM-5).

En el caso de las zeolitas de poro grande o multiporo, no es tan importante la mono-, bi- o tridireccionalidad de la estructura, pues hay suficiente espacio para formarse los intermedios de reacción y difundir hacia el exterior. En este caso, prima la cantidad de centros ácidos fuertes Brønsted. Un caso claro, es la zeolita MOR, que presenta una elevada actividad a pesar de ser una zeolita monodireccional, pero posee un elevado número de centros ácidos fuertes Brønsted. Sin embargo, industrialmente en estas condiciones de trabajo no sería adecuada para esta reacción ya que presenta una elevada desactivación.

Por otro lado, la zeolita ITQ-27 presenta una topología adecuada, pero en este caso con menor actividad debido a su bajo número de centros ácidos fuertes Brønsted y una desactivación moderada, resultando un catalizador interesante para llevar a cabo esta reacción desde el punto de vista industrial. Dentro de las estructuras multiporo, también destaca la zeolita SSZ-33 por proporcionar una buena actividad y una baja desactivación.

Finalmente, al estudiar la reacción de desproporciónación de etilbenceno, cuyos intermedios de reacción son más voluminosos en comparación a los de la reacción de desproporciónación de tolueno, la zeolita más destacada es la ITQ-27 por proporcionar una buena actividad y selectividad al producto principal, este resultado se podría atribuir a la topología de este material, ya que presenta cavidades de 14 MR en los cruces de los canales de 12 MR.