



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Zeolitas para la obtención y redistribución de aromáticos en la fracción BTX

TESIS DOCTORAL

Presentada por

M^a Teresa Portilla Ovejero

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Francisco J. Llopis Alonso

Valencia, 2015

Para mi abuela Teresa

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar estas líneas para expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido en este trabajo de un modo u otro durante estos años.

A la dirección y gerencia del Instituto de Tecnología Química (ITQ) y Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valencia, por abrirme sus puertas y permitirme trabajar en sus centros.

A mis directores, Avelino Corma y Francisco Llopis, por depositar su confianza en mí desde un primer momento, por sus directrices y enseñanzas, y por trasmitirme su pasión por la ciencia.

A Cristina Martínez, a quien valoro y aprecio enormemente, por darme sus sabios consejos, puntos de vista, trasmitiéndome sus conocimientos, lo que me ha hecho crecer profesionalmente.

A Fernando Rey, Vicente Fornés, Patricia Concepción, Germán Sastre, Susana Valencia, Manolo Moliner, Alejandro Vidal, José Luís Jordá, Urbano Diaz, Joaquín Martínez, por siempre estar dispuestos a resolver cualquiera de mis dudas en las materias que son expertos.

A todo el personal del ITQ (reacción, caracterización, síntesis, taller y administración), pues todos han participado de un modo u otro en que este trabajo se haya llevado a cabo.

A Belén Esparcia, mi morena, por todo su apoyo durante estos años de trabajo en proyectos conjuntos, continuamos haciéndolo y espero que sea por mucho más, es un verdadero placer trabajar a su lado.

A toda la gente con la que he compartido almuerzos, comidas, cenas, viajes y mucho más, pues más que compañeros de trabajo se han convertido en amigos en muchos casos.

A mis padres, mi hermano y Pablo por darme vuestro apoyo incondicional, siempre estáis a mi lado cuando lo necesito.

ÍNDICE

Resumen – Resum - Abstract	11
Capítulo 1 - Introducción	17
1.1. Zeolitas	20
1.1.1. Composición química	21
1.1.2. Estructura de las zeolitas	22
1.1.3. Empleo de las zeolitas como catalizadores	23
1.2. Materias primas de la industria petroquímica	25
1.2.1. Aprovechamiento del gas natural	27
1.3. Procesos de revalorización y transformación de la fracción BTX	31
1.4. Materiales zeolíticos alternativos a los comerciales con interés industrial para la obtención y transformación de la fracción BTX	36
1.5. Referencias bibliográficas	46
Capítulo 2 - Objetivos	55
Capítulo 3 - Procedimiento Experimental	61
3.1. Reactivos	63
3.2. Catalizadores	64
3.2.1. Procedimientos de síntesis de los materiales zeolíticos	64
3.2.1.1. Zeolita MCM-22	64
3.2.1.2. Zeolita IM-5	65

3.2.1.3. Zeolita TNU-9	65
3.2.1.4. Zeolita SUZ-4	66
3.2.1.5. Zeolita ITQ-13	67
3.2.1.6. Zeolita ITQ-22	67
3.2.1.7. Zeolita ITQ-39	67
3.2.1.8. Zeolita ITQ-47	68
3.2.1.9. Zeolita SSZ-33	69
3.2.2. Procedimientos de incorporación del componente metálico	70
3.2.2.1. Impregnación a volumen de poro	70
3.2.2.2. Reacción en estado sólido	70
3.3. Técnicas experimentales de caracterización físico-química	71
3.3.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)	71
3.3.2. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)	71
3.3.3. Determinación de propiedades texturales: adsorción-desorción de nitrógeno y argón	72
3.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	72
3.3.5. Espectroscopia de infrarrojo de transmisión empleando piridina como molécula sonda (Py-FTR)	73
3.3.6. Técnicas de temperatura programada	74
3.3.6.1. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H ₂ -TPR)	74
3.3.6.2. Oxidación a temperatura programada monitorizada por espectroscopia de masas (TPO-MS)	75
3.3.6.3. Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH ₃ -TPD)	75
3.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	76
3.3.8. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA)	77
3.3.9. Análisis elemental (EA)	77
3.4. Sistemas de reacción y análisis de productos	77

3.4.1. Aromatización de metano	77
3.4.2. Desproporción de tolueno en condiciones industriales	81
3.4.3. Reacciones relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica	83
3.5. Referencias bibliográficas	87
Capítulo 4 - Revalorización de gas natural. Aromatización de metano como alternativa para producir aromáticos	89
4.1. Introducción a la aromatización de metano	91
4.1.1. Formación de las especies activas de molibdeno	92
4.2 Estudio de las características físico-químicas del catalizador Mo/ZSM-5	93
4.2.1. Efecto de las propiedades físico-químicas de la zeolita ZSM-5 de partida	94
4.2.1.1. Influencia de la densidad de centros ácidos Brønsted	95
4.2.1.2. Influencia de la difusión intracristalina	103
4.2.2. Efecto del contenido de molibdeno	111
4.2.3. Correlación de los dos tipos de centros del catalizador bifuncional Mo/ZSM-5 con el comportamiento catalítico	114
4.2.4. Conclusiones	118
4.3. Efecto de las etapas de preparación del catalizador Mo/ZSM-5	118
4.3.1. Influencia del método de incorporación del molibdeno y el modo de calcinación	120
4.3.2. Tratamiento con nitrógeno de los catalizadores frescos	131
4.3.2.1. Preparados mediante impregnación a volumen de poro	132
4.3.2.2. Preparados mediante reacción en estado sólido	136
4.3.3. Conclusiones	142
4.4. Limitaciones del catalizador Mo/ZSM-5	144
4.5. Extensión de la vida del catalizador Mo/ZSM-5	145

4.5.1. Posibilidades de regeneración	147
4.5.1.1. Diseño de un protocolo óptimo de reacción-regeneración cíclico	150
4.5.1.2. Caracterización del catalizador usado Mo/ZSM-5	159
4.5.2. Conclusiones	163
4.6. Posibles alternativas al catalizador Mo/ZSM-5	163
4.6.1. Caracterización de los catalizadores Mo/zeolita	164
4.6.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores Mo/zeolita	175
4.6.3. Aplicación del protocolo optimizado de reacción-regeneración	180
4.6.3.1. Resultados catalíticos	181
4.6.3.2. Caracterización de los catalizadores usados Mo/zeolita	185
4.6.4. Conclusiones	186
4.7. Referencias bibliográficas	188
Capítulo 5 - Obtención y redistribución catalítica de alquilaromáticos a partir de la fracción BTX. Influencia de la topología de la zeolita	195
5.1. Introducción	197
5.2. Caracterización de zeolitas estudiadas	197
5.3. Procesos para la obtención de xilenos	202
5.3.1. Desproporción de tolueno	202
5.3.1.1. Actividad del proceso	207
5.3.1.2. Selectividad y distribución de productos	212
5.3.1.3. Efecto de la desactivación	218
5.3.1.4. Conclusiones	223
5.3.2. Alquilación de tolueno con metanol	224
5.3.2.1. Actividad del proceso	226
5.3.2.2. Selectividad y distribución de productos	229

5.3.2.3. Efecto de la desactivación	233
5.3.2.4. Conclusiones	235
5.3.3. Isomerización de m-xileno	235
5.3.3.1. Actividad de los procesos de isomerización y desproporción (relación i/d)	237
5.3.3.2. Relación p/o-xileno y distribución de trimetilbencenos	243
5.3.3.3. Efecto de la desactivación	250
5.3.3.4. Conclusiones	252
5.4. Procesos de alquilación de benceno o tolueno de interés para la industria petroquímica	253
5.4.1. Síntesis de etilbenceno	254
5.4.1.1. Actividad del proceso	256
5.4.1.2. Selectividad y distribución de productos	260
5.4.1.3. Efecto de la desactivación	265
5.4.1.4. Conclusiones	266
5.4.2. Síntesis de cumeno	267
5.4.2.1. Actividad del proceso	269
5.4.2.2. Selectividad y distribución de productos	271
5.4.2.3. Efecto de la desactivación	275
5.4.2.4. Conclusiones	276
5.4.3. Síntesis de etiltoluenos	276
5.4.3.1. Actividad del proceso	277
5.4.3.2. Selectividad y distribución de productos	283
5.4.3.3. Efecto de la desactivación	289
5.4.3.4. Conclusiones	290
5.4.4. Síntesis de cimenos	290
5.4.4.1. Actividad del proceso	292
5.4.4.2. Selectividad y distribución de productos	295
5.4.4.3. Efecto de la desactivación	299

5.4.4.4. Conclusiones	300
5.4.5. Reseña final	301
5.5. Aplicación de las reacciones relacionadas con la fracción BTX como herramienta para predecir nuevas estructuras (ITQ-39)	301
5.6. Referencias bibliográficas	304
Capítulo 6 - Conclusiones Generales	311
Anexo I - Índice de Tablas	319
Anexo II - Índice de Figuras	325

RESUMEN

La presente tesis doctoral se centra en procesos reactivos catalizados mediante zeolitas para la obtención y transformación de aromáticos (fracción BTX). Estos compuestos son, junto con las olefinas ligeras, los pilares sobre los que se basa la industria petroquímica y de química orgánica en general, pues son la materia prima para muchos productos, tales como monómeros de poliésteres, poliamidas, plásticos de ingeniería, y productos intermedios para la fabricación de detergentes, fármacos, fertilizantes, y explosivos.

Actualmente los aromáticos y las olefinas se obtienen principalmente del refino del petróleo, del gas natural o del carbón. En las últimas décadas ha ganado importancia la transformación del gas natural a productos químicos de mayor valor añadido, tales como olefinas y aromáticos, en parte debido a su elevada relación hidrógeno-carbono (H/C), a que su composición es independiente de la fuente de donde provenga, y a que las reservas mundiales de gas natural son superiores a las de petróleo, especialmente si se tiene en cuenta el gas pizarra. En la presente tesis, se ha estudiado la reacción de aromatización de metano (MDA) como una alternativa para la obtención de aromáticos. El catalizador más empleado para esta reacción es Mo/H-ZSM-5. Así, se ha estudiado la influencia de diversos parámetros en la actividad catalítica del mismo (propiedades físico-químicas de la zeolita de partida y método de incorporación del componente metálico) con el objetivo de buscar el catalizador Mo/ZSM-5 óptimo. Este estudio ha permitido correlacionar los dos tipos de centros activos involucrados en esta reacción con la conversión de metano y la formación de productos. Uno de los grandes inconvenientes que presenta esta reacción es la fuerte desactivación que sufre el catalizador, por lo que se ha realizado un estudio de las posibilidades de regeneración del mismo, lo que ha permitido diseñar un protocolo de trabajo útil para alargar la vida del catalizador y ampliar sus posibilidades de aplicación a nivel industrial. Además, se ha

estudiado el empleo de otros materiales zeolíticos con estructuras de poro medio y multiporo como posibles alternativas a la ZSM-5, y se ha correlacionado su comportamiento catalítico con las distintas topologías.

Dentro del marco de las reacciones de transformación y redistribución de aromáticos (BTX), se han estudiado reacciones para la obtención de alquilaromáticos de gran interés para la industria petroquímica, tales como xilenos, etilbenceno, cumeno, etiltolueno y cimeno, mediante reacciones de alquilación, desproporciónación e isomerización, donde se implican zeolitas como catalizadores ácidos. Las zeolitas principalmente empleadas en estos procesos a escala industrial son ZSM-5, MCM-22, Beta y MOR. Por lo tanto, se han estudiados nuevos materiales zeolíticos como catalizadores alternativos en estos procesos, teniendo en cuenta las dimensiones moleculares de los reactantes, productos e intermedios de reacción requeridos, conjuntamente con las dimensiones topológicas de las estructuras zeolíticas. También se han incluido en este estudio zeolitas multiporo, muy interesantes por permitir controlar el tráfico molecular a través de las diferentes aperturas de sus canales. En estos procesos reactivos, han destacado las zeolitas ITQ-13, ITQ-22, ITQ-39 e ITQ-47 por presentar un buen comportamiento catalítico, planteándose como posibles alternativas a los catalizadores empleados a escala industrial.

RESUM

La present tesi doctoral es centra en processos reactius catalitzats mitjançant zeolites per a l'obtenció i transformació d'aromàtics (fracció BTX). Estos compostos són, juntament amb les olefines lleugeres, els pilars sobre els que es basa la indústria petroquímica i de química orgànica en general, doncs són la matèria prima per a molts productes, com són monòmers de polièsters, poliamides, plàstics d'enginyeria, i productes intermedis per a la fabricació de detergents, fàrmacs, fertilitzants, i explosius.

Actualment els aromàtics i les olefines s'obtenen principalment del refinatge del petroli, del gas natural o del carbó. En les últimes dècades ha guanyat importància la transformació del gas natural a productes químics de major valor afegit, com són les olefines i els aromàtics. Açò es degut a la seua elevada relació hidrogen-carbó (H/C), a que la seua composició és independent de la font d'on provinga, i a que les reserves mundials de gas natural són superiors a les del petroli, especialment si es té en compte el gas pissarra. En la present tesi, se ha estudiat la reacció de aromatització de metà (MDA) com alternativa per a l'obtenció d'aromàtics. El catalitzador més emprat per a esta reacció és el Mo/H-ZSM-5. Per la qual cosa s'ha estudiat la influència de diversos paràmetres en l'activitat catalítica (propietats fisicoquímiques de la zeolita de partida i mètode de incorporació del component metàl·lic) amb l'objectiu de buscar el catalitzador òptim de Mo/ZSM-5. Este estudi ha permès correlacionar els dos tipus de centres actius involucrats en esta reacció amb la conversió de metà y la formació de productes. Un del grans inconvenients que presenta esta reacció és la forta desactivació que sofreix el catalitzador, per la qual cosa s'ha realitzat un estudi de les possibilitats de regeneració d'aquest, el que ha permès dissenyar un protocol de treball útil per allargar la vida del catalitzador i ampliar les seves possibilitats d'aplicació a nivell industrial. A més a més, s'ha estudiat l'ús d'altres materials zeolítics amb estructura de porus mitjà i

multiporo com possibles alternatives a la ZSM-5, i s'ha correlacionat el seu comportament catalític amb les diferents topologies.

Dins del marc de les reaccions de transformació i redistribució d'aromàtics (BTX), s'han estudiat reaccions per l'obtenció d'alquilaromàtics de gran interès per a la indústria petroquímica, com són xilè, etilbenzè, cumè, etiltoluè i cimè, mitjançant reaccions d'alquilació, desproporcionació o isomerització, on s'impliquen zeolites com catalitzadors àcids. Les zeolites principalment utilitzades en aquests processos a escala industrial són ZSM-5, MCM-22, Beta i MOR. Per tant, s'han estudiat nous materials zeolítics com a catalitzadors alternatius en estos processos, tenint en compte les dimensions moleculars dels reactants, productes i intermedis de reacció requerits, conjuntament amb les dimensions topològiques de les estructures zeolítiques. També s'han inclòs en este estudi zeolites multiporo, molt interessants per permetre controlar el tràfic molecular a través de les diferents obertures dels seus canals. En estos processos reactius, han destacat les zeolites ITQ-13, ITQ-22, ITQ-39 i ITQ-47 per presentar un bon comportament catalític, plantejant-se com a possibles alternatives als catalitzadors emprats a escala industrial.

ABSTRACT

This thesis focusses on reactive processes catalysed by zeolites to obtain and convert BTX aromatics. These compounds, together with light olefins, are the pillars of the petrochemical and organic chemical industry, as they are the raw materials to produce basic intermediates, such as polyester monomers, polyamides, engineering plastics and intermediate products for the manufacture of detergents, pharmaceuticals, fertilizers, and explosives.

Currently, the aromatics and light olefins are obtained mainly from petroleum refining, natural gas or coal. Along the last decades, natural gas conversion into higher value chemicals has gained importance, such as olefins and aromatics. The main reasons are its high hydrogen to carbon (H/C), its composition, which is independent of the source, and its availability, as world reserves are larger than those of oil, especially if shale gas is considered. Therefore, the methane aromatization reaction (MDA) is studied as a route for obtaining aromatics. The most widely used catalyst for this reaction is Mo/H-ZSM-5. Thus, the effect of various parameters on the catalyst activity has been studied, such as the physico-chemical properties of the parent sample and the metal component incorporation procedure, in order to find the optimum catalyst Mo/ZSM-5. Moreover, this study has allowed correlating successfully amount and nature of the two active centers involved in this reaction with methane conversion and product distribution. On the other hand, one of the mayor drawbacks of this reaction is the strong deactivation of the catalyst; therefore, a study of the regeneration possibilities has been carried out and has allowed the design of an effective protocol to prolong the catalyst life and with the aim of expanding its industrial applications. Furthermore, other medium pore and multipore zeolitic structures have been studied as alternative to ZSM-5 zeolite, and their catalytic behavior has been successfully correlated with their topologies.

Regarding the transformation and redistribution of the BTX aromatics, alkylation, disproportionation and isomerization reactions have been studied, which employ acid zeolites as catalyst to obtain alkylaromatics with high interest for the petrochemical industry, such as xylenes, ethylbenzene, cumene, ethyltoluene and cymene. The main zeolites used in these processes at commercial scale are ZSM-5, MCM-22, Beta and MOR. Therefore, new zeolitic materials have been studied considering the molecular dimension of reactants, products and reaction intermediates, as well as the dimensions of the zeolite's pore topologies. Multipore zeolites have also been included in this study, due to the potential "molecular traffic control" type of selectivity that can be improved by these structures presenting interconnected channel apertures of different size. The best performing zeolitic structures for these processes are ITQ-13, ITQ-22, ITQ-39 and ITQ-47, which due to their good catalytic behavior, could be considered as an attractive alternative to be used as catalysts on commercial scale.

CAPÍTULO 1

Introducción

La industria petroquímica tiene como objetivo fundamental transformar materias primas procedentes del petróleo, carbón o gas natural en productos orgánicos de consumo de mayor valor añadido. Las materias primas básicas de la industria petroquímica son las olefinas de cadena corta (etileno, propileno, butilenos y algunos pentenos), e hidrocarburos aromáticos principalmente la fracción BTX (benceno, tolueno y xilenos) [1]. La disponibilidad de estos compuestos se ha visto incrementada en los últimos años como consecuencia de las limitaciones legales de olefinas y aromáticos en los combustibles, siendo aprovechados por la industria petroquímica. En la Unión Europea las especificaciones para los combustibles vienen determinadas por las directivas 98/70/CE y 2003/17/CE [2, 3].

Un diagrama general de los productos que se obtienen a partir de la fracción BTX se muestra en la Figura 1.1, donde resalta la gran variedad de productos intermedios y finales [4]. Además cabe mencionar que muchos de estos procesos requieren el empleo de olefinas de cadena corta, como por ejemplo para la síntesis de etilbenceno, cumeno y otros alquilaromáticos. La creciente variedad de productos químicos demandados condiciona a las compañías a desarrollar procesos industriales cada vez más complejos, y restringidos por la severa legislación medioambiental.

Estos productos, obtenidos a partir de los aromáticos BTX, son materia prima de otros intermedios esenciales para otras industrias, tales como maderera, plásticos y textil, puesto que son empleados en la fabricación de útiles muy importantes para la sociedad de hoy en día (artículos deportivos, ropa, calzado, envases, materiales de construcción, muebles, enseres del hogar, y artículos eléctricos y electrónicos). También son requeridos en la industria alimentaria y farmacéutica, e incluso para la fabricación de biomateriales para órganos artificiales [5, 6]. Se puede decir que casi todo lo que nos rodea se obtiene a partir de estos productos, de ahí la gran importancia de la industria petroquímica para la sociedad.

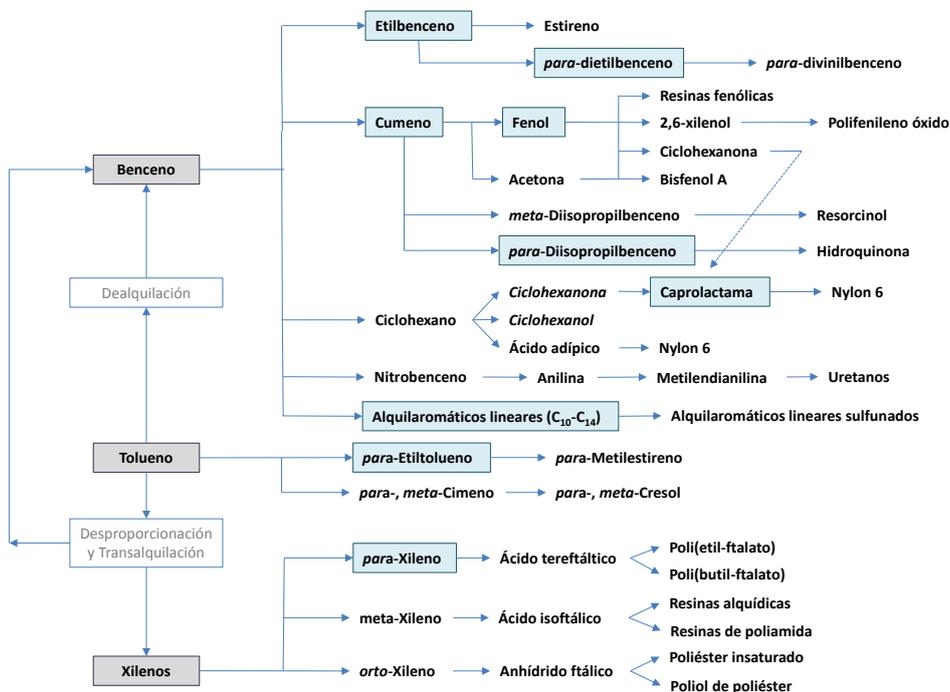


Figura 1.1. Diagrama general de los productos obtenidos a partir de la fracción BTX

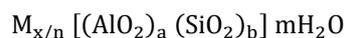
1.1. Zeolitas

Desde el punto de vista industrial, las zeolitas presentan un enorme interés en diversos campos de aplicación, especialmente como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores. Su uso como catalizadores en el refino del petróleo y en la industria petroquímica supone la contribución más importante desde el punto de vista económico [7, 8]. En la actualidad existen nuevas aplicaciones de las zeolitas que están emergiendo, tales como para procesar materias primas renovables (biomasa) o sintéticas derivadas del syngas con la finalidad de producir compuestos químicos o energías limpias y generar electricidad, para la eliminación de agentes contaminantes, así como su empleo para el almacenaje de energía (membranas) [9].

El empleo de las zeolitas como catalizadores se debe a que son térmica e hidrotérmicamente estables, y especialmente por el comportamiento que presentan ante los reactivos y productos involucrados en la reacción a catalizar, ya que se ven influidos principalmente por su composición química y su estructura.

1.1.1. Composición química

Las zeolitas, naturales o sintéticas, son aluminosilicatos con estructuras cristalinas formadas por un sistema tridimensional de tetraedros TO_4 (principalmente $T = Si$ o Al) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La sustitución isomórfica de Si^{4+} y Al^{3+} crea un defecto de carga formal que es compensado por la presencia de determinados cationes, que no forman parte de la red. La fórmula química por celda unidad viene dada por la expresión:



donde M es un catión de valencia n , generalmente perteneciente al grupo de los alcalinos (Na^+ , K^+ ...), alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) o bien un catión orgánico (NR_4^+), m es el número de moléculas de agua, y la suma de $a + b$ indica el número de tetraedros por celda unidad.

La composición química determina la densidad y fortaleza de los centros activos [10, 11]. La estructura de una zeolita que contiene únicamente tetraedros SiO_4 , es electrónicamente neutra. Los centros ácidos Brønsted se generan cuando el Si^{4+} es isomórficamente sustituido por un catión trivalente (Al^{3+} , aluminio de red o *Framework Aluminum*, FAL), creándose una carga negativa en la red que es compensada por un protón. Por lo tanto, en una zeolita, según su composición química, se va a obtener una determinada densidad de centros ácidos, de este modo al modificar la relación Si/Al de la red se puede controlar el número y la fortaleza de los mismos.

Además de los centros ácidos asociados al aluminio de red, existe otro tipo de centros activos, los cuales están asociados al aluminio fuera de red o extrarred (*Extra-*

Framework Aluminum, EFAL). Estos centros se pueden generar durante los diferentes tratamientos para la activación de la zeolita, dando lugar a centros ácidos tipo Lewis [12].

1.1.2. Estructura de las zeolitas

Las zeolitas presentan canales y cavidades de diversos tamaños con dimensiones moleculares, donde se encuentran los cationes de compensación y las moléculas de agua. Este tipo de estructura microporosa hace que la zeolita disponga de una superficie interna extremadamente grande en comparación con la superficie externa. La accesibilidad de las moléculas al espacio intracristalino siempre estará limitada por el diámetro de poro que forman los tetraedros TO_4 . Por tanto, sólo podrán entrar o salir del espacio interno microporoso aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía en función de la estructura zeolítica [13].

Actualmente existen más de 225 estructuras zeolíticas diferentes aceptadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [14], incrementándose este número año tras año. Éstas pueden clasificarse en función de la direccionalidad de sus canales como mono-, bi- o tri-direccionales, o en función del tamaño de poro formado por los tetraedros TO_4 clasificándose como poro pequeño (8R), medio (10R), grande (12R) o extra-grande (>12R), ver Figura 1.2. También se dispone de zeolitas llamadas multiporo, las cuales están formadas por canales de diversos tamaños en una única estructura cristalina, como por ejemplo medio y grande (10 y 12R) o por cualquier otra combinación de los mismos. Estas zeolitas multiporo son muy atractivas desde un punto de vista de aplicación como catalizadores, ya que al disponer de canales con diferentes dimensiones, se pueden ajustar a requisitos específicos de determinados procesos químicos [15].

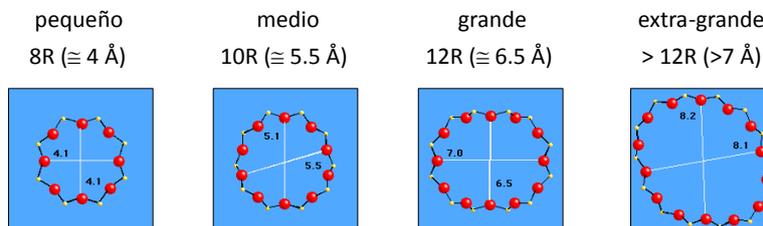


Figura 1.2. Clasificación de las estructuras zeolíticas en función del tamaño de poro

La estructura de estos materiales es la responsable de la selectividad catalítica, ya que puede imponer restricciones a la difusión de reactivos y productos, así como a la formación de intermedios de reacción. Esto se debe a que la mayor parte de los centros ácidos de una zeolita se encuentran dentro de su estructura microporosa [16]. Si se tiene en cuenta que los poros, canales y cavidades presentan dimensiones moleculares, el tamaño y forma de las moléculas que se generan y/o difunden en el interior de la zeolita están condicionadas por su estructura intracristalina, y este fenómeno se conoce como selectividad de forma [17, 18].

Actualmente, además de la clasificación convencional de selectividad de forma, se encuentran otras teorías, donde no sólo se tiene en cuenta los reactivos, productos e intermedios de reacción, sino también se tiene en cuenta el control del tráfico molecular, la abertura de los poros de las zeolitas donde se pueden producir bloqueos moleculares, así como el efecto ventana o el efecto nido, terminos conocidos en inglés como “Windows Effect” o “Nest Effect” [19].

1.1.3. Empleo de zeolitas como catalizadores

Los catalizadores tipo zeolita juegan un papel muy importante en la industria petroquímica, ya que un gran número de estos procesos son catalizados mediante este tipo de materiales. En la Figura 1.1 se han remarcado con un rectángulo todos los productos obtenidos mediante procesos que involucran zeolitas, sin olvidar también la

transformación de tolueno en benceno mediante la reacción de dealquilación, o en benceno y xilenos mediante reacciones de desproporción y transalquilación.

El empleo de zeolitas como catalizadores proporciona numerosas ventajas desde el punto de vista económico, medioambiental y de operación en comparación a los catalizadores tradicionales tipo Friedel-Crafts, los cuales están basados en cloruro de aluminio, ácido fluorhídrico o fosfórico soportado. Estas ventajas son debidas principalmente a trabajar con catalizadores heterogéneos frente a los homogéneos, y en mayor medida por el empleo de catalizadores ácidos sólidos en lugar de ácidos líquidos. En la Tabla 1.1 se recogen las ventajas e inconvenientes principales al trabajar con estos dos tipos de catalizadores.

Tabla 1.1. Ventajas e inconvenientes del empleo de catalizadores ácidos tradicionales y zeolíticos.

	Ventajas	Inconvenientes
Friedel-Crafts	<ul style="list-style-type: none"> - Alta conversión 	<ul style="list-style-type: none"> - Materiales resistentes a la corrosión - Altas medidas de seguridad - Muy contaminantes - Gran consumo de catalizador - Problemas medioambientales
Zeolita	<ul style="list-style-type: none"> - Menores medidas de seguridad - Menos contaminantes - Menor consumo de catalizador - Fácil regeneración - Fácil separación (reducción de costes) 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor actividad - Formación de subproductos

1.2. Materias primas de la industria petroquímica

Las materias primas de la industria petroquímica, tal y como se ha comentado con anterioridad, son los aromáticos, principalmente la fracción BTX, y las olefinas, los cuales provienen mayoritariamente del refino del petróleo, del gas natural o del carbón [20]. A partir del empleo de cualquiera de estas fuentes se pueden conseguir los mismos resultados, sin embargo el empleo de uno u otro depende en gran medida de la disponibilidad y precio del mismo [21]. En la Figura 1.3 se muestra la distribución mundial de las reservas probadas de petróleo, gas natural y carbón para los años 1993, 2003 y 2013, según el informe de la compañía British Petroleum (BP) sobre la energía mundial realizada en junio del 2014 [22]. En los casos del petróleo y gas natural se observa un claro aumento de sus reservas mundiales en los últimos 50 años, mientras que las reservas probadas de carbón sufren un leve descenso ($\approx 14\%$) a lo largo de este periodo.

Las fuentes de materia prima más comunes actualmente para la industria petroquímica son el petróleo y el gas natural, pues todavía se dispone de estos recursos, y se pueden procesar de forma eficiente y económica en comparación al empleo de otras materias primas [20]. De este modo, los alcanos de cadena corta (metano, etano, propano y butano) se obtienen mayoritariamente del gas natural, mientras que las naftas, gasóleos, gases (alcanos y alquenos de cadena corta) y aromáticos (fracción BTX) se obtienen del refino del petróleo, ver Figura 1.4 .

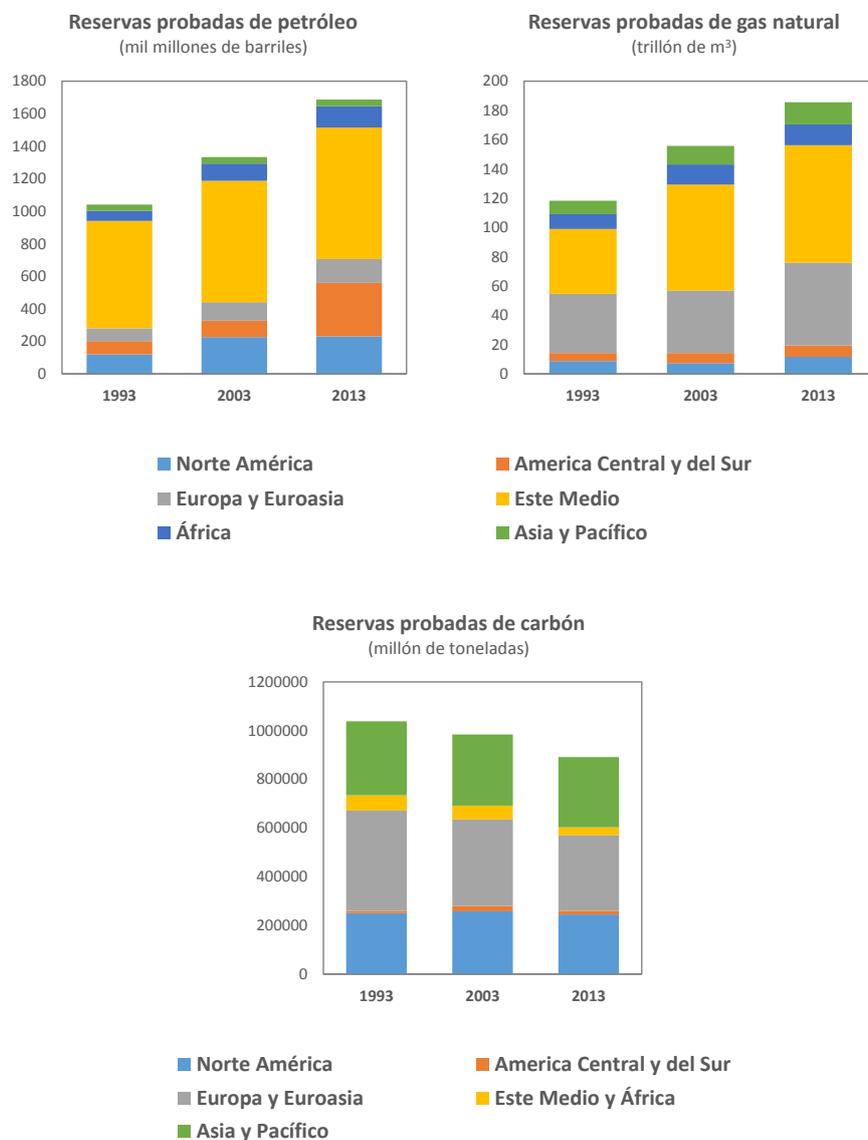


Figura 1.3. Distribución de las reservas probadas de petróleo, gas natural y carbón a nivel mundial

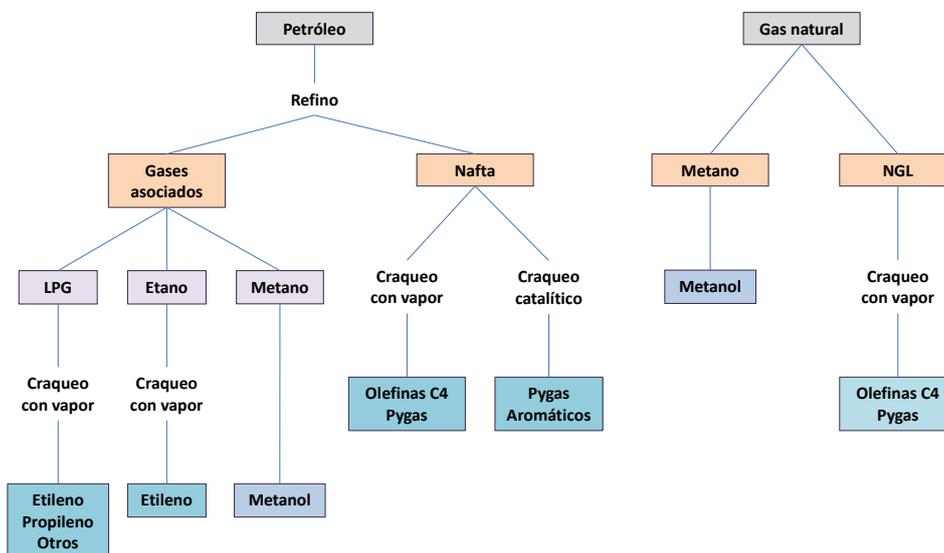


Figura 1.4. Esquema de las principales fuentes para la obtención de las materias primas para la industria petroquímica [23]

1.2.1. Aprovechamiento del gas natural

El gas natural está formado mayoritariamente por metano, siendo este una materia prima muy interesante para la producción de combustibles líquidos y de compuestos químicos valiosos desde el punto de vista industrial, y una alternativa excelente al petróleo [24-26]. Aunque convencionalmente se emplea como fuente de energía eléctrica y calorífica, en las últimas décadas ha ganado gran importancia su transformación a productos químicos con alto valor añadido, en parte debido a su elevada relación hidrógeno-carbono (H/C), y a que la composición del gas natural es independiente de la reserva de donde provenga. También se ha de tener en cuenta que las reservas mundiales de gas natural son superiores a las reservas de petróleo, especialmente si se tiene en cuenta el gas pizarra, también conocido como *shale gas* [27, 28]. Recientemente la extracción del gas de pizarra es viable desde el punto de vista

práctico y económico, gracias a la perforación horizontal y al fraccionamiento hidráulico [28, 29].

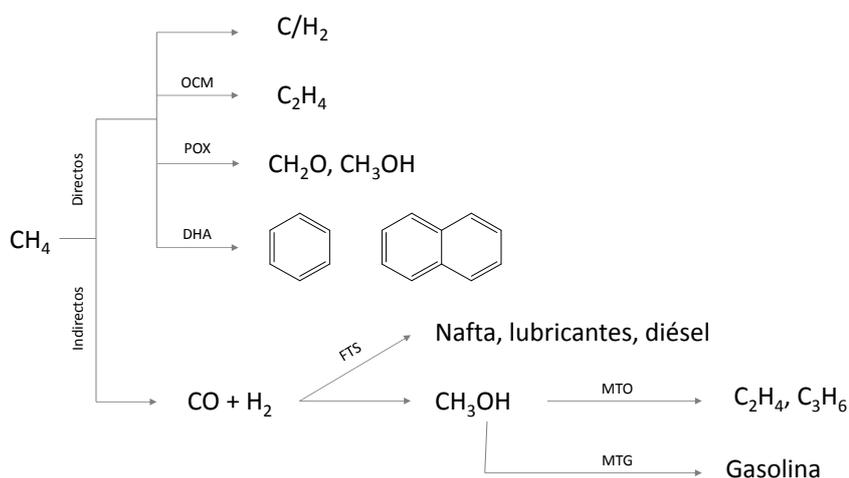


Figura 1.5. Rutas principales para la obtención de productos químicos de alto valor añadido empleando gas natural como materia prima: DHA o MDA (dehidroaromatización), POX (oxidación parcial), OCM (acoplamiento oxidativo), MTO (metanol a olefinas), MTG (metanol a gasolina), y FTS (síntesis de Fischer–Tropsch)

En la actualidad se disponen de distintas técnicas para el aprovechamiento del gas natural, conocidas como procesos *Gas to Liquid* (GTL), donde se emplea mayoritariamente el metano como materia prima para la producción de líquidos más fáciles de transportar y de mayor valor comercial (ver Figura 1.5) [30]. Hoy por hoy se comercializan únicamente los procesos denominados indirectos, donde el metano, en primera instancia, es transformado en gas de síntesis (*syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) mediante una oxidación parcial, reformado con vapor o reformado autotérmico [24, 31, 32]. El gas de síntesis puede transformarse en dimetileter (DME), olefinas ligeras o gasolina pasando por metanol como producto intermedio [25], o directamente en DME en un único paso [26]. La producción de hidrocarburos y alcoholes de cadenas más largas se lleva a cabo mediante los procesos conocidos como síntesis de Fischer–Tropsch [25, 26, 33, 34]. Los hidrocarburos más pesados obtenidos mediante este proceso darán lugar a las

fracciones más valiosas, tales como nafta, lubricantes y diésel. Entre todas las estrategias de GTL, sin duda los procesos basados en la síntesis de Fischer-Tropsch son los más extendidos con aplicación comercial a gran escala [30].

Por otro lado, también se dispone de procesos directos para la transformación de metano a hidrocarburos de alto valor añadido. En estos casos, existen hándicaps tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético, ya que en primer lugar se debe activar el enlace C-H para poder transformar al metano en especies CH_x o CH_xO y su conversión posteriormente a los productos deseados en un único paso.

Los procesos directos de transformación de metano pueden ser oxidativos o no oxidativos [25, 26, 33, 34]. Las rutas oxidativas tienen lugar en presencia de un agente oxidante, generalmente oxígeno, que reacciona con el exceso de hidrógeno desplazándolo continuamente en forma de agua, combatiendo de esta forma la limitación termodinámica. Una de las opciones es el acoplamiento oxidativo (OCM), empleado principalmente para la producción de etano y etileno. Sin embargo, los rendimientos son bastante bajos y la reacción se lleva a cabo en condiciones muy exotérmicas ocasionando graves problemas relacionados con la gestión del calor de reacción, por lo que estos dos factores frenan la posibilidad de llevar este proceso a escala comercial [25, 33]. La otra alternativa, de mayor interés, es la conversión directa de metano en metanol o formaldehído mediante una oxidación parcial. No obstante, la selectividad del proceso disminuye significativamente con el aumento de la conversión de metano, debido a la elevada reactividad de estos productos primarios en comparación al metano [25, 33]. Actualmente las rutas oxidativas de conversión de metano suponen un reto, y para una aplicación exitosa sería necesario un catalizador más selectivo y novedades respecto a la ingeniería de procesos.

Ante las limitaciones descritas de los procesos oxidativos, la reacción de aromatización de metano (MDA o DHA) ha ganado interés en las últimas décadas como una alternativa en condiciones no oxidativas [35, 36]. A partir de esta se producen

hidrocarburos, mayoritariamente etileno y benceno, los cuales son de gran interés como materia prima para la industria petroquímica, tal y como se ha comentado anteriormente. Además se obtiene hidrógeno como subproducto, y el desplazamiento selectivo del mismo minimizaría las limitaciones termodinámicas por las que está condicionada dicha reacción exotérmica [37, 38], pudiéndose maximizar las selectividades a hidrocarburos en las condiciones adecuadas de trabajo. Además la demanda de hidrógeno se prevé que va a aumentar en la próxima década, no sólo debido a su uso tradicional, como por ejemplo en la síntesis de amoníaco, sino también en nuevas aplicaciones como las pilas de combustible [39]. Uno de los inconvenientes de esta reacción de MDA es la difícil activación del enlace C-H de la molécula de metano, de ahí que se requiera una elevada temperatura. En la Figura 1.6 se ha representado la energía libre de Gibbs del metano, en comparación a la de otros hidrocarburos con mayor contenido de carbono, en función de la temperatura, se puede observar claramente que la conversión directa de metano únicamente es posible a temperaturas elevadas, donde no sólo se convierte el metano, sino que también el resto de hidrocarburos son susceptibles a ser transformados. La elevada reactividad de los productos en comparación al metano conlleva bajas selectividades a los productos deseados, a no ser que sean rápidamente extraídos del medio de reacción [33].

La primera descripción de la reacción de MDA se realizó por Wang y col. en 1993 [40], llevándose a cabo en un reactor de lecho fijo empleando un catalizador bifuncional Mo/ZSM-5, siendo sin duda alguna el mejor catalizador descrito para dicha reacción hasta la fecha. Sin embargo, el efecto de las distintas etapas de preparación del mismo, así como la búsqueda de otras estructuras para llevar a cabo la mencionada reacción siguen siendo un tema de interés. Uno de los grandes inconvenientes de esta reacción es la fuerte desactivación que sufre el catalizador, por lo que también es un reto analizar las posibilidades de diseñar un protocolo de reacción-regeneración con la finalidad de prolongar la vida del mismo y potenciar su aplicación industrial.

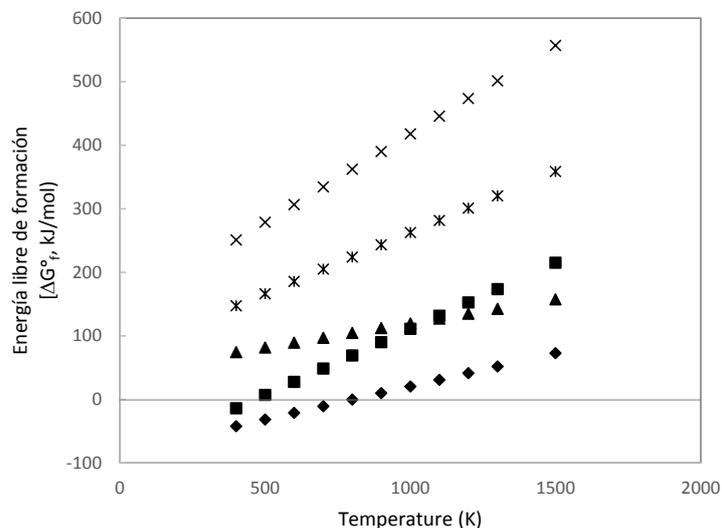


Figura 1.6. Energía libre de Gibbs de formación de metano (◆) en comparación a otros hidrocarburos con mayor número de carbonos, tales como etano (■), etileno (▲), benceno (✱) y naftaleno (✕) en función de la temperatura.

1.3. Procesos de revalorización y transformación de la fracción BTX

Si se considera como fuente convencional de la fracción BTX la procedente de una refinería de petróleo, el abastecimiento de estos aromáticos mayoritariamente proviene del reformado catalítico y la pirolisis de la nafta [1, 23, 41]. Estas corrientes están formadas por una mezcla de estos aromáticos, por lo que en primer lugar se requiere una separación de los mismos, para posteriormente procesarlos y transformarlos en los productos deseados, con la finalidad de ajustar la oferta con la demanda de mercado, ver Figura 1.7 [41] donde se observa como la demanda de benceno es mucho mayor que la oferta, mientras que para el tolueno se produce la situación contraria.

Entre los procesos de reconversión de estos aromáticos se encuentran la desproporción y transalquilación para formar dialquilbencenos, catalogadas como reacciones de transferencia del grupo alquil (*alkyl group transfer reactions*), ya que el

grupo alquil se transfiere entre los anillos aromáticos. Una de las reacciones más comunes es la desproporción de tolueno, que permite convertir el tolueno, de menor valor añadido, en benceno y xilenos. Otras reacciones de desproporción que se pueden encontrar en la industria petroquímica son las de desproporción de etilbenceno o cumeno, con la finalidad de producir dietilbencenos o diisopropilbencenos respectivamente. Además cabe resaltar que todos estos procesos se llevan a cabo mediante catalizadores tipo zeolita.

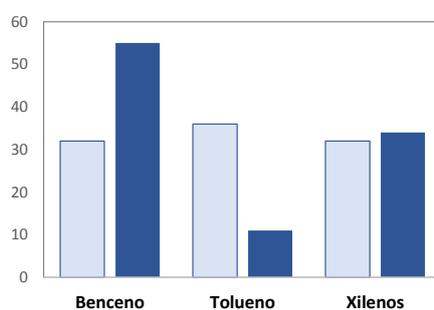


Figura 1.7. Distribución relativa porcentual de producción (□) y demanda (■) de la fracción BTX

Los xilenos son de gran importancia para la industria petroquímica, por ser la materia prima clave para la industria de los plásticos, pues a partir de estos se obtienen poliésteres y plastificantes. La producción de xilenos en sus tres conformeros (*para*, *meta* y *orto*) se puede llevar a cabo mediante varios procesos reactivos bimoleculares, tales como:

- ✓ Desproporción de tolueno
- ✓ Transalquilación de tolueno con trimetilbenceno
- ✓ Conversión del reformado pesado (*heavy reformate*). Esta es una corriente que está formada principalmente por etiltoluenos y trimetilbencenos (C₉), entre otros compuestos aromáticos de mayor número de carbonos. En este proceso no sólo se involucran reacciones de desproporción y transalquilación, sino

también la dealquilación de etiltolueno para producir etileno y tolueno. De este modo, el tolueno formado puede transalquilar con los trimetilbencenos para formar xilenos.

A medida que aumenta el número de moléculas en la corriente alimento, aumenta el número de reacciones que se pueden producir, así como la complejidad del proceso reactivo. También cabe remarcar que todos estos procesos a nivel industrial involucran catalizadores tipo zeolita (principalmente ZSM-5 y MOR), y se llevan a cabo en condiciones de fase gas (20-50 bar y 350-400°C) [41-47]. La utilización de nuevas zeolitas en procesos como la desproporciónación de tolueno, puede ser de gran interés para la industria petroquímica, si se pueden obtener ventajas en el rendimiento o en la selectividad a productos. Otro proceso a tener en cuenta para la producción de xilenos es la alquilación de tolueno con metanol, la cual actualmente se lleva a cabo empleando zeolita ZSM-5 en fase gas, consiguiendo un elevado porcentaje de *para*-selectividad [48-50]. Aún así, resulta interesante estudiar esta reacción con nuevos materiales zeolíticos dentro del rango de poro medio.

Una vez se han obtenido los xilenos se separan los isómeros *para* y *orto* mediante procesos de destilación, adsorción y cristalización. La corriente resultante, generalmente rica en *meta*-xileno, se alimenta a la unidad de isomerización, con la finalidad de redirigir este isómero (de menor valor añadido) a los más demandados [41, 51]. La distribución relativa de producción y demanda en el mercado de los tres confórmeros del xileno se muestra en la Figura 1.8.

El catalizador preferido para llevar a cabo la reacción de isomerización de *meta*-xileno a escala industrial es la zeolita ZSM-5, ya que favorece la *para*-selectividad, sin perder conversión del *meta*-xileno por la reacción de desproporciónación para formar tolueno y trimetilbencenos (Figura 1.9), asimismo evita la producción de etilbenceno (subproducto muy indeseado por los costosos procesos de separación posteriores) [52]. Además de tener interés industrial en sí misma, puede ser empleada a escala de

laboratorio como reacción test para caracterizar la topología de materiales zeolíticos [18, 53-58]. La actividad global del proceso, considerando el *m*-xileno reaccionado en las dos reacciones, depende en mayor medida de la cantidad de centros activos disponibles y accesibles en la zeolita, mientras que la formación y difusión de productos es más dependiente de la topología del material zeolítico, es decir, del tamaño y forma del sistema de canales [55]. Por lo tanto esta reacción se puede emplear como una buena herramienta para determinar y clasificar nuevas estructuras zeolíticas.

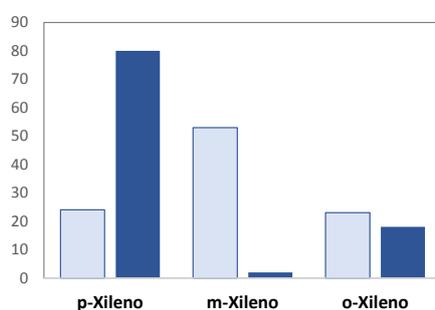


Figura 1.8. Distribución relativa porcentual de producción (□) y demanda (■) de los xilenos en sus tres conformaciones

Otras reacciones de gran importancia para la industria petroquímica son la alquilación de benceno o tolueno con olefinas de cadena corta para obtener productos de interés como etilbenceno, cumeno, etiltolueno o cimeno. En algunos de estos procesos las zeolitas son ampliamente utilizadas a nivel industrial [8, 51, 59-62]. El primer proceso donde se empleó una zeolita (ZSM-5) como catalizador a escala industrial fue la alquilación de benceno con etileno en fase vapor, desarrollado por Mobil-Badger. Un proceso alternativo a la fase vapor es trabajar en fase líquida, en este caso a escala industrial se emplean las zeolitas Beta o MCM-22. Estos catalizadores también son empleados industrialmente para la síntesis de cumeno mediante la alquilación de benceno con propileno, alcanzándose una buena selectividad al producto principal y mayor conversión de la olefina en comparación a otras zeolitas de poro grande [19, 60]. Respecto a los procesos de alquilación de tolueno con olefinas, el uso

de zeolitas como catalizadores no está tan extendido a escala industrial como en el caso de la alquilación de benceno, pues únicamente se emplea la zeolita ZSM-5 para la síntesis de *para*-etiltolueno [19]. En algunos casos, se siguen empleando los catalizadores convencionales tipo Friedel-Crafts, lo que supone numerosas desventajas medioambientales y de operación, tal y como se ha comentado con anterioridad (ver Tabla 1.1). Por lo tanto, el desarrollo de nuevos catalizadores tipo zeolita para estos procesos supondría un beneficio, no sólo desde el punto de vista medioambiental, sino también económico y de operación.

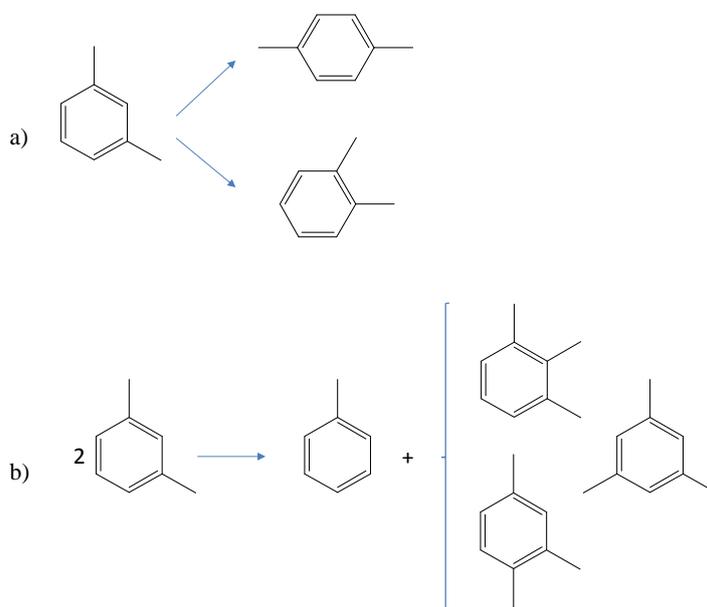


Figura 1.9. Esquema de las reacciones de isomerización (a) y desproporción (b) de *m*-xileno

Estas reacciones de alquilación, a escala de laboratorio, se pueden llevar a cabo a presión atmosférica y en fase gaseosa empleando alcoholes en lugar de las olefinas, ya que el alcohol es deshidratado rápidamente sobre el catalizador quedando la olefina disponible para reaccionar. En la Figura 1.10 se muestran los productos primarios formados en estas reacciones, etilbenceno y cumeno obtenidos mediante la alquilación

de benceno con etanol o isopropanol respectivamente, y etiltoluenos y cimenos obtenidos mediante la alquilación de tolueno con etanol o isopropanol respectivamente. La distribución de productos de estas reacciones de alquilación viene determinado en gran medida por la topología del material zeolítico, es decir, por las dimensiones y forma de los canales, así como si dispone de cruces, cavidades o ensanchamientos en su interior [59, 63, 64]. Por lo tanto, también se pueden emplear como reacciones test con la finalidad de predecir nuevas topologías de materiales zeolíticos, además de estudiar su posible aplicación industrial en estas reacciones.[64-67].

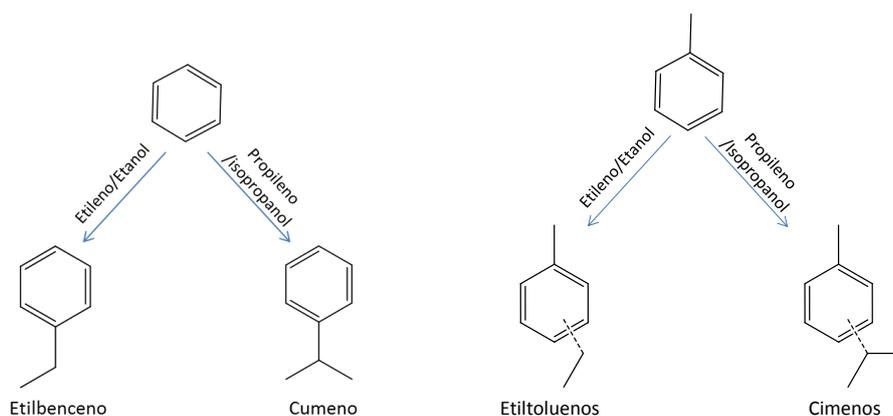


Figura 1.10. Esquemas de reacción de los procesos de alquilación de benceno o tolueno con alcoholes u olefinas de cadena corta

1.4. Materiales zeolíticos alternativos a los comerciales con interés industrial para la obtención y transformación de la fracción BTX

En los apartados anteriores se han descrito procesos catalíticos de gran relevancia para la industria petroquímica, en los que se emplean catalizadores ácidos tipo zeolita. Por lo tanto, en este apartado se van a describir otros materiales zeolíticos y se van a plantear como alternativos a los empleados comercialmente para dichos procesos. Para hacer la elección de las zeolitas en cada proceso se van a tener en cuenta las características topológicas de los catalizadores empleados a escala industrial para

estos procesos catalíticos, ZSM-5, MCM-22, Beta y MOR (ver Tabla 1.3), así como las dimensiones moleculares de los reactantes aromáticos y los productos primarios de cada proceso catalítico (ver Tabla 1.2). Las zeolitas ZSM-5 y MCM-22 son clasificadas como zeolitas de poro medio, mientras que la Beta y MOR contiene canales de poro grande. A continuación se va a realizar una descripción detallada de la topología de estos materiales y de los propuestos como alternativos para ser empleados en los procesos catalíticos estudiados.

Tabla 1.2. Dimensiones moleculares de reactantes aromáticos y productos primarios de las procesos catalíticos de interés

Molécula		Dimensiones moleculares (Å)	
Benceno		4.3	5.0
Etilbenceno		4.3	6.9
Cumeno		4.3	7.0
Tolueno		4.3	5.7
Xilenos	<i>para</i>	4.3	6.5
	<i>meta</i>	5.6	5.6
	<i>orto</i>	5.6	5.4
Etiltoluenos	<i>para</i>	4.3	7.6
	<i>meta</i>	5.3	6.9
	<i>orto</i>	6.1	5.9
Cimenos	<i>para</i>	4.3	7.6
	<i>meta</i>	6.8	6.9
	<i>orto</i>	6.5	5.9

La ZSM-5 presenta un sistema bidireccional de canales interconectados, uno de ellos rectilíneo y el otro sinusoidal, el acceso es mediante aberturas formadas por anillos de 10R, por lo que se considera una zeolita de poro medio. Los canales lineales poseen una abertura casi rectilíneas de 5.6 x 5.3 Å siendo paralelos al *eje y*, mientras que el canal sinusoidal se dispone a lo largo del *eje x* con poros elípticos de 5.5 x 5.1 Å.

Tabla 1.3. Dimensiones y características de las distintas estructuras zeolíticas puestas en estudio

Zeolita	Código IZA	Canal	Dimensiones de poro (Å)	Características de los canales		
Poro medio						
ZSM-5	MFI	Bidireccional	A 10R (1,0,0) 5.1 x 5.5 B 10R (0,1,0) 5.3 x 5.6	Tortuoso A ∩ B Lineal		
	IMF	Tridireccional	A 10R (1,0,0) 5.3 x 5.4 B 10R (0,0,1) 5.5 x 5.6 C 10R (0,1,0) 5.3 x 5.9 D 10R (1,0,0) 5.1 x 5.3 E 10R (0,0,1) 4.8 x 5.4	Tortuoso Lineal Lineal Tortuoso Lineal	Tres sistemas de canales independientes. A ∩ B ∩ C en el sistema central. C ∩ D ∩ E en los dos sistemas laterales. El canal C es muy discontinuo	
MCM-22	MWW	Monodireccional	A 10R con supercajas de 12R (0,0,1) 5.5 x 4.0 B 10R (0,0,1) 7.1 x 7.1 x 18.2	Lineal Tortuoso	Canales A y B independientes	
TNU-9	TUN	Tridireccional	A 10R (0,1,0) 5.1 x 4.1 B1 10R (0,1,0) 5.1 x 5.5 B2 10R (0,1,0) 5.2 x 6.0 C 10R (1,0,-1) 5.4 x 5.5	Tortuoso Lineal Lineal Tortuoso	A ∩ C de forma lineal B1 ∩ C o B2 ∩ C formando cavidades de ≈ 7.5 Å, cuando no interseccionan se localizan bolsillos de 8R	
	Multiporo					
	SUZ-4	SZR	Tridireccional	A 8R (0,1,0) 3.2 x 4.8 B 8R (1,1,0) 3.0 x 4.8 C 10R (0,0,1) 4.1 x 5.2	Tortuoso Tortuoso Lineal	A ∩ B ∩ C
		ITQ-13	ITH	Tridireccional	A 9R (1,0,0) 4.0 x 4.8 B 10R (0,1,0) 4.8 x 5.1 C 10R (0,0,1) 4.8 x 5.3	Lineal Lineal Tortuoso
IVW			Tridireccional	A 8R (0,0,1) 3.3 x 4.6 B 10R (0,1,0) 4.9 x 4.9 C 12R (0,0,1) 6.0 x 6.7	Lineal Tortuoso Lineal	B ∩ A ∩ C
ITQ-39	-ITN	Bidireccional	A 10R (1,0,1) 4.2 x 5.6 B 12R (0,1,0) 4.2 x 6.6 C 12R (1,0,0) 7.0 x 7.0	Tortuoso Lineal Lineal	A ∩ B Pareja de canales de 12R A ∩ B	
SSZ-33	CON	Tridireccional	A 12R (1,0,0) 5.5 x 5.8 B 10R (0,1,0) 5.1 x 4.5 C 12R (0,0,1) 6.4 x 7.0	Lineal Tortuoso Lineal	A ∩ B ∩ C	
	Mordenita	MOR	Monodireccional	A 8R (0,0,1) 2.6 x 5.7 B 12R (0,0,1) 6.5 x 7.0	Lineal Lineal	A lo largo del canal de 12R se localizan bolsillos de 8R
		Poro grande				
Beta	BEA	Tridireccional	A 12R (1,0,0) 6.6 x 6.7 B 12R (0,1,0) 6.6 x 6.7 C 12R (0,0,1) 5.6 x 5.6	Lineal Lineal Tortuoso	A ∩ B ∩ C	
	FAU	Tridireccional	A 12R (1,1,1) 7.4 x 7.4	Tortuoso	Cavidades de 12R rodeadas 10 cajas sodalitas	

La otra zeolita de poro medio empleada a escala industrial es la MCM-22. Esta zeolita presenta geometría hexagonal con dos sistemas de poros independientes entre sí, a los que se accede a través de anillos delimitados por 10 miembros (10R). Uno de los canales es sinusoidal con una abertura de poro de $4.1 \times 5.1 \text{ \AA}$. El otro canal está formado por supercavidades, definidas por anillos de 12R con dimensiones de $7.1 \times 7.1 \times 18.2 \text{ \AA}$. Estas cavidades se encuentran conectadas lateralmente por anillos de 10R ($4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$), y longitudinalmente a través de anillos dobles de 6 miembros (D6R).

Dado que la ZSM-5 es bidireccional con sus canales interconectados, y la MCM-22 es de poro medio con supercavidades, la propuesta como posibles alternativas para estas zeolitas de poro medio son la zeolita IM-5, tridireccional con sus canales interconectados, y las zeolitas TNU-9 e ITQ-13, tridireccionales con sus canales interconectados con cavidades. A continuación se detalla la descripción topológica de las estructuras propuestas.

La zeolita IM-5 tiene una estructura tridireccional con una proyección del *eje z* similar a otras estructuras tales como Ferrierita, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-57, SUZ-4, Theta-1 y TNU-9 [68]. Sin embargo, su conectividad a lo largo de este mismo eje es diferente e inusual, ya que dispone de tres sistemas de canales independientes, los cuales están conectados entre sí por poros de $\approx 2.5 \text{ nm}$ de espesor llamados *nanolabs*, y la separación de éstos es mediante paredes individuales constituidas por anillos de cuatro, cinco y seis miembros (Figura 1.11).

La zeolita TNU-9 posee un sistema de canales tridireccional de tamaño de poro medio que muestra ciertas analogías con la estructura MFI en la proyección del *eje y* (Figura 1.12), aunque de mayor complejidad en la disposición de los canales. En la Tabla 1.3 se encuentran las dimensiones y características de los cuatro canales disponibles en la estructura zeolítica TUN, los cuales presentan dos tipos de intersecciones: $A \cap C$ interconectando de forma lineal, y $B1 \cap C$ o $B2 \cap C$ (dependiendo de la capa) formando grandes cavidades de 7.5 \AA aproximadamente. Cuando no se produce la intersección

entre B1 o B2 con C, en su lugar se localizan bolsillos de 8R que provocan un ensanchamiento en el mismo.

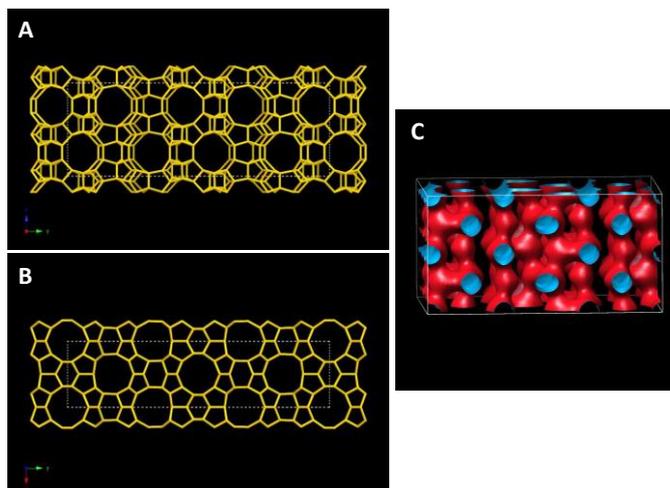


Figura 1.11. Zeolita IM-5: proyección del *eje x* (A), proyección del *eje z* (B), y vista de la separación entre los tres sistemas de canales independientes desde la proyección del *eje z* (C)

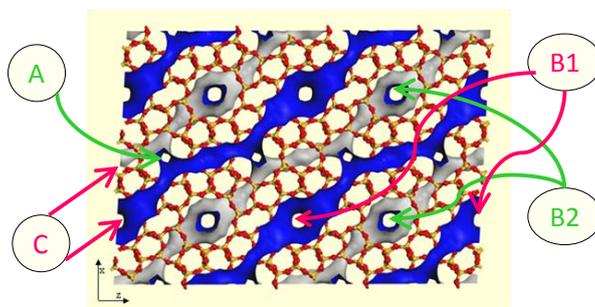


Figura 1.12. Estructura de la zeolita TNU-9 en la proyección del *eje y*

En último lugar, la zeolita ITQ-13 es un material multiporo (9, 10 y 10R) tridireccional con canales interconectados dentro del rango de poro medio. El canal de 9R ($4.0 \times 4.8 \text{ \AA}$) es rectilíneo, mientras que los canales de 10R, uno de ellos es rectilíneo ($4.8 \times 5.1 \text{ \AA}$) y el otro sinusoidal ($4.8 \times 5.3 \text{ \AA}$) [69]. En la Figura 1.13 se muestra la

estructura de la zeolita ITQ-13 sobre la proyección de sus tres ejes. Cuando interseccionan los canales de 10R se forma una cavidad de 15.5 Å de largo y 5.3 Å de ancho [69].

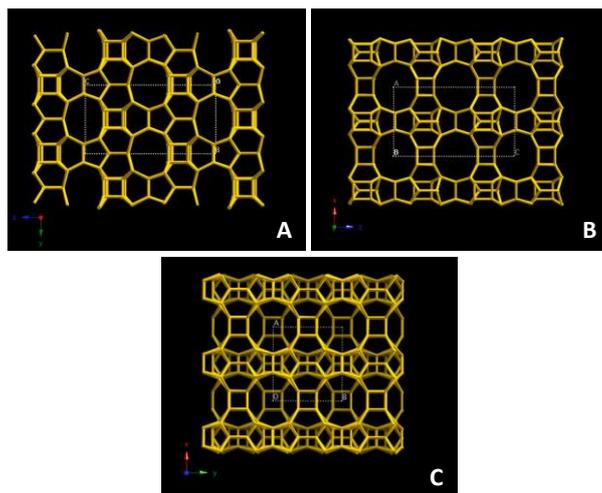


Figura 1.13. Estructura de la zeolita ITQ-13 sobre la proyección del *eje x* (A), *eje y* (B) y *eje z* (C)

Por otro lado, se dispone de las zeolitas Beta y mordenita (MOR) con canales de poro grande. La Beta presenta una estructura bastante compleja, ya que está formada por tres polimorfos con simetrías diferentes, con un sistema tridireccional de canales de 12R interconectados coincidentes con los tres ejes cartesianos. Dos canales paralelos y rectilíneos a los *ejes x* e *y* con una abertura media de 6.6 x 6.7 Å, mientras que el canal paralelo al *eje z* es tortuoso con un diámetro de 5.6 x 5.6 Å. Por su parte la MOR posee una estructura multiporo con un sistema de canales de 8 x 12R en la proyección del *eje z* (Figura 1.14), con aberturas de poro de 2.6 x 5.7 Å y 6,5 x 7,0 Å, respectivamente. Los canales de 12R están interconectados perpendicularmente con otros canales oblicuos formados por anillos de 8 miembros. Dado que las moléculas de la fracción BTX no pueden acceder a estos últimos, los canales de 8R producen un ensanchamiento efectivo en los canales de 12R, por lo que la estructura MOR se

considera unidireccional [70]. A modo comparativo, en el proceso de desproporción de tolueno también se empleará la zeolita γ por ser tridireccional de poro grande (7.4 Å de abertura) con sus canales interconectados donde se forman supercavidades, pues esta reacción requiere de espacio para albergar los voluminosos intermedios de reacción, resultando ser esta estructura la de mayor tamaño disponible de las propuestas para el estudio.

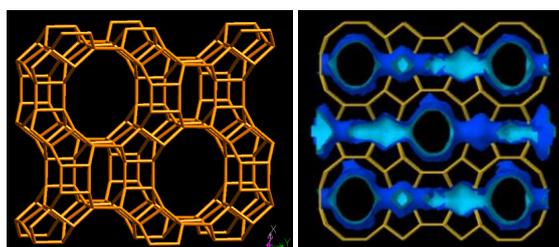


Figura 1.14. Estructura de la zeolita Mordenita (MOR) vista desde la proyección del eje z

En los últimos años, se ha realizado un gran esfuerzo en la síntesis de nuevas zeolitas multiporo con canales de poro medio y grande (10 y 12R). Estas zeolitas resultan muy atractivas desde el punto de vista difusional de reactantes y productos, porque permiten controlar el tráfico molecular (*molecular traffic control*) a través de los diferentes aberturas de sus canales, lo que las ha llevado a ser aplicadas como catalizadores muy interesantes desde el punto de vista industrial [15]. De este modo, se van a estudiar las zeolitas ITQ-22, ITQ-39, ITQ-47 y SSZ-33 en estas reacciones relacionadas con la fracción BTX, con el objetivo de observar sus posibles beneficios al disponer de canales con varias dimensiones en una misma estructura zeolítica.

La zeolita ITQ-22 es tridireccional y posee un sistema de canales multiporo interconectados con aberturas de 8, 10 y 12 miembros, cuyas dimensiones de poro son 3.3 x 4.6 Å, 4.9 x 4.9 Å y 6.0 x 6.7 Å, respectivamente. En la Figura 1.15 se muestra la proyección de su estructura así como una representación de la conectividad de sus canales. La zeolita ITQ-39, formada por tres polimorfos intercrecidos, es tridimensional

con una pareja de canales rectilíneos de 12R ($4.2 \times 6.6 \text{ \AA}$) interconectados con otro de 10R tortuoso ($4.2 \times 5.6 \text{ \AA}$), ver Figura 1.16. La zeolita ITQ-47 es un material sintético isoestructural al mineral denominado Boggsita. Su estructura microporosa está constituida por dos canales rectilíneos que interseccionan entre sí, de 12 y 10R, con dimensiones de poro de $7.0 \times 7.0 \text{ \AA}$ y $5.5 \times 5.8 \text{ \AA}$, respectivamente (ver Figura 1.17). Por último, la zeolita SSZ-33 es otra estructura tridireccional con un sistema de canales multiporo interconectados, dos de 12R ($6.4 \times 7.0 \text{ \AA}$ y $7.0 \times 5.9 \text{ \AA}$), y otro de 10R ($5.1 \times 4.5 \text{ \AA}$), este último actúa como ventana para la conexión de los canales de 12R [71]; en la Figura 1.18 se muestra la conexión entre los tres canales.

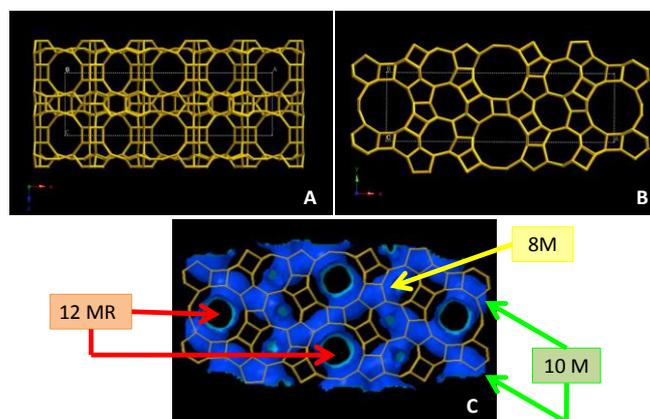


Figura 1.15. Estructura de la zeolita ITQ-22 proyectada sobre el *eje y* (A) y sobre el *eje z* (B). Vista de la conectividad entre los canales desde la proyección del *eje z* (C)

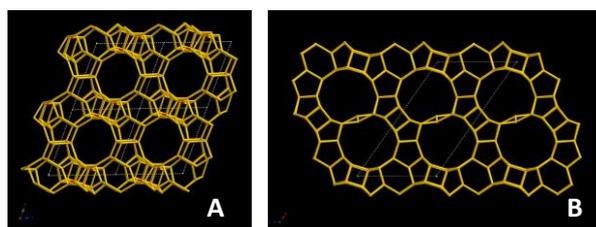


Figura 1.16. Estructura de la zeolita ITQ-39 proyectada sobre el *eje x* (A) y sobre el *eje y* (B)

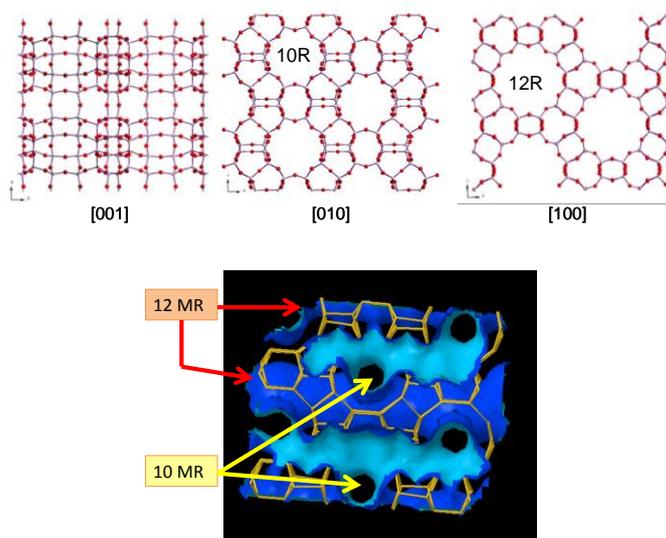


Figura 1.17. Zeolita ITQ-47: estructura y conectividad de los canales de 10 y 12 R

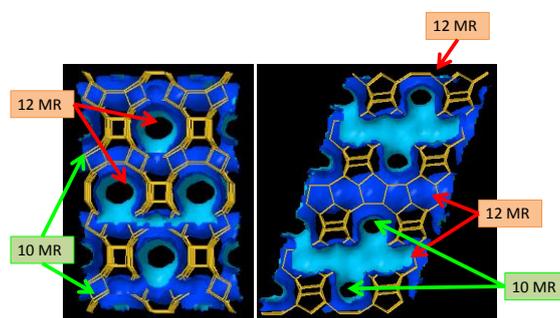


Figura 1.18. Distribución de canales en la zeolita SSZ-33

Finalmente, la reacción de aromatización de metano, tal y como se ha comentado con anterioridad, generalmente se lleva a cabo con el catalizador bifuncional Mo/ZSM-5 [72-79], aunque también se ha descrito el empleo de otros catalizadores basados en zeolita, tales como MCM-22 [80-85], resultado ser estas dos estructuras las más adecuadas por disponer de poros con dimensiones próximas al diámetro cinético del benceno (producto principal). En la presente tesis, también se va a incluir en este

estudio el empleo de zeolitas multiporo, con canales de poro medio y pequeño (SUZ-4). Esta zeolita es tridireccional con un sistema de canales de 8, 8 y 10R, todos ellos interconectados. El canal de 10 miembros es rectilíneo y paralelo al *eje z* con una abertura de poro de $4.1 \times 5.2 \text{ \AA}$, mientras que los dos canales de 8 miembros (accesibles al metano) se definen sobre los *ejes y* y *z*, siendo sinusoidales y con una abertura de poro de $3.2 \times 4.8 \text{ \AA}$ y $3.0 \times 4.8 \text{ \AA}$. En la Figura 1.19 se muestra la proyección de estructura zeolítica sobre los tres ejes cartesianos.

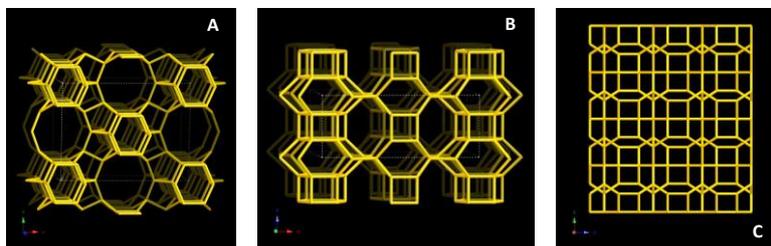


Figura 1.19. Zeolita SUZ-4: proyección de su estructura sobre el *eje z* (A), *eje y* (B), y *eje x* (C)

1.5. Referencias bibliográficas

- [1] World Petroleum Council Guide. Petrochemicals and Refining, International Systems and Communications Limited (ISC) in conjunction with the World Petroleum Council (WPC), 2014.
- [2] Directiva 98/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 1998 respecto a la calidad de la gasolina y el gasóleo.
- [3] Directiva 2003/17/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 1 de marzo de 2003 por la que se modifica la Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo.
- [4] R. Millini, Zeolites in refining and petrochemistry. En: C. Martínez, J. Pérez-Pariente (Eds.) Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications, Universidad Politécnica de Valencia, Spain, 2011, pp. 211-243.
- [5] S. Chow Pangtay, Petroquímica y sociedad. En: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, S. A. de C. V., Mexico D.F., 1998.
- [6] Aromatics on-line, www.aromaticsonline.eu/applications.
- [7] C. Martínez, A. Corma, Zeolites. En: J. Reedijk, K. Poeppelemeier (Eds.) Comprehensive Inorganic Chemistry II: From elements to applications, Elsevier, Oxford, 2013, pp. 103-131.
- [8] W. Vermeiren, J.P. Gilson, Top Catal, 52 (2009) 1131-1161.
- [9] J.-P. Gilson, O. Marir, S. Mintova, V. Valtchev, Emerging applications of zeolites. En: C. Martínez, J. Pérez-Pariente (Eds.) Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications, Universidad Politécnica de Valencia, Spain, 2011, pp. 211-243.
- [10] D. Barthomeuf, R. Beaumont, Journal of Catalysis, 30 (1973) 288-297.

-
- [11] D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Schwieger, *Chemical Physics Letters*, 128 (1986) 62-66.
- [12] A. Corma, E. Herrero, A. Martínez, J. Prieto, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 32 (1987) 639-646.
- [13] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J.M. Guil, R. Guil-López, S. Nicolopoulos, J.G. Calbet, M. Vallet-Regi, *Zeolites*, 16 (1996) 7-14.
- [14] International Zeolite Association (IZA), www.iza-online.org
- [15] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 3560-3579.
- [16] J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowicz, *Journal of Catalysis*, 114 (1988) 368-376.
- [17] S.M. Csicsery, *Zeolite Chemistry and Catalysis*. En: J.A. Rabo (Ed.) *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, Washington, 1976, pp. 680-713.
- [18] S.M. Csicsery, *Zeolites*, 4 (1984) 202-213.
- [19] T.F. Degnan Jr, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 32-46.
- [20] S. Townsley, B. Kunz, *Petrochemical feedstocks*. En: *World Petroleum Council Guide. Petrochemicals and Refining*, International Systems and Communications Limited (ISC) in conjunction with the World Petroleum Council (WPC), 2014.
- [21] J. Tijero, *Petroquímica*. En: A. Vian-Ortuño (Ed.) *Introducción a la química industrial*, Reverté, S.A., Spain, 1999, pp. 341-379.
- [22] BP *statistical review of world energy* (2014).
- [23] *Petrochemicals Europe*, www.petrochemistry.eu
-

- [24] A. Caballero, P.J. Pérez, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 8809-8820.
- [25] J.H. Lunsford, *Catalysis Today*, 63 (2000) 165-174.
- [26] E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, C. Mota, *Catalysis Today*, 101 (2005) 3-7.
- [27] J.N. Armor, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 21-26.
- [28] Q. Wang, X. Chen, A.N. Jha, H. Rogers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30 (2014) 1-28.
- [29] Annual Energy Outlook 2013 (AEO2013), www.eia.gov/forecasts/aeo
- [30] D.A. Wood, C. Nwaoha, B.F. Towler, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 9 (2012) 196-208.
- [31] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3 (2011) 423-459.
- [32] C.B. Roberts, N.O. Elbashir, *Fuel Processing Technology*, 83 (2003) 1-9.
- [33] M. Gharibi, F.T. Zangeneh, F. Yaripour, S. Sahebdehfar, *Applied Catalysis A: General*, 443-444 (2012) 8-26.
- [34] A. Martínez, G. Prieto, A. García-Trenco, E. Peris, Advanced catalysts based on Micro- and Mesoporous molecular sieves for the conversion of Natural gas to Fuels and Chemicals. En: J. Cejka, A. Corma S. Zones (Eds.) *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Alemania, 2010, pp. 649-685.
- [35] M.T. Portilla, C.H.L. Tempelman, C. Martínez, E.J.M. Hensen, New trends in catalyst design for methane dehydroaromatization. En: N. Kanellopoulos (Ed.) *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*, Taylor & Francis Group, LLC, 2015, pp. 263-291.
- [36] J.J. Spivey, G. Hutchings, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 792-803.

- [37] F. Larachi, H. Oudghiri-Hassani, M.C. Iliuta, B.P.A. Grandjean, P.H. McBreen, *Catalysis Letters*, 84 (2002) 183-192.
- [38] O. Rival, B.P.A. Grandjean, C. Guy, A. Sayari, F. Larachi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 2212-2219.
- [39] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3952-3991.
- [40] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catalysis Letters*, 21 (1993) 35-41.
- [41] T.-C. Tsai, S.-B. Liu, I. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 355-398.
- [42] S.A. Ali, A.M. Aitani, J. Čejka, S.S. Al-Khattaf, *Catalysis Today*, 243 (2015) 118-127.
- [43] S.S. Al-Khattaf, S.A. Ali, M.S. Osman, A.M. Aitani, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21 (2015) 1077-1088.
- [44] J.M. Serra, E. Guillon, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 342-354.
- [45] J.M. Serra, E. Guillon, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 459-469.
- [46] J.M. Serra, E. Guillon, A. Corma, Influence of zeolite structure on the performance of heavy reformat transalkylation catalysts. En: N.Ž. J. Čejka, P. Nachtigall (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 1757-1762.
- [47] M.W.N. Lobão, A.L. Alberton, S.A.B.V. Melo, M. Embiruçu, J.L.F. Monteiro, J.C. Pinto, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 171-183.
- [48] Terry E. Helton, Robert G. Tinger, Lu Han, A.P. Wigh, ExxonMobil Chemical Patents Inc. En: *United States Patent Application Publication*, (2014),
- [49] John Paul Breen, Robert Burch, Paul John Collier, Stanislaw Edmund Golunski, Johnson Matthey PLC. En: *United States Patent*, (2008),

- [50] Ashim Kumar Ghosh, Pamela Harvey, Neeta Kulkarni, Saudi Basic Industries Corporation. En: United States Patent Application Publication (2011), US 2011/0137099 A1,
- [51] H.F. Rase, Handbook of commercial catalysts: heterogeneous catalysis, CRC press, USA, 2000.
- [52] C. Perego, P. Pollese, Advances in aromatics processing using zeolite catalysts, en: E. Ernst (Ed.) Advances in Nanoporous Materials, Volumen 1, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. Oxford, UK, 2009, pp. 97-150.
- [53] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, Microporous and Mesoporous Materials, 35–36 (2000) 47-59.
- [54] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Applied Catalysis A: General, 115 (1994) 121-134.
- [55] J.A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, Applied Catalysis, 45 (1988) 85-101.
- [56] J. Pérez-Pariente, E. Sastre, V. Fornés, J.A. Martens, P.A. Jacobs, A. Corma, Applied Catalysis, 69 (1991) 125-137.
- [57] H. Olson D, O. Haag W, Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation, en: Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity, American Chemical Society, 1984, pp. 275-307.
- [58] L.B. Young, S.A. Butter, W.W. Kaeding, Journal of Catalysis, 76 (1982) 418-432.
- [59] J. Cejka, B. Wichterlová, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 44 (2007) 375-421.

- [60] A. Corma, A. Martínez, Zeolites in refining and petrochemistry. En: J. Čejka, H.v. Bekkum (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 337-366.
- [61] M.J. Sabater, F. Rey, J. Lazaro, Chapter 3 Zeolites and Related Materials for Developing Continuous Flow Systems. En: *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*, The Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 86-117.
- [62] J. Lázaro Muñoz, Empleo de las zeolitas en el refino del petróleo y en la petroquímica. En: J. García Martínez, J. Pérez Pariente (Eds.) *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, España, 2003, pp. 125-145.
- [63] A. Corma, F.J. Llopis, C. Martínez, G. Sastre, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 9-17.
- [64] M. Moliner, J. González, M.T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F.J. Llopis, X. Zou, A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 9497-9505.
- [65] A. Corma, A. Chica, J.M. Guil, F.J. Llopis, G. Mabilon, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 382-394.
- [66] A. Corma, V.I. Costa-Vaya, M.J. Díaz-Cabañas, F.J. Llopis, *Journal of Catalysis*, 207 (2002) 46-56.
- [67] N. Žilková, M. Bejblová, B. Gil, S.I. Zones, A.W. Burton, C.-Y. Chen, Z. Musilová-Pavlačková, G. Košová, J. Čejka, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 79-91.
- [68] F. Tassi, M. Bonini, G. Montegrossi, F. Capecchiacci, B. Capaccioni, O. Vaselli, *Chemical Geology*, 294-295 (2012) 113-126.
- [69] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (2003) 1156-1159.

- [70] W.M. Meier, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 115 (1961) 439-450.
- [71] R.F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.X. Li, R.C. Medrud, S.I. Zones, P.A. Crozier, M.E. Davis, *Science* 262 (1993) 1543-1546.
- [72] Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, M. Xie, *Catalysis Letters*, 30 (1994) 135-149.
- [73] W. Liu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, J. Qiu, N. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120 (1997) 257-265.
- [74] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szöke, T. Bácsági, A. Oszkó, *Journal of Catalysis*, 165 (1997) 150-161.
- [75] X. Bao, W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Guo, X. Wang, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 393-402.
- [76] R.W. Borry, Y.H. Kim, A. Huffsmith, J.A. Reimer, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5787-5796.
- [77] A. Sarioğlan, O.T. Savaşçı, A. Erdem-Şenatalar, A. Tuel, G. Sapaly, Y. Ben Taârit, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 35-39.
- [78] A. Martínez, E. Peris, A. Vidal-Moya, Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. En: A. Gedeon, Massiani, P, Babonneau, F. (Ed.) *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2008, pp. 1075-1080.
- [79] J.P. Tessonnier, B. Louis, S. Rigolet, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 336 (2008) 79-88.
- [80] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1786-1793.

-
- [81] Z. Sobalík, Z. Tvarůžková, B. Wichterlová, V. Fíla, Š. Špatenka, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 271-282.
- [82] J. Bai, S. Liu, S. Xie, L. Xu, L. Lin, *React Kinet Catal Lett*, 82 (2004) 279-286.
- [83] L. Liu, D. Ma, H. Chen, H. Zheng, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *Catalysis Letters*, 108 (2006) 25-30.
- [84] A. Smiešková, P. Hudec, N. Kumar, T. Salmi, D.Y. Murzin, V. Jorík, *Applied Catalysis A: General*, 377 (2010) 83-91.
- [85] X. Yin, N. Chu, J. Yang, J. Wang, Z. Li, *Catalysis Communications*, 43 (2014) 218-222.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Los objetivos de la presente tesis doctoral se han dividido en dos grupos con la finalidad de expresarlos de forma clara, dado que abordan dos líneas de investigación bien diferenciadas. Por un lado, se va a llevar a cabo un estudio de la reacción de aromatización de metano, para el aprovechamiento del gas natural como materia prima para la obtención de aromáticos; y por otro lado se va a realizar un estudio de nuevas zeolitas para la transformación y redistribución de compuestos en la fracción BTX. De este modo los objetivos específicos de cada una de estas dos líneas son los descritos a continuación:

- **Gas natural como fuente de aromáticos**

Dentro de esta línea de investigación se plantea el gas natural como fuente de aromáticos, donde se abordará la reacción de MDA como alternativa al petróleo para la obtención de aromáticos, con el fin de ser empleados como materias primas para la industria petroquímica.

Para ello, se analizarán todos los factores que afectan a la preparación del catalizador bifuncional Mo/ZSM-5, es decir, la influencia de las propiedades físico-químicas de la muestra zeolítica de partida, y de las distintas etapas que intervienen en la incorporación del componente metálico. La finalidad de este estudio será la búsqueda de la preparación óptima para el catalizador Mo/ZSM-5.

Uno de los grandes inconvenientes que presenta esta reacción es la brusca desactivación que sufre el catalizador, por lo que en la presente tesis también se realizará un estudio de las posibilidades de regeneración del mismo, así como el diseño de un protocolo de trabajo útil para alargar la vida del catalizador y ampliar sus posibilidades de aplicación a nivel industrial.

Además, se estudiarán otros materiales zeolíticos alternativos a la zeolita ZSM-5 para su aplicación en esta reacción, tales como zeolitas de poro medio (MCM-

22, TNU-9 e IM-5) y multiporo (SUZ-4 y SSZ-33) con el objetivo de realizar un estudio comparativo entre las mismas y correlacionar su comportamiento catalítico con sus topologías.

- **Reacciones para la transformación y redistribución de la fracción BTX**

Dentro de esta línea de investigación se van a estudiar reacciones para la obtención de alquilaromáticos (xilenos, etilbenceno, cumeno, etiltolueno y cimeno) de interés para la industria petroquímica, mediante los procesos de desproporción de tolueno, isomerización de *m*-xileno y alquilación de benceno o tolueno con metanol, etanol o isopropanol.

Las zeolitas comerciales principalmente empleadas en estos procesos son ZSM-5, MCM-22, Beta y MOR. Por lo tanto, la elección de los materiales zeolíticos a estudiar en cada proceso se va a realizar teniendo en cuenta las dimensiones moleculares de los reactantes, productos primarios e intermedios de reacción requeridos, conjuntamente con las dimensiones topológicas de las estructuras zeolíticas.

Como alternativas a las zeolitas de poro medio ZSM-5 y MCM-22, se plantean los materiales IM-5, TNU-9 e ITQ-13. En algunos de estos procesos catalíticos se emplean las zeolitas de poro grande Beta y MOR. Teniendo en cuenta que las dimensiones moleculares de los reactantes para los procesos de alquilación (benceno y tolueno) se aproximan en mayor medida a las zeolitas de poro medio, se van a plantear zeolitas multiporo (10 x 12M) tales como ITQ-22, ITQ-39, ITQ-47 y SSZ-33.

Finalmente, se ha de tener en cuenta que estas reacciones relacionadas con la fracción BTX son sensibles a la estructura de los materiales zeolíticos, los cuales orientan la distribución de productos en función de su topología, por lo que

también pueden ser empleados como una herramienta para aproximar e incluso predecir nuevas estructuras zeolíticas y sus posibles aplicaciones.

CAPÍTULO 3

Procedimiento Experimental

3.1. Reactivos

Los reactivos empleados en la presente tesis se describen brevemente a continuación:

A. Líquidos

- ✓ Benceno >99.9%, Sigma-Aldrich.
- ✓ Tolueno >99.9%, Sigma-Aldrich o Scharlau.
- ✓ *m*-Xileno >99.0%, Sigma-Aldrich.
- ✓ Metanol >99.8%, Panreac Química S.A.
- ✓ Etanol >99.8%, Merck.
- ✓ 2-propanol >99.9, Sigma-Aldrich.
- ✓ Agua ultra-pura o milli Q: obtenida con el equipo MILLIPORE, sometida a un control de calidad diario.

B. Sólidos

- ✓ Heptamolibdato amónico tetrahidratado 99%, $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Merck.
- ✓ Óxido de molibdeno (VI) >99.5% $[\text{MoO}_3]$, Sigma-Aldrich.

C. Gases

- ✓ Aire: se obtiene mediante un generador de gases que lo suministra libre de hidrocarburos y dióxido de carbono.
- ✓ Argón con 99.999% de pureza, Abelló-Linde.
- ✓ Hidrógeno con 99.999% de pureza, Abelló-Linde.
- ✓ Helio con 99.999% de pureza, Abelló-Linde.
- ✓ Nitrógeno de alta presión con 99.999% de pureza, Abelló-Linde.
- ✓ Nitrógeno de baja presión: se obtiene directamente mediante un generador de gases.

- ✓ Mezcla Metano /Nitrógeno de relación molar 80/20, Abelló-Linde.

3.2. Catalizadores

Los materiales empleados como catalizadores en la presente tesis son todos de tipo zeolita, y han sido sintetizados en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), mientras que las muestras ZSM-5, Mordenita, Beta e HYUS utilizadas son comerciales. En el caso de la zeolita ZSM-5 se han empleado las muestras con referencias TZP322, TZP302A y TZP302H suministradas por TRICAT Inc. [1], y con referencias CBV2314, CBV3020, CBV5020, CBV8020 y CBV28014 suministradas por Zeolyst [2]. Las zeolitas Mordenita, Beta e HYUS con referencias CBV21A, CP811 y CBV720 respectivamente también han sido facilitadas por Zeolyst [2]. Todas las muestras son proporcionadas en forma amónica con excepción de las zeolitas Beta e HYUS que son proporcionadas en su forma ácida. Para eliminar los iones amonio y obtener la zeolita ácida son calcinadas *in-situ* con flujo de nitrógeno a 500°C durante 2 horas.

Además de trabajar con materiales zeolíticos ácidos, para la reacción de aromatización de metano (MDA) se requiere la presencia de molibdeno (Mo). Este componente metálico se ha incorporado mediante dos técnicas, tal y como se detalla en el apartado 3.2.2.

3.2.1. Procedimientos de síntesis de los materiales zeolíticos

A continuación se describen los procedimientos de síntesis de las estructuras zeolíticas estudiadas.

3.2.1.1. Zeolita MCM-22

El material zeolítico MCM-22 se ha sintetizado siguiendo el método descrito por Corma y col. [3, 4], en el que se emplea hexametilénimina (HM) como agente orgánico director de estructura en un gel de síntesis con una composición química molar: 0.5 HM

: 44.9 H₂O : 0.18 Na : 0.31 OH : 0.033 Al₂O₃ : SiO₂. La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 150°C, dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm) durante 7 días. Finalizado este periodo, se ha sometido la mezcla resultante a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado a 80°C. El sólido se ha calcinado a 580°C durante 3 horas en aire, con el fin de eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. A continuación se ha realizado un intercambio iónico con una disolución acuosa de NH₄Cl [2M], para intercambiar los cationes Na⁺. Finalmente se ha realizado una calcinación con aire a 550°C durante 3 horas para eliminar los iones amonio y obtener su forma ácida.

3.2.1.2. Zeolita IM-5

La zeolita IM-5 con una relación Si/Al de 15 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Benazzi y col. [5], empleando un gel de síntesis con la siguiente composición molar: 60 SiO₂ : 1.5 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 6 NaBr : 10 R : 2400 H₂O, donde R corresponde al agente director de estructura, que en este caso es pentano-1,5-bis(metilpiridinio) en su forma dibromada. La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 175°C, dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm) durante 10 días. A continuación, se ha sometido la mezcla resultante a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado durante toda la noche a 100°C, seguido de una calcinación a 580°C durante 3 horas en aire con el fin de eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. Con la finalidad de intercambiar los cationes Na⁺ del sólido, se realizan dos intercambios con una disolución acuosa de NH₄Cl [2M] a 80°C durante 2 horas seguidos cada uno de ellos por una calcinación a 550°C durante 3 horas para eliminar los iones amonio y obtener su forma ácida.

3.2.1.3. Zeolita TNU-9

La zeolita TNU-9 se ha sintetizado en condiciones hidrotermales siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [6, 7], en el que se ha empleado 1,4-

dibromobutano (1,4-DBB) y 1-metilpirrolidina (1-MP) como agentes orgánicos directores de estructura, con un gel de síntesis con una composición química molar: 4.5 (1,4-DBB) : 13.5 (1-MP) : 11 Na₂O : 0.5 Al₂O₃ : 30 SiO₂ : 1200 H₂O. La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 160°C, dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 8 días de calentamiento, la mezcla resultante se ha sometido a filtración, lavado con agua desionizada y posteriormente secado, a 100°C. El sólido se ha calcinado a 580°C durante 3 horas en aire, para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. A continuación se ha realizado un intercambio iónico a 80°C con una disolución acuosa de NH₄Cl para intercambiar los cationes Na⁺, y posteriormente se ha sometido la zeolita a un proceso de calcinación a 500°C para eliminar el amonio y obtenerla así en su forma ácida.

3.2.1.4. Zeolita SUZ-4

La zeolita SUZ-4 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía, método C [8]. Los reactivos empleados fueron sílice coloidal (Ludox AS-40, 40% SiO₂), disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35%), aluminio metálico disuelto previamente en hidróxido de potasio (85%) y agua desionizada, con un gel con la siguiente composición molar: 21.2 SiO₂ : Al₂O₃ : 2.6 TEOH : 7.9 KOH : 498.6 H₂O. La cristalización se ha llevado a cabo durante 7 días en autoclaves de acero inoxidable con fundas internas de teflón a 150°C bajo rotación de los mismos. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C, seguido de una calcinación en atmósfera de aire a 580°C durante 3 horas para eliminar la materia orgánica ocluida. Con la finalidad de intercambiar los cationes K⁺ y obtener la zeolita en su forma ácida, se ha realizado un intercambio iónico con una disolución de NH₄Cl [2M] a 175°C con agitación en autoclave durante 24 horas; tras el lavado con agua y posterior secado de la zeolita, ésta se calina a 500°C durante 3 horas. El proceso de intercambio y calcinación se ha realizado por duplicado.

3.2.1.5. Zeolita ITQ-13

La zeolita ITQ-13 se ha sintetizado empleando el procedimiento descrito por Corma y col [9, 10]. En este caso, se ha empleado dihidróxido de hexametonio ($R(OH)_2$) como agente director de estructura, resultando la composición molar del gel de síntesis: $0.91 SiO_2 : 0.09 GeO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.25 R(OH)_2 : 0.5 HF : 5 H_2O$. El sólido es cristalizado en autoclave de acero inoxidable provisto de funda de teflón a $135^\circ C$ con agitación (velocidad de rotación 60 rpm). Transcurrido el tiempo requerido, es filtrado, lavado con agua desionizada y posteriormente secado durante toda la noche a $100^\circ C$. Los cationes de hexametilamonio ocluidos en la estructura se eliminan calcinando la zeolita a $580^\circ C$ durante 3 horas.

3.2.1.6. Zeolita ITQ-22

El material cristalino ITQ-22 ha sido sintetizado según Corma y col. [11, 12] empleando como agente director de estructura pentano-1,5-bis(metilpiridinio) en disolución básica [$MPP(OH)_2$]. La composición molar del gel de síntesis es: $0.66 SiO_2 : 0.33 GeO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.25 MPP(OH)_2 : 15 H_2O$. La cristalización se lleva a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a $175^\circ C$, dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm) durante 12 días. El sólido resultante es filtrado, lavado con agua destilada y secado durante toda la noche a $100^\circ C$, y finalmente calcinado a $580^\circ C$ para obtener la zeolita en su forma ácida.

3.2.1.7. Zeolita ITQ-39

La zeolita ITQ-39 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Moliner y col. [13, 14] empleando como agente director de estructura derivados piridínicos (ver Figura 3.1). El gel de síntesis tiene una composición molar de: $SiO_2 : 0.07 Al_2O_3 : 0.25 OSDA(OH)_2 : 0.50 HF : 2.5 H_2O$. El sólido es cristalizado en autoclave de acero inoxidable provisto de funda de teflón a $175^\circ C$ con agitación (velocidad de rotación 60 rpm). Transcurrido 14 días, es filtrado, lavado con agua desionizada y

posteriormente secado durante toda la noche a 90°C. El componente orgánico ocluido en la estructura es eliminado calcinando la zeolita a 580°C durante 3 horas.

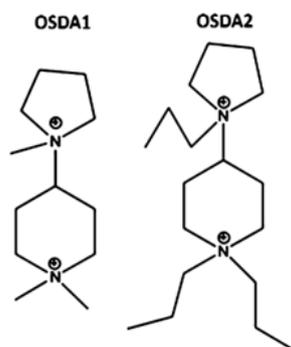


Figura 3.1. Agentes directores de estructura (OSDAs) empleados para la síntesis de la zeolita ITQ-39

3.2.1.8. Zeolita ITQ-47

La zeolita ITQ-47 se ha sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Simancas y col. [15] empleando la base del fosfaceno P1 [tert-butylimino tris-(dimetilamino)-fosforano] como agente director de estructura con un gel de síntesis con la siguiente composición molar: 0.867 SiO₂ : 0.087 GeO₂ : 0.022 B₂O₃ : 0.3 fosfaceno-P1 : 10 H₂O. Además se añadió un 5% (en base al SiO₂) de zeolita ITQ-47 calcinada como siembra, con la finalidad de obtener cristales más pequeños. La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 150°C, dotada de un sistema de rotación de los mismos durante 25 días. El sólido resultante es filtrado, lavado dos veces con una disolución de fosfaceno-P1 (pH =11), seguido de un lavado exhaustivo con agua desionizada, y secado a 100°C durante toda la noche. Tras calcinación a 550°C en aire, se obtiene el material zeolítico P/B-ITQ-47, ya que se forman especies P₂O₃ en el interior de los poros de la zeolita con los posibles restos del fosfaceno-P1. Finalmente es tratado con una disolución al 8% en peso de Al(NO₃)₃ en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 140°C con rotación de los mismos durante 3 días. El sólido resultante es filtrado, lavado

con abundante agua destilada, secado en estufa durante 12h a 100°C, y calcinado a 550°C en aire, obteniendo de este modo el material zeolítico Al-ITQ-47.

3.2.1.9. Zeolita SSZ-33

El borosilicato SSZ-33 ha sido sintetizada en medio hidrotermal mediante el procedimiento descrito por Lobo y col. [16] empleando como agente director de estructura hidróxido de N,N,N-trimetil(-)-cis-mirtanilamonio (Figura 3.2) y Boro-Beta como fuente de sílice. La composición molar del gel de síntesis es: $\text{SiO}_2 : 0.105 \text{ B}_2\text{O}_3 : 0.15 \text{ OSDA}(\text{OH}) : 0.17 \text{ NaOH} : 44 \text{ H}_2\text{O}$. La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en estufa a 150°C sin agitación durante 10 días. Transcurrido este tiempo el sólido es filtrado, lavado, secado y calcinado a 580°C en mufla con aire durante 6 horas, obteniendo el material B-SSZ-33.

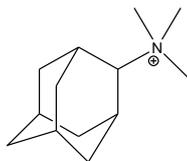


Figura 3.2. Agente director de estructura (OSDA) empleados para la síntesis de la zeolita SSZ-33

El borosilicato resultante generalmente contiene una relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 30$. El boro es intercambiado por aluminio a 105°C durante 48 horas empleando una disolución acuosa de nitrato de aluminio, en exceso con la finalidad de intercambiar todo el boro; pero en el caso de querer intercambiarlo parcialmente para obtener una relación Si/Al determinada, se emplea el aluminio requerido estequiométricamente. Tras el intercambio, el sólido es filtrado, lavado con abundante agua y secado a 100°C durante toda la noche.

3.2.2. Procedimientos de incorporación del componente metálico

La incorporación del componente metálico sobre la zeolita se puede llevar a cabo mediante diversos procedimientos dependiendo del estado y modo en el que se encuentre el precursor metálico: fase acuosa, fase orgánica, fase vapor o fase sólida. En el presente trabajo se van a emplear dos técnicas, impregnación a volumen de poro y reacción en estado sólido, con la finalidad de incorporar Mo al material zeolítico para ser empleado el catalizador en la reacción de aromatización de metano (MDA).

3.2.2.1. Impregnación a volumen de poro

Este procedimiento es conocido como impregnación a humedad incipiente o volumen de poro. En este caso, el precursor del componente metálico se encuentra diluido en la fase acuosa que se incorpora a la zeolita. Como precursor de molibdeno se ha empleado heptamolibdato amónico tetrahidratado. Para la preparación de la disolución se ha de tener en cuenta la cantidad de agua que es capaz de absorber el material para llenar el volumen de sus poros (ml H₂O/g zeolita, dependiente de la higroscopicidad del mismo), y la masa de precursor metálico a incorporar para obtener el porcentaje metálico adecuado. En todos los casos se ha empleado agua ultra-pura o milli Q. El sólido resultante se deja secar a temperatura ambiente durante un mínimo de dos horas, para finalizar la etapa de secado en estufa a 100°C durante toda la noche. La calcinación del sólido para eliminar la componente orgánica y obtener el óxido correspondiente se efectúa con aire en estático (mufla) o dinámico (en reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente) a 500°C durante 3 horas.

3.2.2.2. Reacción en estado sólido

Consiste en hacer una mezcla física de la zeolita con el óxido metálico (trióxido de molibdeno empleado como precursor del Mo) en la proporción adecuada para obtener el porcentaje metálico requerido, seguido de un calentamiento con aire en

estático (mufla) o dinámico (en reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente) a 450°C durante 10 horas.

3.3. Técnicas experimentales de caracterización físico-química

3.3.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Con la finalidad de comprobar las estructuras zeolitas y medir la cristalinidad de las mismas, se emplea la técnica de difracción de rayos X de polvo (DRX) mediante un difractómetro Philips X'Pert equipado con un emisor monocromático de grafito que opera a 40 kV y 45 mA correspondiente a la radiación CuK_α ($\lambda=0.1542$ nm). La técnica de DRX se basa en incidir un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable sobre un sólido. La longitud de onda de los rayos X (≈ 1 Å) es del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg: $n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta)$, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la separación interplanar del cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

3.3.2. Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopia de emisión (ICP-OES)

La composición química de los materiales zeolíticos empleados se ha determinado por espectroscopia de emisión atómica en plasma de par inducido, en un equipo Varian 715-ES ICP-OSC. Las muestras sólidas en polvo (aprox. 20-30 mg) se disgregaron en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ de proporciones volumétricas 1/1/3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (Sigma-Aldrich).

3.3.3. Determinación de propiedades texturales: adsorción-desorción de nitrógeno y argón

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. El estudio se ha realizado mediante adsorción-desorción de N₂ o Argón, y las medidas se han llevado a cabo en los equipos automáticos ASAP 2010 y ASAP 2020 de Micromeritics, respectivamente. Las muestras son granuladas dentro del rango 0.250-0.425 mm. Para el ensayo de adsorción-desorción de N₂ se han tomado 250 mg, y 150 mg para el de Argón. En ambos casos, las muestras han sido pretratadas mediante deshidratación a 400°C a vacío durante 7 horas. El estudio de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se ha realizado a -195.3°C, mientras que las isothermas de Ar se han obtenido a -205.3°C. La superficie específica se ha calculado utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) [17]. El volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico *t-plot* empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura [18]. La distribución de diámetro de poro, así como el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) [19] aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma, salvo que se indique lo contrario.

3.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es un técnica fundamentada en el análisis de la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos, cuyo momento magnético nuclear es distinto de cero, con un campo magnético externo. La técnica es extremadamente sensible al entorno químico de los núcleos analizados. Sobre muestras solidas en las que las interacciones bipolares y cuadripolares, así como la anisotropía del desplazamiento químico, introducen un ensanchamiento excesivo de las líneas espectrales, la técnica puede aplicarse con giro de la muestra al ángulo mágico (MAS, acrónimo del término en inglés *Magic Angle*

Spinning) de $54^{\circ}74'$ ($\cos^2(\theta) = 1/3$) que anula la contribución de las interacciones bipolares y cuadripolares de primer orden que dependen de un término $(3 \cdot \cos^2(\theta) - 1)$.

La técnica de ^{27}Al -MAS-RMN se emplea para cuantificar el aluminio tetraédrico y octaédrico dispuesto en el material zeolítico. Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400 que trabaja a 104.2 MHz empleando una cápsula de 7 mm y una frecuencia de giro de 10kHz. Los espectros de ^{27}Al se han adquirido con pulsos de 0.5 μs , correspondiente a un ángulo de giro de $\pi/18$ y se han referido a una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M.

3.3.5. Espectroscopia de infrarrojo de transmisión empleando piridina como molécula sonda

La densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis de los materiales zeolíticos se ha determinado analizando los espectros de infrarrojos (IR) obtenidos en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 710 empleando piridina como molécula sonda. Las muestras en forma de pastillas autoconsistentes (10 mg/cm^3) pretratadas a 400°C y condiciones de vacío (10^{-2}Pa) durante toda la noche, se han saturado con 650 Pa de piridina en la celda de IR a temperatura ambiente o 150°C , el exceso se eliminó a vacío. Posteriormente, se ha calentado, manteniendo el vacío, a las temperaturas de desorción cada vez mayores obteniendo el espectro de IR a temperatura ambiente en cada caso.

Cuando la molécula de piridina (Py) adsorbida interacciona con un centro ácido Brønsted (B), se produce la protonación de la base, dando lugar al catión piridinio (PyH^+), esta especie presenta una banda característica a 1550 cm^{-1} en el espectro FTIR. Mientras que cuando la interacción tiene lugar en un centro ácido Lewis (L), la piridina queda coordinada al centro ácido por donar un par electrónico al átomo metálico (PyL), observándose en este caso una banda característica a 1450 cm^{-1} .

La densidad de centros ácidos en ambos centros se ha determinado a partir de la intensidad de sus correspondientes bandas empleando los coeficientes molares de extinción otorgados por Emeis [20]:

$$B(\text{mmolPy/g}) = 1.27 \cdot H$$

$$L(\text{mmolPy/g}) = 0.57 \cdot H$$

3.3.6. Técnicas de temperatura programada

El comportamiento de reducción, oxidación, descomposición, desorción o reacción superficial de una especie adsorbida se puede estudiar mediante técnicas de temperatura programada, en las que la muestra se somete a una rampa térmica bajo una atmósfera controlada, mientras se detectan las especies emitidas o consumidas por los procesos que tienen lugar sobre la muestra. En la presente tesis, se han utilizado la reducción con hidrógeno (H₂-TPR), la oxidación con aire (TPO) y la desorción de amoníaco (NH₃-TPD), a temperatura programada. Los ensayos de oxidación y desorción se han llevado a cabo en un equipo Micromeritics Autochem 2920, mientras que el de reducción en un equipo Micromeritics Autochem 2910.

3.3.6.1. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H₂-TPR)

La capacidad de reducción de las especies metálicas depositadas sobre zeolitas se determina por la técnica de reducción a temperatura programada empleando hidrógeno (H₂-TPR). La muestra granulada en el rango 0.250-0.425 mm, aproximadamente 100 mg, se deposita en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo de cuarzo con forma de U. Las muestras son tratadas con flujo de argón a temperatura ambiente durante 30 minutos, a continuación el gas circulante es sustituido por una mezcla de 10 % vol. de H₂ en Ar (50 ml/min) y la temperatura se va incrementando hasta 1100°C a una velocidad de 10°C/min. Con la finalidad de retener el agua formada durante el proceso de reducción, se dispone de una trampa de 2-propanol/N₂ (líquido). El seguimiento del consumo de H₂ es registrado empleando un

detector de conductividad térmica (TCD), previamente calibrado utilizando la reducción de óxido de cobre (II) como referencia.

3.3.6.2. Oxidación con aire a temperatura programada monitorizada por espectroscopia de masas (TPO-MS)

Con los catalizadores coquizados se lleva a cabo una oxidación a temperatura programada con un espectrómetro de masas cuadrupolar acoplado (TPO-MS), modelo OmniStar (Balzers Instruments). Experimentalmente, 100 mg de muestra, con la granulometría 0.250-0.425 mm, se exponen a un flujo de aire sintético (50 ml/min) aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 900°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En ausencia de trampas frías aguas abajo del reactor, los gases emitidos durante el tratamiento se analizan *en línea* mediante un espectrómetro de masas, especialmente siguiendo la evolución de las especies: CO ($m/e = 28$), H₂O ($m/e = 18$) y CO₂ ($m/e = 44$).

3.3.6.3. Desorción de amoniaco a temperatura programada (NH₃-TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada empleando amoniaco como molécula sonda es comúnmente empleada en catálisis para medir la acidez de materiales zeolíticos, fundamentándose en la quimisorción de un gas sobre un sólido, y posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. En este caso, al igual que los ensayos de oxidación a temperatura programada, se ha acoplado un espectrómetro de masas cuadrupolar modelo OmniStar (Balzers Instruments). Experimentalmente, 100 mg de muestra, con la granulometría 0.250-0.425 mm, es pretratada a 450°C con oxígeno durante 30 min, seguido por argón durante 15 min y finalmente con helio durante 15 min, con la finalidad de eliminar cualquier contaminante o especie volátil ocluida en el catalizador que pudiese ser desorbida posteriormente interfiriendo en el análisis. A continuación el amoniaco es adsorbido, mediante pulsos calibrados, a 175°C hasta que la muestra es saturada completamente. La distribución de la fortaleza ácida se determina siguiendo mediante el espectrómetro

de masas la evolución de la señal $m/z = 16$ asignada a la especie NH_2^+ en función de la temperatura (desde 175 a 600°C).

3.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El empleo de la microscopía electrónica de barrido permite estudiar las características morfológicas y topográficas de los catalizadores. Con el empleo de esta técnica, la superficie del sólido es barrida mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada provocando en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Las muestras han sido procesadas con un equipo JEOL JSM 6300 equipado con un emisor térmico-iónico trabajando a 20 kW y colocando la muestra a una distancia de 7 ó 15 mm de la lente del microscopio, empleando diferentes detectores en función de la finalidad:

- ✓ detector de electrones secundarios (SE) para examinar la morfología y topografía de la superficie de los materiales zeolíticos.
- ✓ detector de electrones retrodispersados (BSE) para estudiar la dispersión del componente metálico sobre la zeolita, ya que es sensible al número atómico de los elementos presentes en la superficie. El número de electrones retrodispersados dependerá del tipo de núcleo con el que interaccionan, permitiendo así obtener información sobre la composición elemental del material, mediante imágenes en las que se combinan escalas de grises donde las zonas más claras corresponden a la presencia de elementos más pesados (tal y como es el molibdeno, Mo), y las zonas oscuras a elementos más ligeros (Si y Al). Esta técnica se ha empleado principalmente para observar cómo afecta el modo de preparación de los catalizadores Mo/zeolita a la dispersión del molibdeno, en los catalizadores empleados en la reacción de aromatización de metano (MDA).

Las muestras medidas han sido recubiertas por oro para obtener imágenes de morfología (detector de electrones secundarios), y con carbono para obtener información de composición y distribución de elementos (detector de electrones retrodispersados), ya que el carbono permite penetrar a mayor profundidad y proporciona conductividad del mismo modo que el oro.

3.3.8. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA)

La técnica de análisis termogravimétrico y térmico diferencial TG-DTA permite monitorizar las variaciones de masa y los flujos de calor experimentados por una muestra durante su calentamiento. Los experimentos de TG-DTA se han llevado a cabo en un equipo Netzsch SAT409 EP, empleando aproximadamente 10 mg de muestra en polvo cargada en un crisol de Al_2O_3 acoplado a una balanza de precisión y un termopar de medida tipo S (Rh-Pt). La muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de aire sintético ($35 \text{ ml}/\text{min}$).

3.3.9. Análisis elemental (EA)

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un amplio rango de muestras orgánicas e inorgánicas. El contenido de carbono de los catalizadores usado tras reacción se ha determinado mediante esta técnica empleando el equipo EUROEA (Eurovector) y sulfanilamida como referencia.

3.4. Sistemas de reacción y análisis de productos

3.4.1. Aromatización de metano (MDA)

La aromatización de metano se ha llevado a cabo en fase vapor en un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo trabajando a presión atmosférica y 700°C . El catalizador, Mo/H-zeolita (0.5 g con un tamaño de partícula 0.250-0.425 mm), es diluido con carburo

de silicio (CSi) con un tamaño de partícula >0.6 mm con el objetivo de favorecer la transmisión de calor evitando gradientes de temperatura en el seno del lecho catalítico, así como mantener constante el volumen del mismo (2.8 ml). El alimento proviene de una bala de mezcla con una composición volumétrica de $\text{CH}_4:\text{N}_2 = 80:20$, y se mantiene constante un tiempo de contacto de 16 g cat·h/mol CH_4 . El trióxido de molibdeno depositado en la zeolita ha de ser reducido y carburado para que sea capaz de activar al metano, por lo tanto, con esta finalidad se calienta desde temperatura ambiente hasta 700°C (temperatura de reacción) con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en corriente de metano (bala de mezcla con una composición volumétrica de $\text{CH}_4:\text{N}_2 = 80:20$). Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se purga con un flujo de nitrógeno (15 ml/min) durante 30 minutos antes de comenzar la reacción.

Los productos de reacción se han analizado en un cromatógrafo de gases modelo Bruker 450-GC conectado *en línea*, el cual consta de dos canales independientes con la finalidad de separar, identificar y cuantificar:

- ✓ Gases permanentes (N_2 , H_2 , CO y CO_2) y metano. Este canal está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y tres columnas: Hayesep N (0.5 m de longitud), Hayesep Q (1.5 m de longitud) y un tamiz molecular 13X (1.2 m de longitud) empleando argón como gas portador.
- ✓ Hidrocarburos. Los gases (C_2 - C_4) son separados de los aromáticos mediante una columna capilar CP-WAX (5 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno). Estos hidrocarburos ligeros son dirigidos a otra columna CP-Porabond Q (25 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno) donde son separados y analizados con un detector de ionización de llama (FID). Los hidrocarburos aromáticos son dirigidos a otra columna CP-WAX (1 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno) para su separación final y posterior análisis en otro detector de ionización de llama (FID).

En este mismo sistema de reacción, se ha llevado a cabo un ensayo especial con la finalidad de determinar el consumo de metano durante la etapa de activación. Para ello se ha cargado 0.5 g de catalizador Mo/ZSM-5 diluido con CSi hasta un volumen total de 2.8 ml, y se ha alimentado metano acompañado por N₂ en la misma proporción empleada en los test catalíticos (CH₄:N₂ = 80:20 % vol.) con un caudal total de 15 ml/min, calentando desde temperatura ambiente hasta 700°C, con una velocidad de calentamiento en este caso menor (1°C/min). El consumo de metano se ha seguido mediante el cromatógrafo Bruker 450-GC anteriormente descrito conectado *en línea*.

Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

El sistema de análisis es complejo ya que se disponen de tres detectores, uno de conductividad térmica (TCD) y dos de ionización de llama (FID). Este último produce una señal proporcional a la cantidad de muestra detectada, la cual queda representada por el área encerrada bajo el pico del cromatograma correspondiente para cada componente, y registrada en el integrador. Estas áreas deben ser corregidas mediante factores de respuesta que dependen del tipo de producto y del detector utilizado. Los factores de corrección para un FID son independientes de la temperatura, del tipo y flujo de gas portador, y de la concentración de productos, teniendo un error de ± 3%, según Dietz [21]. Para obtener el área real se debe de dividir el área obtenida entre el factor de respuesta:

$$A_{Cj} = \frac{A_j}{FR_j} \quad \text{Ec. 1}$$

donde A_j y A_{Cj} son el área cromatográfica detectada y corregida del compuesto *j* respectivamente, FR_j es el factor de respuesta o también conocido como sensibilidad relativa del compuesto *j*.

Respecto a las señales obtenidas con el detecto TCD, en primer lugar se han calculado los factores de respuesta de los productos detectados en el mismo, para ello se han analizado diversas balas de calibrado de composición conocida, y el nitrógeno se

ha empleado como patrón interno otorgándole un factor de respuesta ($FR_{TCD N_2}$) arbitrario de 1. Los factores de respuesta en el TCD ($FR_{TCD j}$), para cada uno de los compuestos analizados en este canal (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) se han calculado con la *ecuación 2*, donde se relaciona la proporción másica real en la bala de calibrado entre el componente j y el nitrógeno, y el cociente de las señales (áreas) proporcionadas para ambos compuestos en el TCD.

$$\left(\frac{\% wt_j}{\% wt_{N_2}}\right)_{Bala} = \frac{FR_{TCD j}}{FR_{TCD N_2}} \cdot \left(\frac{A_{TCD j}}{A_{TCD N_2}}\right) \xrightarrow{FR_{TCD N_2}=1}$$

$$\rightarrow FR_{TCD j} = \left(\frac{\% wt_j}{\% wt_{N_2}}\right)_{Bala} \cdot \left(\frac{A_{TCD N_2}}{A_{TCD j}}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

Con los factores de respuesta del TCD se corrigen las áreas otorgadas, *ecuación 3*, y se calculan las relaciones entre cada uno de los productos detectados en ese canal y el nitrógeno, por ser empleado como patrón interno. De este modo, se puede calcular el caudal másico de cada uno de estos compuestos en la corriente de salida (*ecuación 4*), mientras que para los compuestos que contienen carbono (CH_4 , CO y CO_2) se aplica balance másico de carbono (*ecuación 5*).

$$A_{TCD-Corregida j} = FR_{TCD j} \cdot A_{TCD j} \quad \text{Ec. 3}$$

$$M_j(g/h) = \left(\frac{A_{TCD-Corregida j}}{A_{TCD-Corregida N_2}}\right) \cdot M_{N_2}(g/h) \quad \text{Ec. 4}$$

$$M_j(g C/h) = \left(\frac{A_{TCD-Corregida j}}{A_{TCD-Corregida N_2}}\right) \cdot M_{N_2}(g C/h) \cdot \frac{n^{\circ} \text{ átomos de C} \cdot P_{AC}}{PM_j} \quad \text{Ec. 5}$$

Dado que el metano se detecta en los dos canales, se emplea como puente para calcular el resto de flujos másicos correspondientes a los compuestos hidrocarburos, aplicando en todos los casos el balance másico de carbono (*ecuación 6*).

$$M_j(g C/h) = M_{CH_4}(g C/h) \left(\frac{A_{FID-Corregida j}}{A_{FID-Corregida CH_4}}\right) \cdot \frac{n^{\circ} \text{ átomos de C} \cdot P_{AC}}{PM_j} \quad \text{Ec. 6}$$

También se ha de tener en cuenta la formación de coque como producto de esta reacción, el cual es estimado como:

$$M_{\text{Coque estimado}}(g\ C/h) =$$

$$= M_{CH_4\text{ Entrada}}(g\ C/h) - M_{CH_4\text{ Salida}}(g\ C/h) - \sum M_j(g\ C/h)$$

Ec. 7

Una vez calculados los flujos máscicos de todos los productos aplicando balance de carbono, la conversión, la selectividad y el rendimiento se obtiene a partir de las ecuaciones detalladas en la Tabla 3.1. Cabe mencionar que en el apartado de discusión de resultados, también se trabajará con la selectividad a productos calculada sin tener en cuenta el coque estimado (*ecuación 10*).

Tabla 3.1. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de aromatización de metano

Concepto	Ecuación	
Conversión de metano	$X(\%) = \left(1 - \frac{M_{CH_4\text{ Salida}}}{M_{CH_4\text{ Entrada}}}\right) \cdot 100$	Ec. 8
Selectividad máscica ^a	$S_j(\%) = \frac{M_j(g\ C/h)}{\sum M_j(g\ C/h)} \cdot 100$	Ec. 9
Selectividad máscica sin coque ^b	$S_j(\%) = \frac{M_j(g\ C/h)}{\sum M_j(g\ C/h) - M_{\text{Coque}}(g\ C/h)} \cdot 100$	Ec. 10
Rendimiento máscico	$R_j(\%) = \frac{M_j(g\ C/h)}{M_{CH_4\text{ Entrada}}} \cdot 100$	Ec. 11

^a Considerando todos los productos

^b Considerando todos los productos menos el coque estimado

3.4.2. Reacción de desproporción de tolueno en condiciones industriales

La reacción de desproporción de tolueno se ha llevado a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, de acero inoxidable que opera en continuo en fase vapor a 450°C y 30 bar. El catalizador (tamaño de partícula 0.250–0.425 mm) es diluido con carburo de silicio (tamaño de partícula >0.6 mm) con el objetivo de favorecer la

transmisión de calor, evitando gradientes de temperatura en el seno del lecho catalítico, así como de mantener constante el volumen del mismo (5.8 ml). El reactante es alimentado en fase líquida y diluido con hidrógeno que actúa como gas de arrastre, en una proporción molar Tolueno:H₂ = 1:4. El tolueno es vaporizado en un precalentador a 350°C con la finalidad de que llegue caliente y en fase vapor a la zona de reacción. Los productos de reacción son analizados *en línea* con un cromatógrafo de gases Varian 450-GC, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Teknokroma TRB-WAX de 60 m de longitud y 0.2 mm de diámetro interno. El procedimiento de activación y regeneración del catalizador se detalla en la Figura 3.3 se detallan dichos programas.

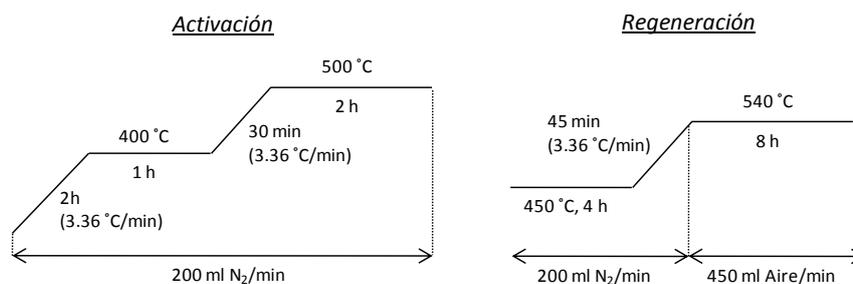


Figura 3.3. Diagrama temperatura-tiempo del programa de activación y regeneración del catalizador monofuncional H-Zeolita

Con el propósito de tener datos a distintos tiempos de contacto para cada uno de los catalizadores estudiados, se han realizado diversos ensayos modificando el flujo molar alimentado de tolueno.

Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

Dado que el análisis se ha llevado a cabo *en línea* con un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID, en primer lugar, la señal se corrige con el factor de respuesta, tal y como se ha descrito en el apartado anterior. De este modo, las ecuaciones empleadas para este proceso son las detalladas en la Tabla 3.2. En este caso, además de calcular la conversión, selectividad y rendimiento, se ha obtenido la actividad

por centro activo, también conocido como *turnover frequency* (TOF), la cual se determina a partir de la velocidad de reacción (r) y el número total de centros ácidos Brønsted (B150), *ecuación 20*.

Tabla 3.2. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de desproporciónación de tolueno en condiciones industriales

Concepto	Ecuación	
Fracción másica (w_j)	$w_j (\%) = \frac{A_{Cj}}{\sum_{j=1}^s A_{Cj}}$	Ec. 12
Conversión de tolueno	$X (\%) = \left(1 - \frac{w_{Tolueno}}{w_{Tolueno\ inicial}}\right) \cdot 100$	Ec. 13
Rendimiento másico	$R_j (\%) = w_j (\%)$	Ec. 14
Selectividad másica ^a	$S_j (\%) = \frac{w_j}{\sum_{i=1}^s w_i}$	Ec. 15
Fracción molar (x_j)	$x_j = \frac{w_j/PM_j}{\sum_{i=1}^s w_i/PM_i}$	Ec. 16
Número de moles	$N_j = x_j \cdot N_{Total}$	Ec. 17
Selectividad molar ^a	$S_j (\%) = \frac{N_j}{\sum_{i=1}^s N_i}$	Ec. 18
Velocidad de reacción	$r = \frac{\text{Conversión}}{\text{tiempo de contacto}} = \frac{X/100}{m/F}$	Ec. 19
Actividad por centro (turnover frequency, TOF)	$TOF = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Centros activos}} = \frac{r}{B150^a}$	Ec. 20

^a B150 es la densidad de centros ácidos Brønsted a 150°C obtenido mediante Py-FTR

3.4.3. Reacciones relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica

Las reacciones de isomerización de m-xileno, y las alquilaciones de benceno o tolueno con alcoholes de cadena corta, se han llevado a cabo en fase vapor a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo que opera en continuo (11 mm de diámetro interno). El catalizador (tamaño de partícula de 0.3 - 0.5 mm) se ha diluido con vidrio picado con la finalidad de mantener el volumen de lecho constante y a su vez homogenizar la mezcla alimentada. El reactor se ubica en un horno cilíndrico de tipo eléctrico con control independiente de temperatura en dos zonas: precalentador y

reacción. La mezcla reactiva es introducida por la parte superior con ayuda de una bomba perfusora Cole Parmer 74900 Series. Como gas de arrastre se ha empleado nitrógeno, la relación de éste respecto a los reactivos varía en función de la reacción (ver Tabla 3.3). En las reacciones de alquilación, el aromático es introducido en exceso respecto al alcohol con el fin de disminuir los procesos de oligomerización de las olefinas, dado que actúan como precursores de coque y disminuyen la vida del catalizador.

Tabla 3.3. Condiciones de reacción de las reacciones relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica

Reacción	Relación de alimento	T _{reacción} (°C)
Isomerización <i>m</i> -xileno	<i>m</i> -Xileno:N ₂ = 1:4	350
Alquilación de tolueno con metanol	Tolueno:Metanol:N ₂ = 4:1:10	300
Alquilación de benceno o tolueno con etanol o isopropanol	Aromático:Alcohol:N ₂ = 4:1:10	280

La salida del reactor está conectada a una válvula multipuerto o *multiloop* de almacenaje de muestras, la cual dispone de seis *loops* o compartimentos, que permanecen a 200°C con el fin de mantener la mezcla en fase vapor. Este sistema está programado para recoger automáticamente muestra a distintos tiempos de reacción (1, 10, 30, 60, 180 y 360 segundos). Se pretende con ello obtener una buena valoración de los instantes iniciales del proceso de reacción, y valorar también su evolución a tiempos de reacción mayores. Los productos de reacción son analizados en un cromatógrafo de gases conectado *en línea*, modelo Agilent 6890, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Supelco WAX10 de 60 m de longitud y 0.2 mm de diámetro interno.

La activación de las zeolitas se ha realizado en corriente de nitrógeno aumentando la temperatura hasta 450°C con una rampa suave de calentamiento de 3°C/min, y manteniéndola durante 2h. Una vez terminada la activación, el reactor se enfría hasta la temperatura de reacción, según la reacción que se va a realizar (ver Tabla

3.3). Tras cada ensayo el catalizador es regenerado en corriente de aire puro y seco a 515°C durante 3h, comprobando que se mantiene el comportamiento catalítico tras varios procesos reactivos.

Con el propósito de tener datos a distintos tiempos de contacto para cada uno de los catalizadores estudiados y para cada una de las reacciones, se han realizado diversos ensayos modificando la masa de catalizador cargada en el reactor y/o el flujo molar alimentado de reactivo.

Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento

Al igual que en la reacción de desproporción de tolueno, el análisis se ha llevado a cabo *en línea* con un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID; por lo tanto, la señal se corrige con el factor de respuesta, tal y como se ha descrito anteriormente. En la Tabla 3.4 se indica cómo realizar los cálculos de la fracción másica y molar, número de moles, conversión del aromático (para las reacciones de alquilación), selectividad molar y rendimiento molar a aromático. En este caso también se ha obtenido la actividad por centro activo (TOF), la cual se ha determinado del mismo que en reacción anterior, a partir de la velocidad de reacción (r) y el número total de centros ácidos Brønsted (B150).

Dado que el equipo de análisis utilizado es de tipo FID, y considerando que el proceso de deshidratación de los alcoholes utilizados en los procesos de alquilación genera una cierta cantidad de agua, que no es detectada, el cierre de los balances se ha realizado en tales reacciones estimando la cantidad de dicho compuesto mediante un balance de átomo-gramo de oxígeno [22]. Al introducir esta cantidad, los balances de hidrógeno y carbono presentan siempre valores de error muy pequeños (menor del 2%), lo que es considerado como una comprobación satisfactoria del ajuste realizado. La actividad en los procesos de alquilación ha sido normalizada teniendo en cuenta la relación molar de reactivos en el alimento (Aromático:Alcohol = 4:1).

Para el caso de la reacción de isomerización de *m*-xileno, se ha determinado también la actividad inicial del proceso a cada uno de los productos, con la finalidad de comparar los resultados en ausencia de desactivación, ya que el catalizador sufre desactivación durante el transcurso de la reacción en las condiciones de operación a causa de la formación de coque. Para ello, se han ajustado los valores del grado de conversión (*X*) en función del tiempo de reacción (*t*) según la ecuación 29 frecuentemente empleada en la bibliografía [23], donde *k_d* representa la constante de desactivación. En todos los ensayos se han obtenido buenos ajustes.

Tabla 3.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para la reacciones test relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica

Concepto	Ecuación	
Fracción másica (<i>w_j</i>)	$w_j (\%) = \frac{A_{Cj}}{\sum_{j=1}^s A_{Cj}}$	Ec. 21
Fracción molar (<i>x_j</i>)	$x_j = \frac{w_j/PM_j}{\sum_{i=1}^s w_i/PM_i}$	Ec. 22
Número de moles	$N_j = x_j \cdot N_{Total}$	Ec. 23
Conversión de aromático ^a	$X (\%) = \frac{\sum_{j=1}^s x_j \cdot N_j}{x_{k \text{ inicial}} \cdot N_{Total \text{ inicial}}}$	Ec. 24
Selectividad molar ^b	$S_j (\%) = \frac{N_j}{\sum_{i=1}^s N_i}$	Ec. 25
Rendimiento molar a aromáticos	$R_j (\%) = S_j \cdot X$	Ec. 26
Velocidad de reacción	$r = \frac{\text{Conversión}}{\text{tiempo de contacto}} = \frac{X/100}{m/F}$	Ec. 27
Actividad por centro (turnover frequency, TOF)	$TOF = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Centros activos}} = \frac{r}{B150^b}$	Ec. 28
Actividad inicial del proceso de isomerización de <i>m</i> -xileno	$X = X_0 \cdot e^{-k_d \cdot t^{0.5}}$	Ec. 29

^a Benceno, tolueno o *m*-xileno dependiendo del alimento

^b Sólo se consideran los productos aromáticos, eliminando el compuesto aromático alimentado

3.5. Referencias bibliográficas

- [1] TRICAT Catalysts Technologies, www.tricatgroup.com
- [2] L.M. De Espinosa, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 48 (2010) 869-878.
- [3] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Applied Catalysis A: General*, 115 (1994) 121-134.
- [4] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 2-8.
- [5] E. Benazzi, J.-L. Guth, L. Rouleau. En: *PCT International Application*, (1998), US6136290 A,
- [6] S.B. Hong, H.-K. Min, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 10870-10885.
- [7] F. Gramm, C. Baerlocher, L.B. McCusker, S.J. Warrender, P.A. Wright, B. Han, S.B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 444 (2006) 79-81.
- [8] M.A. Asensi, M.A. Cambor, A. Martínez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 427-436.
- [9] A. Corma, F. Rey, V. Fornés, R. Castañeda, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En: *PCT International Application*, (2005), WO 2005040041 A1,
- [10] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 79-87.
- [11] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J.L. Jorda, J. Rius, *Nature Materials*, 2 (2003) 493-497.
- [12] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, L.J. Martinez, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En: *PCT International Application*, (2003), WO 2003099719 A1 20031204,
- [13] A. Corma, M. Moliner, F. Rey, J. Gonzalez Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En: *PCT International Application*, (2008), WO 2008092984 A1 20080807,
- [14] M. Moliner, J. González, M.T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F.J. Llopis, X. Zou, A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 9497-9505.

-
- [15] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science*, 330 (2010) 1219-1222.
- [16] R.F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.X. Li, R.C. Medrud, S.I. Zones, P.A. Crozier, M.E. Davis, *Science* 262 (1993) 1543-1546.
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [18] W.D. Harkins, G. Jura, *Journal of the American Chemical Society*, 66 (1944) 1366-1373.
- [19] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [20] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [21] W.A. Dietz, *Journal of Gas Chromatography*, 5 (1967) 68.
- [22] A. Berna, A. Escardino, *Introducció a l'engineria dels reactors químics*, 1^a ed., Universidad de Valencia, 2003.
- [23] J.A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *Applied Catalysis*, 45 (1988) 85-101.

CAPÍTULO 4

**Revalorización de gas natural.
Aromatización de metano como
alternativa para producir aromáticos**

4.1. Introducción a la aromatización de metano

La primera descripción de la reacción de aromatización de metano fue realizada por Wang y col. en 1993 [1], en un reactor de lecho fijo, empleando un catalizador bifuncional formado por molibdeno soportado sobre zeolita, siendo sin duda alguna el mejor catalizador descrito para dicha reacción, hasta la fecha. Respecto a las posibles zeolitas, las más adecuadas son las que disponen de poros con dimensiones próximas al diámetro cinético del benceno (producto principal) tales como ZSM-5 [2-9] y MCM-22 [10-15], aunque otras estructuras también se han descrito para esta reacción (IM-5, TNU-9, MCM-49, MCM-36 e ITQ-2) [16-21]. El mecanismo de reacción más aceptado para este tipo de catalizador bifuncional [22-24], asume que el metano es activado en primer lugar sobre las especies de molibdeno, y los intermedios de reacción son formados por oligomerización, ciclación y deshidratación en los centros ácidos Brønsted. En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo intentando identificar las especies activas, así como su formación y cómo estas se ven afectadas por las propiedades físico-químicas de la zeolita empleada como soporte [6, 25-30].

El procedimiento de incorporación del componente metálico al material zeolítico también parece tener un impacto importante sobre las propiedades físico-químicas del catalizador final [31, 32], y se han descrito diferentes métodos de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 para la reacción de MDA. El más empleado es la técnica de impregnación a volumen de poro, partiendo de heptamolibdato amónico como precursor metálico [24]; en este caso los grandes aniones $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$ se localizan en la superficie externa de la zeolita [33]. Sin embargo, el grupo de Iglesia y col. [6, 29, 30] ha realizado varios estudios con la finalidad de identificar la formación de las especies activas para la reacción de MDA, empleando un catalizador Mo/ZSM-5 preparado a partir de la incorporación del componente metálico mediante reacción en estado sólido (mezcla física del trióxido de molibdeno con la zeolita seguida de una calcinación), evitando de este modo la formación de intermedios en la etapa de calcinación (N_2 , NH_3 , H_2O).

4.1.1. Formación de las especies activas de molibdeno

La formación de los cristales de MoO_3 se produce a temperaturas comprendidas entre 350 y 500°C. Sin embargo, la migración de estos hacia el interior de los canales de la estructura zeolítica, donde reaccionan con los grupos hidroxilos para formar las especies $\text{MoO}_2\text{-(OH)}^+$, que rápidamente condensan formando agua y fuertes enlaces Mo-O-Al, requiere temperaturas mayores (500-700°C). Las especies monoméricas $\text{MoO}_2\text{-(OH)}^+$ pueden interactuar con dos tipos de centros de intercambio localizados en una zeolita. Por un lado dos especies monoméricas $\text{MoO}_2\text{-(OH)}^+$ pueden reaccionar para producir los dímeros de molibdeno (Mo_2O_5)²⁺, tal y como se muestra en el *esquema 2* de la Figura 4.1, y por otro lado, las especies monoméricas $\text{MoO}_2\text{-(OH)}^+$ pueden interactuar con un segundo centro ácido Brønsted formando las especies mononucleares [MoO_2^{2-}] y agua, tal y como se muestra en el *esquema 3* de la Figura 4.1.

Las especies de molibdeno en las posiciones de intercambio de la zeolita, principalmente en el interior de los canales de la misma, son los precursores de los carburos de Mo, los cuales son las especies activas para llevar a cabo la activación del metano. Aunque la naturaleza de las especies activas de molibdeno todavía está en discusión, se ha observado que en las primeras etapas de la conversión del metano se forma CO_x , H_2O e H_2 , mientras que la formación de hidrocarburos todavía no ha tenido lugar, por lo que se puede considerar como evidencia de la formación de los carburos de molibdeno. En los primeros estudios realizados por Solymosi [4, 34] y Lunsford [35] se propuso que la formación de las especies Mo_2C , responsables de la activación del metano, se producía en la superficie externa de la zeolita. Posteriormente, mediante ensayos de EXAFS dirigidos por el grupo de Iglesia [6, 28, 29, 36], se propuso la formación de pequeños *clusters* de Mo_2C durante la reducción inicial con metano, y la carburación probablemente por la formación de oxo-carburos de Mo. Esto permite recobrar los hidroxilos originales (ver Figura 4.2), quedando disponibles los dos tipos de centros

responsables para llevar a cabo la reacción: MoC_x para la activación del metano, y los centros ácidos Brønsted responsables de oligomerizar, ciclar y aromatizar.

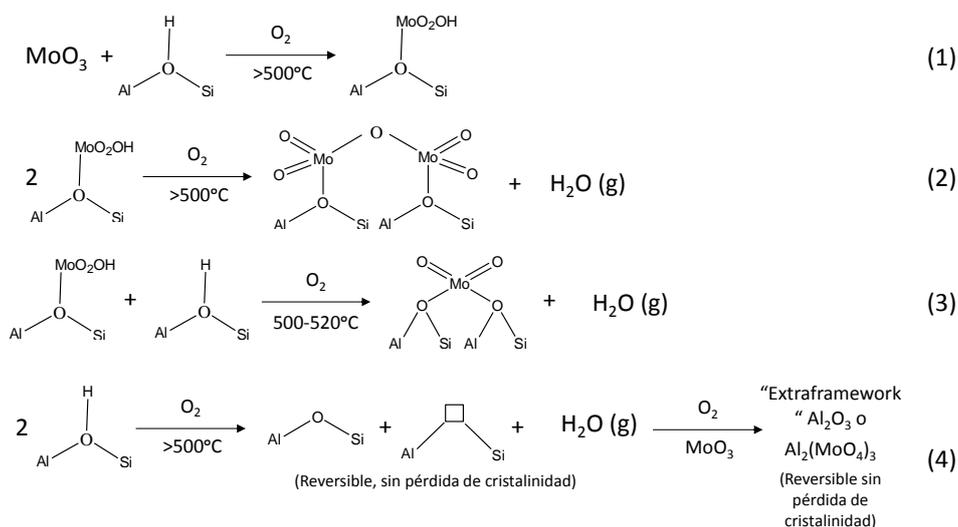


Figura 4.1. Interacciones entre las especies MoO_x y los centros ácidos Brønsted en la zeolita ZSM-5 [24]

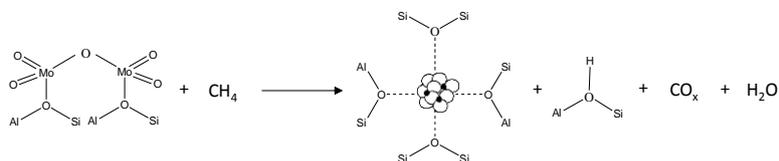


Figura 4.2. Formación de los oxo-carburos de molibdeno sobre zeolita ZSM-5 [28]

4.2. Estudio de las características físico-químicas del catalizador Mo/ZSM-5

En la bibliografía se encuentran numerosas publicaciones en las que se estudia la reacción de MDA, empleando la zeolita ZSM-5 modificada mediante la incorporación de un componente metálico, tal y como es el molibdeno (Mo/ZSM-5) [2-9, 14, 22, 37-44]. Sin embargo, no hay un criterio unificado en la preparación del catalizador, ya que

han empleado materiales zeolíticos ZSM-5 con diferentes propiedades físico-químicas de partida, incorporando varios contenidos de molibdeno, y utilizando diversas técnicas para la preparación de los mismos. De este modo, resulta imprescindible estudiar cada una de estas etapas con la finalidad de preparar un catalizador adecuado para su aplicación en esta reacción, ya que tienen un efecto directo en el comportamiento catalítico, tal y como se describirá en este apartado y en los sucesivos.

En este primer apartado se va a realizar un estudio sistemático de algunas de las propiedades consideradas claves para la preparación de un catalizador óptimo para la reacción de MDA. De este modo se estudiará cómo afectan las propiedades físico-químicas de la zeolita de partida, así como el contenido de molibdeno incorporado en dicho material. Este estudio se va a realizar sobre un material zeolítico con estructura MFI, dado que es uno de los mejores descritos hasta la fecha para la reacción estudiada.

4.2.1. Efecto de las propiedades físico-químicas del catalizador de partida

En primera instancia, se va a determinar la influencia de las propiedades físico-químicas del material zeolítico de partida en la reacción de MDA. En este apartado se estudiará el efecto de la densidad de centros ácidos Brønsted así como el efecto de la difusión intracristalina, ya que repercuten directamente en el comportamiento catalítico.

Para ello se van a emplear distintas muestras comerciales con estructura ZSM-5 suministradas por dos casas comerciales, Zeolyst International [45] y TRICAT Catalysts Technologies [46]. Para que el modo de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 no influya en los resultados catalíticos, y los resultados sean únicamente un reflejo de las propiedades físico-químicas del material de partida, el catalizador se ha preparado del mismo modo en todos los casos, empleando la técnica de impregnación a volumen de poro para incorporar el molibdeno (6% en peso) seguida de una calcinación en mufla, más detalles del procedimiento de preparación se muestran en el *Capítulo 3*.

4.2.1.1. Influencia de la densidad de centros ácidos Brønsted

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la densidad de centros ácidos Brønsted en la reacción de aromatización de metano con el catalizador tipo ZSM-5, se han empleado cinco muestras comerciales suministradas por Zeolyst (referencias CBV2314, CBV3020, CBV5020, CBV8020 y CBV28014), ya que disponen de distinta relación Si/Al (11, 15, 25, 40 y 140, respectivamente, según el proveedor). El tamaño de cristal de estas muestras varía desde ≈ 200 nm, para las tres muestras con menor relación Si/Al, hasta ≈ 600 y 1800 nm, para las de mayor relación Si/Al. En todas ellas se ha incorporado un 6% en peso de Mo, el cual ha sido corroborado mediante ICP, obteniéndose una relación molar Mo/Al global (*bulk*) que varía entre 0.5 y 3. Las propiedades químicas, físicas y ácidas de los materiales zeolíticos estudiados en este apartado, antes y después de la incorporación del componente metálico, se recogen en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente.

Tabla 4.1. Propiedades químicas de distintas muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno

Muestra	Proveedor		ICP		Tamaño de cristal (nm)
	Si/Al	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)	
CBV2314	11.5	11.5	---	---	200
6Mo/CBV2314	---	10.1	0.5	5.9	
CBV3020	15	14.3	---	---	200
6Mo/CBV3020	---	14.3	0.7	6.1	
CBV5020	25	20.8	---	---	163
6Mo/CBV5020	---	19.3	0.9	6.0	
CBV8020	40	31.0	---	---	580
6Mo/CBV8020	---	26.0	1.2	6.1	
CBV28014	140	114.1	---	---	1762
6Mo/CBV28014	---	73.7	3.0	5.8	

Tabla 4.2. Propiedades físicas de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{externa} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
CBV2314	370	22	348	0.170
6Mo/CBV2314	271 (-27%)	20	251 (-28%)	0.121 (-29%)
CBV3020	380	57	323	0.159
6Mo/CBV3020	292 (-23%)	57	235 (-27%)	0.114 (-29%)
CBV5020	374	62	313	0.154
6Mo/CBV5020	309 (-17%)	53	257 (-18%)	0.124 (-19%)
CBV8020	389	46	343	0.168
6Mo/CBV8020	309 (-21%)	40	269 (-22%)	0.132 (-21%)
CBV28014	369	43	326	0.161
6Mo/CBV28014	330 (-11%)	29	301 (-8%)	0.150 (-7%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

Tabla 4.3. Propiedades ácidas de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno

Muestra	Acidez Brønsted (μmol Py/g)				Acidez Lewis (μmol Py/g)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
CBV2314	409	330	255	0.62	10	10	10
6Mo/CBV2314	291 (-29%)	187	150	0.52	40	27	19
CBV3020	235	177	109	0.46	36	29	24
6Mo/CBV3020	150 (-36%)	62	38	0.25	30	16	10
CBV5020	271	222	166	0.62	15	14	14
6Mo/CBV5020	109 (-60%)	64	32	0.29	17	10	7
CBV8020	213	173	112	0.52	15	13	11
6Mo/CBV8020	113 (-47%)	71	44	0.39	18	5	5
CBV28014	80	48	22	0.27	9	5	2
6Mo/CBV28014	53 (-23%)	48	13	0.24	3	3	0

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de las muestras antes y después de la incorporación del Mo, y el correspondiente al heptamolibdato amónico (AHM), empleado como fuente de molibdeno tras ser calcinado a 400°C durante dos horas. No se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno, lo que es indicativo de una buena dispersión de las especies de Mo sobre catalizador [47], excepto en la muestra Mo/CBV28014 en la que el pico más intenso a 27.4° para el AHM se aprecia levemente. También se observa mediante análisis de DRX de las muestras impregnadas con molibdeno que las estructuras zeolíticas no se han modificado.

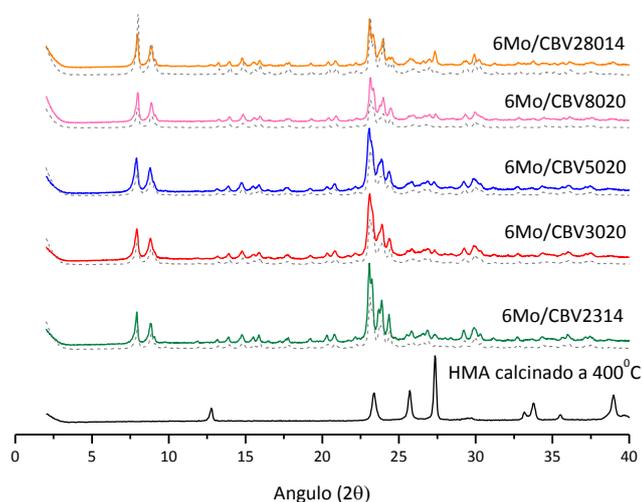


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) antes (línea discontinua) y después de incorporar el Mo, junto con el correspondiente al heptamolibdato amónico (AHM) empleado como fuente de molibdeno tras ser calcinado a 400°C durante dos horas

Tras la incorporación del Mo, las muestras sufren una disminución tanto en el número total de centros ácidos, como en la superficie BET, y también en la superficie y volumen de microporo, en comparación con la zeolita de partida (ver Tabla 4.2 y 4.3). El bloqueo parcial de la microporosidad se puede atribuir al MoO_3 soportado sobre la superficie externa y su posible migración hacia el interior de los canales durante la etapa

de calcinación, principalmente debido a la descomposición del heptamolibdato amónico (AHM), empleado como fuente de molibdeno [6, 33, 48-50]. Esta migración de las especies de molibdeno hacia el interior se ve favorecida por la acidez Brønsted del material zeolítico, ya que las especies MoO_3 reaccionan estequiométricamente 1:1 con los H^+ para formar las especies $\text{MoO}_2\text{-(OH)}^+$ [6, 28, 33, 48-50], las cuales son las precursoras de la formación de las especies activas MoC_x requeridas para catalizar la activación del enlace C-H [51], tal y como se ha detallado en el apartado 4.1.1. La migración de las especies de molibdeno hacia el interior de la estructura no sólo se debe a la acidez Brønsted del material zeolítico, sino también a la cantidad de silanoles y Al-extrared contenido en la zeolita, ya que el molibdeno reaccionará preferentemente con estos antes de migrar hacia el interior de los canales [52, 53].

Los espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para estas muestras comerciales suministradas por Zeolyst se muestran en la Figura 4.4. En esta región se pueden distinguir claramente tres bandas, según lo descrito en la bibliografía [54]. La primera de ellas a 3747 cm^{-1} , característica de los silanoles externos, otra a 3670 cm^{-1} relacionada con los grupos hidroxilos pertenecientes al Al extrared (*extra-framework Al*, EFAL), y por último a 3620 cm^{-1} relacionada con los hidroxilos de los enlaces Si(OH)Al que corresponden a la acidez total de la zeolita. Cuando se compara este último pico tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío con el obtenido tras la adsorción de la piridina y su desorción a la primera temperatura (250°C), se puede observar, en todas las muestras, que la piridina puede acceder a todos los centros ácidos, dado que este pico en este segundo espectro desaparece. También cabe mencionar que la muestra CBV3020 presenta mayor intensidad del pico a 3747 cm^{-1} indicando que contiene mayor cantidad de silanoles externos en comparación al resto de muestras; además es la única que muestra un pico a 3670 cm^{-1} relacionado con los grupos hidroxilos pertenecientes al Al extrared. La existencia de estas especies en esta muestra queda corroborada por el espectro de ^{27}Al -RMN (Figura 4.5), el cual presenta un pico a 0 ppm relacionado con el Al octaédrico, mientras que para el resto de muestras únicamente se muestra un pico a 59 ppm, indicando que todo el aluminio está en

coordinación tetraédrica (Al de red). El hecho de tener Al en coordinación octaédrica puede penalizar la acidez de la muestra, ya que puede estar compensando carga de los grupos hidroxilos Si(OH)Al. Por lo tanto, esta sería la posible causa de que la muestra CBV3020 presente menos centros ácidos Brønsted en comparación a la muestra CBV5020, de menor relación Si/Al, de acuerdo con lo descrito por Corma y col. [54]. De este modo cabría esperar que el molibdeno incorporado se haya quedado más sobre la superficie externa del catalizador en la muestra Mo/CBV3020, en comparación a las muestras Mo/CBV2314 y Mo/CBV5020, ya que posee un mayor número de silanoles externos y mayor proporción de Al extrared, con los que reaccionará preferentemente el Mo en lugar de migrar hacia el interior.

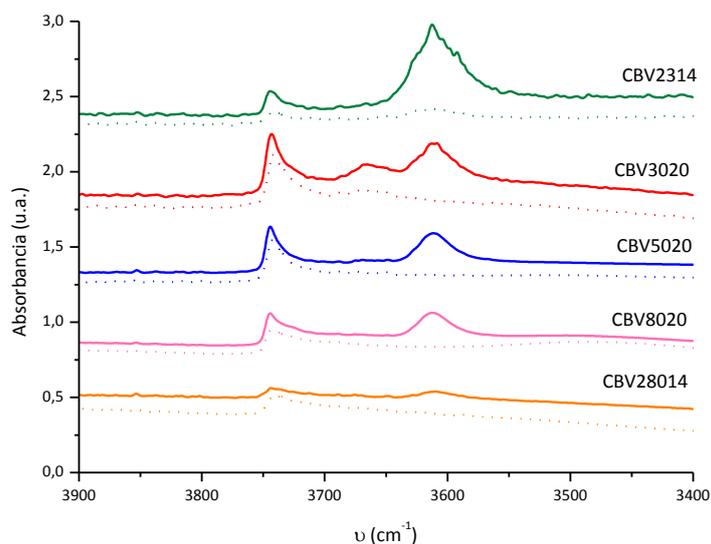


Figura 4.4. Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)

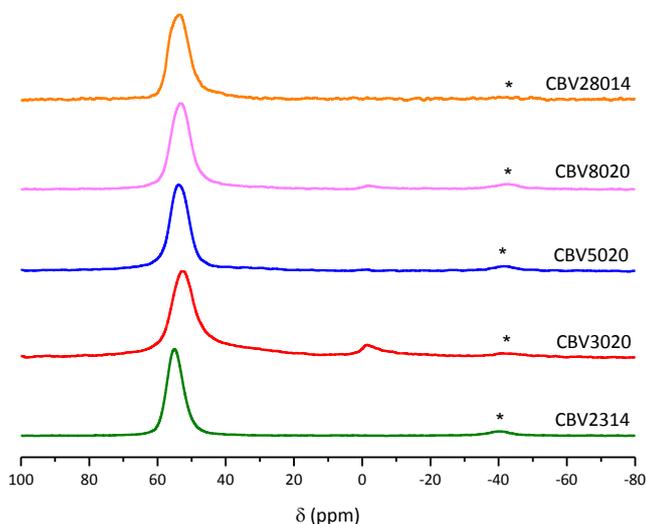


Figura 4.5. Espectros de ^{27}Al -RMN normalizados al Al tetraédrico para las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) con distinta relación Si/Al previamente a la incorporación de Mo. (* bandas laterales de rotación)

En este caso, se está trabajando con muestras de distintas densidades de centros ácidos Brønsted, por lo que la migración de molibdeno hacia el interior de las mismas puede disminuir a medida que disminuye la cantidad de centros ácidos fuertes Brønsted. La muestra CBV28014 presenta mayor relación Si/Al, siendo a su vez la zeolita con menor densidad de centros ácidos, por lo que cabría esperar una mayor deposición de Mo sobre la superficie externa de la zeolita debido a la menor migración hacia el interior de la estructura. Este hecho se puede justificar ya que es el material zeolítico que sufre una menor reducción de superficie BET, y superficie y volumen de microporo respecto a la zeolita de partida, en comparación al resto de materiales zeolíticos, con la incorporación de Mo (Tabla 4.2). Esta mayor deposición del Mo sobre la superficie externa también se evidencia mediante DRX, ya que es la única muestra que presenta un pico a 27.4° relacionado con el trióxido de molibdeno (ver Figura 4.3), a pesar de haber preparado todos los catalizadores con el mismo contenido metálico y empleando la misma técnica de preparación.

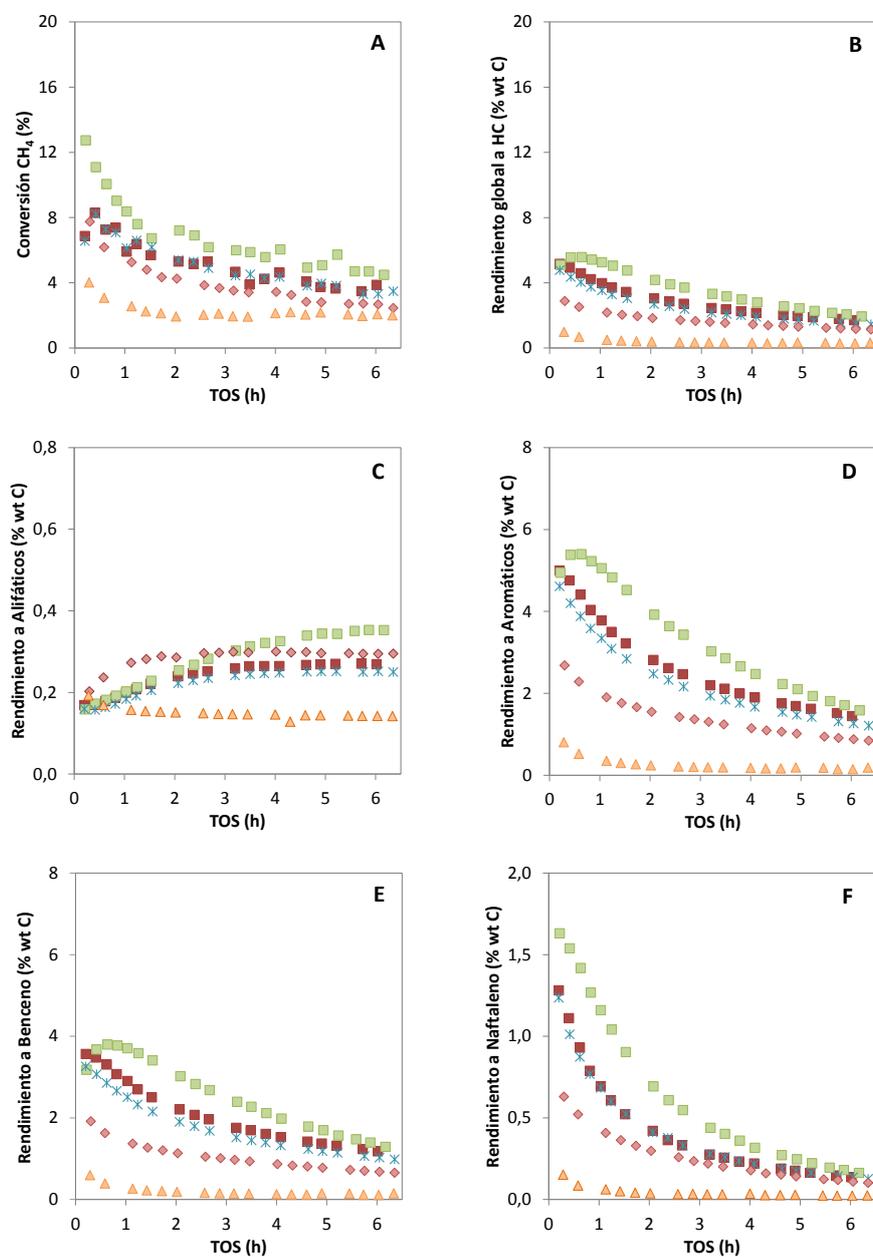


Figura 4.6. Conversión de metano (A), rendimiento global a HC (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/CBV2314 (■), 6Mo/CBV3020 (■), 6Mo/CBV3020 (×), 6Mo/CBV8020 (◆) y 6Mo/CBV28014 (▲), a 700°C y presión atmosférica

Antes de empezar la discusión de los resultados catalíticos cabe mencionar el modo de proceder a la hora de realizar los test catalíticos. En la reacción de MDA no sólo se forman hidrocarburos C_2^+ y coque durante todo el transcurso de la reacción, sino también se requiere la formación de las especies activas MoC_xO_y formadas durante la etapa de activación del catalizador. Por lo tanto es importante resaltar que, a menos de que se indique lo contrario, la activación del catalizador se realiza subiendo temperatura desde 25°C hasta la temperatura de reacción (700°C) en atmósfera de metano ($CH_4:N_2 = 80:20\%$ vol.). A esta etapa le sigue una purga con N_2 durante 30 min antes de empezar a alimentar la mezcla de metano. Durante la etapa de activación, no se detectan productos hidrocarburos en la corriente de salida del reactor pero sí un consumo de metano a temperaturas mayores de 500°C (en el apartado 4.5 se ampliará esta información y se argumentará la importancia de carburar previamente el catalizador antes de llegar a la temperatura de reacción), por lo que se puede asumir que este consumo de metano se debe a la formación de los oxo-carburos de molibdeno. De este modo, cuando comienza la reacción el metano se encontrará con el catalizador carburado y activo.

El cálculo de la conversión de metano y rendimientos se ha realizado mediante un balance másico de carbono, de este modo se puede estimar la formación de coque como la diferencia entre la conversión de metano y el rendimiento total a productos hidrocarburos medidos en la corriente de salida del reactor mediante el cromatógrafo conectado *en línea*. Una descripción del modo de operar y cómo se han realizado los cálculos se detalla en el *Capítulo 3* de la presente tesis.

El comportamiento catalítico de estas muestras Mo/ZSM-5 se ha valorado mediante la conversión de metano y el rendimiento a productos en función del tiempo en corriente (*time on stream*, TOS). En la Figura 4.6 se muestra la conversión global a metano, el rendimiento global a hidrocarburos así como el rendimiento a alifáticos, aromáticos, benceno y naftaleno en función del tiempo en corriente. El catalizador con mayor número de centros ácidos Brønsted totales (Mo/CBV2314), es el que proporciona

mayor conversión de metano y mayor rendimiento tanto a hidrocarburos aromáticos, como a benceno, sobre todo para las primeras horas de reacción. Para el resto de catalizadores, tal y como era de esperar, a medida que se disminuye el contenido en aluminio y por tanto el número total de ácidos Brønsted a igualdad de contenido de molibdeno, la conversión y el rendimiento a hidrocarburos, ya sea global o individual, se reduce, resultando casi nula la formación de hidrocarburos sobre el catalizador 6Mo/CBV28014. También se puede señalar que el catalizador Mo/CBV3020 presenta un comportamiento más análogo al catalizador Mo/CBV5020 que al Mo/CBV2314. Este hecho podría relacionarse con la mayor deposición del Mo sobre la superficie externa del catalizador Mo/CBV3020, tal y como se ha argumentado anteriormente. Los resultados obtenidos indican que es necesaria la presencia de una mínima densidad de centros ácidos Brønsted para obtener un buen comportamiento catalítico.

4.2.1.2. Influencia de la difusión intracristalina

Con la finalidad de estudiar la influencia de la difusión intracristalina, se han empleado tres muestras ZSM-5 comerciales suministradas por TRICAT [46] con distinto tamaño de cristal. Estas muestras contienen la misma relación Si/Al de partida, una densidad de centros ácidos comparable, así como la misma superficie BET, y superficie y volumen de microporo, pero difieren en su tamaño de cristal. De la Tabla 4.4 a la 4.6 se recogen las propiedades físico-químicas y ácidas de estos materiales, antes y después de la incorporación de molibdeno. La muestra TZP322 corresponde a la muestra con tamaño de cristal pequeño, y las muestras TZP302A y TZP302H son las de tamaño de cristal medio y grande, respectivamente. El cálculo del tamaño de cristal se ha realizado tomando diversas imágenes empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM), y realizando un histograma con las medidas de varios cristales para cada una de las muestras, obteniéndose un promedio de los cristales de 173, 912 y 1805 nm para las muestras de tamaño de cristal pequeño, medio y grande, respectivamente, de acuerdo con Corma y col. [55]. Según el proveedor, la relación molar Si/Al de la muestras es de 15, mientras que mediante un análisis de ICP resulta ser de 10.5. En las tres muestras se

ha incorporado un 6% en peso de Mo (corroborado mediante ICP), lo que proporciona una relación molar Mo/Al *bulk* de aproximadamente 0.5.

Tabla 4.4. Composición química de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina

Muestra	Proveedor	ICP		Tamaño de cristal (nm)
	Si/Al	Si/Al	Mo/Al	
TZP322	15	11.0	---	173
6Mo/TZP322	---	10.5	0.5	
TZP302A	15	10.0	---	912
6Mo/TZP302A	---	10.5	0.5	
TZP302H	15	10.4	---	1805
6Mo/TZP302H	---	10.6	0.5	

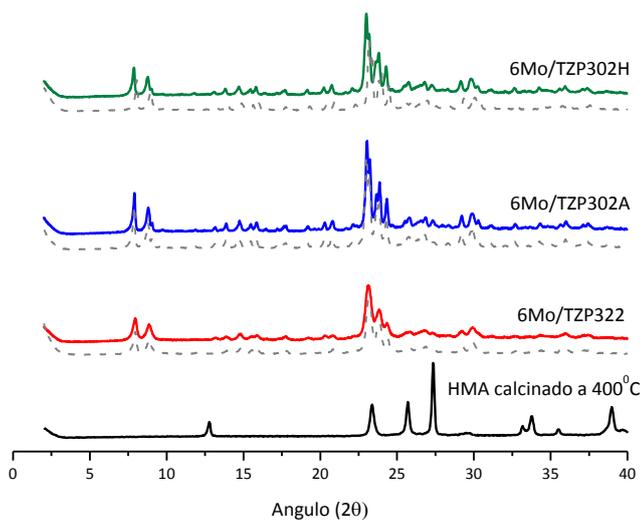


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) de distinto tamaño de cristal, antes (línea discontinua) y después de la incorporación del Mo, junto con el correspondiente al heptamolibdato amónico (AHM) empleado como fuente de molibdeno tras ser calcinado a 400°C durante dos horas

Mediante análisis por DRX de las muestras impregnadas con molibdeno, se observa que la estructura MFI no se ha modificado tras la incorporación del metal. Además, no se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno (ver Figura 4.7), indicativo de una buena dispersión de las especies de Mo sobre el catalizador. Sin embargo, se ha de mencionar que la intensidad de los picos característicos de la estructura MFI es menor en la muestra TZP322, lo que puede ser debido a su menor tamaño de cristal [56]. Ninguna de las muestras presenta Al-extrared (banda a 0 ppm) según el análisis realizado de RMN de ^{27}Al , ver Figura 4.8.

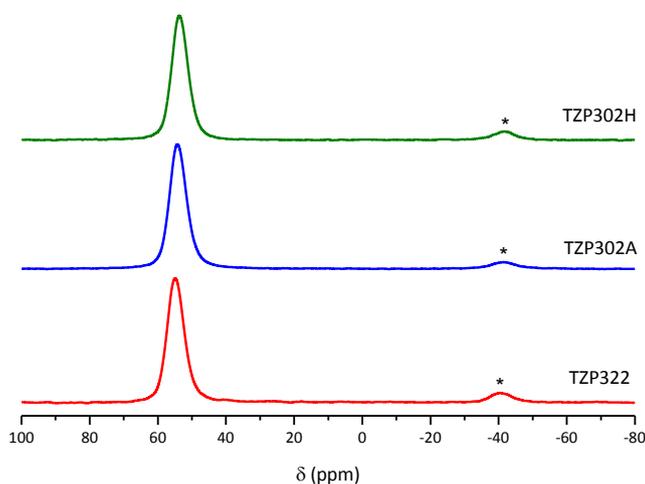


Figura 4.8. Espectro de ^{27}Al -RMN normalizados al Al tetraédrico de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) de distinto tamaño de cristal previamente a la incorporación del molibdeno (* *bandas laterales de rotación*)

Al igual que en el apartado anterior, se observa una reducción tanto del número total de centros ácidos, superficie BET, como superficie y volumen de microporo tras la incorporación del molibdeno, en comparación a la zeolita de partida. Esto es consecuencia del bloqueo parcial de la microporosidad al incorporar el MoO_3 sobre la superficie externa, y su posible migración hacia el interior de los canales durante la etapa de calcinación. En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran estos valores, así como el porcentaje perdido de cada una de estas propiedades respecto a la muestra de partida.

Tabla 4.5. Propiedades físicas de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{externa} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
TZP322	391	39	352	0.168
6Mo/TZP322	274 (-30%)	38	236 (-33%)	0.116 (-31%)
TZP302A	368	13	355	0.169
6Mo/TZP302A	270 (-27%)	13	257 (-28%)	0.124 (-27%)
TZP302H	373	11	362	0.173
6Mo/TZP302H	277 (-26%)	14	263 (-27%)	0.127 (-27%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

Tabla 4.6. Propiedades ácidas de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina

Muestra	Acidez Brønsted (μmol Py/g)				Acidez Lewis (μmol Py/g)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
TZP322	588	561	436	0.74	15	15	15
6Mo/TZP322	169 (-71%)	112	75	0.44	31	26	27
TZP302A	564	368	241	0.43	7	0	0
6Mo/TZP302A	213 (-62%)	122	107	0.50	23	14	3
TZP302H	611	350	276	0.45	22	20	18
6Mo/TZP302H	253 (-59%)	189	147	0.58	38	26	25

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

Si se analiza la región de los OH⁻ medidos por IR en los materiales zeolíticos de partida (ver Figura 4.9), se observan claramente las tres bandas características de esta región: 3747 cm⁻¹, 3670 cm⁻¹ y 3620 cm⁻¹. Del mismo modo que en el apartado anterior,

al comparar esta última banda, tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío con el obtenido tras la adsorción de la piridina y su desorción a 250°C, se puede observar en todos los casos que la piridina es accesible para todos los centros ácidos, ya que este pico en el segundo espectro desaparece. También se ha de resaltar que este pico correspondiente a los centros ácidos totales es de la misma magnitud para los tres casos. La banda a 3670 cm^{-1} relacionada con los grupos hidroxilos pertenecientes al Al extrared (EFAL) únicamente aparece en las muestras de tamaño de cristal pequeño y medio, pero en estos casos se podría decir que es minoritario. Además, mediante un análisis por ^{27}Al -RMN no se ha detectado Al en coordinación octaédrica (ver Figura 4.8). Por lo tanto, este Al-extrared no será influyente en la incorporación del molibdeno. En cuanto a la banda relacionada con los silanoles externos (3747 cm^{-1}), la muestra ZSM-5 con menor tamaño de cristal (TZP322) presenta una intensidad ligeramente mayor a las muestras de tamaño de cristal medio y grande, siendo estas comparables entre sí.

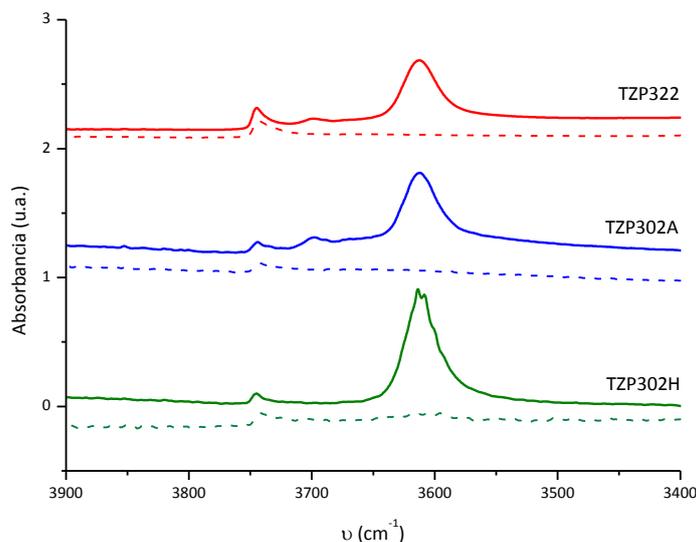


Figura 4.9. Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)

Mediante SEM empleando un detector de electrones retrodispersados (BSE) se han observado los catalizadores, ya que este detector es sensible al número atómico de los elementos presentes en el catalizador. En la Figura 4.10 se puede diferenciar, por escalas de grises, zonas blancas y zonas más oscuras correspondientes a la presencia de Mo y a elementos más ligeros (Si y Al), respectivamente. La muestra Mo/TZP302H, de mayor tamaño de cristal, presenta mayor presencia de especies de Mo sobre la superficie externa de la zeolita. Esto podría relacionarse con el mayor tamaño de cristal de la muestra (menor relación $S_{\text{externa}}/S_{\text{micro}}$), lo que podría dificultar la accesibilidad del Mo a los centros ácidos Brønsted, de ahí que sea la muestra que pierda menos superficie BET y de microporo, y menos número de centros ácidos Brønsted totales en comparación a la muestra de partida (ver las Tablas 4.5 y 4.6).

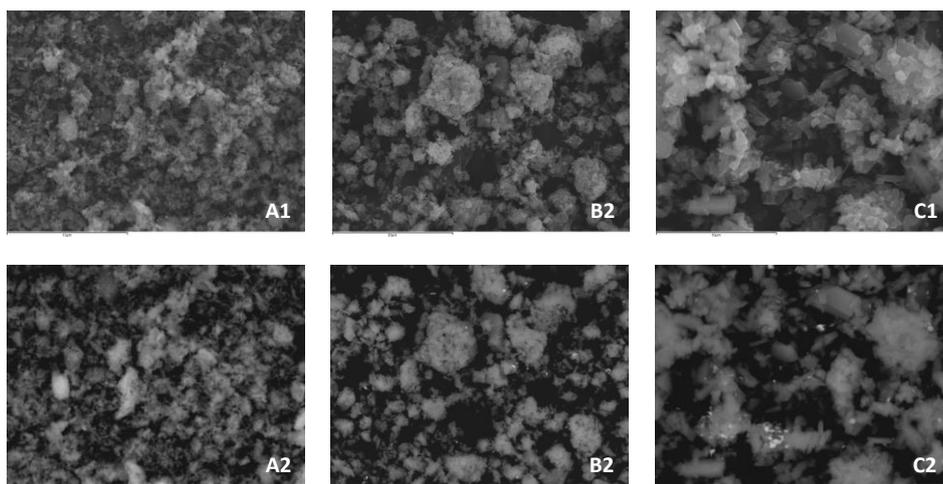


Figura 4.10. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes superiores) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes inferiores) para los catalizadores 6Mo/TZP322 (A1 y A2), 6Mo/TZP302A (B1 y B2) y 6Mo/TZP302H (C1 y C2)

Al igual que en el apartado anterior, el comportamiento catalítico de estas muestras Mo/ZSM-5 se ha valorado mediante la conversión a metano y el rendimiento a productos en función del tiempo en corriente (TOS). A efectos comparativos se ha incluido la muestra Mo/CBV2314, ya que posee propiedades físico-químicas similares a

las estudiadas en este apartado, y de este modo se podrán comparar muestras análogas suministradas por distintas casas comerciales. La conversión global de metano es mayor para los Mo/TZP302A y Mo/TZP302H de tamaño de cristal medio y grande, respectivamente, para todo el TOS (ver Figura 4.11-A). También se ha de señalar que la desactivación de los catalizadores es muy análoga, independientemente del tamaño de cristal de la muestra.

Respecto al rendimiento global a hidrocarburos, destacan de nuevo los dos catalizadores de mayor tamaño de cristal (ver Figura 4.11-B); cabe remarcar que estas diferencias son más acusadas y beneficiosas cuando se considera el rendimiento a aromáticos, y en mayor medida el rendimiento a benceno (producto principal), ver Figura 4.11-D y -E respectivamente. El mayor rendimiento a estos productos no sólo es debido al hecho de obtener más conversión sino también por ser estos dos catalizadores ligeramente más selectivos (ver Figura 4.12), lo que podría relacionarse con una menor pérdida de microporosidad respecto al material de partida (ver Tabla 4.5) durante la etapa de incorporación del Mo. Respecto al rendimiento a alifáticos y naftaleno (Figura 4.11-C y -F, respectivamente) las diferencias no son tan acusadas.

Ahora bien, al comparar las muestras con relación Si/Al = 11.5 y tamaño de cristal pequeño suministradas por proveedores distintos (muestras Mo/TZP322 y Mo/CBV2314), no se encuentran diferencias significativas. La conversión de metano y la selectividad a aromáticos y benceno son muy análogas, aunque el rendimiento a hidrocarburos aromático con la muestra Mo/TZP322 es ligeramente menor. Esto se podría atribuirse a que a igualdad de contenido metálico, la muestra Mo/CBV2314 dispone de mayor densidad de centros ácidos Brønsted; y estos son los responsables de oligomerizar, ciclar y aromatizar, lo que favorece la formación de estos hidrocarburos.

A la vista de estos resultados que la muestra tenga un tamaño de cristal intermedio o grande en el rango estudiado es beneficioso para la reacción de MDA.

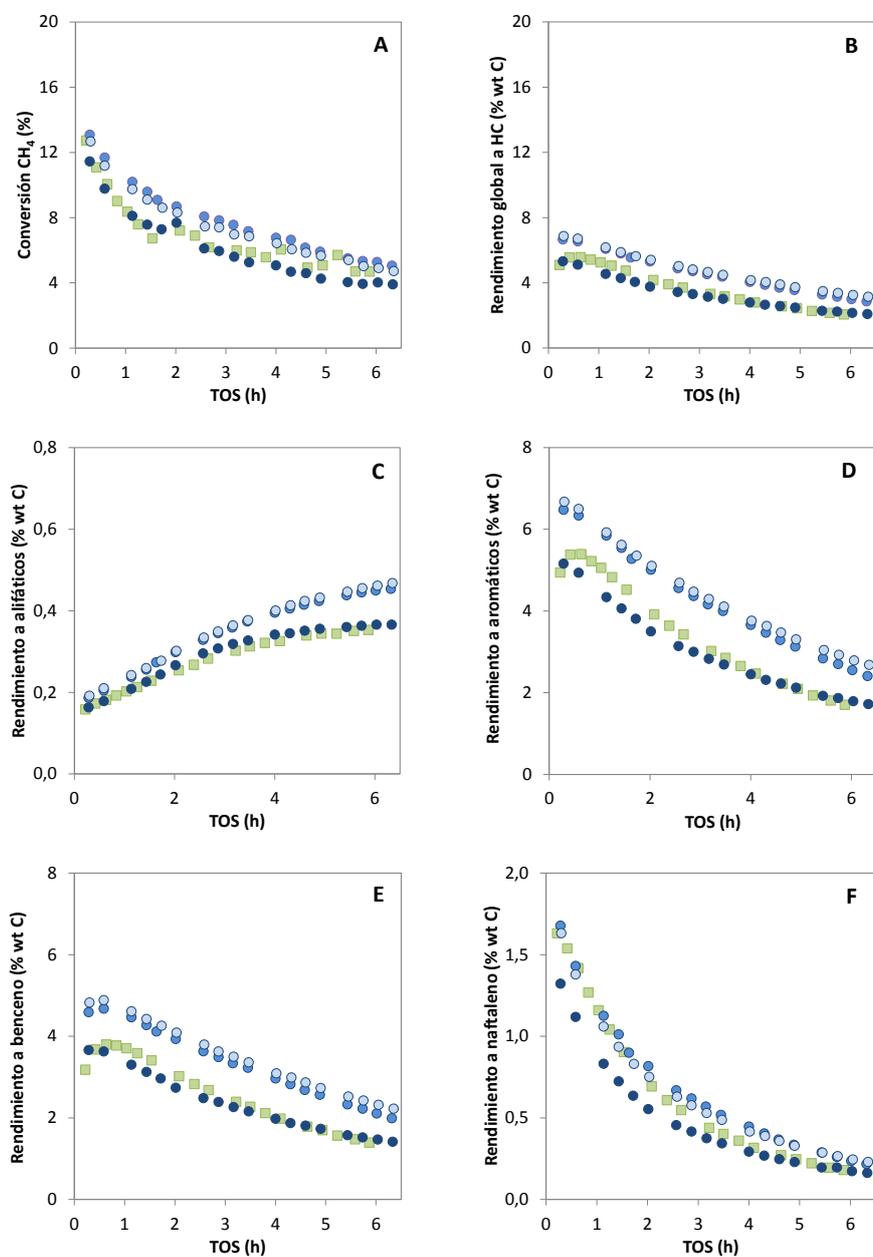


Figura 4.11. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP322 (●), Mo/TZP302A (●), Mo/TZP302H (○) y 6Mo/CBV2314 (■), a 700°C a presión atmosférica

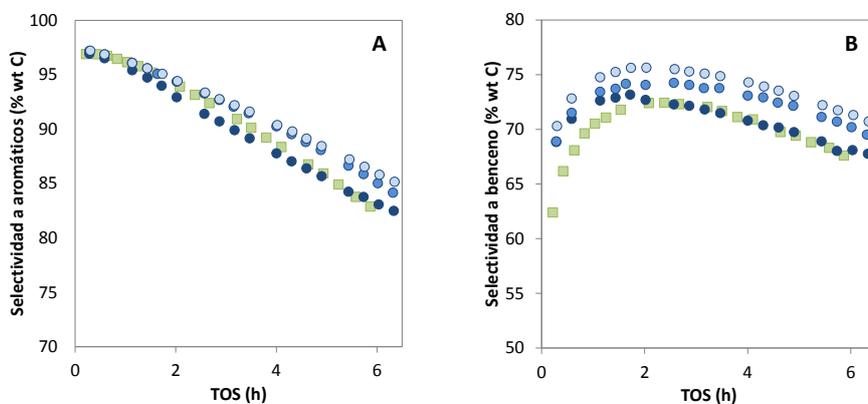


Figura 4.12. Selectividad a productos aromáticos (A) y selectividad a benceno (B) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP322 (●), Mo/TZP302A (○), Mo/TZP302H (○) y 6Mo/CBV2314 (■)

4.2.2. Efecto del contenido de molibdeno

Con la finalidad de estudiar la influencia del contenido de molibdeno incorporado sobre la zeolita ZSM-5, se ha partido en este caso de la muestra con un tamaño de cristal de aprox. $1 \mu\text{m}$ suministrada por TRICAT (referencia TZP302A), ya que ha sido destacada en los apartados anteriores. Las cantidades incorporadas de molibdeno son de 3, 4 y 6% en peso. Para que el modo de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 no influya en los resultados catalíticos, las tres muestras se han preparado del mismo modo, empleando la técnica de impregnación a volumen de poro seguido de una calcinación en mufla, más detalles del procedimiento de preparación se encuentran en el *Capítulo 3*.

Al igual que en los apartados anteriores, mediante análisis por DRX de las muestras impregnadas con molibdeno, se observa que la estructura de la zeolita no se ha modificado y no se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno, indicativo de una buena dispersión de las especies de Mo sobre catalizador.

Del mismo modo que se ha observado anteriormente, se reduce el número total de centros ácidos, así como la superficie BET, y la superficie y volumen de

microporo, tras la incorporación del molibdeno, en comparación a la zeolita de partida. En este caso, la pérdida de estas propiedades físicas y ácidas es más elevada a medida que se incorpora más componente metálico sobre el material zeolítico, tal y como se puede apreciar en las Tablas 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el contenido de molibdeno

Muestra	ICP			S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)			
TZP302A	10.0	---	---	368	355	0.169
3Mo/TZP302A	10.7	0.2	2.8	317 (-14%)	301 (-15%)	0.145 (-14%)
4Mo/TZP302A	10.5	0.4	4.4	296 (-20%)	281 (-21%)	0.135 (-20%)
6Mo/TZP302A	10.5	0.5	6.0	270 (-27%)	257 (-28%)	0.124 (-27%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

Tabla 4.8. Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el contenido de molibdeno

Muestra	Acidez Brønsted (μmol Py/g)				Acidez Lewis (μmol Py/g)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
TZP302A	564	368	241	0.43	7	0	0
3Mo/TZP302A	267 (-53%)	208	146	0.55	15	14	14
4Mo/TZP302A	216 (-62%)	161	95	0.44	22	22	18
6Mo/TZP302A	213 (-62%)	122	107	0.50	23	14	3

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

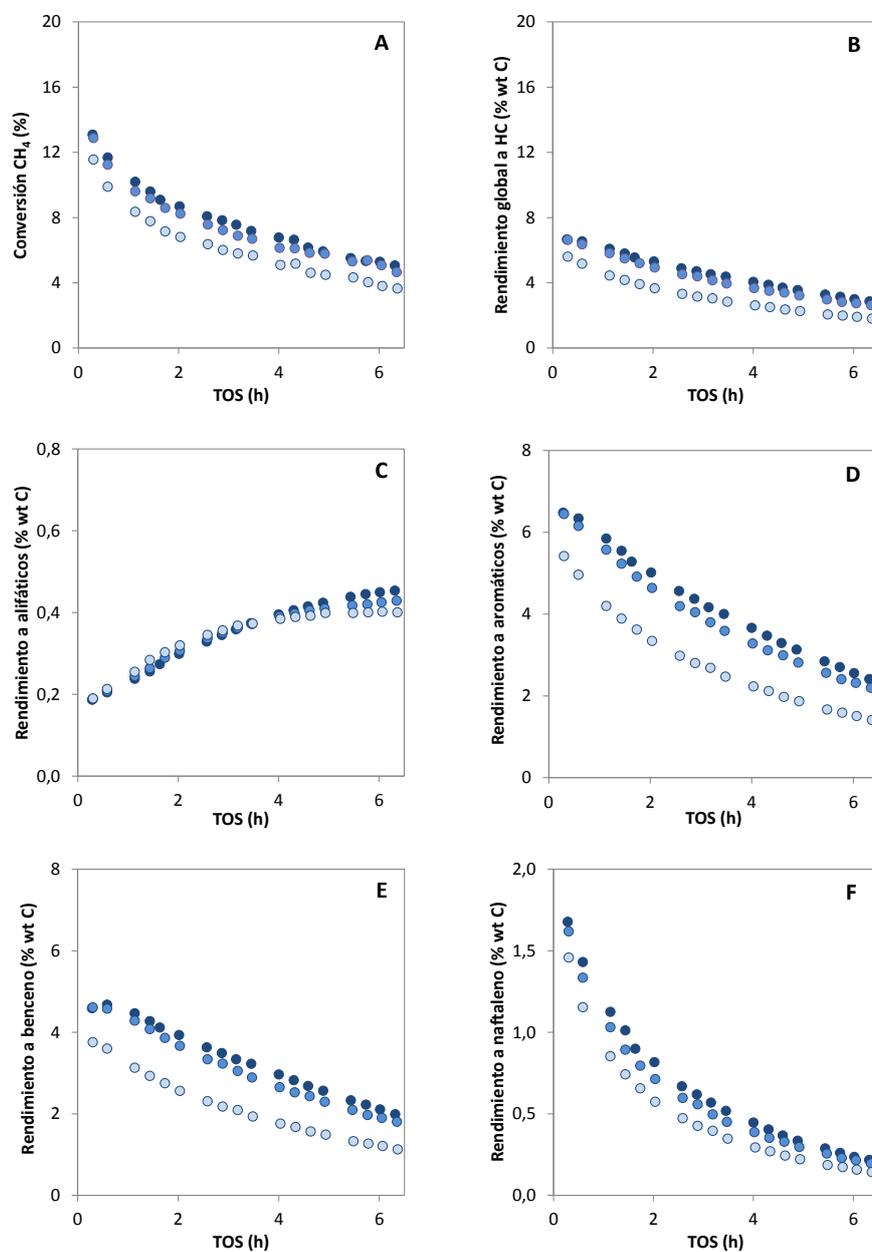


Figura 4.13. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP302A con distinto contenido de Mo: 6% en peso (●), 4% en peso (●) y 3% en peso (○), a 700°C y presión atmosférica

En cuanto al comportamiento catalítico, las muestras con un 4 y 6% en peso de molibdeno resultan ser las más activas, ya que proporcionan más conversión de metano y producen más hidrocarburos (ver Figura 4.13-A y -B), beneficiando en estos casos la formación de productos aromáticos, principalmente benceno (ver Figura 4.13-D y -E). De entre estas dos muestras, la que contiene un mayor contenido de Mo proporciona ligeramente un mayor rendimiento a estos productos. Sin embargo, no se observan grandes diferencias en la formación de productos alifáticos y naftaleno (ver Figura 4.13-C y -F). Este resultado indica que es necesaria la presencia de un mínimo número de átomos de Mo para obtener un buen comportamiento catalítico.

4.2.3. Correlación de los dos tipos de centros del catalizador bifuncional Mo/ZSM-5 con el comportamiento catalítico

En los apartados anteriores se ha podido observar que es necesario la disposición de suficientes centros ácidos Brønsted para la reacción de MDA, al mismo tiempo que se requiere la presencia de suficientes átomos de molibdeno en un mismo catalizador Mo/ZSM-5. Estos resultados parecen indicar la existencia de un compromiso entre la densidad de centros ácidos Brønsted y el número de átomos de Mo en el catalizador, para poder llevar a cabo la reacción de MDA de forma eficiente.

En este caso, se han estudiado numerosas muestras Mo/ZSM-5 con distintas propiedades físico-químicas, habiendo sido todas ellas preparadas empleando el mismo procedimiento (impregnación a volumen de poro seguido de una calcinación en mufla), y se han probado bajo las mismas condiciones de reacción. Por ello, es posible correlacionar la influencia de los dos tipos de centros en el catalizador Mo/ZSM-5 (ácidos y metálicos) con el comportamiento catalítico para la reacción de MDA.

Al representar la conversión de metano, el rendimiento a benceno y la relación entre el rendimiento a aromáticos y el rendimiento a alifáticos en función de la relación molar Mo/Al para cada una de las muestras estudiadas (Figura 4.15), se obtiene un máximo claro y significativo tanto en la producción de aromáticos como de benceno. El

máximo se observa para una relación molar Mo/Al de 0.5, y coincide con el descrito por Borry y col. [6] como relación óptima entre la activación del metano en las especies activas de Mo y las reacciones de aromatización en los centros ácidos Brønsted.

La relación entre el rendimiento a aromáticos y alifáticos, puede ser un buen indicativo de una proporción adecuada entre los centro de Mo y los centros de Al. Según el mecanismo de la reacción de aromatización de metano sobre Mo/zeolita propuesto por Wong y col. [57], válido para catalizadores Mo/ZSM-5 y Mo/MCM-22, y basado en las etapas elementales, los centros de Mo se encargan de activar el metano y producir etileno, el cual rápidamente migra hacia los centro ácidos Brønsted de la zeolita, donde es protonado para continuar con las etapas de oligomerización, ciclación y aromatización. En la Figura 4.14 se muestra un esquema de este mecanismo de reacción. También, cabe mencionar que otros autores relacionan la formación de aromáticos con la densidad de centros ácidos Brønsted [1, 58-62]. Por lo tanto, se ha planteado que una relación más adecuada sería entre los moles de Mo incorporados en el material zeolítico y los moles de piridina adsorbidos por gramos de catalizador (obtenidos a partir de la intensidad de la banda a 1545 cm^{-1} correspondiente a los centros ácidos Brønsted totales), relación Mo/B250. En la Figura 4.16 se ha representado la conversión de metano, el rendimiento a benceno, y la relación entre el rendimiento a aromáticos y el rendimiento a alifáticos en función de la relación Mo/B250 para todas muestras estudiadas, se observa nuevamente un máximo en la producción de aromáticos y benceno, coincidiendo con el máximo observado en la Figura 4.15. Aunque, en este caso, se observa una menor dispersión en el máximo, mostrando una tendencia más clara. De entre todos los catalizadores, destacan las muestras 6Mo/TZP302A y 6Mo/TZP302H, con una relación molar Si/Al ≈ 10.5 y tamaño de cristal $\geq 1\ \mu\text{m}$, correspondientes a dichos máximos.

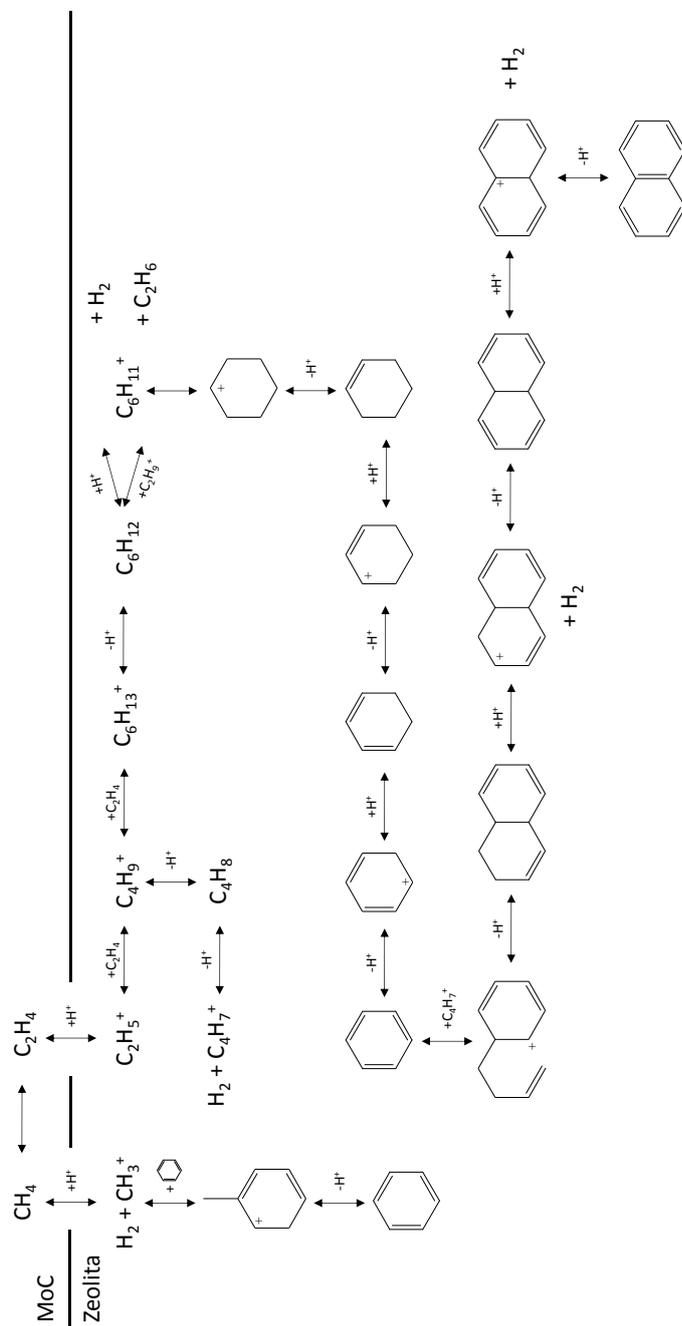


Figura 4.14. Mecanismo de reacción MDA propuesto por Wong y col. [57]

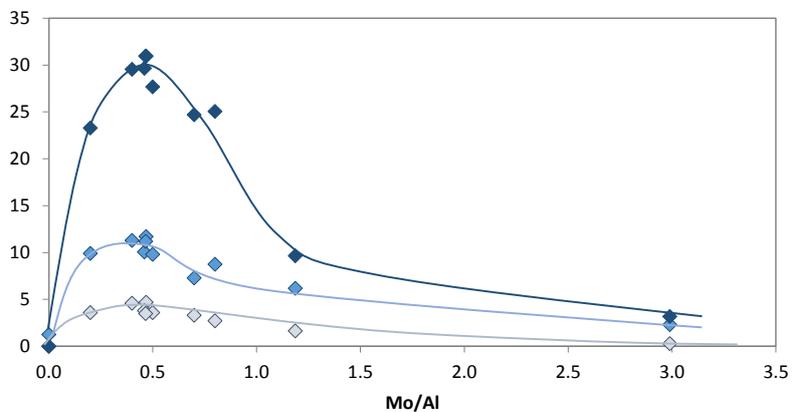


Figura 4.15. Conversión de metano (◆), Rendimiento a benceno (◆) y Relación entre los rendimientos a aromáticos y alifáticos (◆) para un TOS = 30 min en función de la relación molar Mo/Al para los materiales Mo/ZSM-5 estudiadas

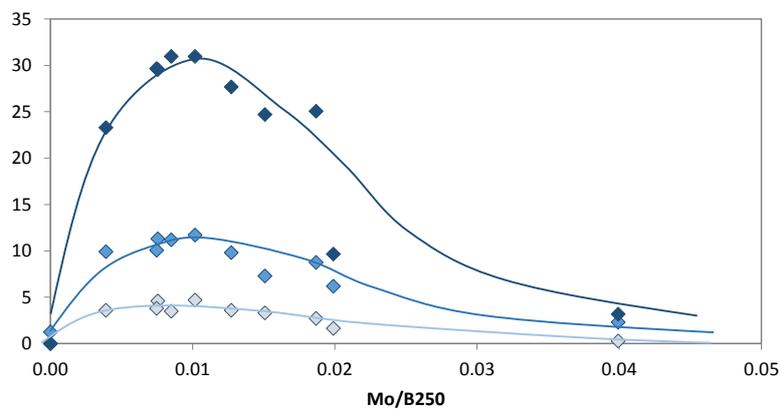


Figura 4.16. Conversión de metano (◆), rendimiento a benceno (◆) y relación entre los rendimientos a aromáticos y alifáticos (◆) para un TOS = 30 min, en función de la relación Mo/B250 (moles de Mo por gramo de catalizador entre el número de centros ácidos Brønsted totales en mili moles de Py por gramo de catalizador) para los materiales Mo/ZSM-5 estudiados

4.2.4. Conclusiones

Se han estudiado diversos catalizadores bifuncionales Mo/ZSM-5, partiendo de muestras con estructura MFI con distintas propiedades físico-químicas, así como incorporando distintos contenidos de Mo, lo que ha permitido obtener una correlación adecuada entre los dos tipos de centros involucrados en la reacción de aromatización de metano (Mo/B250). Destacan las muestras 6Mo/TZP302A y 6Mo/TZP302H, con una relación molar Si/Al \approx 10.5 y tamaño de cristal \geq 1 μ m, por ser las más eficaces para esta reacción.

4.3. Efecto de las etapas de preparación del catalizador Mo/ZSM-5

En esta apartado se va a estudiar cómo afectan diversos métodos de preparación del catalizador en el comportamiento catalítico del proceso de MDA. Para ello, la zeolita ZSM-5 suministrada por TRICAT con un tamaño de cristal de aprox. 1 μ m (referencia TZP302A) se ha empleado como material de referencia. Al emplear la misma zeolita de partida e incorporar la misma cantidad de Mo (6% en peso), la disposición del componente metálico únicamente será dependiente del modo de incorporación del mismo, dado que las propiedades físico-químicas y ácidas de partida serán las mismas. Las etapas de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 que se analizarán son:

- I. El modo de incorporar el componente metálico en función del precursor empleado
- II. El modo de realizar la calcinación, en estático o en dinámico, obteniendo tras esta etapa lo que se llamará catalizador fresco
- III. Tratamiento con flujo de nitrógeno del catalizador fresco previamente a su empleo en reacción, con la finalidad de observar si aporta beneficio al comportamiento catalítico

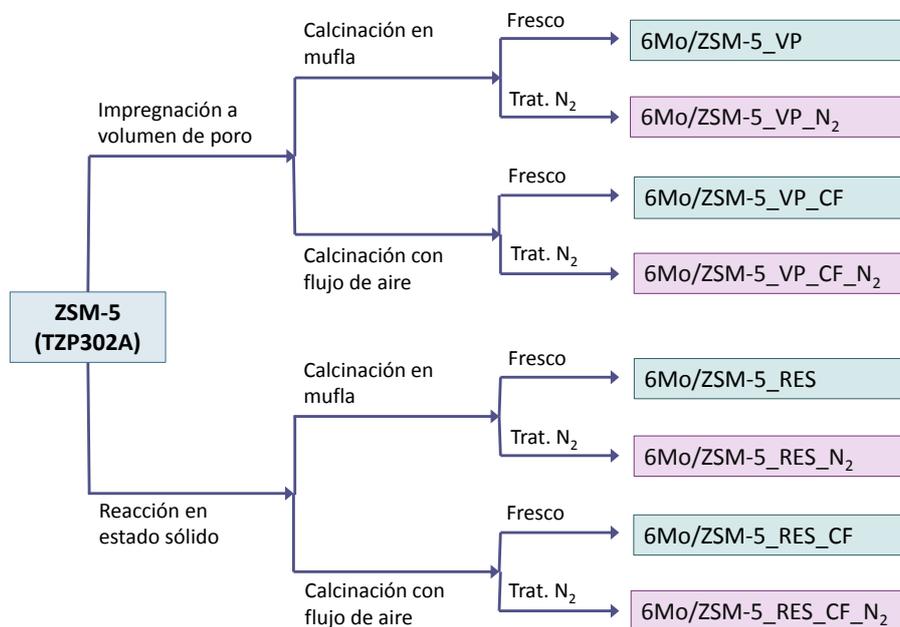


Figura 4.17. Esquema del procedimiento empleado para obtener los diversos materiales Mo/ZSM-5 para estudiar el efecto del método de preparación (VP – impregnación a volumen de poro, RES – reacción en estado sólido, CF – calcinación con flujo de aire, y N₂ – tratamiento con nitrógeno) en la reacción de MDA

En la Figura 4.17 se muestra un esquema señalando las distintas rutas de preparación para los catalizadores Mo/ZSM-5 desarrollados en esta sección con los identificativos del procedimiento utilizado. De esta forma se dispondrá de materiales donde se ha incorporado la fase metálica realizando una impregnación a volumen de poro (VP) habiéndose calcinado en mufla o estático, o en reactor tubular de lecho fijo con flujo de aire o dinámico (CF). Del mismo modo se dispondrá de materiales preparados mediante reacción en estado sólido (RES), técnica que consiste en una mezcla física del material zeolítico y el trióxido de molibdeno, seguida de una calcinación en mufla o en reactor tubular de lecho fijo con flujo de aire (CF). Estos cuatro materiales frescos han sido caracterizados y probados directamente en la reacción de MDA. Así mismo, estos catalizadores Mo/ZSM-5 han sido tratados con un flujo de nitrógeno, calentando con una rampa de 10°C/min hasta 700°C, con la finalidad de observar si en

alguno de los casos mejoran las propiedades catalíticas (nombrados con N₂). De esta forma, a modo de ejemplo, el material 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂, habrá sido preparado por reacción en estado sólido (RES), calcinado en reactor tubular de lecho fijo con flujo de aire (CF) y tratado con nitrógeno. La muestra denotada en este apartado como 6Mo/ZSM-5_VP corresponde a la nombrada anteriormente como 6Mo/TZP302A, la cual ha sido preparada incorporando el componente metálico mediante la técnica de volumen de poro (VP) seguida de una calcinación en mufla. Más detalles de los procedimientos de preparación se proporcionan en el *Capítulo 3*.

4.3.1. Influencia del método de incorporación del molibdeno y el modo de calcinación

En este primer apartado se estudiará el método de incorporar el componente metálico, así como el modo de calcinación (estático o dinámico). De este modo, los materiales estudiados corresponden a los remarcados con un recuadro de color verde en la Figura 4.17. El contenido de molibdeno para todos los casos es de un 6% en peso, comprobado mediante ICP. En la Tabla 4.9 se recogen las propiedades físico-químicas de los distintos catalizadores estudiados en este apartado junto con las del material zeolítico de partida.

Tabla 4.9. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa de calcinación

Muestra	ICP			S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)			
ZSM-5 (TZP302A)	10.0	---	---	368	355	0.169
6Mo/ZSM-5_RES	10.3	0.5	6.4	292 (-21%)	275 (-23%)	0.133 (-21%)
6Mo/ZSM-5_RES_CF	10.2	0.5	6.3	276 (-25%)	260 (-27%)	0.125(-26%)
6Mo/ZSM-5_VP	10.5	0.5	6.0	270 (-27%)	257 (-28%)	0.124 (-27%)
6Mo/ZSM-5_VP_CF	9.9	0.5	6.1	263 (-29%)	246 (-31%)	0.121(-28%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

Mediante DRX de los catalizadores Mo/ZSM-5, donde el Mo se ha incorporado mediante la técnica de impregnación a volumen de poro, se observa que la estructura zeolítica no se ha modificado, y no se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno, indicando una buena dispersión del componente metálico (ver Figura 4.7 en el apartado 4.2.2). Sin embargo, en los difractogramas de RX de las muestras preparadas por reacción en estado sólido (Figura 4.18), claramente se pueden observar picos relacionados con el componente metálico, en mayor medida en el catalizador 6Mo/ZSM-5_RES que en el 6Mo/ZSM-5_RES_CF, es decir, en el preparado en estático (calcinación en mufla) frente al preparado en dinámico (calcinado en reactor con flujo de aire), indicativo de una mala dispersión del componente metálico sobre la zeolita (los picos más representativos se encuentran a 12.9°, 25.7°, 27.4° y 39°). También se ha de mencionar que el catalizador preparado por reacción en estado sólido calcinado en dinámico ha perdido cristalinidad dado que los picos son menos intensos en comparación a la muestra de partida y al preparado en estático.

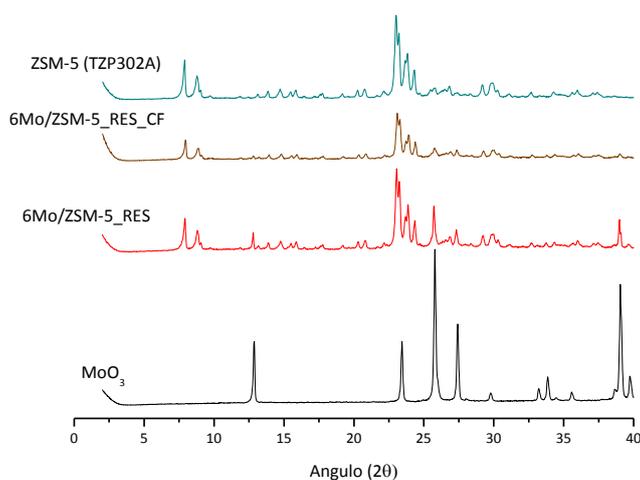


Figura 4.18. DRX de las muestras preparadas por reacción en estado sólido en comparación al difractograma del MoO₃ empleado como fuente de molibdeno y al difractograma de la estructura ZSM-5 (TZP302A)

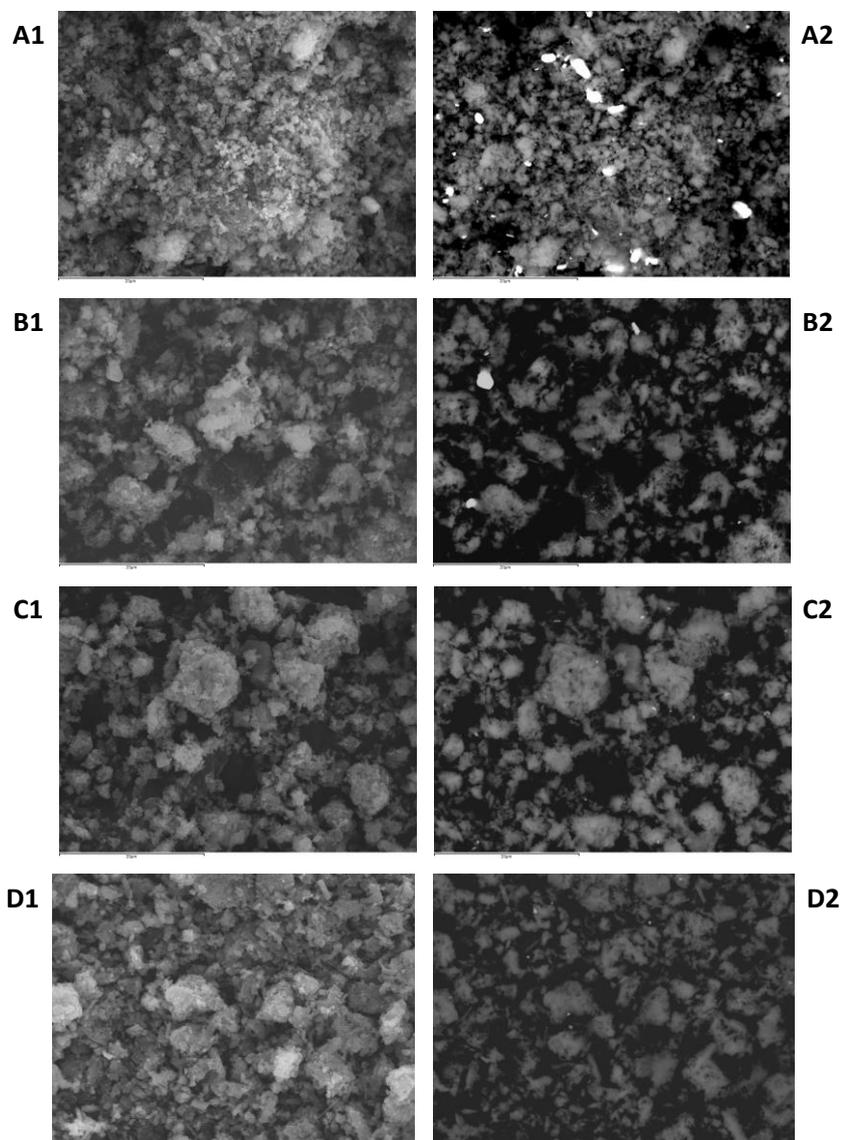


Figura 4.19. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes de la izquierda) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes de la derecha) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (A1 y A2), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (B1 y B2), 6Mo/ZSM-5_VP (C1 y C2), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (D1 y D2)

Esta mala dispersión del componente metálico ha sido confirmada mediante SEM. Empleando un detector de electrones secundarios (SE) se ha podido observar que la morfología y topografía de los materiales zeolíticos no se han modificado, y no hay diferencias entre ellos (ver Figura 4.19 imágenes de la izquierda). Mientras que para observar la dispersión del componente metálico, se ha empleado un detector de electrones retrodispersados (BSE), por ser sensible al número atómico de los elementos presentes (ver Figura 4.19 imágenes de la derecha). En las imágenes tomadas con el detector BSE se puede diferenciar escalas de grises donde las zonas blancas corresponden a la presencia de Mo y las zonas más oscuras a elementos más ligeros (Si y Al), tal y como se ha señalado anteriormente. De esta forma se observan grandes aglomerados de Mo en la muestra preparada por reacción en estado sólido calcinada en mufla (Mo/ZSM-5_RES, imagen A2 en la Figura 4.19). Sin embargo, la muestra también preparada por esta técnica pero seguida de una calcinación en dinámico (Mo/ZSM-5_RES_CF, imagen B2 en la Figura 4.19), también presenta aglomerados pero en este caso menor cantidad. Por otro lado, las muestras preparadas por impregnación a volumen de poro, tanto calcinada en estático como en dinámico (Mo/ZSM-5_VP y Mo/ZSM-5_VP_CF, imágenes C2 y D2 respectivamente en la Figura 4.19), no presentan estas grandes aglomeraciones del componente metálico, por lo que estas especies de molibdeno están más dispersas sobre el material zeolítico.

El grado de dispersión de un componente metálico sobre la zeolita tiene un efecto directo sobre las propiedades físicas y ácidas. En las Tablas 4.9 y 4.10 se muestran dichas propiedades para cada uno de los catalizadores estudiados en este apartado junto con las del material zeolítico de partida. Tras la incorporación del componente metálico, independientemente del modo de su incorporación se ve reducida la superficie BET, la superficie y volumen de microporo así como el número total de centros ácidos. Esta reducción es mayor a medida que la dispersión del componente metálico es mayor, de este modo el catalizador 6Mo/ZSM-5_RES es el que menor reducción sufre en las mencionadas propiedades con respecto a la zeolita ZSM-5 de partida, seguido por el 6Mo/ZSM-5_RES_CF donde el Mo está más disperso. Por otro lado, en los materiales

que se ha incorporado el Mo mediante la técnica de impregnación a volumen de poro, la reducción de las propiedades físicas y ácidas es mayor debido a la mejor dispersión del molibdeno. Mediante una representación con un diagrama de barras de las propiedades físicas y ácidas de estos catalizadores este efecto se observa de forma más clara (ver Figura 4.20).

Tabla 4.10. Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa de calcinación

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
ZSM-5 (TZP302A)	564	368	241	0.43	7	0	0
6Mo/ZSM-5_RES	295 (-48%)	184	116	0.39	31	19	9
6Mo/ZSM-5_RES_CF	250 (-56%)	138	124	0.50	13	5	5
6Mo/ZSM-5_VP	213 (-62%)	122	107	0.50	23	14	3
6Mo/ZSM-5_VP_CF	199 (-65%)	150	65	0.32	21	13	0

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

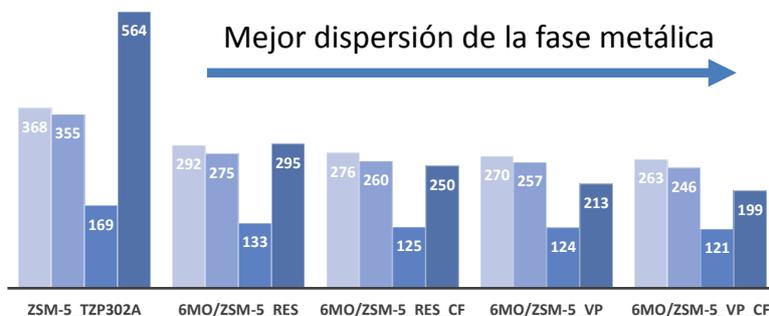


Figura 4.20. Propiedades físicas y ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa calcinación, donde se ha representado la superficie BET en m^2/g (□), superficie de microporo en m^2/g (■), volumen de microporo en mm^3/g (■) y el número total de centros ácidos Brønsted en $\mu\text{mol Py/g}$ (■)

Dado que la dispersión de molibdeno es dependiente del modo de su incorporación, y esto a su vez influye en las propiedades físicas y ácidas de la muestra, resulta interesante comprobar si este hecho interfiere en la accesibilidad y reducibilidad de las especies de Mo. Con este objetivo, se ha realizado un análisis de reducción a temperatura programada empleando hidrógeno (H_2 -TPR) según el procedimiento descrito en el *Capítulo 3*. En la Figura 4.21 se muestran los perfiles del consumo de hidrógeno en función de la temperatura para las cuatro muestras estudiadas. Según la bibliografía [26, 61, 63] se definen cuatro regiones, en las que la temperatura a la que se produce el consumo de hidrógeno se puede relacionar con la variación del estado de oxidación del Mo:

Región I. 200-375°C: asociado a la reducción parcial del molibdeno amorfo polimérico

Región II. 375-600°C: asociado a la reducción del MoO_3 a MoO_2 . En este caso pueden aparecer dos picos, el primero de ellos a menor temperatura relacionado con la reducción del MoO_3 localizados en los silanoles, mientras que el segundo pico a mayor temperatura se relaciona con la reducción del MoO_3 localizados en los centros ácidos Brønsted

Región III. 600-900°C: asociado a la reducción del MoO_2 a Mo^0

Región IV. $\geq 900^\circ C$: relacionado con la reducción de las especies $[Mo_2O_3]^{+2}$, especies más difíciles de reducir, ya que pueden estar localizadas en los canales de la zeolita

Al comparar los perfiles proporcionados por estos cuatro catalizadores Mo/ZSM-5 se observa semejanza en las regiones I y IV. En la región I las cuatro muestras presentan un hombro asociado a la reducción parcial del molibdeno amorfo polimérico, destacando las muestras calcinadas en reactor con flujo de aire respecto a las calcinadas en mufla (6Mo/ZSM-5_VP_CF y 6Mo/ZSM-5_RES_CF), ya que dicho hombro está menos

pronunciado, indicando menor presencia de Mo amorfo polimérico. En la región IV, los cuatro catalizadores muestran un pico relacionado con la reducibilidad de las especies ocluidas en el interior de los canales, destacando nuevamente las muestras calcinadas en dinámico frente a las calcinadas en estático, por presentar un mayor consumo de hidrógeno, indicando que disponen de mayor número de especies de molibdeno ocluidas en el interior de la estructura zeolítica.

Respecto a las regiones II y III, sí se encuentran diferencias entre las cuatro muestras. Los perfiles para las muestras 6Mo/ZSM-5_VP y 6Mo/ZSM-5_RES_CF son bastante análogos: en la región II, presentan dos picos, uno bien definido a menor temperatura y otro más pequeño a mayor temperatura, relacionado este último con los centros Brønsted; además, ambos muestran un pico pronunciado en la región III. Sin embargo, el catalizador 6Mo/ZSM-5_RES_CF comienza la reducibilidad de los centros MoO₃ a menor temperatura y presenta un pico ligeramente más intenso en la región III.

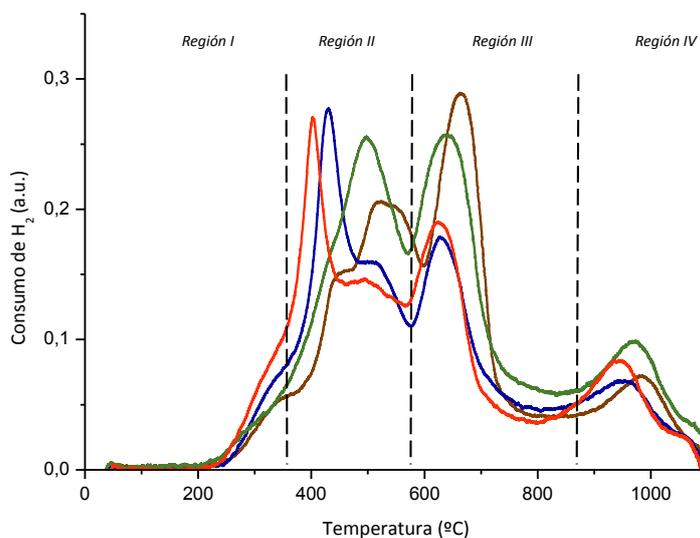


Figura 4.21. H₂-TPR de los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (línea marrón), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (línea roja), 6Mo/ZSM-5_VP (línea azul), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (línea verde)

Las muestras 6Mo/ZSM-5_VP_CF y 6Mo/ZSM-5_RES presentan perfiles completamente diferentes a los otros dos catalizadores. La muestra preparada por impregnación a volumen de poro seguida de una calcinación en dinámico (6Mo/ZSM-5_VP_CF) presenta dos picos idénticos en las regiones II y III, lo que se podría atribuir a que todos los centros MoO_3 reducidos a MoO_2 son posteriormente reducidos a Mo^0 . Sin embargo, la muestra preparada por reacción en estado sólido seguida de una calcinación en mufla (6Mo/ZSM-5_RES), presenta un perfil de consumo de hidrógeno muy dispar, y en la región II el pico está muy desplazado a temperaturas mayores. Esto se podría relacionar con que el componente metálico está formando grandes aglomerados de Mo, lo que podría dificultar su reducibilidad. Pero una vez superado esta primera reducción, la región III muestra un pico muy significativo, lo que supone un mayor consumo de hidrógeno que el resto de muestras, y podría ser un indicativo de que estos aglomerados de Mo se han re-dispersado con el paso del flujo de hidrógeno y el aumento de temperatura, facilitando la sucesiva reducción de las especies de Mo.

El catalizador preparado por reacción en estado sólido seguido de una calcinación en mufla (6Mo/ZSM-5_RES), tras el análisis H_2 -TPR, ha sido observado mediante SEM. Si se compara esta muestra con el catalizador original, se puede apreciar claramente que estos grandes aglomerados de molibdeno han sido dispersados por la acción del flujo de hidrógeno y la temperatura (ver Figura 4.22).

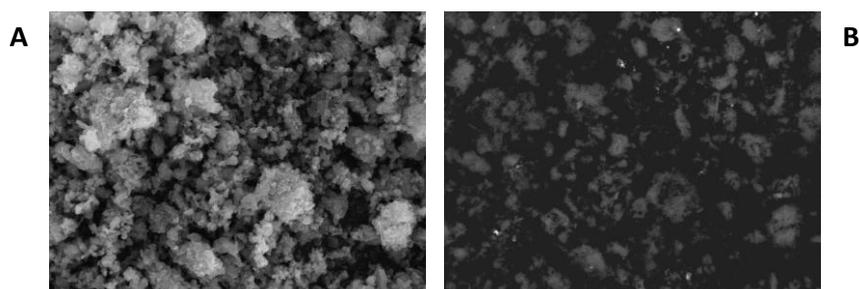


Figura 4.22. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (A) y un detector de electrones retrodispersados (B) para el catalizador 6Mo/ZSM-5_RES tras haber sido analizado por H_2 -TPR

Por lo tanto, para mejorar la dispersión del componente metálico sería conveniente tratar la muestra fresca con un gas a la vez que se calienta el catalizador, con la finalidad de dispersar las especies de molibdeno; este estudio se detallará en el siguiente apartado.

Las cuatro muestras han sido probadas en el proceso de MDA con la finalidad de observar el efecto de las modificaciones en el método de preparación del catalizador en la actividad y selectividad de productos. Las propiedades físico-químicas del catalizador final se han visto influenciadas en función de la técnica empleada para su preparación, por lo que se espera un efecto directo en el comportamiento catalítico de las mismas. En la Figura 4.23 se muestra la conversión de metano, el rendimiento global a hidrocarburos, así como el rendimiento desglosado a productos alifáticos, aromáticos, benceno y naftaleno en función del tiempo en corriente.

Aunque la conversión de metano en las cuatro muestras presenta valores análogos, se observan diferencias significativas en los rendimientos y la distribución de productos. Las muestras calcinadas en dinámico (independientemente del procedimiento de la incorporación del molibdeno, muestras 6Mo/ZSM-5_RES_CF y 6Mo/ZSM-5_VP_CF) proporcionan mayor rendimiento global a hidrocarburos, debido a que son más selectivas a la formación de aromáticos, principalmente benceno (Figura 4.24). Este hecho se podría relacionar con una mejor dispersión del componente metálico; además estas muestras han sido las que han proporcionado un pico más intenso en la región IV del análisis de H₂-TPR, asociado con las especies [Mo₂O₃]⁺² localizadas en los canales de la zeolita, y responsables de favorecer la formación de los aromáticos.

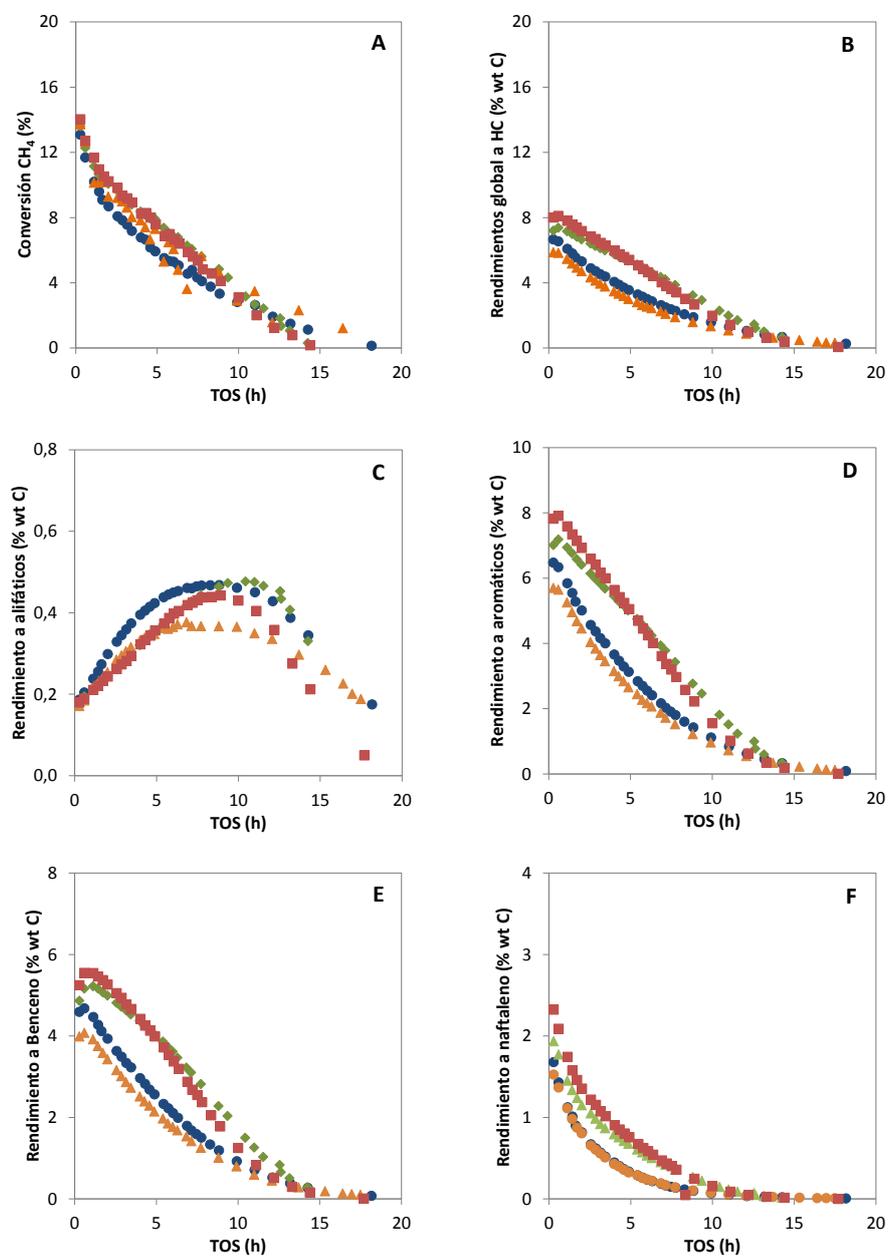


Figura 4.23. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (\blacktriangle), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (\blacksquare), 6Mo/ZSM-5_VP (\bullet), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (\blacklozenge), a 700°C y presión atmosférica

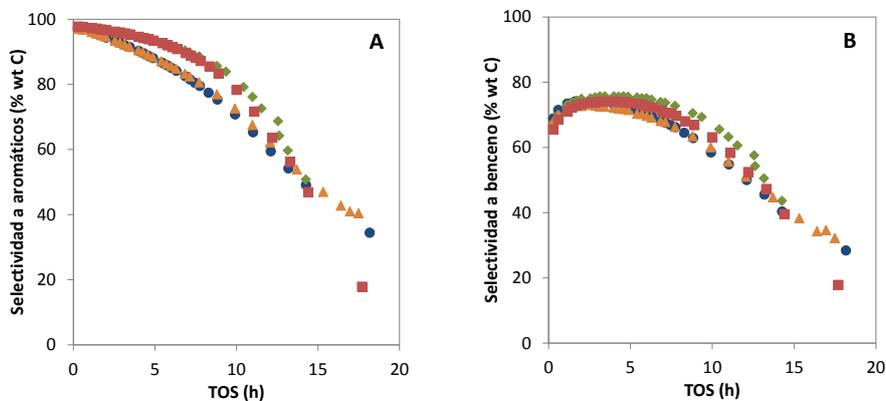


Figura 4.24. Selectividad a aromáticos (A) y selectividad a benceno (E) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■), 6Mo/ZSM-5_VP (●), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆), a 700°C y presión atmosférica

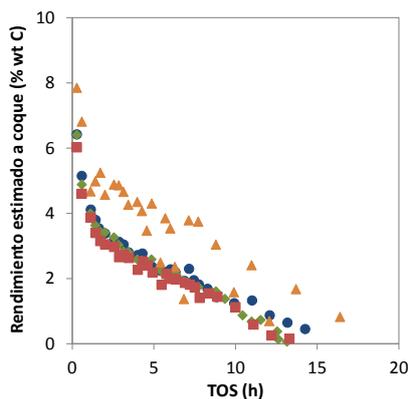


Figura 4.25. Rendimiento estimado a coque en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■), 6Mo/ZSM-5_VP (●), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆), a 700°C y presión atmosférica

La muestra que presenta mayores aglomerados de las especies de molibdeno (6Mo/ZSM-5_RES) es la que proporciona menor rendimiento global a hidrocarburos, a pesar de proporcionar una conversión de metano próxima al resto de catalizadores, ya que esta conversión de metano deriva a coque en mayor proporción al resto de muestras (Figura 4.25). El rendimiento estimado a coque se ha obtenido a partir del

balance de materia másico de carbono, como la diferencia entre la conversión de metano y el rendimiento global a hidrocarburos, tal y como se detalla en el Capítulo 3.

A la vista de estos resultados, se considera fundamental disponer de una buena dispersión del contenido metálico sobre la superficie del material zeolítico, ya que mejora considerablemente el comportamiento catalítico del mismo.

4.3.2. Tratamiento con nitrógeno de los catalizadores Mo/ZSM-5 frescos

En el apartado anterior se ha visto como el modo de incorporación del molibdeno, así como el modo de calcinación (estático o dinámico) influye considerablemente en la dispersión del componente metálico sobre el catalizador. Esto afecta a las propiedades físico-químicas y ácidas, y al comportamiento catalítico en la reacción de MDA. Mediante SEM-BSE se ha observado que los grandes aglomerados de Mo en el catalizador (6Mo/ZSM-5_RES) se habían dispersado tras el análisis de H₂-TPR. Por eso, en este apartado, se van a tratar los catalizadores frescos con flujo de nitrógeno subiendo temperatura, con la finalidad de observar si mejora la dispersión del molibdeno, lo que puede repercutir favorablemente en el comportamiento catalítico. El tratamiento efectuado a los catalizadores frescos consiste en calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta 700°C con flujo de nitrógeno (15 ml/min); posteriormente la muestra se dejará enfriar bajo el mismo flujo, y de este modo el catalizador estará listo para ser probado en reacción.

Con el objetivo de facilitar la exposición de los resultados, se van a discutir por separado las muestras preparadas mediante impregnación a volumen de poro (VP) y las preparadas mediante reacción en estado sólido (RES), ya que la dispersión del molibdeno de partida es distinta al emplear un método de preparación u otro, tal y como se ha visto en el apartado anterior, por lo que el tratamiento con nitrógeno puede afectar de forma diferente en cada caso.

4.3.2.1. Preparados mediante impregnación a volumen de poro

Los materiales frescos preparados mediante impregnación a volumen de poro (VP), ya disponían de una buena dispersión del contenido metálico y al ser tratados con nitrógeno la siguen manteniendo. Esto se ha podido comprobar ya que no se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno (mediante DRX), ni aglomerados de Mo (mediante SEM-BSE). En las Tablas 4.11 y 4.12 se recogen las propiedades físico-químicas y ácidas, respectivamente, de los catalizadores frescos y tras el tratamiento con nitrógeno junto con el material ZSM-5 de partida. Un análisis mediante ICP tras realizar este tratamiento con nitrógeno, muestra que la composición química de los mismos no se ha modificado. Tal y como se ha comentado con anterioridad, la incorporación del molibdeno supone una disminución en el número total de centros ácidos Brønsted, así como en la superficie BET, superficie y volumen de microporo. Esta reducción es ligeramente mayor en los catalizadores tratados con nitrógeno en comparación a los catalizadores frescos; exceptuando a la muestra 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂ por ser la que muestra menor pérdida de número de centros ácidos Brønsted en comparación al resto de catalizadores. Este hecho podría deberse a que el Mo haya migrado más al interior de los canales de la zeolita dejando más centros ácidos accesibles a la piridina, pues se ha de tener en cuenta que esta muestra ha sido preparada empleando en dos etapas flujo, la calcinación en dinámico y el tratamiento con nitrógeno.

Además, el análisis de H₂-TPR a los catalizadores tratados con nitrógeno, demuestra que este tratamiento afecta a la reducibilidad de las especies de Mo. Estos perfiles de H₂-TPR se muestran en la Figura 4.26 junto con su correspondiente al material fresco. Se puede observar claramente que el perfil en ambos casos ha cambiado considerablemente, pues quedan menos marcados los picos característicos de las regiones II y III. Este hecho se podría atribuir a que la interacción del componente metálico con la zeolita aumenta al ser tratado el catalizador con nitrógeno, dificultando la reducibilidad de las especies de molibdeno.

Tabla 4.11. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante impregnación a volumen de poro frescos y tratados con nitrógeno

Muestra	ICP			S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)			
ZSM-5 (TZP302A)	10.0	---	---	368	355	0.169
6Mo/ZSM-5_VP	10.5	0.5	6.0	270 (-27%)	257 (-28%)	0.124 (-27%)
6Mo/ZSM-5_VP_N ₂	10.5	0.5	6.0	261 (-29%)	245 (-31%)	0.118 (-30%)
6Mo/ZSM-5_VP_CF	9.9	0.5	6.1	263 (-29%)	246 (-31%)	0.121(-28%)
6Mo/ZSM-5_VP_CF_N ₂	9.9	0.5	6.1	253 (-31%)	237 (-33%)	0.117 (-31%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

Tabla 4.12. Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante impregnación a volumen de poro frescos y tratados con nitrógeno subiendo temperatura

Muestra	Acidez Brønsted (μmol Py/g)				Acidez Lewis (μmol Py/g)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
ZSM-5 (TZP302A)	564	368	241	0.43	7	0	0
6Mo/ZSM-5_VP	213 (-62%)	122	107	0.50	23	14	3
6Mo/ZSM-5_VP_N ₂	181 (-68%)	123	95	0.52	21	17	15
6Mo/ZSM-5_VP_CF	199 (-65%)	150	65	0.32	21	13	0
6Mo/ZSM-5_VP_CF_N ₂	249 (-56%)	165	108	0.43	47	38	30

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

Los resultados catalíticos obtenidos con estos materiales preparados a volumen de poro frescos y tratados con nitrógeno se muestran en la Figura 4.27. La conversión de metano es menor para la muestra 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂ y sufre una desactivación mayor, a pesar de ser la muestra con mayor densidad de centros ácidos. Sin embargo esta misma muestra fresca, 6Mo/ZSM-5_VP_CF, es la que presenta ligeramente mayor conversión. Las muestras calcinadas en mufla con o sin tratamiento con nitrógeno (6Mo/ZSM-5_VP y 6Mo/ZSM-5_VP_N₂) presentan una conversión intermedia. Respecto

al rendimiento global a hidrocarburos y la distribución de los mismos destaca únicamente la muestra 6Mo/ZSM-5_VP_CF, ya que proporciona mayor productividad, no sólo a productos aromáticos, sino también a benceno.

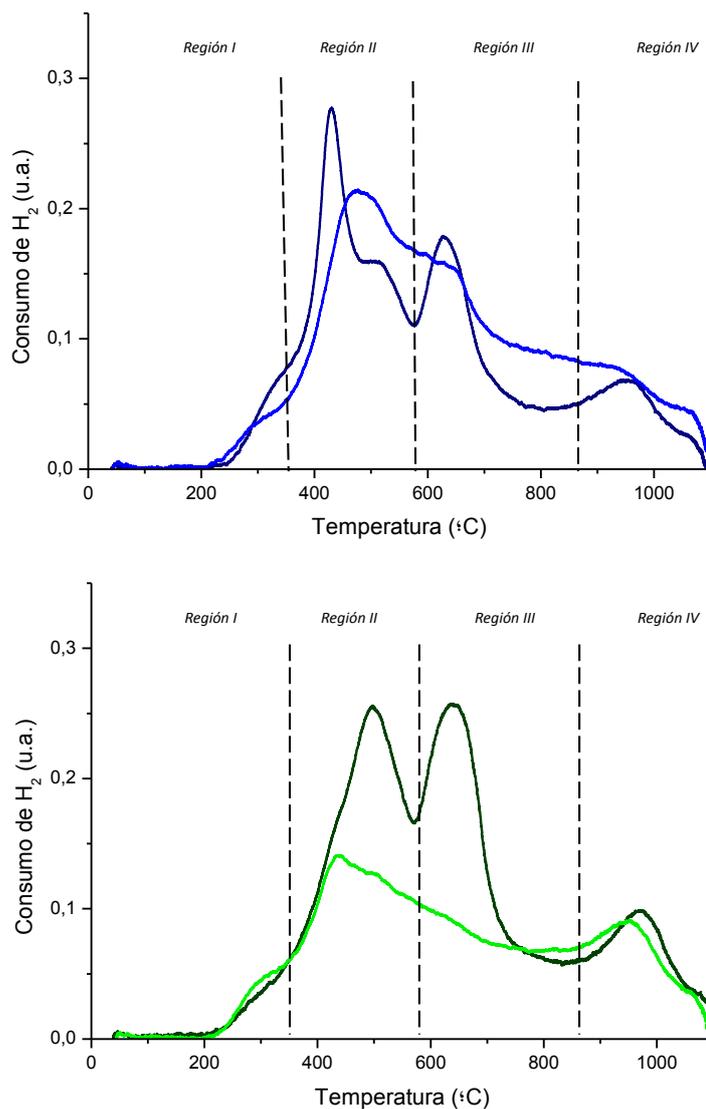


Figura 4.26. H₂-TPR de los catalizadores 6Mo/ZSM-5_VP (figura superior línea azul oscuro), 6Mo/ZSM-5_VP_N₂ (figura superior línea azul claro), 6Mo/ZSM-5_VP_CF (figura inferior línea verde oscuro), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂ (figura inferior línea verde claro)

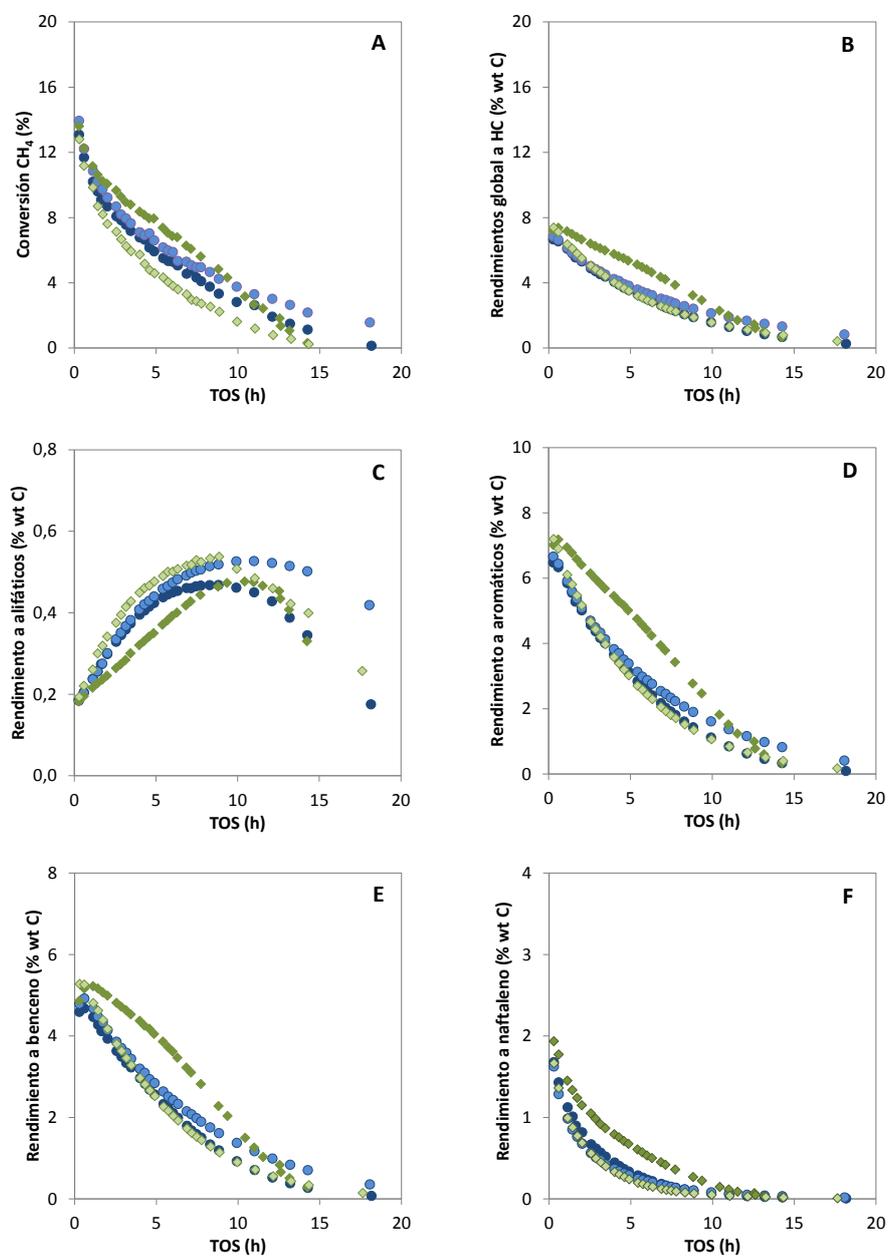


Figura 4.27. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_VP (●), 6Mo/ZSM-5_VP_N₂ (◐), 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆) y 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂ (◑), a 700°C y presión atmosférica

De este modo, tratar con nitrógeno la muestra calcinada en mufla (6Mo/ZSM-5_VP frente a 6Mo/ZSM-5_VP_N₂), no aporta una mejora en cuanto al comportamiento catalítico. Ahora bien, cuando se trata con nitrógeno la muestra calcinada en dinámico (6Mo/ZSM-5_VP_CF frente a 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂), en lugar de obtener un beneficio, debido a la posible mejor dispersión del componente metálico, se obtiene un detrimento del comportamiento catalítico, lo que podría deberse a la mayor interacción del molibdeno con el material zeolítico, dificultando la reducibilidad de las especies de molibdeno.

4.3.2.2. Preparados mediante reacción en estado sólido

En este segundo apartado, se va a estudiar el efecto de tratar con nitrógeno las muestras preparadas por reacción en estado sólido (RES). En este caso, la dispersión de partida del molibdeno sobre el material zeolítico no es tan buena, como cuando los catalizadores se preparan mediante impregnación a volumen de poro, por lo que cabría esperar una mejora en la dispersión del componente metálico, así como en el comportamiento catalítico.

Al igual que las muestras preparadas por impregnación a volumen de poro, la composición química de los catalizadores no se modifica tras el tratamiento con nitrógeno, lo que se ha comprobado por ICP (ver Tabla 4.13). Mediante DRX se observa claramente una mejora en la dispersión de las especies de Mo sobre la zeolita tras el tratamiento con nitrógeno, ya que no se detectan picos relacionados con el MoO₃ (ver Figura 4.28). Esta mejora en la dispersión, también se ha evidenciado mediante SEM-BSE, pues los aglomerados de Mo observados en las muestras 6Mo/ZSM-5_RES y 6Mo/ZSM-5_RES_CF, han disminuido considerablemente tras el tratamiento con N₂.

La mejora en la dispersión del componente metálico sobre la zeolita, conlleva repercusión en las propiedades físico-químicas y ácidas del catalizador resultante. En primer lugar, se observa una mayor pérdida en la superficie BET, superficie y volumen de microporo, y número total de centros ácidos Brønsted, al mejorar la dispersión de las

especies de molibdeno, en comparación a su correspondiente catalizador fresco. Cabe resaltar, que al mejorar esta dispersión, las propiedades físico-químicas y ácidas del material resultante son más próximas a las obtenidas con las muestras preparadas por impregnación a volumen de poro (ver Tablas 4.13 y 4.14).

Tabla 4.13. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante reacción en estado sólido frescos y después del tratamiento con nitrógeno

Muestra	ICP			S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)			
ZSM-5 (TZP302A)	10.0	---	---	368	355	0.169
6Mo/ZSM-5_RES	10.3	0.5	6.4	292 (-21%)	275 (-23%)	0.133 (-21%)
6Mo/ZSM-5_RES_N ₂	10.4	0.5	6.3	254 (-31%)	241 (-32%)	0.116 (-31%)
6Mo/ZSM-5_RES_CF	10.2	0.5	6.3	276 (-25%)	260 (-27%)	0.125 (-26%)
6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂	10.2	0.5	6.3	237 (-36%)	221 (-38%)	0.109 (-36%)

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la superficie BET, superficie y volumen de microporo

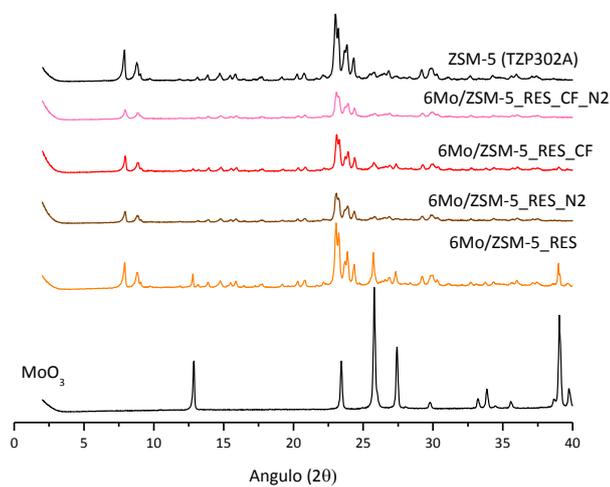


Figura 4.28. DRX de las muestras preparadas por reacción en estado sólido antes y después del tratamiento con nitrógeno en comparación al difractograma del MoO₃ y la zeolita ZSM-5 (TZP302A) de partida

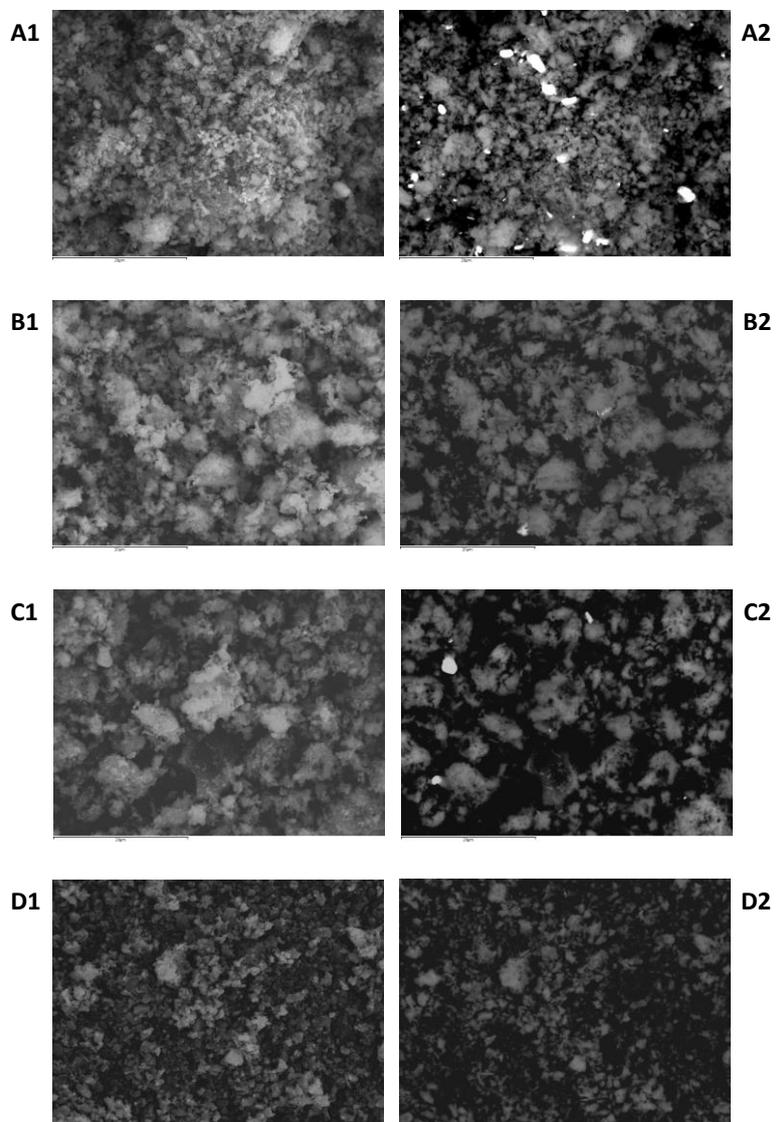


Figura 4.29. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes de la izquierda) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes de la derecha) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (A1 y A2), 6Mo/ZSM-5_RES_N₂ (B1 y B2), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (C1 y C2), y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂ (D1 y D2)

Tabla 4.14. Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante reacción en estado sólido frescos y tratados con nitrógeno subiendo temperatura

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
ZSM-5 (TZP302A)	564	368	241	0.43	7	0	0
6Mo/ZSM-5_RES	295 (-48%)	184	116	0.39	31	19	9
6Mo/ZSM-5_RES_N ₂	237 (-58%)	132	95	0.40	37	25	18
6Mo/ZSM-5_RES_CF	250 (-56%)	138	124	0.50	13	5	5
6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂	236 (-58%)	131	100	0.42	32	21	19

Se indica la variación porcentual de las muestras con Mo respecto a la zeolita de partida para la acidez Brønsted total

Otra propiedad a tener en cuenta es la reducibilidad de las especies de Mo estudiada mediante la técnica de H₂-TPR. En la Figura 4.30 se muestran los perfiles de los catalizadores tras ser tratados con nitrógeno en comparación con su correspondiente catalizador fresco. La muestra 6Mo/ZSM-5_RES_N₂ destaca en comparación al catalizador fresco, por presentar un perfil más parecido al obtenido con catalizadores con una mejor dispersión de las especies de Mo, lo que podría indicar que la reducibilidad del Mo ha mejorado considerablemente debido a la mejor dispersión de los aglomerados de molibdeno. Por otro lado, la muestra 6Mo/ZSM-5_RES_CF presenta un perfil de H₂-TPR análogo al de catalizadores preparados mediante impregnación a volumen de poro (6Mo/ZSM-5_VP), por disponer de una buena dispersión del componente metálico. En este caso, tras el tratamiento con nitrógeno, el perfil de este catalizador (6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂) se ve modificado incrementando considerablemente la intensidad del pico de la *Región II*, relacionado con la reducción del MoO₃ a MoO₂, así como la disminución de la intensidad del pico de la *Región III*, asociado a la reducción del MoO₂ a Mo⁰. Estas claras modificaciones en los perfiles de H₂-TPR, se podría relacionar con la mejora en la dispersión y accesibilidad al molibdeno sobre el material zeolítico, permitiendo una mejora en la reducibilidad de las especies

de molibdeno al tratar con nitrógeno los dos catalizadores frescos cuando son preparados por reacción en estado sólido.

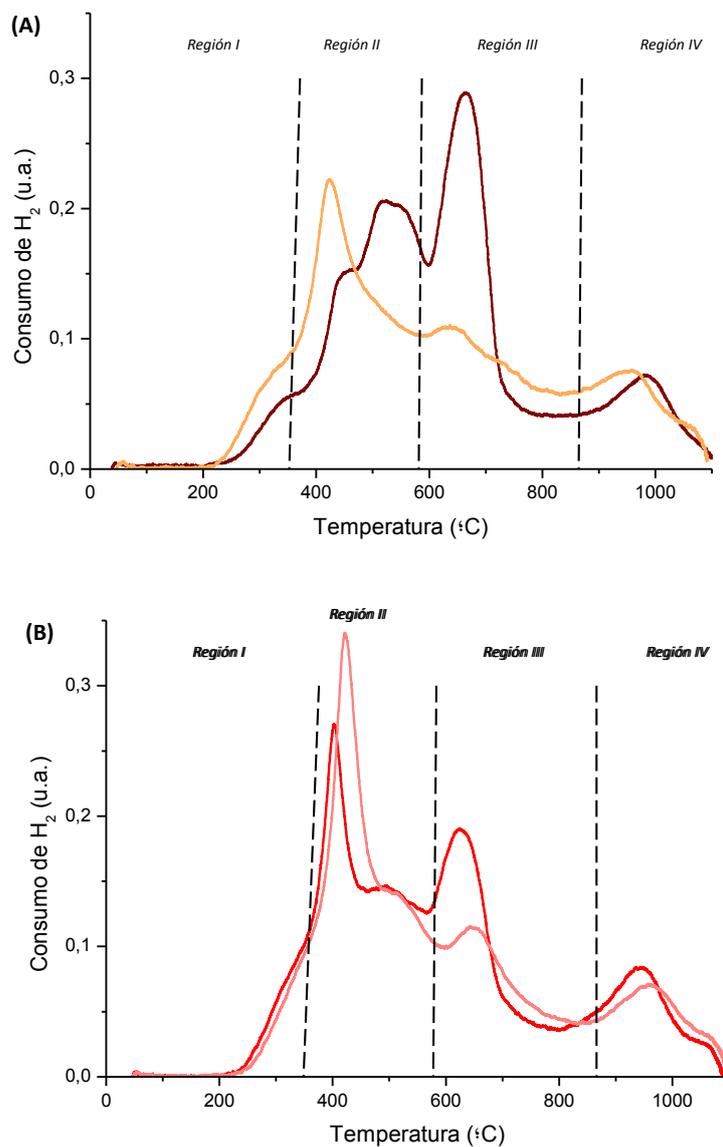


Figura 4.30. H₂-TPR de los catalizadores (A) 6Mo/ZSM-5_RES (línea marrón) y 6Mo/ZSM-5_RES_N₂ (línea naranja), y (B) 6Mo/ZSM-5_RES_CF (línea roja) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂ (línea rosa)

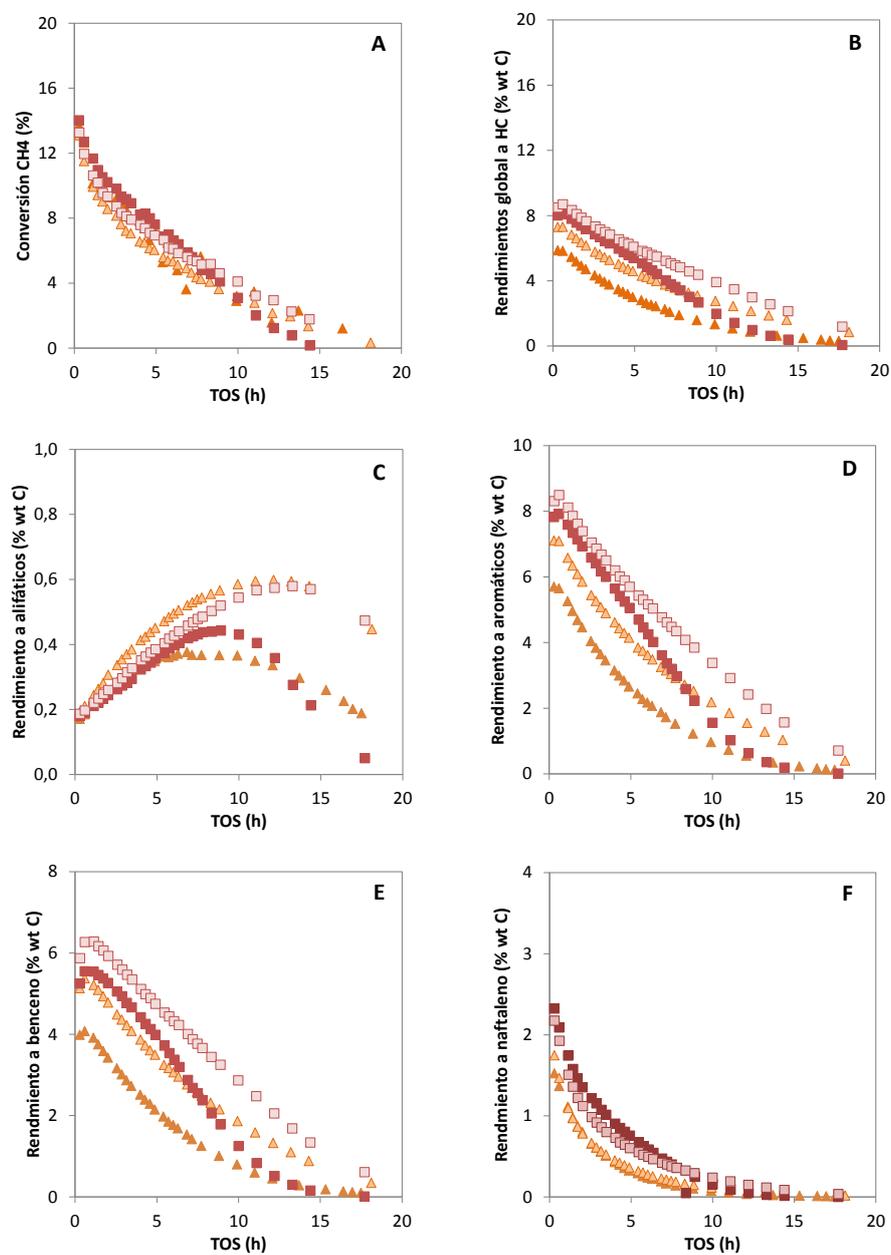


Figura 4.31. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C) a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (\blacktriangle), 6Mo/ZSM-5_RES_N₂ (\triangle), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (\blacksquare) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂ (\square), a 700°C y presión atmosférica

En cuanto al comportamiento catalítico, se ha observado que las muestras preparadas por reacción en estado sólido tratadas con nitrógeno presentan una conversión de metano análoga a los catalizadores frescos (Figura 4.31). Sin embargo, el tratamiento con nitrógeno de las muestras RES mejora el rendimiento global a hidrocarburos y el rendimiento a aromáticos, obteniéndose una mayor producción a benceno sin elevar la producción de naftaleno, lo que resulta muy beneficioso dado que es el benceno el producto más deseado de esta reacción (ver Figura 4.31).

Anteriormente se ha visto que la muestra 6Mo/ZSM-5_RES favorecía la formación de coque en comparación al resto de catalizadores. Tras el tratamiento con N₂ de las muestras preparadas por reacción en estado sólido, la formación de este subproducto se ve reducido considerablemente en ambas muestras (6Mo/ZSM-5_RES frente a 6Mo/ZSM-5_RES_N₂, y 6Mo/ZSM-5_RES_CF frente a 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂), tal y como se aprecia en la Figura 4.32.

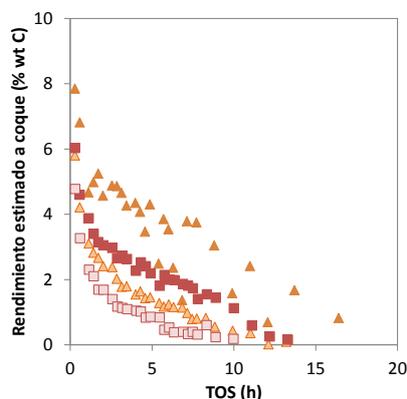


Figura 4.32. Rendimiento estimado a coque en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_N₂ (△), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂ (□), a 700°C y presión atmosférica

4.3.3. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de las distintas etapas de preparación del catalizador Mo/ZSM-5: técnica de incorporación del componente metálico (impregnación a

volumen de poro y reacción en estado sólido), etapa de calcinación (en mufla o estático frente a reactor con flujo de aire o dinámico) y tratamiento con nitrógeno de los catalizadores frescos.

Se ha observado claramente que el modo de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 tiene un efecto directo en la dispersión del componente metálico, así como en las propiedades físico-químicas del catalizador final y en el comportamiento catalítico del mismo. La incorporación del Mo en la zeolita ZSM-5 a volumen de poro proporciona mejor dispersión de las especies de Mo favoreciendo el rendimiento a hidrocarburos en comparación a la preparación por reacción en estado sólido.

El efecto de la calcinación en las muestras preparadas a volumen de poro no repercute de forma significativa en el comportamiento catalítico de las mismas. Sin embargo cuando las muestras han sido preparadas por estado sólido, la calcinación en dinámico favorece considerablemente la dispersión del Mo sobre la zeolita ZSM-5 modificando sus propiedades físico-químicas y mejorando su comportamiento catalítico.

Cuando los catalizadores son tratados con nitrógeno previamente a ser probados en la reacción de MDA, el beneficio es menos acusado cuando las muestras han sido impregnadas a volumen de poro, ya este tratamiento mejora la dispersión del componente metálico sobre la zeolita, y estas muestras ya disponían de una buena dispersión de partida. Sin embargo, cuando se trata la muestra calcinada con flujo de aire, el comportamiento catalítico empeora considerablemente, lo que puede relacionarse con la mayor interacción de las especies de Mo con la zeolita haciendo más difícil su reducción para sucesivamente formar los oxo-carburos de Mo. Por otro lado, al tratar con nitrógeno las muestras preparadas por reacción en estado sólido, catalizadores que presentan un mayor grado de aglomeración de Mo, sí se observa un claro beneficio en su comportamiento catalítico, aumentando la selectividad a hidrocarburos, especialmente a benceno y disminuyendo la formación de coque. Por lo

tanto, se puede decir que la preparación del catalizador afecta al grado de dispersión del Mo, y consecuentemente a la interacción con la zeolita, lo que repercute en su comportamiento catalítico.

Si se comparan los resultados obtenidos con las ocho muestras estudiadas en este apartado, es decir, las preparadas por impregnación a volumen de poro (VP) y por reacción en estado sólido (RES) frescas y tratadas con nitrógeno, se puede decir que aquellas que presentan mayor consumo de H₂ en la *Región II* (medido por H₂-TPR) son las que proporcionan un mejor comportamiento catalítico proporcionando mayor rendimiento global a hidrocarburos y a aromáticos, y más concretamente a benceno, destacando entre todas ellas la muestra 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N₂. Por lo tanto, será muy interesante analizar el perfil de H₂-TPR en otros materiales zeolíticos con la finalidad de corroborar el buen comportamiento catalítico asociado al pico relacionado con la reducción de MoO₃ a MoO₂.

4.4. Limitaciones del catalizador Mo/ZSM-5

Los resultados obtenidos en los apartados anteriores muestran que las propiedades físico-químicas del material zeolítico de partida, así como el modo de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 influyen en el comportamiento catalítico para la reacción de aromatización de metano. Sin embargo, a pesar de las mejoras que se han conseguido, este catalizador presenta una fuerte desactivación, siendo la conversión inferior al 6% tras cinco horas de reacción. Por tanto, en los sucesivos apartados se va a abordar este inconveniente con el fin de atenuarlo. En primer lugar, mediante un estudio de las posibilidades de regenerar el catalizador Mo/ZSM-5 y recuperar su comportamiento catalítico de origen, con la finalidad de prolongar la vida del mismo, apartado 4.5. Por otro lado, mediante el estudio de estructuras zeolíticas de poro medio y multiporo como alternativas a la ZSM-5, apartado 4.6.

4.5. Extensión de la vida del catalizador Mo/ZSM-5

La desactivación del catalizador es uno de los principales inconvenientes del proceso de aromatización de metano [23, 64]. Se podría atribuir mayoritariamente a la formación y deposición de productos carbonosos, en gran parte favorecidas por la alta temperatura de reacción requerida para la activación de las moléculas de metano [35, 59, 65]. La formación de coque se produce principalmente en los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa [66], aunque la pérdida de la actividad también se ha relacionado con la sublimación parcial del óxido de molibdeno [67, 68] o con la transformación de la fase activa [68]. Dos publicaciones recientes de Zhang y col. [69, 70] sugieren que la policondensación de aromáticos puede relacionarse con la formación de coque principalmente en la superficie externa en la primera fase de la reacción cuando la selectividad a aromáticos es elevada, y que la oligomerización del etileno y/o reacciones de craqueo pueden ser las responsables del aumento en la velocidad de formación del coque, durante la segunda fase en la que el catalizador ya está desactivado y el producto mayoritario es etileno.

Hasta la fecha se pueden encontrar en la bibliografía diversas propuestas para prolongar la vida del catalizador. Así se proponen diversos tipos de reactores donde se combinan etapas de reacción y regeneración en el mismo proceso, por ejemplo reactores de lecho fluidizado con dos zonas para llevar a cabo la oxidación y la reducción del catalizador [71], en los que se combinan etapas de reacción y regeneración [72], reactores tipo *riser* que incluyen una zona de regeneración, donde el catalizador es desplazado desde la zona de reacción a la de regeneración [73-77], u otros diseños de reactores. Por otro lado, también se ha descrito la disminución de la velocidad de desactivación introduciendo pequeñas cantidades de monóxido y dióxido de carbono, junto con el alimento, con la finalidad de reducir la formación de coque [78]. Respecto a la eficiencia de los procesos de regeneración del catalizador, la introducción en el sistema reactivo de pequeñas cantidades de monóxido de nitrógeno se presenta como una buena alternativa, ya que permite reducir la temperatura de regeneración [79].

También se ha descrito la regeneración del catalizador empleando hidrógeno, en este caso con un modo de proceder cíclico [74, 75]. Además, recientemente Gao y col. [51] han publicado la capacidad de recuperar completamente las especies originales de Mo involucradas en la reacción de MDA, así como la actividad del catalizador, al ser regenerado en fase gas empleando oxígeno como agente oxidante en las condiciones adecuadas.

En este apartado se va a estudiar las posibilidades de regeneración del catalizador Mo/ZSM-5, y se presentará un protocolo optimizado para prolongar la vida del mismo, potenciando su aplicación industrial. A medida que se vaya desarrollando este procedimiento, se irán justificando las actuaciones llevadas a cabo en cada una de las etapas con la finalidad de obtener un proceso eficaz.

El catalizador Mo/ZSM-5 empleado en esta sección, ya ha sido estudiado en apartados anteriores, y proviene de una muestra comercial de zeolita ZSM-5 (TZP302A) con un 6% en peso de molibdeno, incorporado mediante impregnación a volumen de poro seguida de una calcinación en mufla, tal y como se detalla en el *Capítulo 3*.

En la Figura 4.33 se ha representado la conversión de metano, el rendimiento global a hidrocarburos, el rendimiento estimado a coque, y la selectividad a los productos de reacción en función del tiempo en corriente para este catalizador Mo/ZSM-5. Tal y como se ha visto en los apartados anteriores el catalizador sufre una fuerte desactivación (Figura 4.33-A) debida mayoritariamente a la rápida formación de coque, siendo la conversión inferior al 6% tras cinco horas de reacción. Así mismo, esta pérdida de actividad afecta a la selectividad de los productos de reacción (Figura 4.33-B), y aunque el benceno es el producto principal durante las dos primeras horas, la selectividad a etileno supera el 60% tras 18 horas de reacción.

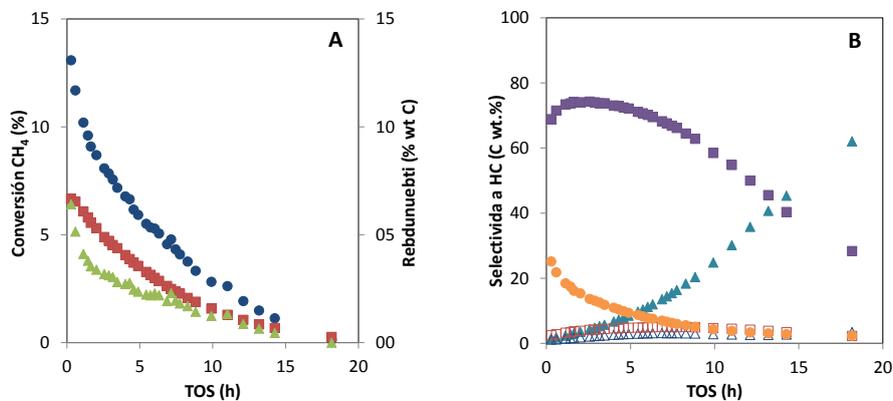


Figura 4.33. (A) Conversión de metano (●), rendimiento global a HC (■) y rendimiento estimado a coque (▲) en función del tiempo en corriente (TOS), y (B) Selectividad a etileno (▲), etano (△), benceno (■), tolueno (□) y naftaleno (●) en función de TOS sobre Mo/ZSM-5, a 700°C y presión atmosférica

4.5.1. Posibilidades de regeneración del catalizador Mo/ZSM-5

En primer lugar, y para comenzar el estudio de la posible regeneración del catalizador Mo/ZSM-5, se han realizado seis ciclos de reacción y regeneración consecutivos. En la Figura 4.34 se muestra un diagrama representativo de la secuencia de temperaturas, tiempos y condiciones de operación utilizadas. En cada ciclo, el catalizador se calienta desde temperatura ambiente hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en flujo de metano (CH₄:N₂ = 80:20 % vol.). Esta etapa tiene como finalidad reducir las especies de molibdeno y formar las especies activas de carburo de molibdeno, antes de alcanzar la temperatura de reacción. Una vez alcanzada dicha temperatura, se purga el catalizador con N₂ durante 30 minutos, y a continuación se comienza la reacción alimentando una mezcla de metano y nitrógeno con la misma composición previamente empleada en la etapa de calentamiento. Transcurridas seis horas de reacción, el lecho catalítico se enfría hasta la temperatura 540°C con nitrógeno (100 ml/min). La etapa de regeneración se lleva a cabo a 540°C en flujo de aire sintético (21 % vol. de oxígeno y 100 ml/min) durante 6 horas, tras la cual el catalizador se enfría en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente, quedando listo para empezar el

siguiente ciclo de reacción-regeneración. Este procedimiento de regeneración se emplea comúnmente para eliminar los depósitos carbonosos en catalizadores tipo zeolita [80, 81]. Tras la regeneración se ha verificado la ausencia de depósitos de coque mediante análisis elemental (EA) y termogravimétrico.

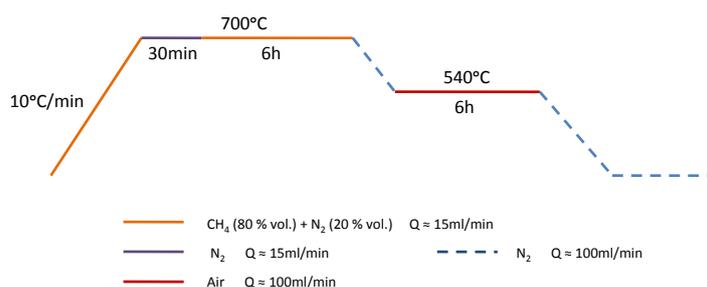


Figura 4.34. Diagrama temperatura-tiempo de un ciclo de reacción (6 h) + regeneración (6 h)

Los resultados de conversión de metano, rendimiento total a hidrocarburos y rendimiento estimado a coque en función del tiempo en corriente (TOS) se han representado en la Figura 4.35 para los seis ciclos consecutivos. Con la finalidad de simplificar, se muestra únicamente el tiempo en corriente referido a la reacción, sin tener en cuenta los tiempos muertos de regeneración, purga y re-activación intermedios (en cada ciclo). La línea continua muestra la evolución de la conversión durante los ciclos consecutivos de reacción, así pues se aprecia la finalización de un ciclo y el comienzo del siguiente. La conversión de metano en función del tiempo en corriente (Figura 4.35-A) presenta una tendencia en todos los ciclos análoga a la observada previamente en numerosos trabajos empleando Mo/ZSM-5 [47, 61, 63], donde a tiempos cortos el catalizador sufre una fuerte desactivación, debido a la rápida formación de depósitos carbonosos. A medida que aumenta el número de ciclos, la velocidad de desactivación es más elevada y la conversión inicial en cada ciclo resulta ser cada vez ligeramente menor. Por otro lado, el rendimiento total a hidrocarburos se mantiene e incluso se mejora en los tres primeros ciclos (Figura 4.35-B), lo que resulta muy interesante desde un punto de vista de aplicación.

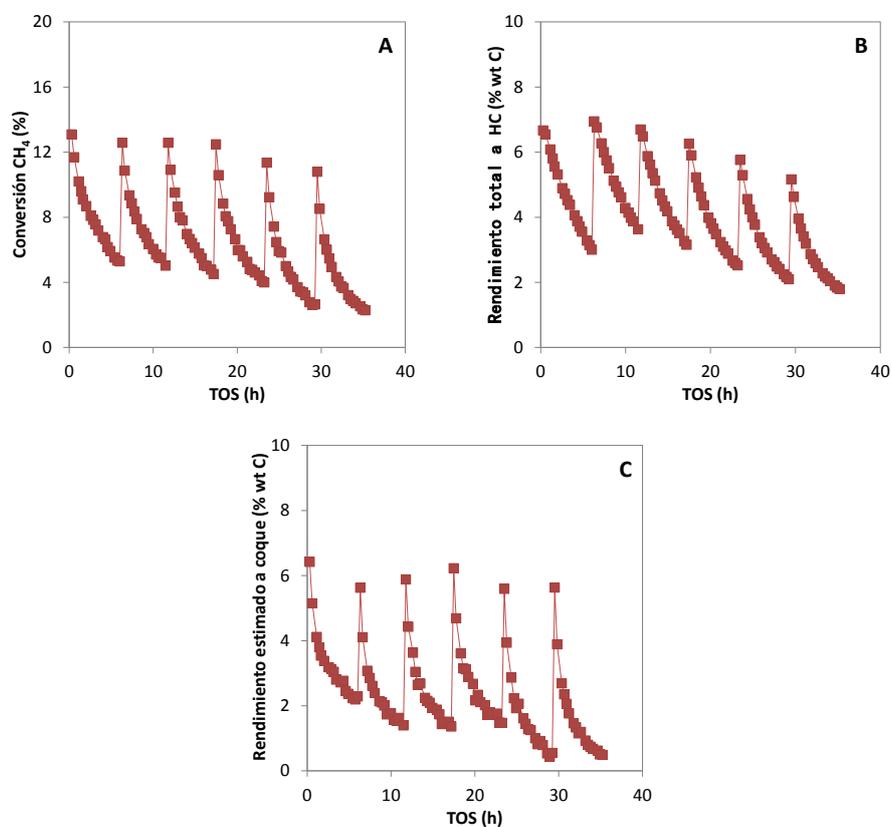


Figura 4.35. Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B) y rendimiento estimado a coque (C) en función del tiempo en corriente (TOS) para los seis ciclos consecutivos de reacción (6h) y regeneración (6h)

La selectividad a productos en función del tiempo en corriente obtenida para los seis ciclos de reacción-regeneración se muestra en la Figura 4.36. Al igual que en los apartados anteriores, los productos HC han sido clasificados en dos grandes grupos: alifáticos y aromáticos (ver Figura 4.36-A y -B, respectivamente). Estas selectividades se mantienen en los dos primeros ciclos, pero a partir del tercer ciclo, a pesar de partir del mismo punto, la selectividad a alifáticos aumenta considerablemente mientras que la selectividad a aromáticos disminuye en una proporción análoga, resultando ser este efecto más acusado a medida que aumentan el número de ciclos. La pérdida en selectividad a aromáticos se debe en mayor medida a la reducción en selectividad a

naftaleno, tal como se observa en la Figura 4.36-D. No obstante, se puede destacar que la selectividad a benceno se mejora en el segundo y tercer ciclo durante todo el tiempo de reacción (Figura 4.36-C), y aumenta durante el periodo de inducción (TOS ≤ 2 h del inicio de cada ciclo) para todos los ciclos [82], obteniéndose en todos los casos un rendimiento máximo a benceno para un TOS de aproximadamente hora y media.

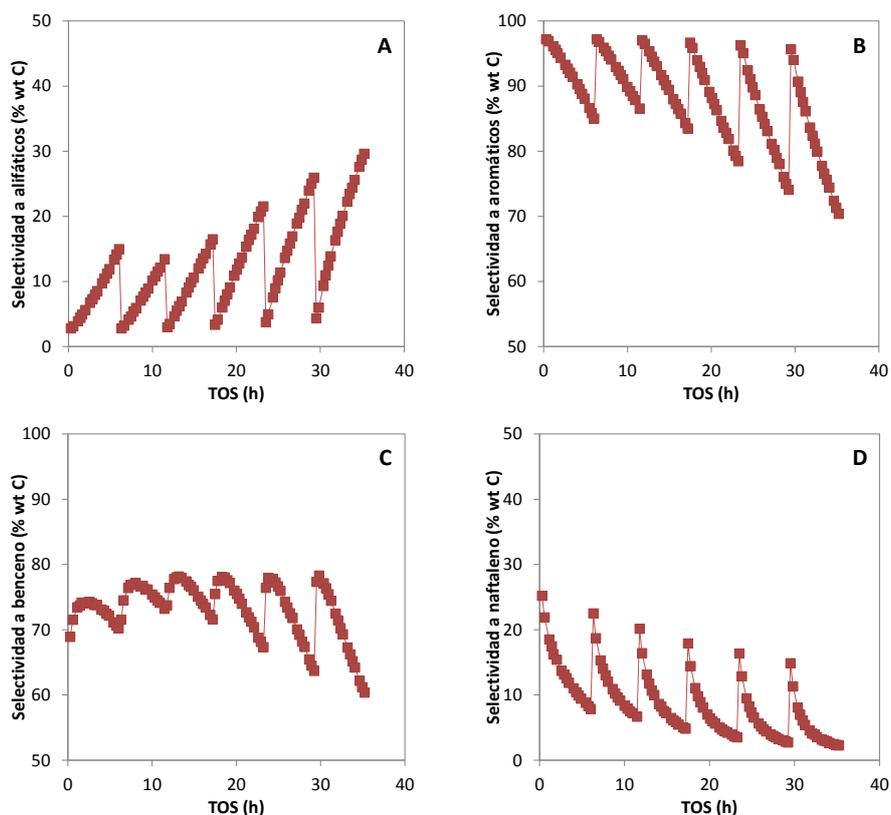


Figura 4.36. Selectividad a alifáticos (A), aromáticos (B), benceno (C) y naftaleno (D) en función del tiempo en corriente (TOS) para los seis ciclos consecutivos de reacción (6h) y regeneración (6h)

4.5.1.1. Diseño de un protocolo óptimo de reacción-regeneración cíclico

De acuerdo con los resultados presentados en el apartado anterior, con el catalizador Mo/ZSM-5 se obtiene una elevada selectividad a benceno durante las dos

primeras horas de reacción. Por lo tanto, sería conveniente limitar el tiempo de reacción a menos de dos horas, para evitar la reducción sucesiva de rendimiento a benceno por una parte, y para que los depósitos carbonosos formados sean mínimos, facilitando así su eliminación en etapas de regeneración más cortas y en condiciones más suaves.

Con la finalidad de optimizar la etapa de regeneración se han realizado diversos ensayos. En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) para determinar la temperatura y el tiempo mínimos requeridos de calcinación para eliminar todo el coque del catalizador Mo/ZSM-5 usado. Las condiciones para eliminar completamente el coque formado dependen en gran medida de la cantidad y el tipo de coque, así como de la composición del catalizador y de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de MDA [42, 83, 84]. En este caso el ensayo de TPO se ha realizado para el catalizador Mo/ZSM-5 utilizado durante 18h en la reacción de MDA, correspondiendo al catalizador más severamente coquizado debido a las condiciones de trabajo empleadas. El análisis de TPO se ha realizado reproduciendo las condiciones convencionales de regeneración empleadas en la anterior sección, es decir en flujo de aire sintético (100 ml/min) con una rampa de temperatura de 10°C/min hasta 540°C y manteniéndolo durante dos horas. Finalmente se sube la temperatura hasta 800°C, con la finalidad de saber si quedan depósitos carbonosos que requieran mayor temperatura para ser eliminados (más detalles en el *Capítulo 3*). En la Figura 4.35-A se ha representado la evolución de la temperatura y el seguimiento de las especies CO y CO₂ (m/e = 28 y 44 respectivamente) en función del tiempo. Se observa que la eliminación de coque comienza a 450°C, ya que a esa temperatura empiezan a detectarse las especies originadas en la combustión (CO y CO₂), además de observarse claramente que se requiere un tiempo de aproximadamente veinte minutos para la eliminación completa del coque. Este resultado obtenido por TPO ha sido confirmado mediante el seguimiento de especies CO y CO₂ formadas en una regeneración *in-situ* mediante el análisis de la corriente de salida del reactor en un cromatógrafo conectado en línea. En resumen, los resultados indican que en veinte minutos se elimina todo el coque, calcinando a 540°C en flujo de aire.

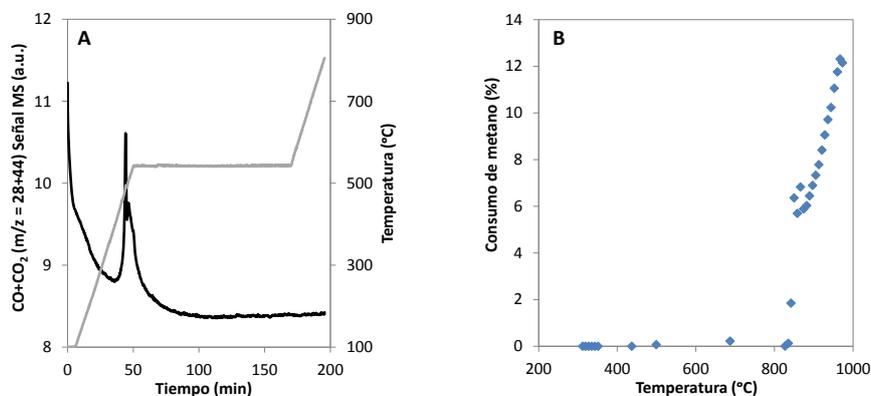


Figura 4.37. Condiciones térmicas requeridas para la eliminación (A) y formación (B) de las especies en el catalizador coquizado Mo/ZSM-5y fresco respectivamente

En segundo lugar, se ha realizado un ensayo a temperatura programada de reducción, empleando metano (8.1 mg/min) como agente reductor, reproduciendo las condiciones de activación del catalizador fresco (más detalles en el *Capítulo 3*). La finalidad de este ensayo es determinar la temperatura mínima a la que el metano empieza a consumirse en la reducción de MoO_3 , y formando las especies activas de oxocarburos de molibdeno. En la Figura 4.37-B se ha representado el consumo de metano en función del TOS, donde se puede observar claramente que el consumo de metano comienza a una temperatura de 550°C. Tras la etapa de activación, y para poder comprobar que el consumo de metano se ha dirigido a la formación de las especies MoC_xO_y se han realizado dos ensayos con el catalizador Mo/ZSM-5 activado, un análisis elemental (AE) y un análisis termogravimétrico (TG), según los cuales la muestra contiene un 1.1 y un 0.8% en peso de carbono respectivamente.

Según lo descrito en el apartado anterior, tras la etapa de regeneración el catalizador se enfría hasta temperatura ambiente, por lo que el catalizador ha sido activado en atmósfera de metano desde temperatura ambiente en cada una de las etapas. Sin embargo, el proceso sería más eficaz si se pudiese activar el catalizador desde la temperatura de regeneración (540°C) sin tener que enfriar a temperatura ambiente. Por lo tanto, con la finalidad de comprobar si es equivalente activar con metano desde

temperatura de regeneración, se ha realizado una prueba con el catalizador Mo/ZSM-5 subiendo la temperatura hasta 540°C en flujo de nitrógeno, y alimentando a partir de ese momento la mezcla de metano-nitrógeno hasta la temperatura de reacción, seguido de una purga con nitrógeno durante 30 min antes de comenzar a alimentar el reactante. En la Figura 4.38 se muestra la comparativa del mismo catalizador Mo/ZSM-5 comenzando la etapa de activación con la mezcla metano-nitrógeno a temperatura ambiente o a 540°C; se observa que las diferencias no son significativas en actividad, rendimientos, y selectividades.

A la vista de estos resultados, se propone un protocolo de operación que consiste en etapas cortas de reacción y regeneración consecutivas. En primer lugar, el catalizador se activa calentando desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción en presencia de metano ($\text{CH}_4:\text{N}_2 = 80:20\%$ vol.) con el objetivo de empezar a formar los oxo-carburos de molibdeno. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, el catalizador se purga con nitrógeno durante 15 min, y trascurrido este tiempo se comienza a alimentar la mezcla metano/nitrógeno para dar paso a la reacción de MDA. Tras una hora y media de reacción, el catalizador se enfría en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de regeneración (540°C). La etapa de regeneración se lleva a cabo durante 30 min en atmósfera oxidante de oxígeno (21 o 10% vol. de O_2 en N_2) empleando un flujo total de 100 ml/min. Se ha confirmado mediante análisis elemental y termogravimétrico que la eliminación de coque en ambas condiciones es completa. Tras la etapa de regeneración, el catalizador se purga con nitrógeno durante 15 min a esa misma temperatura, seguida de una etapa de re-carburación del mismo, con la mezcla metano/nitrógeno empleada con anterioridad manteniendo la temperatura durante 10 min, y finalmente calentando con un velocidad de 10°C/min hasta la temperatura de reacción para comenzar un nuevo ciclo.

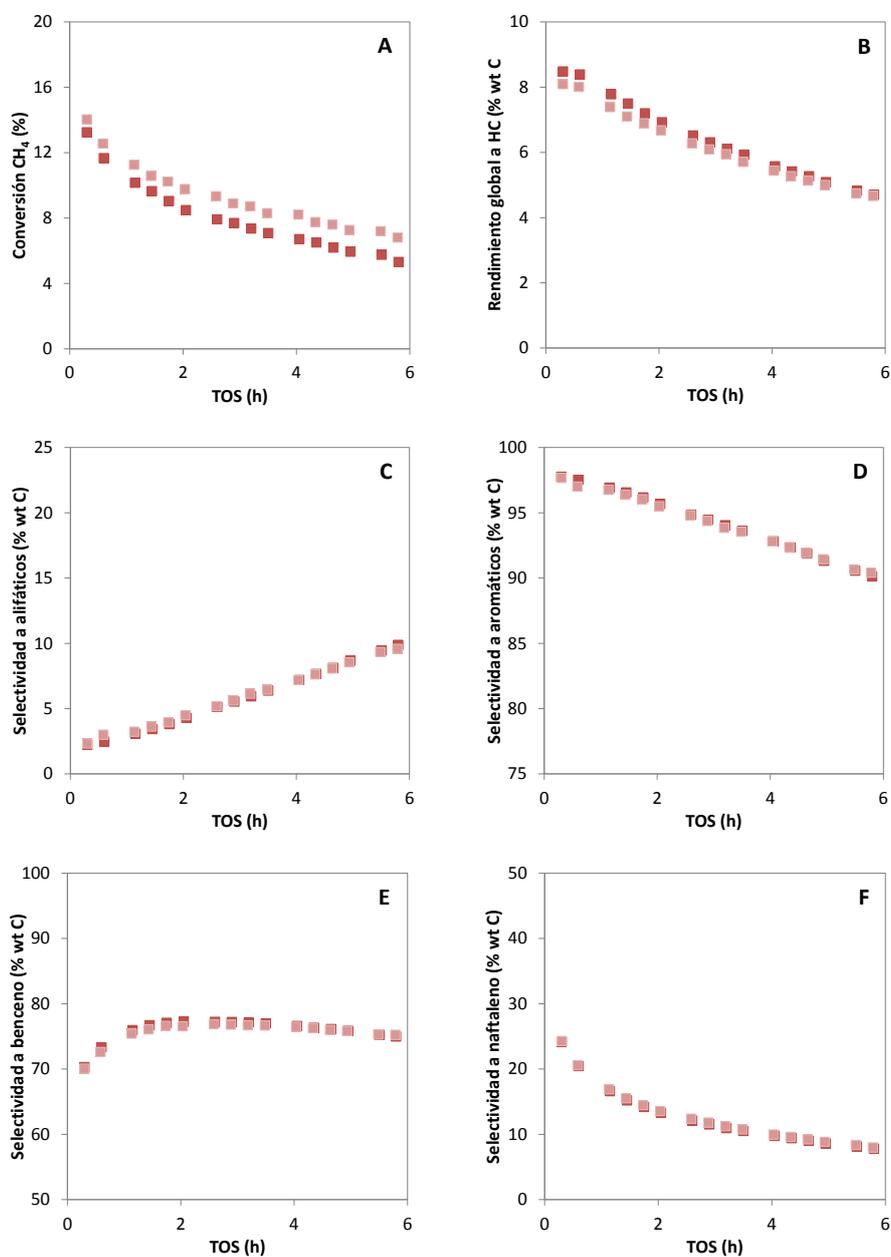


Figura 4.38. Conversión de metano (A) y rendimiento global a HC (B), selectividad a alifáticos (C), aromáticos (D), benceno (E) y naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para el catalizador Mo/ZSM-5 empezando a carburar desde temperatura ambiente (■) o desde 540°C (■), a 700°C y presión atmosférica

Con la finalidad de determinar si la etapa de re-carburación del catalizador tras haber sido calcinado tiene algún efecto, se aplicará este mismo procedimiento pero sin la mencionada etapa de re-carburación, es decir, tras la regeneración del catalizador se subirá a la temperatura de reacción en atmósfera de nitrógeno en lugar de en presencia de metano empleando el mismo catalizador de referencia Mo/ZSM-5. En la Figura 4.39 se muestra el diagrama con y sin la etapa de re-carburación del catalizador tras la calcinación.

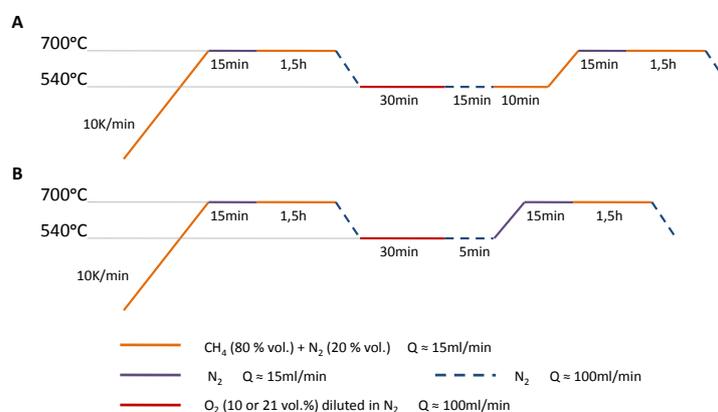


Figura 4.39. Diagrama temperatura-tiempo de un ciclo corto de reacción (1.5h) más regeneración (0.5h) con (A) y sin (B) la etapa de re-carburación previa al siguiente ciclo

De este modo, en las Figuras 4.40 y 4.41 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento con y sin re-carburación del catalizador tras la etapa de calcinación empleando oxígeno (10% vol.) diluido en nitrógeno en la etapa de regeneración, así como empleando distintas concentraciones de oxígeno (10 o 21% vol.) en la etapa de regeneración para el caso de re-carburar el catalizador después de calcinar durante 12 ciclos. También se ha incluido a modo comparativo los resultados obtenidos en la reacción convencional de 18 h en corriente. Al igual que en el apartado anterior, se han eliminado los tiempos de purga, calcinación y re-carburación entre los ciclos con la finalidad de simplificar, mostrando únicamente el tiempo en corriente referido a la reacción.

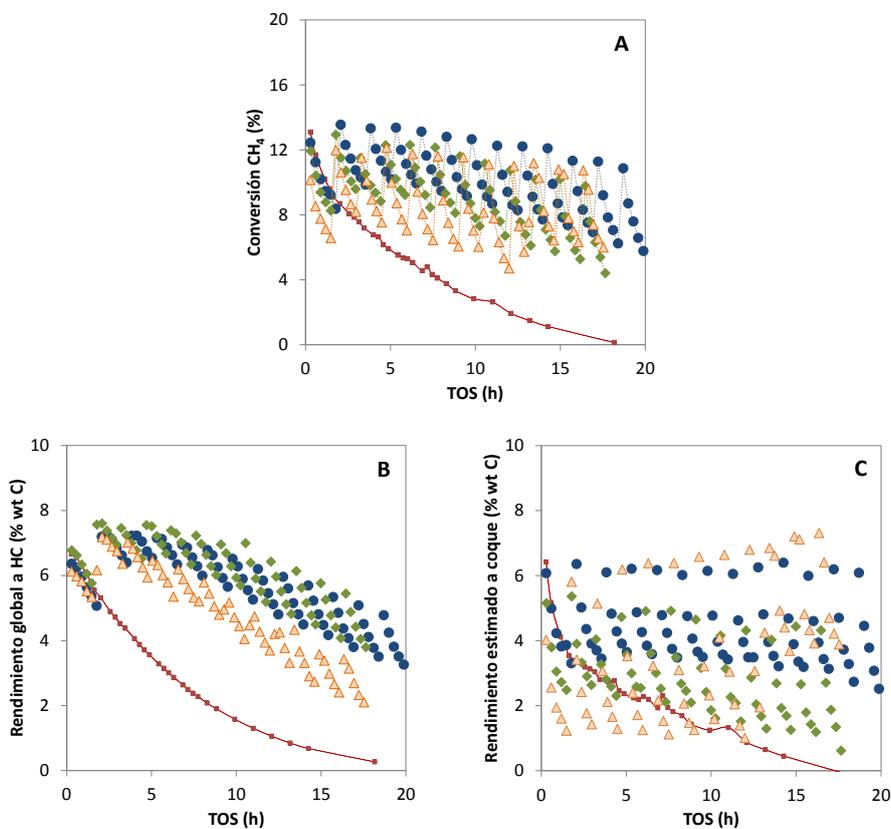


Figura 4.40. Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B) y rendimiento estimado a coque (C), al aplicar el protocolo de ciclos cortos de reacción y regeneración, en la etapa de regeneración se emplea oxígeno con una concentración del 21% vol. (●) o del 10% vol. (◆) diluido en nitrógeno, y sin re-carburar tras la etapa de regeneración empleando oxígeno al 10% vol. (▲), en comparación al procedimiento convencional de TOS = 18h para la reacción de MDA (---■---)

La Figura 4.40-A muestra la conversión de metano en función del TOS. La evolución de la conversión en cada una de los ciclos y entre los mismos ha sido indicada mediante una fina línea de puntos, apreciándose así la finalización de un ciclo y el comienzo del siguiente. Para todos los casos, la conversión inicial obtenida es aproximadamente un 13% y disminuye rápidamente hasta aproximadamente un 8%, resultados comparables a los de la reacción convencional. Cuando el catalizador se regenera y re-carbura, la conversión de metano se recupera, e incluso se mejora en

comparación a la obtenida con el catalizador fresco para los primeros ciclos. A medida que aumenta el número de ciclos la conversión inicial de metano disminuye y la velocidad de desactivación parece ser ligeramente mayor. Respecto al rendimiento total a HC, que se muestra en la Figura 4.40-B en función del tiempo de reacción, se observa claramente que a pesar de que el rendimiento a HC totales disminuye con el número de ciclos, los valores obtenidos con este procedimiento son superiores al obtenido con la reacción convencional de 18h. También se ha de decir que el rendimiento inicial a coque para cada uno de los ciclos se mantiene constante (Figura 4.40-C).

Aunque el procedimiento de regeneración propuesto permite recuperar la conversión inicial de metano tras cada ciclo, independientemente de la concentración de oxígeno con la que se calcine y de si el catalizador es re-carburado o no, se encuentran diferencias apreciables. En primer lugar, cuando el catalizador se re-activa tras la etapa de regeneración en presencia de metano, la conversión obtenida es mayor en comparación a la re-activación en atmósfera inerte. Un comportamiento similar se observa en el rendimiento total a HC, mientras que el rendimiento estimado a coque es similar en ambos casos, indicando que la selectividad a coque es mayor en el caso de no haber sido re-carburado el catalizador tras la etapa de calcinación. Por lo tanto, la etapa de re-activación en presencia de metano resulta beneficiosa y clave para obtener una conversión de metano más eficaz hacia los productos HC de interés durante la etapa de reacción. Por otro lado, respecto al efecto de la concentración de oxígeno en la etapa de regeneración, la conversión de metano inicial es mayor en el caso de emplear mayor concentración de O_2 , lo que se debe a un mayor rendimiento a coque, dado que el rendimiento total a HC es análogo en ambos casos. Por lo tanto, el empleo de una menor concentración de O_2 en la etapa de calcinación parece preservar en mayor medida la distribución de las especies de molibdeno y aumenta la selectividad a hidrocarburos.

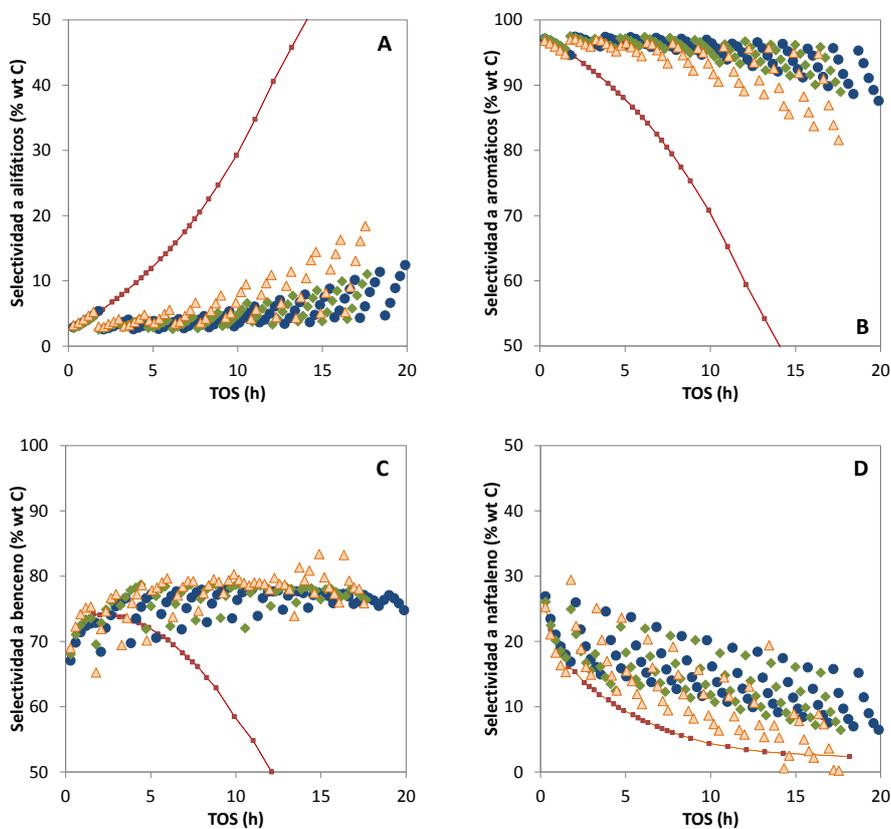


Figura 4.41. Selectividad a alifáticos (A), a aromáticos (B), a benceno (C) y a naftaleno (D), al aplicar el protocolo de ciclos cortos de reacción y regeneración, en la etapa de regeneración se emplea oxígeno con una concentración del 21% vol. (●) o del 10% vol. (◆) diluido en nitrógeno, y sin re-carburar tras la etapa de regeneración empleando oxígeno al 10 % vol. (▲), en comparación al procedimiento convencional de TOS = 18h para la reacción de MDA (---■---)

En cuanto a las selectividades obtenidas mediante estos protocolos, la proporción de alifáticos (Figura 4.41-A) va aumentando a medida que el número de ciclos aumenta. Sin embargo la selectividad a productos aromáticos, se mantiene en valores comprendidos entre 85 y 95% en peso de carbono (Figura 4.41-B). A la vista de estos resultados, el procedimiento cíclico de reacción-regeneración es beneficioso ya que mejora el comportamiento catalítico con rendimientos menores a HC alifáticos y mayores a HC aromáticos, en comparación al modo convencional de reacción. De nuevo,

al re-activar el catalizador en presencia de metano mejora el comportamiento catalítico disminuyendo la formación de alifáticos y aumentando los aromáticos, en comparación a la re-activación del catalizador en atmósfera inerte. Respecto a la distribución de aromáticos, cuando el catalizador se re-activa con nitrógeno es ligeramente más selectivo a benceno y menos a naftaleno, lo que podría relacionarse con la menor densidad de centros ácidos Brønsted tal y como se verá en el apartado siguiente.

Por lo tanto, respecto a la etapa intermedia de re-carburación de las especies de molibdeno, se ha observado que juega un papel crucial para mejorar la eficacia del protocolo, ya que al re-activar el catalizador en presencia de metano en lugar de en atmósfera inerte, se obtiene mayor conversión de metano, la desactivación es menos acusada, y la selectividad a aromáticos es más elevada (ver Figuras 4.40 y 4.41). Este comportamiento, se podría atribuir a que durante la etapa de regeneración del catalizador no sólo se elimina el coque, sino también los oxo-carburos responsables de la activación de las moléculas de metano. Puesto que la formación de estas especies tiene lugar a temperaturas menores que la reacción de aromatización, es beneficioso volver a formar dichas especies tras la regeneración antes de comenzar la reacción de MDA. De esta forma se evita que la formación de estas especies compita con la activación de las moléculas de metano, resultando el proceso más eficaz.

4.5.1.2. Caracterización del catalizador usado Mo/ZSM-5

En primer lugar, es muy importante destacar que el catalizador regenerado presenta el mismo contenido en molibdeno que el catalizador fresco, lo que indica que las especies de molibdeno no subliman en estas condiciones experimentales (ver en la Tabla 4.15 la composición química obtenida mediante ICP). Además la eliminación completa del coque ha sido confirmada para todos los casos mediante análisis elemental y termogravimétrico antes de llevar a cabo el resto de la caracterización.

Tabla 4.15. Propiedades físico-químicas del catalizador Mo/ZSM-5 fresco y usado tras los distintos protocolos de reacción-regeneración

Muestra	ICP			S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt.)			
Mo/ZSM-5 Fresco	10.2	0.46	5.7	270	257	0.124
Usado						
- Tras 6 ciclos de 6h de reacción + 6h de regeneración	8.3	0.49	6.3	228	208	0.103
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (21% vol. O_2)	9.6	0.49	6.3	232	213	0.104
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (10% vol. O_2)	9.1	0.52	6.7	253	227	0.113
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (10% vol. O_2), sin re-carburación)	9.3	0.42	5.7	226	204	0.102

En cuanto a las propiedades texturales y ácidas, todos los catalizadores usados en los diferentes protocolos han sufrido un descenso en el área BET, área y volumen de microporo, y número de centros ácidos en comparación al catalizador fresco (ver Tablas 4.15 y 4.16). Cabe destacar que la pérdida de microporosidad y la pérdida del número de centros ácidos es menor en el caso de re-activar el catalizador tras la etapa de regeneración en presencia de metano. Al comparar con los resultados obtenidos tras los ciclos largos de reacción-regeneración (6h + 6h), se confirma que el protocolo optimizado de reacciones-regeneraciones cortas preserva en mayor medida las propiedades del catalizador Mo/ZSM-5 (mayor área BET y mayor área y volumen de microporo), pero no en la acidez del catalizador usado. Una posible explicación podría ser la mejor dispersión de las especies de Mo (menor aglomeración del componente metálico) cuando se emplea el procedimiento cíclico optimizado de reacción-regeneración, lo que podría producir una mayor interacción con el soporte zeolítico (centros ácidos Brønsted) dejando menor número de H^+ disponibles. Este hecho está en total concordancia con una publicación reciente donde se estudia el efecto del tiempo

en la regeneración del catalizador Mo/ZSM-5 en presencia de O₂, y que se muestra que mediante periodos largos de regeneración se recobran los óxidos de molibdenos originales, pero forzándoles a migrar desde su localización en los Al de red a los Si localizados en la superficie externa de la zeolita [51], lo que haría recobrar la acidez Brønsted original correspondiente a los aluminios de red en mayor medida. Además, se ha de tener en cuenta que con el protocolo optimizado, dado que los periodos de reacción son únicamente de 1.5h, la formación de coque no estará tan extendida y su naturaleza será menos refractaria. Esto producirá una temperatura local menor durante el proceso exotérmico de combustión, lo que conllevará una mayor conservación de la estructura zeolítica al emplear el protocolo cíclico optimizado.

Tabla 4.16. Propiedades ácidas del catalizador Mo/ZSM-5 fresco y usado tras los distintos protocolos de reacción-regeneración

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B250	B350	B400	B250/B400	L250	L350	L400
Mo/ZSM-5							
Fresco	213	122	107	0.50	23	14	3
Usado							
- Tras 6 ciclos de 6h de reacción + 6h de regeneración	80	39	20	0.25	29	15	5
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (21% vol. O ₂)	46	30	9	0.19	11	10	2
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (10% vol. O ₂)	60	44	24	0.40	28	25	22
- Tras el protocolo cíclico corto de reacción-regeneración (10% vol. O ₂), sin re-carburación)	37	17	6	0.17	19	14	11

Al comparar las propiedades físico-químicas y ácidas del catalizador usado con el protocolo cíclico corto empleando distintas concentraciones de O₂ en la etapa de regeneración (ver Tablas 4.15 y 4.16), se observa que con la menor concentración (10% vol.) el catalizador final presenta mayor área BET, mayor área y volumen de microporo y mayor número de centros ácidos, lo que podría deberse a la menor severidad en la

etapa de combustión del coque. Además la proporción de centros ácidos Brønsted fuertes, obtenida por la relación entre los ácidos Brønsted a 400°C y los totales (relación B400/B250 en la Tabla 4.16) es mayor cuando se emplea la menor concentración de oxígeno en la etapa de calcinación aproximándose en mayor medida a la obtenida con el catalizador fresco.

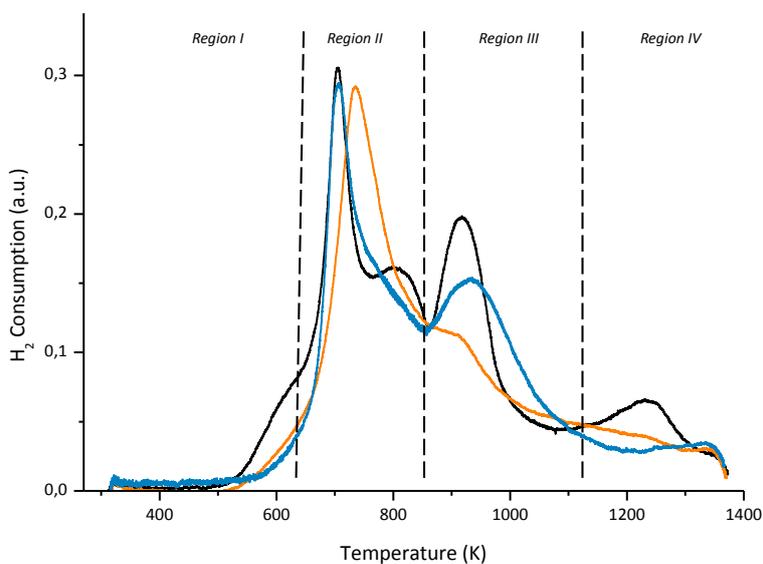


Figura 4.42. Perfiles de H₂-TPR del catalizador 6Mo/ZSM-5 fresco (línea negra), y usado tras seis ciclos de 6h de reacción y 6h de regeneración (línea naranja), y tras el protocolo cíclico optimizado de reacción-regeneración (línea azul)

Otro aspecto muy interesante es estudiar cómo afectan los distintos protocolos de operación a la naturaleza y reducibilidad de las especies de molibdeno soportadas sobre la zeolita, lo que ha sido determinado mediante TPR de hidrógeno. En la Figura 4.42 se muestran los perfiles de H₂-TPR para el catalizador Mo/ZSM-5 fresco y usado tras el protocolo largo de seis ciclos (6h de reacción + 6h de regeneración) y tras el protocolo cíclico corto optimizado (calcinado empleando una concentración del 10% vol. de O₂ y re-carburando tras la misma). Tal y como se ha descrito con anterioridad, el catalizador Mo/ZSM-5 fresco presenta un perfil típico de H₂-TPR con picos en todas las regiones. Sin

embargo, el catalizador usado tras el protocolo cíclico largo únicamente presenta un pico en la región II (reducción de las especies MoO_3 a MoO_2), y el perfil ha sido desplazado a temperaturas mayores indicando que las especies de Mo son más difíciles de reducir. Por otro lado, el perfil de H_2 -TPR del catalizador usado tras el protocolo cíclico corto optimizado es más análogo al del catalizador fresco, indicando la mayor conservación de la naturaleza y reducibilidad de las especies de Mo empleando el protocolo optimizado.

4.5.2. Conclusiones

Se ha realizado un estudio de las posibilidades de regeneración del catalizador Mo/ZSM-5, con la finalidad de alargar la vida del mismo, dado que uno de los grandes inconvenientes de esta reacción es la brusca desactivación. Como consecuencia de este estudio se ha diseñado un protocolo de operación efectivo para prolongar la vida de este catalizador. Este procedimiento consiste en la combinación de periodos cortos de reacción con etapas cortas de regeneración, y permite maximizar el rendimiento a benceno a tiempos largos en la reacción de aromatización de metano en comparación a las condiciones convencionales de trabajo. Tras cada etapa de regeneración, el catalizador se purga con nitrógeno y se re-carbura subiendo temperatura en atmósfera de metano, resultando crucial esta etapa para que el procedimiento cíclico de reacción-regeneración sea eficaz.

4.6. Posibles alternativas al catalizador Mo/ZSM-5

En los últimos años, tal y como se ha comentado anteriormente, se ha realizado un gran esfuerzo en la síntesis de nuevas zeolitas multiporo, cuyas estructuras podrán permitir su particular control del tráfico molecular a través de su sistema de poros de distintos tamaños [85]. De este modo, en esta sección se estudiará algunas zeolitas multiporo como catalizadores para la reacción de MDA, y se evaluará el efecto positivo de sus topologías para este proceso.

Las zeolitas consideradas son la SUZ-4, con canales de 8 y 10R, pues los canales de 8R son accesibles a las moléculas de metano, y la SSZ-33, por disponer canales de 10 y 12R, con la finalidad de observar si el canal de poro grande favorece la difusión de los productos de reacción permitiendo reducir la fuerte desactivación que sufren los catalizadores de MDA, o si por el contrario favorecen la formación de productos más voluminosos contribuyendo a la desactivación del catalizador. Así mismo, también se van a estudiar zeolitas de poro medio, tales como la MCM-22, la IM-5 y la TNU-9, además de la zeolita Beta, que se presenta como el caso extremo por disponer únicamente canales de poro grande. Las estructuras de poro medio ya han sido estudiadas previamente para esta reacción [10-17], pero en este apartado se quiere hacer un estudio comparativo conjunto de las mismas preparando el catalizador y llevando a cabo la reacción en las mismas condiciones, con el fin de relacionar su comportamiento catalítico con su topología y sus propiedades físico-químicas.

La comparativa se va a realizar tomando como referencia a la ZSM-5 de tamaño de cristal medio suministrada por TRICAT (TZP302A), por ser una de las más destacadas en cuanto a actividad y rendimiento a benceno. Además, tal y como se ha visto en los apartados anteriores, el contenido de molibdeno así como el modo de la incorporación son muy influyentes en las propiedades físico-químicas del catalizador final, repercutiendo de forma directa en su comportamiento catalítico. Por lo tanto, para evitar estos efectos, todos los catalizadores se han preparado empleando el mismo procedimiento (impregnación a volumen de poro seguido de una calcinación en mufla), incorporando un 6% en peso de molibdeno, lo que las situará en el rango óptimo en la relación molar Mo/Al.

4.6.1. Caracterización de los catalizadores Mo/zeolita

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/zeolita estudiados en este apartado, junto con sus correspondientes zeolitas de partida, se recogen en la Tabla 4.17. Se han seleccionado muestras con una relación molar Si/Al muy próxima, en el

rango comprendido entre 10 y 13, con la excepción de la zeolita SUZ-4, que contiene una relación Si/Al de síntesis de 6. La incorporación de un 6% en peso de molibdeno, ha sido comprobada mediante ICP. De este modo, la relación molar Mo/Al resultante para todos los catalizadores queda dentro del rango óptimo para llevar a cabo la reacción de MDA, tal y como se ha comprobado en el apartado 4.2.3. Además, el tamaño de cristal de los materiales zeolíticos están todos en el rango 0.1-0.5 μm , con la morfología típica de cada uno de ellos según lo descrito en la bibliografía previamente [86-90].

Tabla 4.17. Propiedades físico-químicas de los materiales zeolíticos estudiados como posibles alternativas a la zeolita ZSM-5

Muestra	ICP			S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Tamaño de cristal (μm)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt)				
ZSM-5	10.0	---	---	368	355	0.169	0.9
6Mo/ZSM-5	10.5	0.5	6.0	270	257	0.124	
SUZ-4	6.3	---	---	348	282	0.138	0.1-0.5
6Mo/SSZ-4	5.5	0.3	6.3	270	213	0.104	
MCM-22	9.5	---	---	495	402	0.197	0.3
6Mo/MCM-22	9.3	0.5	5.8	374	300	0.143	
IM-5	12.0	---	---	339	323	0.158	0.2-0.5
6Mo/IM-5	11.0	0.5	6.1	266	253	0.124	
TNU-9	13.5	---	---	394	379	0.186	0.3-0.5
6Mo/TNU-9	12.4	0.6	6.2	300	285	0.140	
SSZ-33	12.8	---	---	533	496	0.239	0.2-0.5
6Mo/SSZ-33	11.3	0.6	6.8	394	359	0.176	
Beta	9.9	---	---	587	387	0.184	0.17
6Mo/Beta	9.7	0.5	6.9	495	313	0.147	

Mediante DRX de los materiales zeolíticos antes y después de la incorporación del molibdeno (Figura 4.43), se confirma que la estructura zeolítica no se ha modificado.

Sin embargo en las zeolitas IM-5, SSZ-33 y Beta se observa que la intensidad de los picos característicos de la estructura es menor tras la incorporación del Mo, lo que se interpreta como una ligera pérdida de cristalinidad de la muestra. También cabe mencionar que no se detectan picos relacionados con el trióxido de molibdeno, indicativo de una buena dispersión del componente metálico.

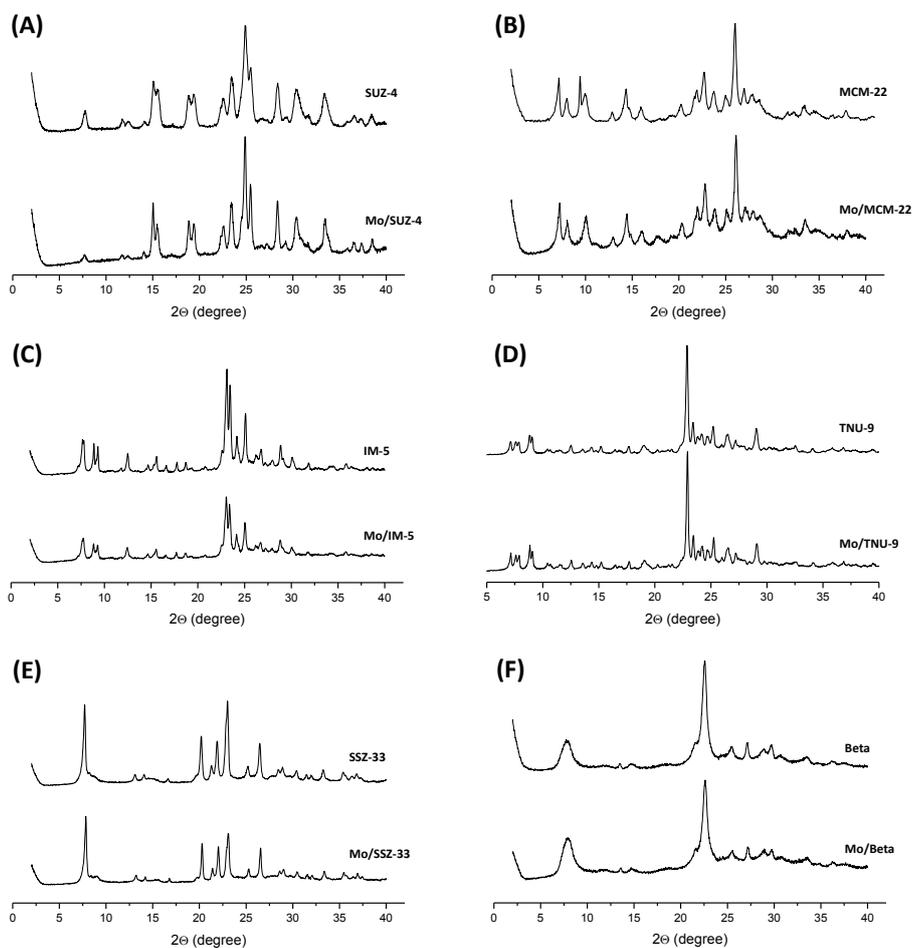


Figura 4.43. Difractogramas de RX de los materiales zeolíticos SUZ-4 (A), MCM-22 (B), IM-5 (C), TNU-9 (D), SSZ-33 (E) y Beta (F) antes y después de la incorporación de Mo

Además, mediante SEM-BSE no se detecta la presencia de grandes aglomerados de Mo (ver Figura 4.44), excepto en la muestra Mo/Beta donde los aglomerados de Mo tienen un mayor tamaño en comparación al resto de muestras, posteriormente se argumentarán las posibles causas.

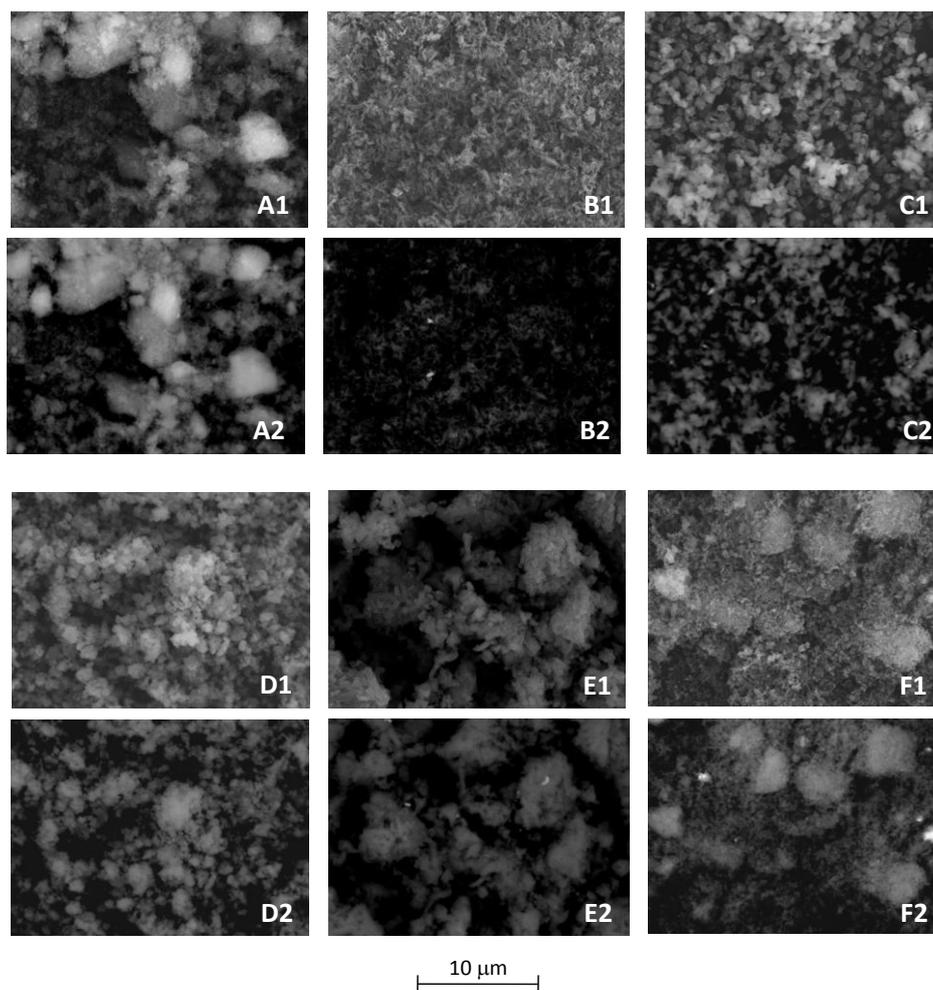


Figura 4.44. Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes 1) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes 2) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (A1 y A2), 6Mo/MCM-22 (B1 y B2), 6Mo/IM-5 (C1 y C2), 6Mo/TNU-9 (D1 y D2), 6Mo/SSZ-33 (E1 y E2), 6Mo/Beta (F1 y F2)

La incorporación de Mo sobre el material zeolítico ocasiona una pérdida en la superficie BET, superficie y volumen de microporo (Tabla 4.17), y también en el número de centros ácidos Brønsted totales (Tabla 4.18). Del mismo modo que en el caso de la ZSM-5, esto se debe al bloqueo parcial de la microporosidad por la deposición del MoO₃ sobre la superficie externa de la zeolita, y a la posible migración de las especies de Mo hacia el interior de los canales durante la etapa de calcinación [6, 28, 33, 48-50].

Tabla 4.18. Propiedades ácidas de los materiales zeolíticos puestos en estudio como posibles alternativas a la zeolita ZSM-5

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
ZSM-5	564	368	241	0.43	7	0	0
6Mo/ZSM-5	213	122	107	0.50	23	14	3
SUZ-4	119	---	---	---	---	---	---
6Mo/SSZ-4	13	---	---	---	---	---	---
MCM-22	180	140	103	0.57	30	25	20
6Mo/MCM-22	108	79	30	0.28	46	44	37
IM-5	363	254	135	0.40	64	55	41
6Mo/IM-5	113	97	38	0.34	26	25	22
TNU-9	325	279	191	0.59	53	50	36
6Mo/TNU-9	140	28	13	0.09	36	2	1
SSZ-33	320	244	150	0.47	97	90	64
6Mo/SSZ-33	88	48	34	0.39	53	39	30
Beta	229	156	89	0.39	214	211	143
6Mo/Beta	138	60	20	0.15	99	74	36

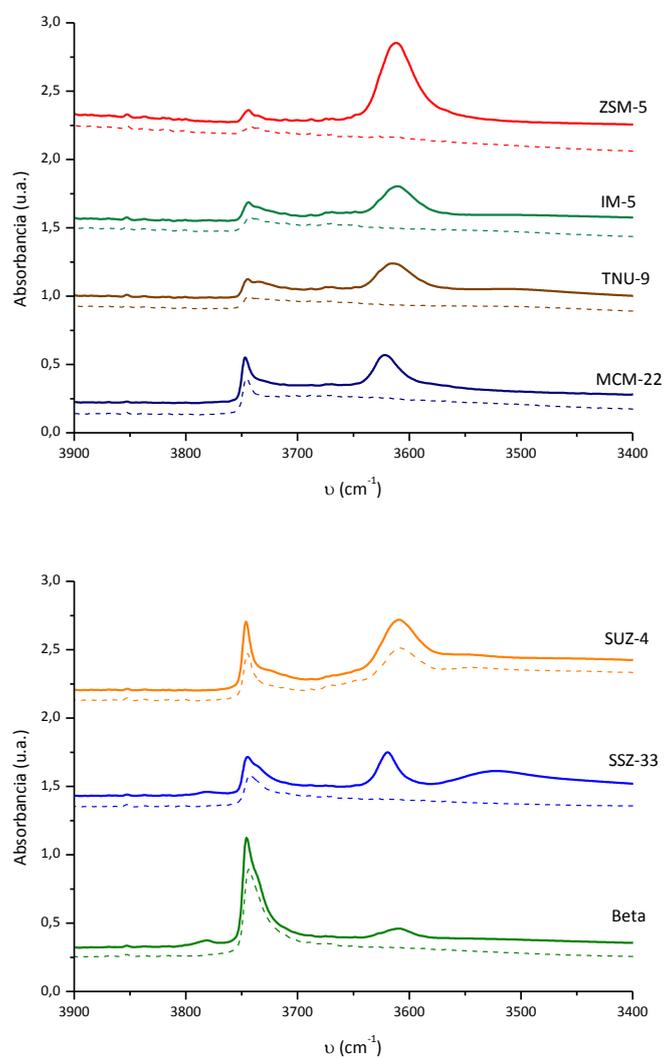


Figura 4.45. Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las zeolitas ZSM-5, MCM-22, TNU-9, IM-5, SUZ-4, SSZ-33 y Beta tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)

Los espectros de FT-IR en la región de los silanoles de las zeolitas de partida se presentan en la Figura 4.45, donde se muestra el espectro de cada zeolita tras el pretratamiento a la temperatura de 400°C en condiciones de vacío, comparado con el

espectro tras la adsorción/desorción de piridina a 250°C. En esta región se pueden observar claramente dos bandas, la primera de ellas a 3747 cm⁻¹ correspondiente a los silanoles externos, y otra alrededor de 3620 cm⁻¹ relacionada con los hidroxilos de los enlaces Si(OH)Al, que corresponde a la acidez total de la zeolita [54]. En primer lugar, señalar que la zeolita Beta presenta la banda a 3745 cm⁻¹, correspondiente a los silanoles externos, mayor en comparación al resto de zeolitas. Esta podría ser una de las causas por las que la zeolita Beta muestra número de aglomerados de Mo (detectados por SEM-BSE), pues el molibdeno va a reaccionar y quedarse preferentemente en los silanoles externos o en Al extrared [53].

Por otra lado, cabe destacar que para todas estas zeolitas la piridina accede a la totalidad de centros ácidos, exceptuando la zeolita SUZ-4. Por lo tanto para poder caracterizar las propiedades ácidas de estos materiales zeolíticos se requiere de una molécula sonda de menor tamaño. Se ha de tener en cuenta que las moléculas de metano y las de menor tamaño, formadas en las primeras etapas de esta reacción (oligomerización), podrán acceder también a estos centros ácidos situados en los canales de 8R. Para ello se ha empleado la técnica de temperatura programada de desorción de amoníaco (NH₃-TPD), procedimiento descrito en el *Capítulo 3*.

En la Figura 4.46 se muestran los perfiles relativos de NH₃-TPD de las zeolitas ácidas (figura superior) y sus correspondientes perfiles tras la incorporación del Mo (figura inferior). Según lo descrito en la bibliografía [82] se pueden encontrar tres bandas en función de la temperatura en la que se produce la desorción del amoníaco: una primera a 245°C relacionada con la fisisorción del amoníaco y/o con la localización de este en sitios catiónicos móviles, una segunda a 355°C relacionada con el amoníaco adsorbido en centros protónicos (ácidos Brønsted), y finalmente a 560°C relacionadas con los centros ácidos Lewis fuertes. De todos los materiales analizados la zeolita SUZ-4 destaca por presentar la mayor temperatura de desorción del amoníaco, indicando que sus centros ácidos son más fuertes en comparación al resto de materiales zeolíticos estudiados, de acuerdo con Asensi y col. [86]. Esta zeolita presenta dos picos al desorber

el NH_3 , a 300 y 525°C, atribuidos a los centros ácidos débiles y fuertes respectivamente. Las siguientes zeolitas con mayor proporción de centros ácidos fuertes según NH_3 -TPD, son las zeolitas ZSM-5 y TNU-9. Mientras que el resto de zeolitas presentan mayor proporción de centros ácidos con menor fortaleza, destacando en este caso la zeolita SSZ-33 por presentar un pico más definido a 355°C.

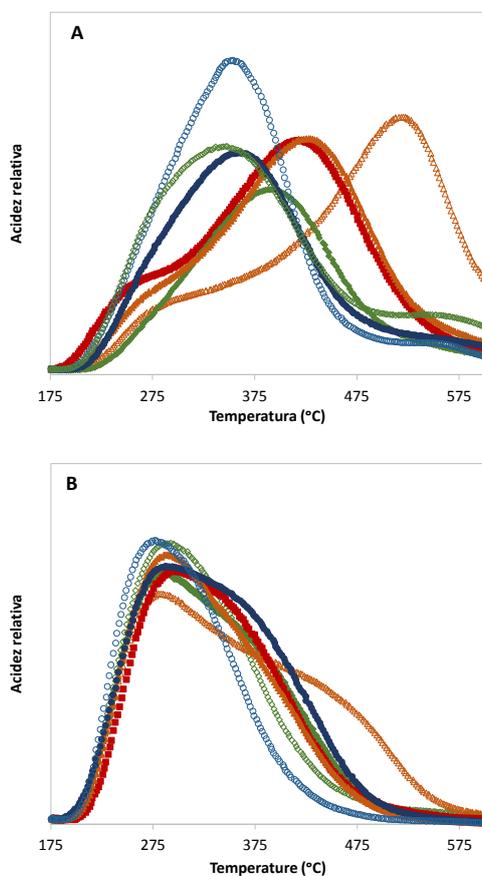


Figura 4.46. Perfiles relativos de NH_3 -TPD para las zeolitas: SUZ-4 (Δ), ZSM-5 (\blacksquare), MCM-22 (\bullet), TNU-9 (\blacktriangle), IM-5 (\blacklozenge), SSZ-33 (\circ) y Beta (\blacklozenge) antes (A) y después (B) de la incorporación del molibdeno

Al comparar los perfiles de NH_3 -TPD obtenidos antes y después de la incorporación del molibdeno sobre los distintos materiales zeolíticos, se puede observar

claramente que en todos los casos los máximos de los perfiles se han trasladado a temperaturas menores, indicando que el Mo ha reaccionado preferentemente con los centros ácidos más fuertes. Este hecho también ha sido observado mediante FT-IR, dado que la relación entre los centros ácidos Brønsted fuertes y los totales disminuye considerablemente tras incorporar el molibdeno en la zeolita (Tabla 4.18).

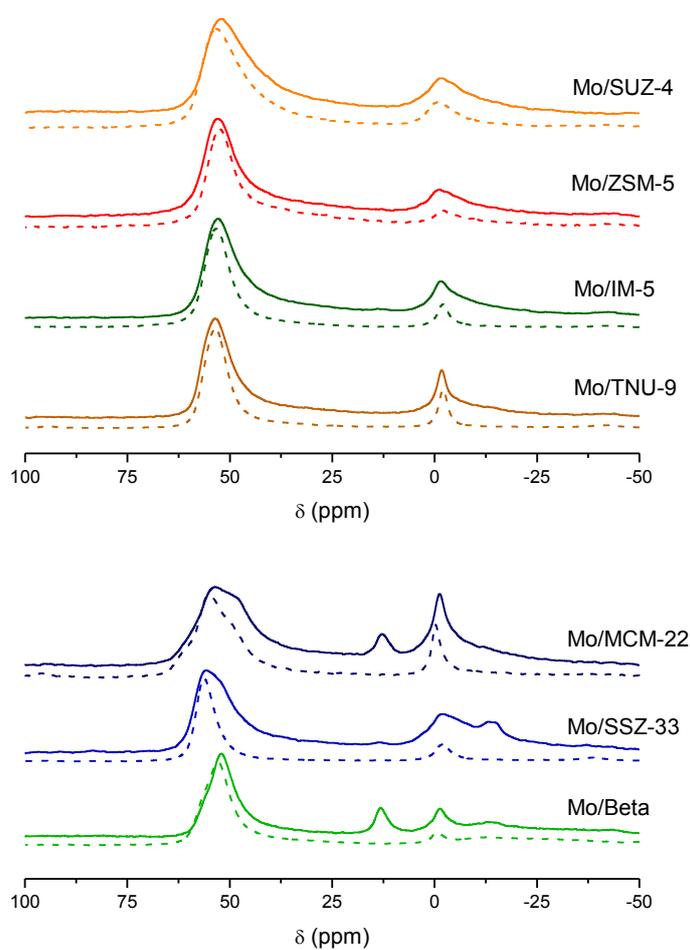


Figura 4.47. Perfiles de ^{27}Al -RMN para los catalizadores Mo/zeolita (línea continua) y H-zeolita, previamente a la incorporación del componente metálico (línea discontinua)

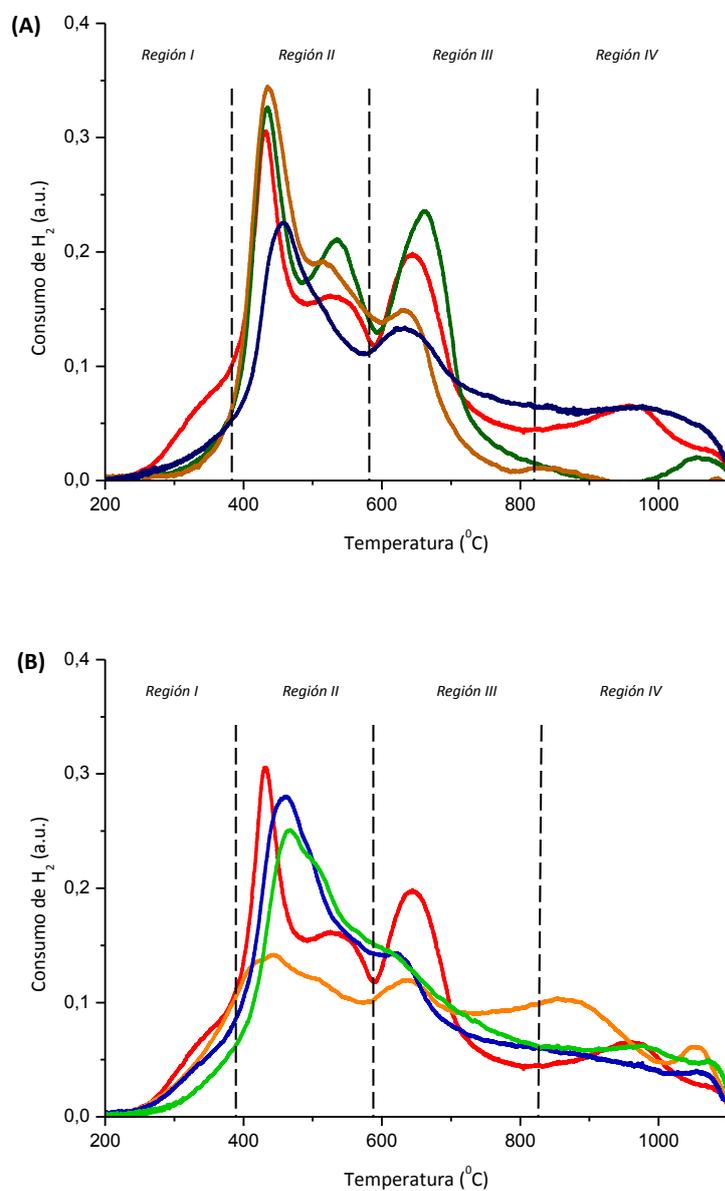


Figura 4.48. Perfiles de H_2 -TPR para los catalizadores (A) Mo/MCM-22, Mo/IM-5 y Mo/TNU-9 (colores azul oscuro, verde oscuro y marrón respectivamente), y (B) Mo/SUZ-4, Mo/SSZ-33 y Mo/Beta (colores naranja, azul y verde respectivamente) en comparación al perfil proporcionado por el catalizador Mo/ZSM-5 (color rojo)

Con la finalidad de estudiar el efecto que ocasiona la incorporación del Mo sobre el Al, se ha realizado un análisis de ^{27}Al -RMN. En la Figura 4.47 se ha representado los espectros de cada uno de los catalizadores Mo/zeolita, junto con su correspondiente material zeolítico de partida, donde no se observan diferencias significativas al incorporar el Mo en los materiales zeolíticos SUZ-4, ZSM-5, IM-5 and TNU-9, indicativo de no haber extracción de aluminio de red durante el proceso de preparación del catalizador Mo/zeolita (no hay un aumento de la banda a 0 ppm relacionada con el Al octaédrico). Sin embargo, en los catalizadores Mo/MCM-22, Mo/SSZ-33 y Mo/Beta se han detectado señales a -13 ppm y 14 ppm, atribuidas en coordinación octaédrica en las especies $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, esta última proveniente de la hidrólisis de la primera [21, 62, 91]. Cabe mencionar que estas especies, localizadas fuera de red, son inactivas para la reacción de MDA.

Para obtener información sobre la naturaleza y situación de las especies de molibdeno depositadas sobre los materiales zeolíticos, se ha realizado un análisis de H_2 -TPR para todos los catalizadores, ver Figura 4.48. Los perfiles proporcionados por los catalizadores Mo/IM-5 y Mo/TNU-9 son análogos al presentado por el catalizador Mo/ZSM-5, aunque los picos de la Región II relacionados con la reducción de MoO_3 a MoO_2 , son ligeramente más intensos. En cuanto al pico en la Región III, relacionado con la reducción de MoO_2 a Mo^0 , es mayor en el caso del catalizador Mo/IM-5 y menor para el catalizador Mo/TNU-9 en comparación al del catalizador Mo/ZSM-5, mientras que al correspondiente a la Región IV resulta de menor intensidad para estas dos muestras. El perfil de H_2 -TPR del catalizador Mo/MCM-22, presenta los picos característicos de las Regiones II y III pero en este caso de menor intensidad en comparación al de referencia (Mo/ZSM-5). Los catalizadores Mo/SSZ-33 y Mo/Beta presentan perfiles diferentes, dado que el pico en la Región II (relacionado con la reducción de MoO_3 a MoO_2) es más ancho, mientras que en la Región III en lugar de observar un pico claramente identificado, se muestra un hombro como final del pico de la Región II. Por último, el catalizador Mo/SUZ-4 presenta un perfil significativamente diferente al resto de los catalizadores estudiados en este apartado, pero con analogías al obtenido en el

apartado 4.3.2.1 para el catalizador 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N₂, el cual fue preparado a volumen de poro seguida de una calcinación en dinámico y posterior tratamiento con nitrógeno (Figura 4.26). La forma de este perfil se ha relacionado con la mayor interacción de las especies de Mo con la zeolita, lo que dificulta la reducción de las especies de Mo. La zeolita SUZ-4 es la que dispone de mayor número de centros ácidos fuertes, por lo que al incorporar el molibdeno éste podrían interaccionar en mayor medida con el soporte zeolítico dificultando la reducibilidad de las especies de Mo.

4.6.2. Comportamiento catalítico de los catalizadores Mo/zeolita

Las muestras descritas muestran diferencias significativas en el comportamiento catalítico para el proceso de MDA (a 700°C y presión atmosférica). La actividad y rendimientos en función del tiempo en corriente (TOS) se muestra en la Figura 4.49, en comparación al catalizador de referencia Mo/ZSM-5.

En primer lugar, se puede señalar que el catalizador Mo/SUZ-4 presenta una elevada conversión inicial de metano, comparable al resto de materiales zeolíticos, pero sufre una drástica desactivación. La zeolita SUZ-4 posee una estructura con canales de 8 y 10R, y su comportamiento queda claramente influenciado por los canales de 8R, ya que aunque el metano y el etileno pueden difundir por estos canales, la formación de otros hidrocarburos más voluminosos hace que se bloquee rápidamente la estructura. A efectos del metano es una zeolita multiporo, mientras que a efectos de los aromáticos es de poro medio monodireccional. En un primer momento, por el contenido de Mo y la fuerte acidez de sus centros, la formación de alifáticos (primeras etapas de la reacción) es bastante rápida y significativa en comparación al resto de catalizadores (Figura 4.49-C). Sin embargo, la formación y difusión de la molécula de benceno, en el interior de la estructura, está muy limitada por las dimensiones de los canales de la misma, y en mayor medida para moléculas más voluminosas, como por ejemplo el naftaleno, que no podrían ser formadas en su interior.

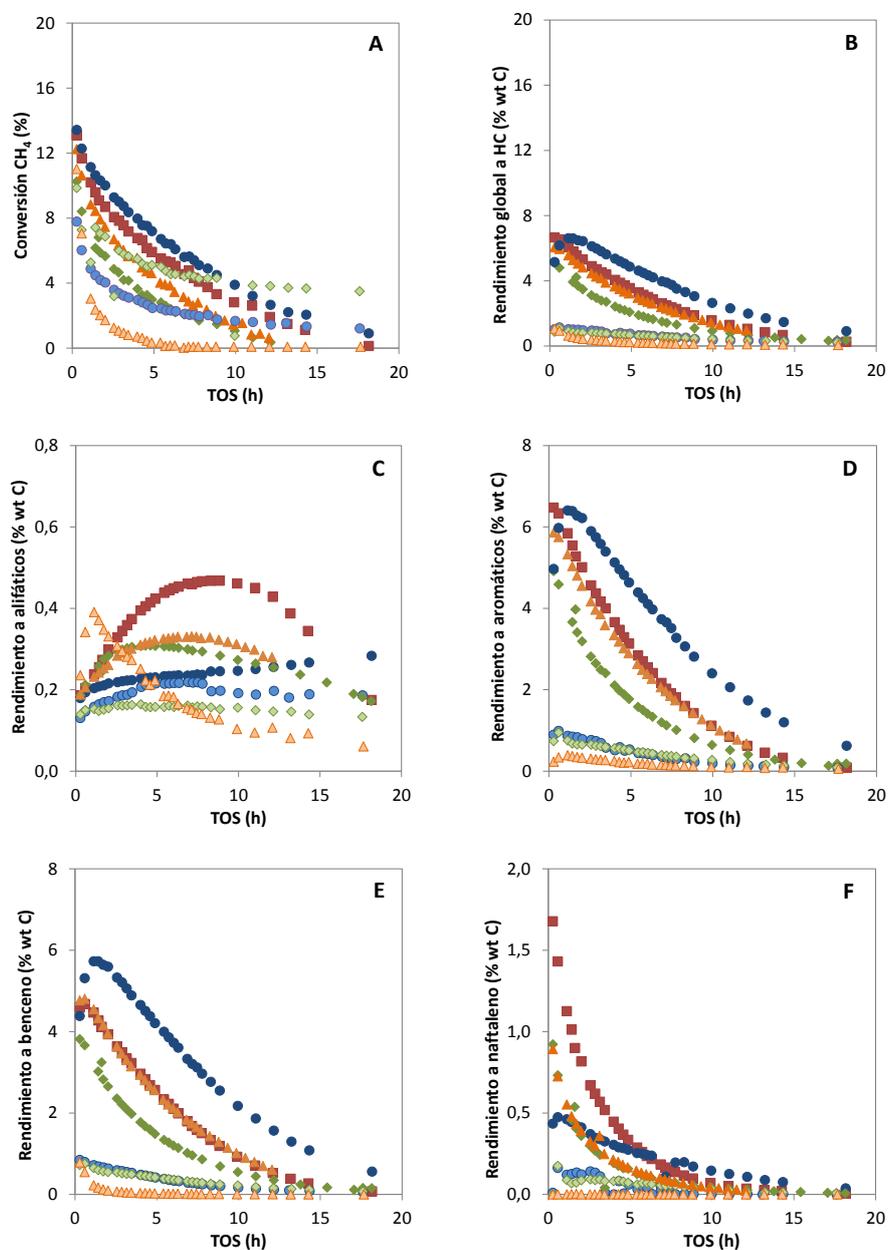


Figura 4.49. Conversión global de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C) a aromáticos (D), a benceno (E) y rendimiento a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (▲), 6Mo/ZSM-5 (■), 6Mo/IM-5 (◆), 6Mo/TNU-9 (▲), 6Mo/MCM-22 (●), 6Mo/SSZ-33 (●) y 6Mo/Beta (◆), a 700°C y presión atmosférica

En el caso opuesto, se presentan los materiales zeolíticos Mo/SSZ-33 y Mo/Beta, en cuyas estructuras predominan los canales de 12R. En estos casos se dispone de mayor espacio para formar y alojar moléculas, lo que también resulta perjudicial para la reacción de MDA. El inconveniente principal resulta ser que prácticamente todo el metano reaccionado se convierte en coque, y que la formación de benceno es ínfima, en comparación a la obtenida por materiales zeolíticos de poro medio. Otro indicativo de esto es la menor obtención de alifáticos, ya que estos rápidamente siguen reaccionando para formar otras moléculas más voluminosas.

De este modo, los catalizadores que más destacan son aquellos bi- o tridireccionales que contienen únicamente canales de poro medio, tales como Mo/MCM-22, Mo/TNU-9 y Mo/IM-5 (Figura 4.49). Estos materiales zeolíticos son los que permiten obtener los mayores rendimientos a aromáticos, mayoritariamente a benceno. Los resultados son comparables a los obtenidos con la muestra de referencia Mo/ZSM-5. Para este grupo de catalizadores también se ha representado la selectividad a los grupos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y a benceno y naftaleno en función del TOS (ver Figura 4.50).

El catalizador Mo/MCM-22 destaca en comparación al catalizador de referencia Mo/ZSM-5 por proporcionar mayor conversión de metano a igualdad de contenido de Mo, así como mayor rendimiento a hidrocarburos y mayor rendimiento a benceno (en comparación al resto de estructuras) a lo largo de todo el tiempo de reacción (ver Figura 4.49). Esto supone una mayor selectividad a benceno (ver Figura 4.50-C), una menor selectividad a naftaleno durante las 5 primeras horas y prácticamente constante a lo largo de todo el TOS (ver Figura 4.50-D), lo que se puede relacionar con la mayor superficie externa de esta zeolita en comparación al resto de los materiales zeolíticos de poro medio estudiados.

El catalizador Mo/TNU-9 presenta un comportamiento bastante parecido al Mo/ZSM-5, aunque la conversión obtenida es ligeramente inferior (ver Figura 4.49-A).

En cuanto al rendimiento global a hidrocarburos, así como a aromáticos y a benceno, es el que presenta un comportamiento más próximo al observado con la estructura MFI. Ahora bien, cuando se presta atención a la distribución de productos, se observa una clara diferencia entre ambos, pues el catalizador Mo/TNU-9 es más selectivo a benceno y menos a naftaleno para todo el TOS (ver Figura 4.50-C y -D).

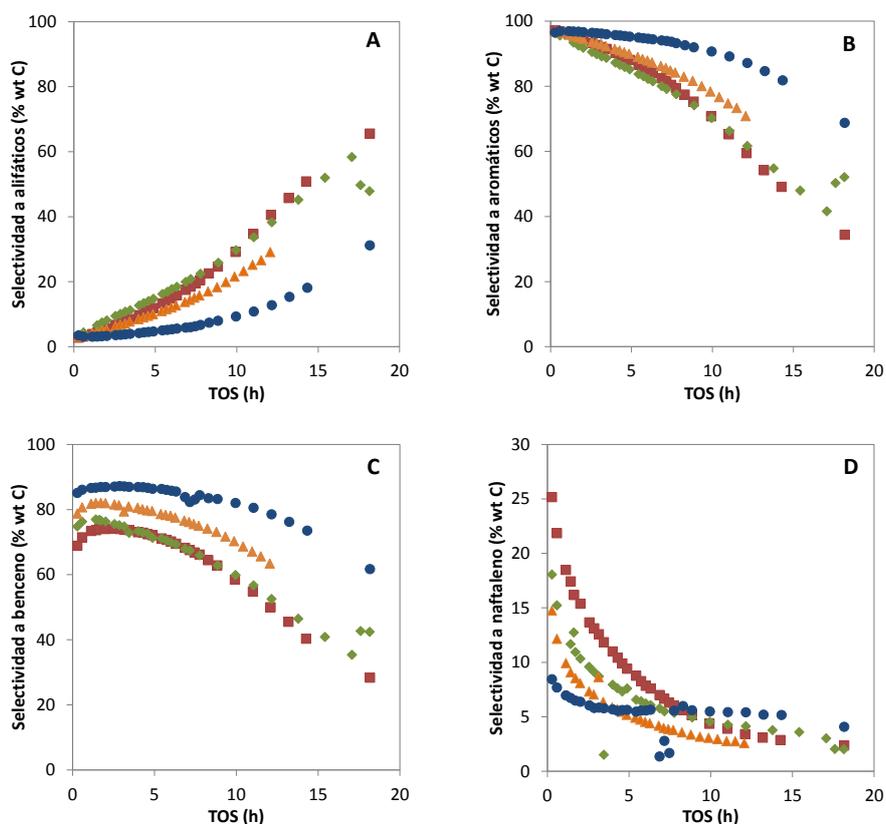


Figura 4.50. Selectividad a alifáticos (A), selectividad a aromáticos (B), selectividad a benceno (C) y selectividad a naftaleno (D) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (\blacktriangle), 6Mo/ZSM-5 (\blacksquare), 6Mo/IM-5 (\blacklozenge), 6Mo/TNU-9 (\blacktriangle), 6Mo/MCM-22 (\bullet), 6Mo/SSZ-33 (\bullet) y 6Mo/Beta (\blacklozenge)

Por último el catalizador Mo/IM-5 presenta menor conversión de metano así como menor rendimiento global a hidrocarburos, a los grupos de alifáticos y aromáticos, y benceno que los catalizadores Mo/TNU-9 y Mo/ZSM-5, y un rendimiento a naftaleno

equivalente al obtenido con el catalizador Mo/TNU-9 (ver Figura 4.49). En cuanto a la selectividad, se puede decir que presenta un comportamiento muy análogo al obtenido con el catalizador Mo/ZSM-5 para todo el TOS, pero con una selectividad a naftaleno ligeramente inferior (ver Figura 4.50).

La diferencia en cuanto al comportamiento catalítico de los catalizadores empleados podría relacionarse con las diferencias topológicas, así como con las propiedades físico-químicas y ácidas de los distintos materiales. Las estructuras TUN y IMF muestran ciertas analogías con la estructura de la MFI, en la proyección del eje y para la zeolita TNU-9, y en la proyección del eje z en el caso de la zeolita IM-5, aunque en estos casos con mayor complejidad en la disposición de los canales, tal y como se ha descrito en el *Capítulo 1*. Esta mayor complejidad en la conectividad de los canales podría resultar en diferencias difusionales de los productos, proporcionando una distribución de productos diferente, así como una distinta selectividad a coque. Puesto que no se han observado diferencias significativas en las propiedades físico-químicas de estos catalizadores, las diferencias en cuanto al comportamiento catalítico estarán en mayor medida vinculadas a las distintas topologías de las estructuras estudiadas.

Los catalizadores usados se han analizado mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA) con la finalidad de observar el perfil de pérdida de peso del catalizador a medida que quema el coque. En la Figura 4.51 se muestran el perfil de la primera derivada de la curva formada mediante análisis termogravimétrico (DTG) en función de la temperatura, así como la pérdida de peso total obtenida para cada catalizador. Los perfiles pueden presentar dos picos, uno a menor temperatura relacionado con el coque alifático, y otro a mayor temperatura relacionado con el coque aromático, más estable y más difícil de eliminar por combustión [47, 92]. Tal y como se ha previsto, el catalizador Mo/Beta es el que presenta mayor contenido en coque en comparación al resto, su perfil es muy similar al proporcionado por el catalizador Mo/SSZ-33, pero en el caso de la zeolita Beta presenta mayor proporción de coque aromático. Los perfiles de los catalizadores Mo/SUZ-4 y Mo/MCM-22 son análogos con

alto contenido de coque alifático y sólo una pequeña cantidad de aromático. Pero en el caso el catalizador Mo/MCM-22 presenta una mayor contribución del coque alifático, lo que supone que su eliminación es más fácil en comparación al resto de catalizadores.

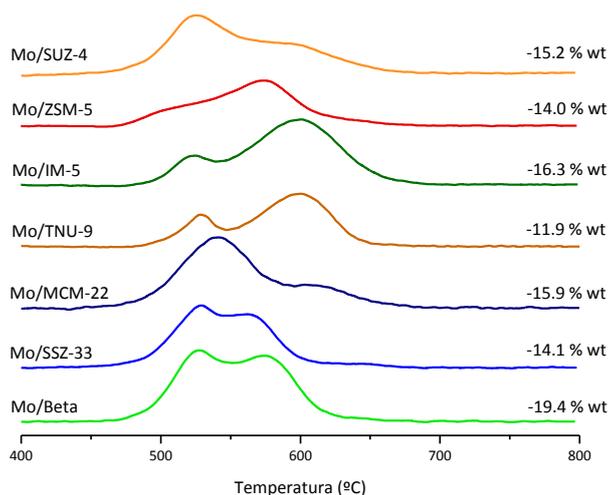


Figura 4.51. Perfil de la primera derivada de la curva formada mediante análisis termogravimétrico (DTG) en función de la temperatura para los catalizadores Mo/Zeolita tras haber sido empleados en la reacción de MDA

Por último los perfiles de los catalizadores Mo/TNU-9 y Mo/IM-5 son más análogos al obtenido para el catalizador Mo/ZSM-5, pero en estos casos el pico a mayor temperatura, relacionado con el coque aromático, está desplazado 50°C a temperaturas mayores, indicando que es más difícil de quemar. Esto puede estar relacionado con la mayor complejidad en cuanto a la conectividad de los canales en estas estructuras en comparación a la MFI, por lo que las moléculas más voluminosas presenten mayor dificultad de difusión hacia el exterior, resultando más difícil su combustión.

4.6.3. Aplicación del protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico

Ante los resultados tan interesantes desde el punto de vista aplicado obtenidos en el apartado 4.5, se ha extendido el uso del protocolo cíclico corto optimizado para el catalizador Mo/ZSM-5, a otras estructuras zeolíticas de poro medio que presentan un

buen comportamiento catalítico para esta reacción, como las zeolitas IM-5, MCM-22 y TNU-9. El proceso empleado para esta sección es el protocolo cíclico corto optimizado calcinando con una concentración del 10% vol. de oxígeno diluido en nitrógeno y recarburando el catalizador tras la etapa de regeneración en atmósfera de metano, ya que ha resultado ser el procedimiento más eficaz y el que mejor conserva las propiedades físico-químicas y ácidas del catalizador tras su uso.

4.6.3.1. Resultados catalíticos

Los resultados obtenidos al emplear el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico para los catalizadores Mo/IM-5, Mo/TNU-9 y Mo/MCM-22 se muestran en las Figuras 4.52, 4.53 y 4.54, respectivamente, donde se ha representado la conversión de metano, el rendimiento total a hidrocarburos, la selectividad a aromáticos y a benceno obtenida a lo largo de cada ciclo y para todos los ciclos en función del tiempo de reacción, y comparando cada uno de ellos con su reacción convencional correspondiente. Se puede observar claramente que al igual que en el caso del catalizador Mo/ZSM-5, la aplicación del protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico mejora considerablemente el proceso, ya que se prolonga la vida del catalizador y se aumenta considerablemente el rendimiento a aromáticos, especialmente a benceno, en comparación al modo convencional de reacción.

El comportamiento catalítico del catalizador Mo/IM-5 es comparable al obtenido con el catalizador Mo/ZSM-5, pues la recuperación de la conversión inicial de metano en cada ciclo es bastante buena, así como el rendimiento total a hidrocarburos y la selectividad inicial a benceno se mejora con el aumento del número de ciclos. El catalizador Mo/TNU-9 también muestra un buen comportamiento, ya que la actividad se recupera completamente en cada ciclo además de proporcionar un rendimiento total a hidrocarburos casi constante a lo largo de todos los ciclos, y una elevada selectividad a benceno que aumenta tras cada ciclo de reacción-regeneración. Finalmente, el catalizador Mo/MCM-22 también muestra un buen comportamiento catalítico al aplicar

el protocolo de reacción-regeneración cíclico, mostrando una muy buena recuperación de la conversión de metano tras cada ciclo. Este catalizador es más estable frente al efecto de la desactivación [82] en comparación al catalizador Mo/ZSM-5, y la selectividad a benceno se mantiene alrededor del 80% durante las tres primeras horas de reacción, por lo que el protocolo propuesto de reacción-regeneración cíclico para la Mo/ZSM-5 se podría mejorar en el caso del catalizador Mo/MCM-22 aumentando el periodo de reacción en cada uno de los ciclos, lo que supondría un aumento significativo en la productividad a benceno.

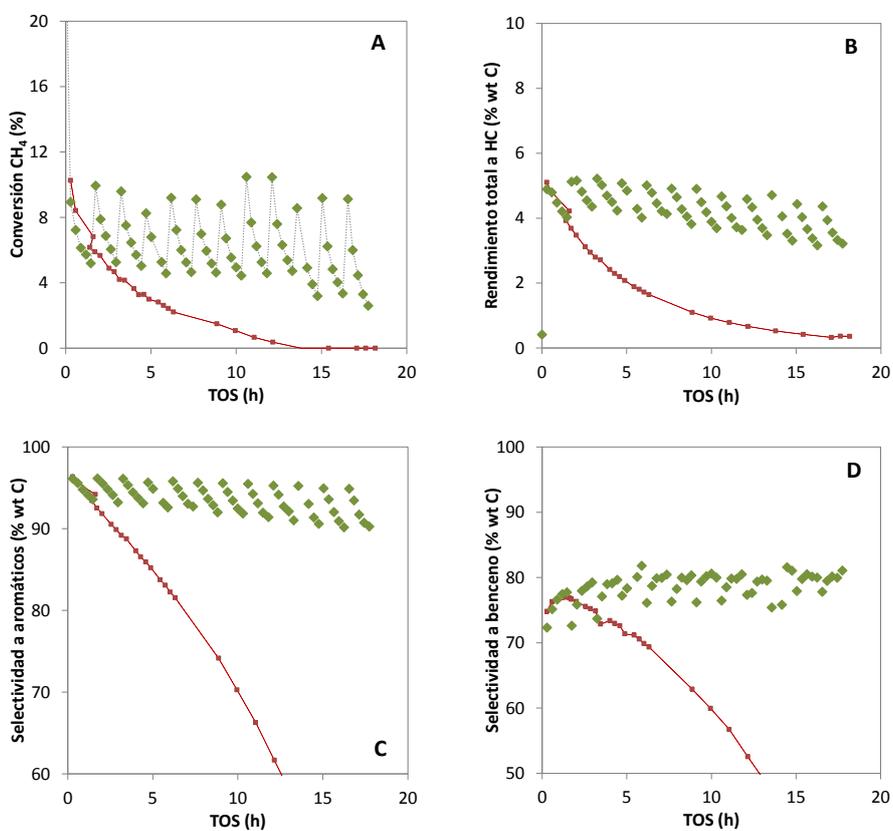


Figura 4.52. Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (■) con el catalizador Mo/IM-5

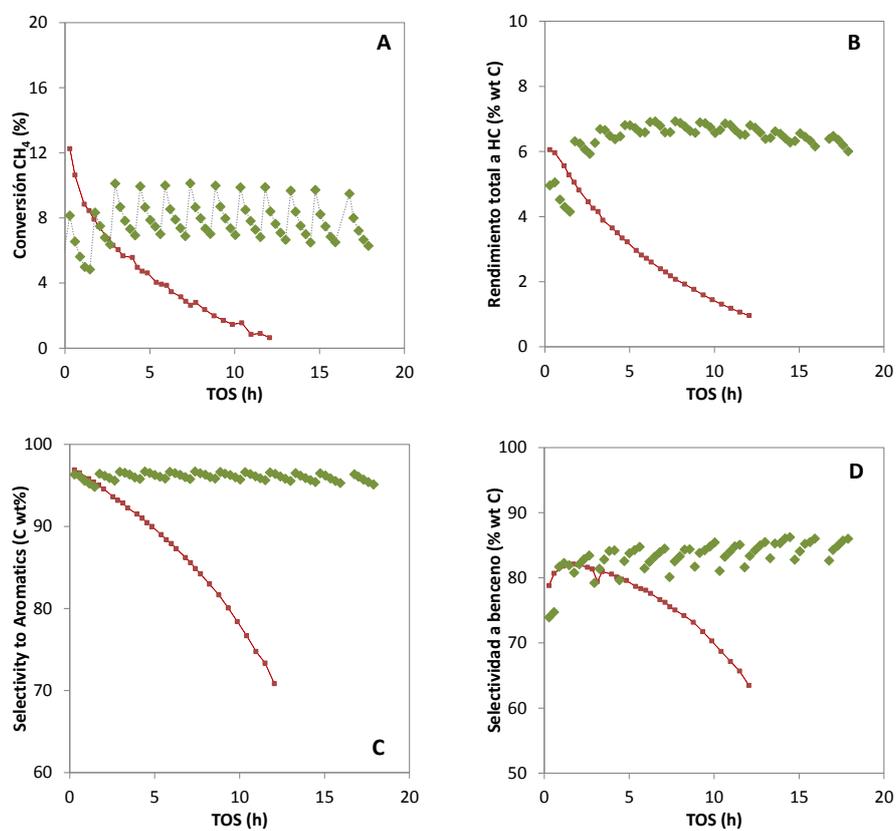


Figura 4.53. Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (■) con el catalizador Mo/TNU-9

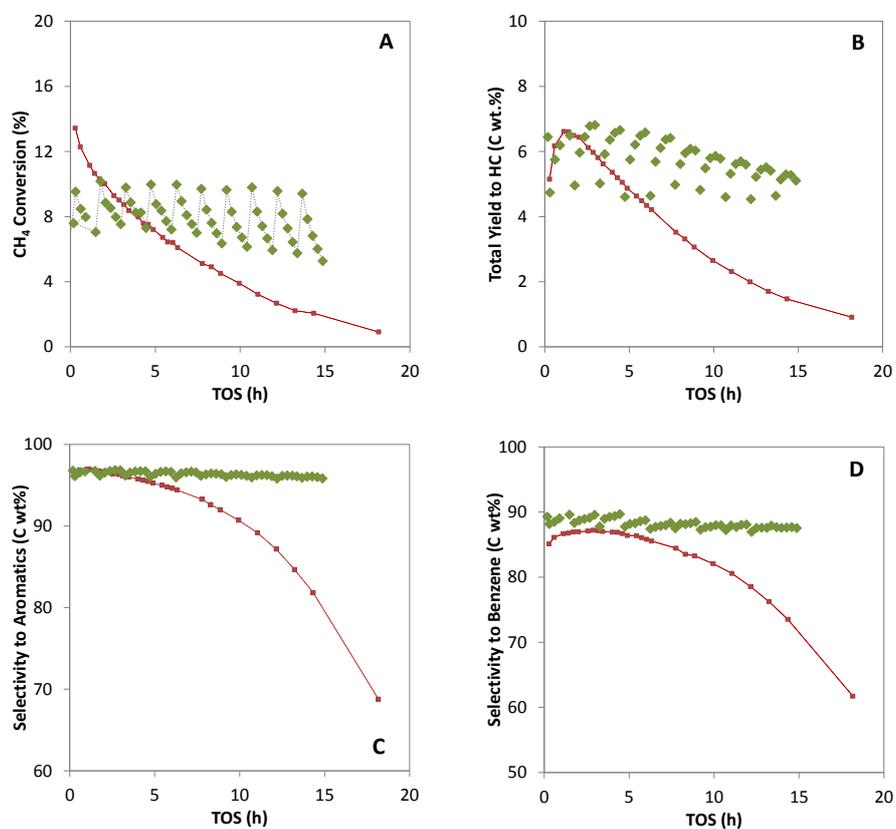


Figura 4.54. Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (—■—) con el catalizador Mo/MCM-22

4.6.3.2. Caracterización de los catalizadores usados Mo/zeolita

En las Tablas 4.19 y 4.20 se recogen las propiedades físico-químicas y ácidas de los catalizadores Mo/zeolitas frescos y regenerados, tras ser usados con el protocolo de ciclos cortos. El catalizador Mo/TNU-9 usado conserva en mayor medida la microporosidad en comparación al resto. Esto se podría atribuir a una mejor distribución del molibdeno sobre el catalizador, probablemente más cerca de la superficie externa. Su estructura, su pequeño tamaño de cristal, o incluso a la distribución del Al en los cristales de la TNU-9 podrían ser responsable del mejor comportamiento catalítico de este catalizador en estas condiciones.

Tabla 4.19. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/Zeolita frescos y tras haber sido usado con el protocolo cíclico de reacción-regeneración

Muestra	ICP			S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
	Si/Al	Mo/Al	Mo (% wt.)			
Mo/MCM-22						
- Catalizador fresco	9.3	0.5	5.8	374	300	0.143
- Usado tras el protocolo cíclico	8.8	0.4	6.1	295	218	0.106
Mo/TNU-9						
- Catalizador fresco	12.4	0.6	6.3	300	285	0.140
- Usado tras el protocolo cíclico	11.8	0.6	6.1	279	263	0.129
Mo/IM-5						
- Catalizador fresco	12.4	0.6	6.2	300	285	0.140
- Usado tras el protocolo cíclico	10.5	0.6	6.3	239	225	0.110

Respecto a la densidad de centros ácidos Brønsted (ver Tabla 4.20), al comparar los resultados obtenidos con los catalizadores frescos con su correspondiente regenerado, se puede decir que la conservación de centros totales Brønsted es mayor en los catalizadores Mo/TNU-9 y Mo/IM-5 en comparación al Mo/MCM-22 y al de referencia Mo/ZSM-5, por lo que la estructura y la distribución de Al pueden estar jugando un papel importante. También se ha de resaltar que la relación entre centros

ácidos Brønsted fuertes y totales (B400/B250) se conserva en gran medida con los catalizadores usados con el protocolo cíclico de reacción-regeneración, al igual que en el caso del catalizador Mo/ZSM-5. Por tanto, se podría decir que este protocolo no afecta en cuanto a la distribución de fuerza de los centros ácidos Brønsted en comparación al catalizador fresco Mo/zeolita.

Tabla 4.20. Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/Zeolita frescos y tras haber sido usado con el protocolo cíclico de reacción-regeneración

Muestra	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
	B250	B350	B400	B400/B250	L250	L350	L400
Mo/MCM-22							
- Catalizador fresco	108	79	30	0.28	46	44	37
- Usado tras el protocolo cíclico	64	24	15	0.24	26	16	6
Mo/TNU-9							
- Catalizador fresco	112	64	34	0.31	31	21	11
- Usado tras el protocolo cíclico	99	44	30	0.31	28	13	7
Mo/IM-5							
- Catalizador fresco	113	97	38	0.34	26	25	22
- Usado tras el protocolo cíclico	103	57	34	0.33	36	23	21

4.6.4. Conclusiones

Se han estudiado estructuras zeolíticas con diversas topologías y dimensiones de los canales, con la finalidad de relacionar la topología con el comportamiento catalítico, y a su vez buscar alternativas a la zeolita ZSM-5 como componente ácido del catalizador para la reacción de aromatización de metano (MDA). Las zeolitas consideradas multiporo, SUZ-4 y SSZ-33, no han resultado adecuadas para llevar a cabo esta reacción, y únicamente las estructuras formadas por canales de poro medio, tales como la MCM-22, la IM-5 y la TNU-9 presentan rendimientos a aromáticos aceptables. Las diferencias obtenidas en cuanto al comportamiento catalítico se han podido relacionar con las distintas topologías estudiadas, y no sólo repercute en la distribución

de productos, sino también en la formación de coque, tal y como se ha podido observar mediante un análisis termogravimétrico.

Al aplicar el protocolo cíclico de reacción-regeneración a otras estructuras zeolíticas de poro medio destacadas en la reacción de MDA (Mo/MCM-22, Mo/IM-5 y Mo/TNU-9) ha resultado beneficioso en todos los casos para prolongar la vida de los mismos, aunque cabe mencionar que este procedimiento podría ser optimizado para cada uno de ellos ajustando los tiempos de las etapas de regeneración y reacción.

4.7. Referencias bibliográficas

- [1] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catalysis Letters*, 21 (1993) 35-41.
- [2] Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, M. Xie, *Catalysis Letters*, 30 (1994) 135-149.
- [3] W. Liu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, J. Qiu, N. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120 (1997) 257-265.
- [4] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szöke, T. Bánsági, A. Oszkó, *Journal of Catalysis*, 165 (1997) 150-161.
- [5] X. Bao, W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Guo, X. Wang, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 393-402.
- [6] R.W. Borry, Y.H. Kim, A. Huffsmith, J.A. Reimer, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5787-5796.
- [7] A. Sariođlan, O.T. Savaşçı, A. Erdem-Şenatalar, A. Tuel, G. Sapaly, Y. Ben Taârit, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 35-39.
- [8] A. Martínez, E. Peris, A. Vidal-Moya, Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. En: A. Gedeon, P. Massiani, F. Babonneau, (Ed.) *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2008, pp. 1075-1080.
- [9] J.P. Tessonnier, B. Louis, S. Rigolet, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General*, 336 (2008) 79-88.
- [10] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1786-1793.
- [11] Z. Sobalík, Z. Tvarůžková, B. Wichterlová, V. Fíla, Š. Špatenka, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 271-282.
- [12] J. Bai, S. Liu, S. Xie, L. Xu, L. Lin, *React Kinet Catal Lett*, 82 (2004) 279-286.
- [13] L. Liu, D. Ma, H. Chen, H. Zheng, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *Catalysis Letters*, 108 (2006) 25-30.

- [14] A. Smiešková, P. Hudec, N. Kumar, T. Salmi, D.Y. Murzin, V. Jorík, *Applied Catalysis A: General*, 377 (2010) 83-91.
- [15] X. Yin, N. Chu, J. Yang, J. Wang, Z. Li, *Catalysis Communications*, 43 (2014) 218-222.
- [16] H. Liu, S. Wu, Y. Guo, F. Shang, X. Yu, Y. Ma, C. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Fuel*, 90 (2011) 1515-1521.
- [17] H. Liu, S. Yang, S. Wu, F. Shang, X. Yu, C. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Energy*, 36 (2011) 1582-1589.
- [18] D.Y. Wang, Q.B. Kan, N. Xu, P. Wu, T.H. Wu, *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 75-80.
- [19] P. Wu, Q. Kan, D. Wang, H. Xing, M. Jia, T. Wu, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 449-454.
- [20] C.-L. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W.-X. Zhang, T.-H. Wu, L.-W. Lin, *Catalysis Letters*, 56 (1998) 207-213.
- [21] A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 676-684.
- [22] Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, L.T. Tsikoza, *Energy & Environmental Science*, 1 (2008) 526-541.
- [23] S. Majhi, P. Mohanty, H. Wang, K.K. Pant, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 543-554.
- [24] S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 1-20.
- [25] H. Liu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244 (2006) 229-236.
- [26] H. Liu, X. Bao, Y. Xu, *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 441-450.
- [27] H.S. Lacheen, E. Iglesia, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 538-547.
- [28] W. Ding, S. Li, G. D Meitzner, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 506-513.

- [29] W. Li, G.D. Meitzner, R.W. Borry III, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 373-383.
- [30] Y.H. Kim, R.W. Borry III, E. Iglesia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36 (2000) 495-509.
- [31] C. Martínez, A. Corma, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1558-1580.
- [32] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (USA), 2005.
- [33] Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang, X. Guo, *Catalysis Letters*, 35 (1995) 233-243.
- [34] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, *Catalysis Letters*, 57 (1999) 103-107.
- [35] B. Weckhuysen, M. Rosynek, J. Lunsford, *Catalysis Letters*, 52 (1998) 31-36.
- [36] W. Ding, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 14-22.
- [37] K. Velebná, M. Horňáček, V. Jorík, P. Hudec, M. Čaplovičová, L.u. Čaplovič, *Microporous and Mesoporous Materials*, 212 (2015) 146-155.
- [38] J. Hu, S. Wu, Y. Ma, X. Yang, Z. Li, H. Liu, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, *New Journal of Chemistry*, 39 (2015) 5459-5469.
- [39] H. Liu, S. Yang, J. Hu, F. Shang, Z. Li, C. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Fuel Processing Technology*, 96 (2012) 195-202.
- [40] Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, L.T. Tsikoza, I.Z. Ismagilov, K.D. Dosumov, A.G. Mustafin, *Petroleum Chemistry*, 51 (2011) 174-186.
- [41] J.P. Tessonnier, B. Louis, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1787-1792.
- [42] E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova, V.I. Zaikovskii, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov, J.A. Moulijn, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 4063-4074.
- [43] B. Li, S. Li, N. Li, H. Chen, W. Zhang, X. Bao, B. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (2006) 244-253.
- [44] V.T.T. Ha, L.V. Tiep, P. Meriaudeau, C. Naccache, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181 (2002) 283-290.

- [45] Zeolyst International, www.zeolyst.com
- [46] TRICAT Catalysts Technologies, www.tricatgroup.com
- [47] A. Martínez, E. Peris, M. Derewinski, A. Burkat-Dulak, *Catalysis Today*, 169 (2011) 75-84.
- [48] L.Y. Chen, L.W. Lin, Z.S. Xu, X.S. Li, T. Zhang, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 190-200.
- [49] Y.-H. Kim, R.W. Borry Iii, E. Iglesia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36 (2000) 495-509.
- [50] D. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 347-358.
- [51] J. Gao, Y. Zheng, J.-M. Jehng, Y. Tang, I.E. Wachs, S.G. Podkolzin, *Science*, 348 (2015) 686-690.
- [52] Y. Xu, H. Ma, Y. Yamamoto, Y. Suzuki, Z. Zhang, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 729-744.
- [53] W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 393-402.
- [54] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejcki, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 576-582.
- [55] A. Corma, C. Martínez, E. Dostkocil, *Journal of Catalysis*, 300 (2013) 183-196.
- [56] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25 (1998) 59-74.
- [57] K.S. Wong, J.W. Thybaut, E. Tangstad, M.W. Stöcker, G.B. Marin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164 (2012) 302-312.
- [58] Y. Zhang, D. Wang, J. Fei, X. Zheng, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12 (2003) 145-149.
- [59] D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu, X. Bao, *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 260-269.
- [60] Y. Shu, M. Ichikawa, *Catalysis Today*, 71 (2001) 55-67.

- [61] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 266-274.
- [62] J.-Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe, *Catalysis Today*, 44 (1998) 293-300.
- [63] Z. Jin, S. Liu, L. Qin, Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, X. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 453 (2013) 295-301.
- [64] J.J. Spivey, G. Hutchings, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 792-803.
- [65] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Kinetics and Catalysis*, 41 (2000) 132-144.
- [66] C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer, A. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (1997) 185-195.
- [67] D. Ren, X. Wang, G. Li, X. Cheng, H. Long, L. Chen, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (2010) 646-652.
- [68] M.C. Iliuta, I. Iliuta, B.P.A. Grandjean, F. Larachi, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 3203-3209.
- [69] Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome, Z.-G. Zhang, *Applied Catalysis A: General*, 482 (2014) 387-396.
- [70] Y. Xu, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Applied Catalysis A: General*, 452 (2013) 105-116.
- [71] M.P. Gimeno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 996-1000.
- [72] B. Cook, D. Mousko, W. Hoelderich, R. Zennaro, *Applied Catalysis A: General*, 365 (2009) 34-41.
- [73] R.J. Gulotty, J.E. Pelati, A.R. Prunier JR, A.E. Schweizer JR, Dow Global Technologies Inc. En: US Patent application, (2010), US 2010/0312029 A1.
- [74] C. Schneider, M. Karches, J.C. Tsou, S. Ahrens, D. Stuetzer, BASF SE. En: US Patent Application, (2012), WO 2011/026744 A3.
- [75] F. Kiesslich, J.C. Tsou, A. Schulz, BASF SE. En: US Patent Application, (2011), US 2011/0060176 A1.
- [76] L. Iaccino, N. Sangar, E. Stavens, ExxonMobil Chemical Company. En: US Patent Application, (2007), US 2007/0276171 A9.

- [77] L.L. Iaccino, E.L. Stavens, N. Sangar, ExxonMobil Chemical Company. En: US Patent Application, (2007), US20070249879 A1.
- [78] H. Ma, Y. Ogawa, Meidensha Corporation. En: European Patent Application, (2010), WO2008149591A1.
- [79] H. Ma, R. Kojima, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 183-187.
- [80] Y. Mathieu, A. Corma, M. Echard, M. Bories, *Applied Catalysis A: General*, 469 (2014) 451-465.
- [81] S. Laforge, D. Martin, J.L. Paillaud, M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 92-103.
- [82] Y. Shu, D. Ma, L. Xu, Y. Xu, X. Bao, *Catalysis Letters*, 70 (2000) 67-73.
- [83] Z.R. Ismagilov, L.T. Tsikoza, E.V. Matus, G.S. Litvak, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 7(2005) 115-122.
- [84] E.V. Matus, O.B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, V.I. Zaikovskii, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, K.D. Dosumov, A.G. Mustafin, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 12 (2012) 1-8.
- [85] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 3560-3579.
- [86] M.A. Asensi, M.A. Cambor, A. Martínez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 427-436.
- [87] M.T. Portilla, F.J. Llopis, C. Martínez, S. Valencia, A. Corma, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 257-268.
- [88] A. Corma, A. Chica, J.M. Guil, F.J. Llopis, G. Mabilon, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 382-394.
- [89] A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, C. Martinez, F. Rey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174B (Zeolites and Related Materials) (2008) 1087-1090.

- [90] Z. Musilová-Pavlačková, M. Kubů, A. Burton, S. Zones, M. Bejblová, J. Čejka, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 393-400.
- [91] W. Liu, Y. Xu, S.T. Wong, L. Wang, J. Qiu, N. Yang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120 (1997) 257-265.
- [92] B.S. Liu, L. Jiang, H. Sun, C.T. Au, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5092-5100.

CAPÍTULO 5

Obtención y redistribución catalítica de alquilaromáticos a partir de la fracción BTX. Influencia de la topología de la zeolita

5.1. Introducción

En este capítulo se estudiarán una serie de procesos catalíticos para la obtención y redistribución de alquilaromáticos relacionados con la fracción BTX, tales como xilenos, etilbenceno, cumeno, etiltolueno y cimeno, en los que se emplean materiales zeolíticos. Todos estos aromáticos son de gran importancia para la industria petroquímica, pues son materias primas esenciales para otras industrias, tal y como se ha indicado en el *Capítulo 1*. Las zeolitas que se van a estudiar para cada proceso se han seleccionado teniendo en cuenta las dimensiones moleculares de los reactantes, productos primarios y los intermedios de reacción requeridos, así como las dimensiones topológicas de sus estructuras. Una parte de estas zeolitas seleccionadas presenta una estructura multiporo, con sistema de canales de distintas dimensiones que se cruzan. Estas zeolitas pueden presentar una selectividad de forma específica, conocida como control de tráfico molecular (*molecular traffic control*), y su interés radica en la posible difusión preferente de moléculas de distintos tamaños por los poros que mejor se ajustan a sus dimensiones, y en los beneficios que esto puede suponer desde el punto de vista de selectividad a los productos deseados (o de la velocidad de desactivación) [1].

5.2. Caracterización de las zeolitas estudiadas para procesos relacionados con la fracción BTX

Las propiedades físico-químicas de las muestras empleadas a lo largo de este capítulo se recogen en las Tablas 5.1 y 5.2. Se debe tener en cuenta que el procedimiento de síntesis empleado para obtener algunas de las zeolitas no permite obtenerlas con una densidad de centros ácidos y/o un tamaño de cristal controlado. Por lo tanto, en primer lugar se va a tomar a la zeolita ZSM-5 como referencia para estudiar el efecto de estas propiedades en cada una de las reacciones estudiadas. Para ello se dispone de tres muestras comerciales (TZP322, TZP302A y TZP302H) suministradas por TRICAT, con una relación Si/Al de ≈ 10.5 (medido por análisis químico, ICP) y distinto tamaño de cristal

(0.2, 0.9 y 1.8 μm , respectivamente), así como otra muestra comercial (CBV8020) suministrada por Zeolyst, con una relación Si/Al de 31 y un tamaño de cristal de 0.6 μm .

Las zeolitas Beta, MOR y USY empleadas también son muestras comerciales (CP811, CBV21A y CBV720, respectivamente), suministradas por Zeolyst. La relación Si/Al de las zeolitas Beta y MOR es aproximadamente 10, mientras que la muestra seleccionada de USY presenta una relación Si/Al de 15.

Tabla 5.1. Propiedades físico-químicas de las zeolitas estudiadas en este capítulo

Muestra	Código comercial	Si/Al (Proveedor)	ICP		S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{externa} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Tamaño de cristal (μm)
			T^4/T^3	Si/Ge					
<i>Zeolitas de poro medio</i>									
ZSM-5	TZP322	15	11.0	---	391	352	39	0.168	0.2
ZSM-5	TZP302A	15	10.0	---	368	355	13	0.169	0.9
ZSM-5	TZP302H	15	10.4	---	373	362	11	0.173	1.8
ZSM-5	CBV8020	40	31.0	---	389	343	46	0.168	0.6
MCM-22	---	---	9.5	---	465	372	93	0.178	0.3
IM-5	---	---	12.0	---	339	323	17	0.158	0.2-0.5
TNU-9	---	---	13.5	---	362	350	12	0.172	0.3-0.5
<i>Zeolitas multiporo</i>									
ITQ-13	---	---	38.7	13.3	343	325	17	0.160	0.3-0.5
ITQ-22	---	---	26.0	6.1	443	401	43	0.193	0.1-0.2
ITQ-39	---	---	13.0	---	547	352	195	0.170	0.1-0.15
ITQ-47	---	---	39.8	584.2	457	427	30	0.207	1-2
SSZ-33 (13)	---	---	12.8	---	533	496	37	0.239	0.2-0.5
SSZ-33 (25)	---	---	25.5	---	357	323	34	0.158	0.2-0.5
MOR	CBV21A	10	10.1	---	451	425	26	0.204	0.2-0.5
<i>Zeolitas de poro grande</i>									
Beta	CP811	13	9.9	---	587	387	200	0.184	0.17
USY	CBV720	15	15.0	---	630	563	67	0.280	0.5-0.8

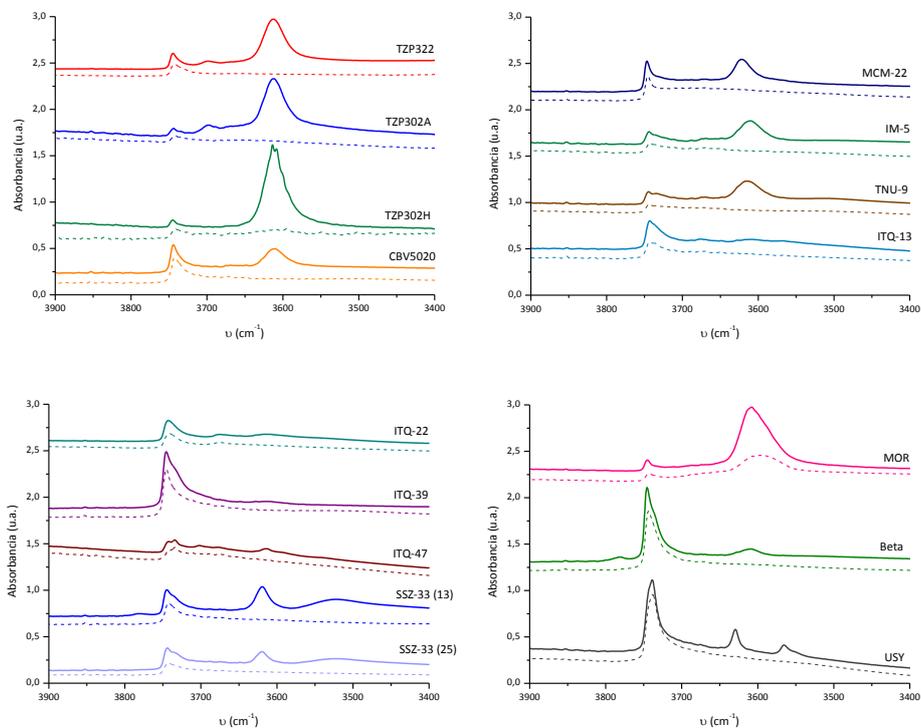


Figura 5.1. Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para todas las zeolitas puestas en estudio, tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a la primera temperatura (línea discontinua)

El resto de zeolitas han sido sintetizadas en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) siguiendo los procedimientos descritos en el *Capítulo 3*. Mediante un análisis por difracción de rayos X se ha podido corroborar en todos los casos su estructura cristalina. La relación Si/Al de la mayoría de zeolitas está en un mismo rango, comprendido entre 10 y 13. Para la zeolita SSZ-33 se han sintetizado dos muestras con distinta relación Si/Al, 13 y 25, con el objetivo de elegir la muestra más apropiada para el proceso catalítico a estudiar, pues se obtiene a partir del borosilicato lo que permite intercambiar el boro por el aluminio de forma controlada,. Por otro lado, la síntesis de algunos materiales requiere la presencia de germanio en su estructura, como en el caso de las zeolitas ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-47. En estos materiales el rango de la relación T(IV)/T(III) es más amplio, aunque en la zeolita ITQ-47 el contenido de germanio es muy pequeño, tal y como se

puede apreciar en Tabla 5.1. El tamaño de cristal de todas las muestras es comparable (0.2-0.5 μm), exceptuando la zeolita ITQ-47 (1-2 μm). Todas las muestras presentan morfología y propiedades texturales (superficie BET, superficie y volumen de microporo) en concordancia con lo descrito previamente en la bibliografía [2-12].

Las reacciones estudiadas requieren centros ácidos Brønsted con fortaleza media o alta [13]. Por lo tanto, con la finalidad de obtener información acerca de la densidad de centros ácidos, tanto Brønsted como Lewis, se ha empleado la técnica de espectroscopia de infrarrojo de transmisión empleando piridina como molécula sonda (Py-FTR). Con esta técnica también se puede obtener información acerca de la accesibilidad de la piridina a los centros ácidos, lo que resulta muy interesante porque su diámetro cinético es similar al de los aromáticos de la fracción BTX empleados como reactivos. Esta información se obtiene de la región de los silanoles (3400-3900 cm^{-1}). En la Figura 5.1 se muestra el espectro de IR para todas las muestras estudiadas, donde se observan claramente tres bandas: una a 3747 cm^{-1} correspondiente a los silanoles externos, otra a 3670 cm^{-1} relacionada con los grupos hidroxilos pertenecientes al Al extrared, y por último otra a 3620 cm^{-1} relacionada con los hidroxilos de los enlaces Si(OH)Al, que corresponde a la acidez Brønsted total de la zeolita. El grado de reducción de esta banda tras la exposición de la zeolita a la molécula básica proporcionará información acerca de la accesibilidad de estos centros [14]. El espectro correspondiente a la zeolita USY, en lugar de presentar una única banda a 3620 cm^{-1} , muestra dos bandas diferenciadas a 3630 y 3550 cm^{-1} correspondientes a los enlaces ácidos hidroxilos localizados en las supercajas (HF-OH) y en las cajas sodalitas (LF-OH) [15]. Al prestar atención a la banda relacionada con la acidez total a 3620 cm^{-1} , y comparar los espectros obtenidos tras el pre-tratamiento a 400°C en condiciones de vacío, y tras la adsorción de piridina y su desorción a 150°C, se observa que esta banda desaparece en el segundo espectro en todas las muestras. Esto indica que todos los centros ácidos son accesibles a la piridina, incluidos los de la muestra ZSM-5 de mayor tamaño de cristal (TZP302H), con la excepción de la zeolita MOR. En este caso, la piridina

es accesible al $\approx 65\%$ de sus centros, lo que se debe a que hay centros ácidos ubicados en los canales de 8R [16, 17], no accesibles a esta molécula sonda.

Tabla 5.2. Propiedades ácidas de las zeolitas estudiadas en este capítulo

Muestra	Código comercial	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$)				Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g}$)		
		B150	B250	B350	B350/B150	L150	L250	L350
<i>Zeolitas de poro medio</i>								
ZSM-5	TZP322	552	531	405	0.73	18	17	15
ZSM-5	TZP302A	486	424	359	0.74	10	6	4
ZSM-5	TZP302H	522	489	351	0.67	6	6	4
ZSM-5	CBV8020	222	213	173	0.78	22	15	13
MCM-22	---	297	269	191	0.64	67	61	53
IM-5	---	334	321	282	0.84	38	21	14
TNU-9	---	414	276	274	0.66	62	35	30
<i>Zeolitas multiporo</i>								
ITQ-13	---	108	107	66	0.61	32	31	26
ITQ-22	---	94	86	61	0.65	29	28	26
ITQ-39	---	121	51	22	0.18	239	194	184
ITQ-47	---	61	47	37	0.60	28	22	19
SSZ-33 (13)	---	476	451	395	0.83	117	115	96
SSZ-33 (25)	---	116	109	106	0.91	49	45	19
MOR	CBV21A	472	404	225	0.48	21	20	20
<i>Zeolitas de poro grande</i>								
Beta	CP811	250	234	137	0.55	221	219	211
USY	CBV720	292	274	171	0.59	59	47	38

En la Tabla 5.2 se recogen los valores de densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis obtenidos empleando los coeficientes proporcionados por Emeis [18]. El número de centros ácidos para las muestras estudiadas no es el mismo, ya que no disponían del

mismo contenido en aluminio. Así las muestras de las zeolitas ZSM-5, SSZ-33 (13) y MOR son las que presentan mayor densidad de centros ácidos Brønsted, mientras que las muestras ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-47 son las de menor. A pesar de la diferencia existente en la densidad total de centros ácidos, la relación entre los centros ácidos Brønsted fuertes y los totales para todas ellas, es igual o superior a 0.5, lo que significa que al menos la mitad de sus centros son de fortaleza alta.

5.3. Procesos para la obtención y redistribución de xilenos

En este primer apartado se van a estudiar los procesos para la obtención de xilenos, pues tal y como se ha indicado en el *Capítulo 1* son de gran importancia para la industria petroquímica. Los procesos estudiados para su obtención son la desproporcionación de tolueno y la alquilación de tolueno con metanol. Una vez obtenidos los xilenos en sus tres conformaciones *para*, *meta* y *orto*, se ha de tener en cuenta que el isómero más valioso desde el punto de vista de su aplicación comercial es el *para*, seguido por el *orto*, y en último lugar se encuentra el *meta*. Dado que este último es el más favorecido termodinámicamente, y se obtiene en mayor proporción, la industria emplea una unidad de isomerización con la finalidad de ajustar la oferta con la demanda de los isómeros del xileno. De ahí que se estudie también el proceso de isomerización de *meta*-xileno en este apartado.

5.3.1. Desproporcionación de tolueno

El objetivo planteado es estudiar y evaluar nuevas zeolitas en la reacción de desproporcionación de tolueno en condiciones próximas a las de la industria. Esta reacción permite producir mayoritariamente benceno y xileno, en cualquiera de sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), tal y como se esquematiza en la Figura 5.2. El estudio se ha llevado a cabo en fase gaseosa en un reactor tubular de lecho fijo en condiciones isoterma a 450°C y presión de 30 bar, empleando hidrógeno como gas de arrastre con una relación molar tolueno:H₂ = 1:4, tal y como se ha detallado en el *Capítulo 3*.

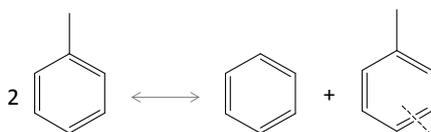
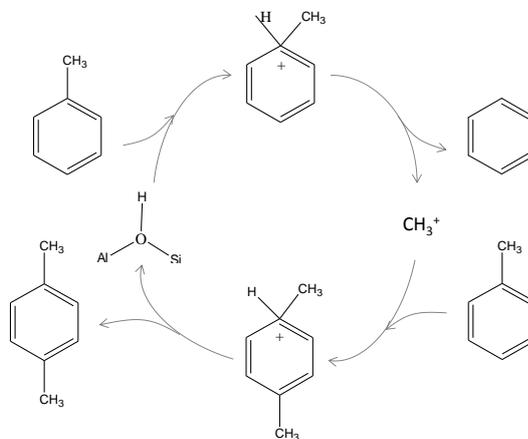


Figura 5.2. Esquema de la reacción de desproporción de tolueno

En este caso, las zeolitas ZSM-5 y MOR se toman como referencia, ya que son las empleadas a escala industrial [19-22]. La zeolita ZSM-5, con canales de poro medio (10R), permite conseguir una buena selectividad a *para*-xileno, mientras que la zeolita MOR, monodireccional con canales de poro grande (12R), consigue un buen rendimiento a xilenos. La diferencia fundamental es el acomodo de los intermedios de reacción, que implica la presencia de dos moléculas aromáticas formando un difenilmetano. Sin embargo, en algunos casos, se puede producir un mecanismo monomolecular que permitiría justificar la evolución del proceso en algunas zeolitas con espacio más restringido. En la Figura 5.3 se muestran los intermedios de esta reacción según el mecanismo mono- o bimolecular, propuesto por Xiong y col [23].

Para facilitar la comprensión y el análisis de los resultados obtenidos, se han clasificado las zeolitas estudiadas en cuatro grupos. En el primer grupo se encuentran las tres muestras comerciales de zeolita ZSM-5 (TZP322, TZP302A y CBV8020) con distintas propiedades físico-químicas. Con estas muestras se analizará el efecto de la densidad de centros ácidos y la difusión intracristalina en una misma estructura zeolítica, por ser parámetros importantes a tener en cuenta.

(M1)



(M2)

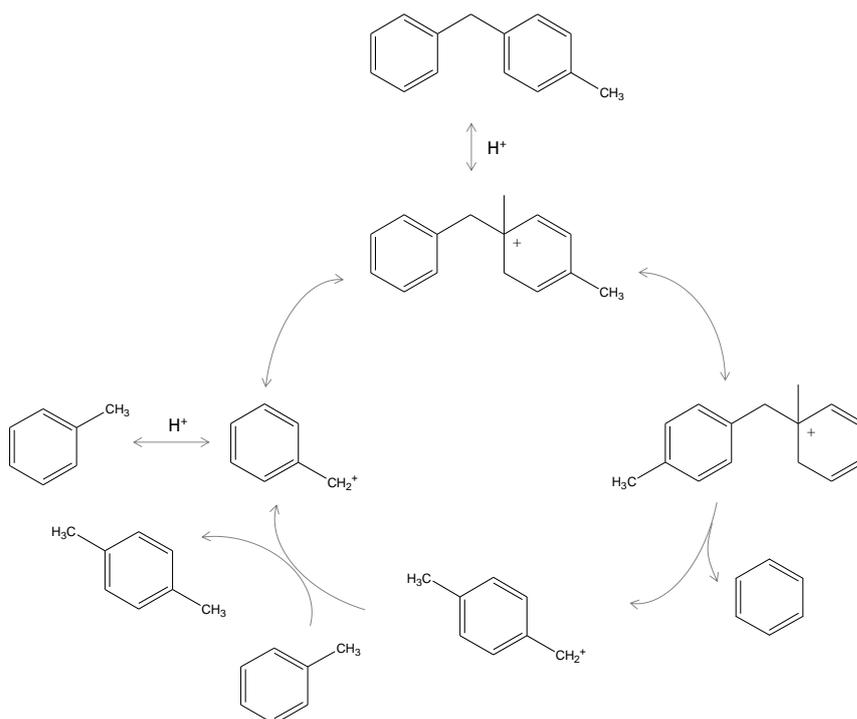


Figura 5.3. Mecanismo detallado de la reacción de desproporción de tolueno, monomolecular (M1) o bimolecular (M2) propuesto por Xiong y col. [23]

Tabla 5.3. Resultados experimentales de la reacción de desproporciónación de tolueno para las zeolitas dentro del rango de poro medio

	ZSM-5 (TZP322)	ZSM-5 (TZP302A)	ZSM-5 (CBV8020)	IM-5	TNU-9	MCM-22	ITQ-13
m _{catalizador} (g)	0.978	0.983	1.015	1.002	1.002	1.006	1.002
m/F (g·h/mol)	5.19	5.22	10.71	2.91	2.91	15.82	5.32
Actividad							
X _{Tolueno} (%)	27.4	26.8	16.9	34.7	28.2	41.2	24.6
Rendimiento (% peso)							
- C2-C5	0.8	0.5	0.6	0.5	0.3	4.3	0.3
- Benceno	15.8	10.5	10.3	17.6	11.6	27.6	9.1
- Etilbenceno	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1
- Xilenos	9.9	14.1	5.8	15.7	14.7	8.3	11.9
- Cumeno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
- Etiltoluenos	0.1	0.4	0.0	0.2	0.3	0.1	0.2
- Trimetilbencenos	0.3	0.5	0.1	0.6	0.5	0.2	0.2
- Otros aromáticos	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
- A10+	0.4	0.8	0.0	0.0	0.7	0.5	2.7

Tabla 5.4. Resultados experimentales de la reacción de desproporciónación de tolueno para las zeolitas multiporo (10 x 12R) y poro grande

	ITQ-22	ITQ-39	ITQ-47	SSZ-33	MOR (CBV21A)	Beta (CP811)	HYUS (CBV720)
m catalizador (g)	1.003	1.004	1.006	1.002	1.058	1.006	1.006
m/F (g·h/mol)	10.58	2.92	2.92	2.91	3.07	2.92	5.34
Actividad							
X _{Tolueno} (%)	30.8	30.1	29.7	54.5	42.9	31.7	28.6
Rendimiento (% peso)							
- C2-C5	0.5	0.4	0.3	1.0	0.5	0.5	0.4
- Benceno	12.6	17.2	13.3	21.7	18.0	11.2	10.1
- Etilbenceno	0.4	0.1	0.1	0.8	0.3	0.5	0.4
- Xilenos	14.9	11.5	12.7	22.5	20.4	15.5	15.3
- Cumeno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
- Etiltoluenos	0.7	0.1	0.3	1.0	0.5	0.9	0.4
- Trimetilbencenos	1.1	0.6	0.6	2.9	2.2	1.2	1.4
- Otros aromáticos	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
- A10+	0.3	0.2	2.0	4.1	0.8	1.8	0.7

En el segundo grupo se han incluido zeolitas de poro medio, tales como MCM-22, TNU-9, IM-5 e ITQ-13; esta última es una zeolita multiporo con canales de 9 y 10R, pero ha sido incluida en este grupo dado que las dimensiones de sus canales están comprendidas en este rango. En el tercer grupo, se encuentran las zeolitas multiporo ITQ-22, ITQ-47, ITQ-39 y SSZ-33, con canales de poro medio y grande (10 y 12R). El objetivo en este caso será observar los posibles beneficios al disponer canales con varias dimensiones en una misma estructura. Por último, en el cuarto grupo, se incluyen las zeolitas de poro grande, Beta, MOR y USY. Aunque la mordenita es de tipo multiporo con canales de 8 y 12R, su comportamiento catalítico corresponde a una zeolita de poro grande monodireccional, además se ha descrito como una buena zeolita para llevar a cabo reacciones bimoleculares de desproporciónación [1]. Una descripción detallada de la topología de las estructuras zeolíticas estudiadas y su caracterización se encuentra en el apartado 1.6 del *Capítulo 1* y en el apartado 5.2 del presente capítulo, respectivamente. Los resultados de conversión y rendimiento másico a cada uno de los productos formados, para un ensayo con cada zeolita, se muestra en las Tablas 5.3 y 5.4.

5.3.1.1. Actividad del proceso

La actividad del proceso se ha valorado realizando diversos ensayos en los que se ha variado el tiempo de residencia en el catalizador, manteniendo constante la masa de la muestra cargada (≈ 1 g) y modificando el caudal de tolueno alimentado (0.1-0.6 ml/min). El catalizador ha sido regenerado *in-situ* entre reacciones, tal y como se detalla en el *Capítulo 3*. Los valores de conversión de tolueno, para un tiempo en corriente de 30 segundos, en función del tiempo de residencia en el catalizador (m/F), se muestran en la Figura 5.4. En general cabe indicar que el comportamiento catalítico es bastante bueno para la mayoría de las zeolitas, ya que se alcanzan conversiones próximas al 50%, aunque no en todos los casos con el mismo tiempo de residencia. Las velocidades iniciales de reacción varían desde 0.025 mol/g·h para la ZSM-5 (CBV8020), que resulta ser la menos activa, hasta 0.187 mol/g·h para la SSZ-33.

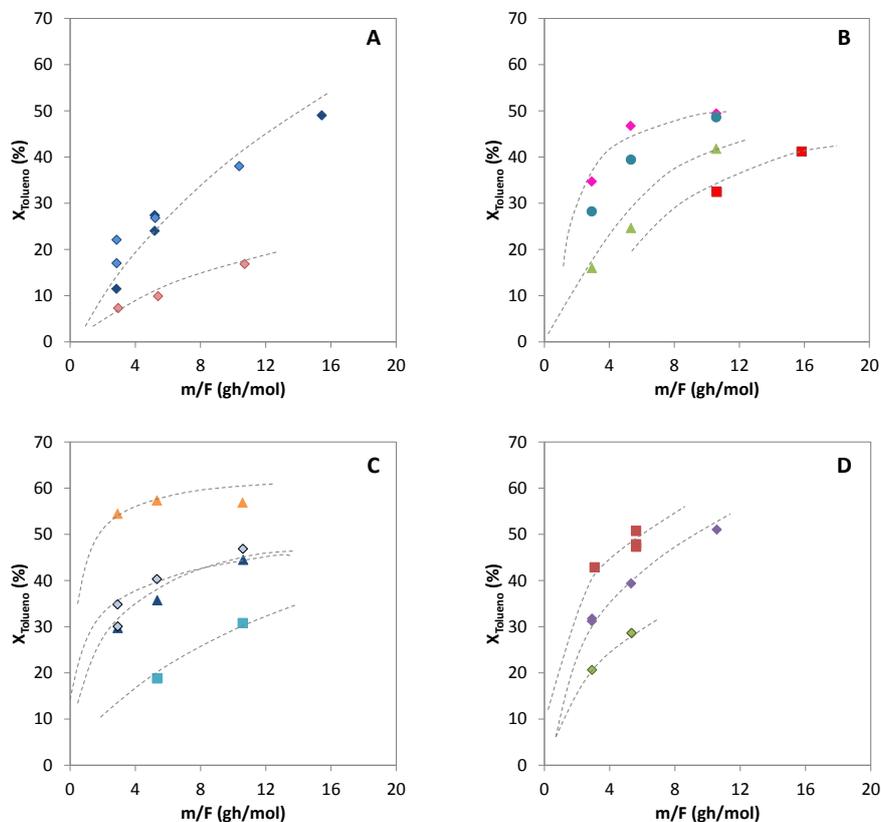


Figura 5.4. Conversión de tolueno en función del tiempo de contacto (m/F), condiciones de reacción: fase vapor, 450°C y 30 bar, TOS =30s para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), CBV8020 (\circ), (B) IM-5 (\bullet), TNU-9 (\circ), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\diamond), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), y (D) MOR (\blacksquare), Beta (\blacklozenge), USY (\blacklozenge)

Al comparar los resultados obtenidos con las distintas muestras de zeolita ZSM-5 (Figura 5.4-A) se observa claramente que el tamaño de cristal no repercute en la actividad del proceso, ya que las muestras suministradas por TRICAT (TZP322 y TZP302A) presentan una conversión prácticamente análoga. Sin embargo, sí se observa un efecto de la densidad de centros ácidos, ya que las muestras de TRICAT son más activas que la CBV8020, que tiene menor densidad de centros ácidos. Por tanto, se puede decir que hay un efecto significativo en la actividad del proceso al variar la densidad de centros ácidos. Si se representa la conversión de tolueno, para un mismo tiempo de contacto

($m/F = 5 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$), en función de la acidez total Brønsted para las distintas muestras ZSM-5, se obtiene una relación proporcional entre ambas magnitudes, tal y como se puede observar en la Figura 5.5.

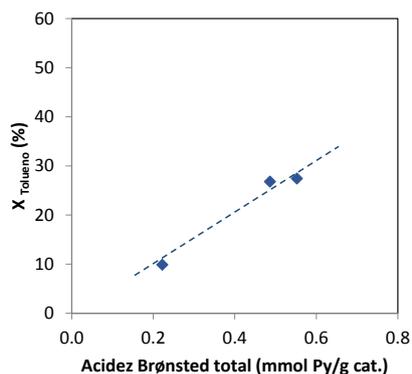


Figura 5.5. Conversión de tolueno en función de la densidad de centros ácidos Brønsted totales para las muestras comerciales de ZSM-5 para $m/F = 5 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$

Al valorar la actividad del resto de zeolitas de poro medio (Figura 5.4-B), las zeolitas IM-5 y TNU-9 proporcionan mayor actividad que las zeolitas MCM-22 e ITQ-13, resultando ser igual o incluso más activas que las muestras de ZSM-5, pese a disponer de menor densidad de centros ácidos Brønsted. Así, la MCM-22 presenta aproximadamente la mitad de centros ácidos Brønsted totales, mientras que la ITQ-13 dispone de hasta cinco veces menos, en comparación a la muestra ZSM-5 (TZP322), pero muestran una actividad parecida. Por lo tanto, la conversión de tolueno obtenida con las distintas estructuras zeolíticas indica claramente que no sólo depende de las propiedades ácidas del catalizador, sino también de la topología del mismo. Consecuentemente las zeolitas deben ser valoradas en este proceso no sólo por sus propiedades ácidas sino también por su capacidad para albergar los intermedios de reacción de este proceso.

En el grupo de las zeolitas multiporo (Figura 5.4-C), se observa que todas ellas proporcionan una conversión de tolueno elevada y comparable a la obtenida con

zeolitas de poro grande, tales como Beta y MOR (Figura 5.4-D). Este hecho es independiente de la densidad de centros ácidos que disponga la muestra, lo que resulta ser de nuevo un indicativo de la existencia de un mayor efecto de la topología de la zeolita en la actividad del proceso, en comparación a las propiedades ácidas de los materiales. Es importante remarcar que las zeolitas ITQ-22, ITQ-47 e ITQ-39 presentan una densidad de centros ácidos Brønsted muy baja, pero son capaces de proporcionar una conversión comparable a la zeolita MOR, empleada a escala industrial. Finalmente, destaca la zeolita SSZ-33 por ser la más activa, aunque cabe mencionar que es la de mayor densidad de centros ácidos Brønsted, además de disponer un 85% de estos de alta fortaleza (ver Tabla 5.2). En la bibliografía ya se ha descrito su buen comportamiento en esta reacción [24-28].

Dado que los materiales zeolíticos estudiados no disponen de la misma acidez, resulta interesante normalizar la conversión de tolueno por centro ácido de catalizador, con la finalidad de observar las topologías más eficaces para la reacción de desproporción de tolueno. Para ello, se ha calculado la actividad por centro (*turnover frequency*, TOF), para un tiempo en corriente de 30 segundos, y se ha representado en función de la velocidad espacial horaria másica (WHSV), agrupadas tal y como se ha descrito anteriormente (ver Figura 5.6). La actividad por centro (TOF) ha sido calculada como la velocidad de reacción dividida por la densidad de centros ácidos Brønsted totales de la zeolita, y la velocidad espacial horaria másica corresponde al flujo másico de tolueno alimentado dividido por la masa de catalizador; las ecuaciones empleadas han sido descritas en el *Capítulo 3*.

Al comparar las muestras de zeolita ZSM-5 (Figura 5.6-A) no se observa el efecto de la acidez sobre el TOF, lo que indica que la normalización de la actividad con el número de centros ácidos Brønsted es adecuada. Ahora bien, al comparar todas las estructuras zeolíticas de poro medio (Figura 5.6-A y -B) se puede observar claramente que la zeolita ITQ-13 es la más destacada en este grupo por proporcionar valores elevados de TOF, comparables al obtenido con la zeolita MOR (Figura 5.6-D). Sin

embargo, el resto de zeolitas de poro medio proporcionan valores muy próximos de TOF entre sí para cada velocidad espacial, resultando ser todos ellos un poco mayores al obtenido con las muestras de ZSM-5.

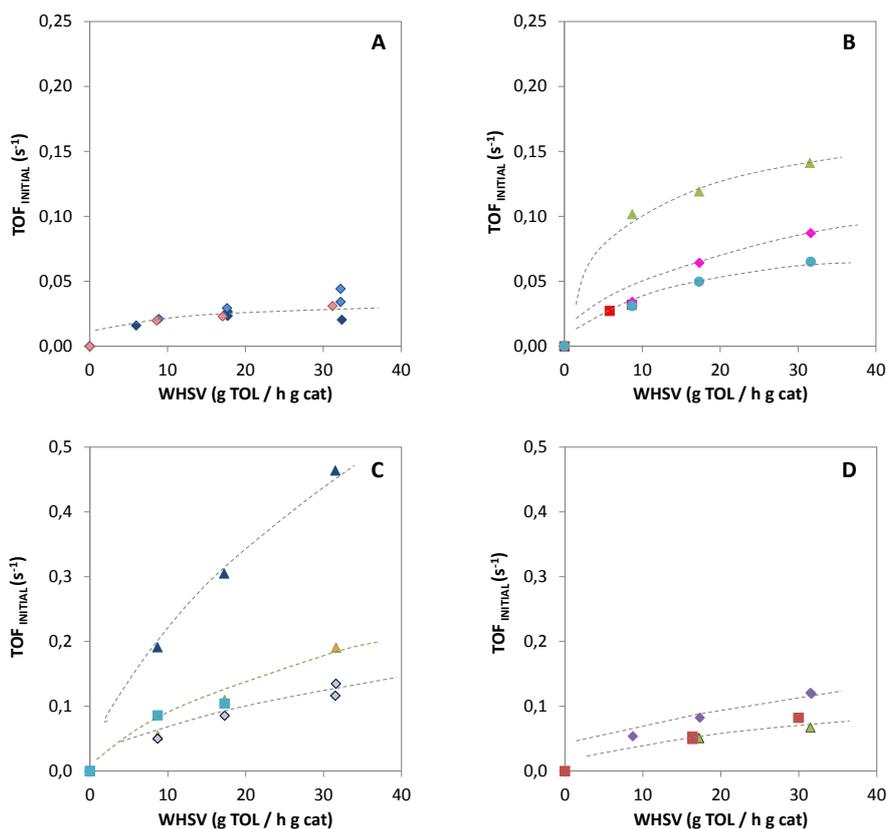


Figura 5.6. Actividad por centro activo (TOF) del proceso de desproporción de tolueno frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las distintas zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), CBV8020 (◊), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◇)

Con los valores de la actividad por centro (TOF) para las zeolitas multiporo (Figura 5.6-C) se observa que son mayores que los proporcionados por las zeolitas de poro medio (Figura 5.6-A y B) y poro grande (Figura 5.6-D), lo que resulta ser un claro indicativo del beneficio de disponer canales de 10 y 12R para esta reacción. Además cabe destacar que la zeolita ITQ-47 es considerablemente la de mayor actividad

intrínseca, ya que proporciona valores de TOF, dos e incluso tres veces superiores a los obtenidos con el resto de zeolitas.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que las zeolitas ITQ-13 y especialmente la ITQ-47 son las más eficientes para catalizar la reacción de desproporciónación de tolueno, pues presentan mayor número de eventos catalíticos por centro activo. Por lo tanto, todo parece indicar que la topología de las distintas zeolitas está jugando un papel importante, mayor que el de las propiedades físico-químicas y ácidas, para este proceso.

5.3.1.2. Selectividad y distribución de productos

Los productos primarios de la reacción de desproporciónación de tolueno, tal y como se ha comentado anteriormente, son benceno y xileno en sus tres conformaciones, siendo el isómero *para* el más demandado. No obstante, han detectado otros subproductos: hidrocarburos ligeros, etilbenceno, trimetilbencenos y otros aromáticos más pesados. Su formación supone una pérdida significativa de la efectividad del catalizador, y por lo tanto debe ser minimizada.

Las zeolitas de poro medio ZSM-5, TNU-9 e IM-5 alcanzan valores elevados de rendimiento a benceno y xileno (Tabla 5.3), con una moderada formación de impurezas. Sin embargo, la zeolita MCM-22 presenta un bajo rendimiento a xileno, además de una elevada formación de subproductos ligeros. Considerando los resultados de la zeolitas de poro grande y multiporo (Tabla 5.4), se puede resaltar que, aunque la zeolita SSZ-33 es la que alcanza un mayor rendimiento a xilenos, también es la que muestra la mayor cantidad de subproductos pesados.

Con el fin de completar este estudio se ha representado en las Figuras 5.7 y 5.8 las curvas de selectividad a xilenos y benceno, respectivamente. Para ello, se ha representado el rendimiento a estos productos en función de la conversión de tolueno.

Para facilitar el análisis de los resultados se han dividido las zeolitas en los cuatro grupos anteriormente descritos.

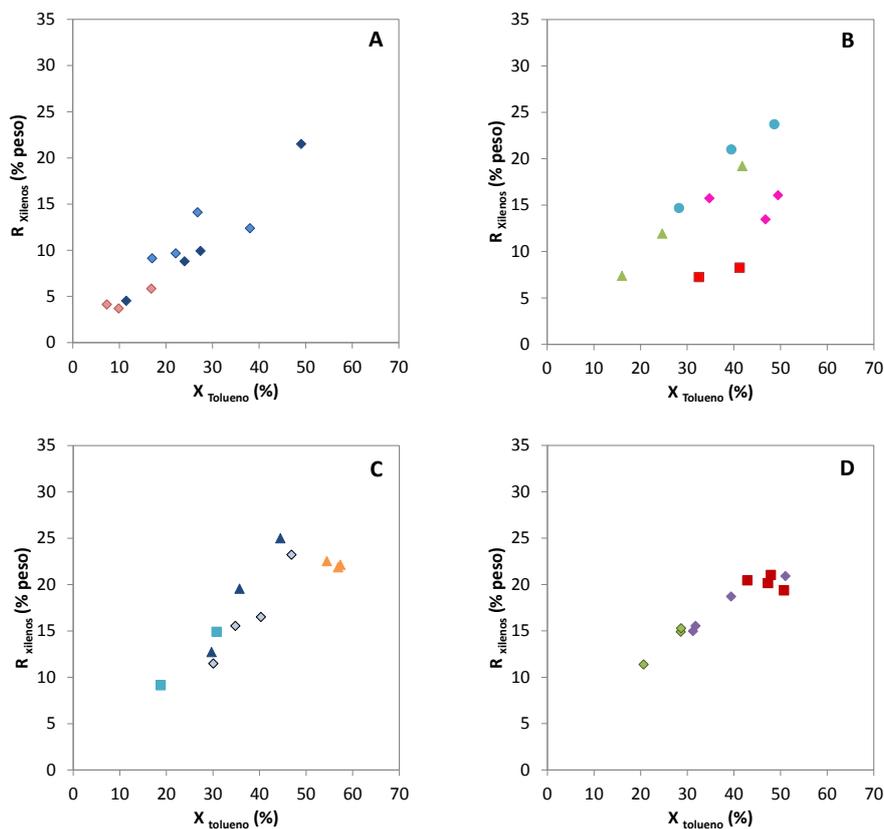


Figura 5.7. Rendimiento a xilenos en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◇)

Respecto a las distintas muestras de zeolita ZSM-5, se puede decir que los valores de rendimiento a xilenos (Figura 5.7-A) son muy parecidos en todas ellas, dado que siguen la misma tendencia. Al observar las curvas de selectividad a xileno obtenidos con el resto de zeolitas de poro medio (Figura 5.7-B), sí que se encuentran diferencias significativas entre las mismas. Las zeolitas ITQ-13 y TNU-9 son las que alcanzan valores mayores de rendimiento a xilenos, comparables a los obtenidos con la ZSM-5. En estos

casos, se debe tener en cuenta la presencia de cavidades en el interior de estas estructuras zeolíticas, ya que su presencia permitiría la formación de los intermedios de la reacción bimolecular con mayor facilidad. Sin embargo, dadas las pequeñas aberturas de los canales de 10R en la zeolita ITQ-13 (ver Tabla 1.3 en *Capítulo 1*), los productos de esta reacción tendrían grandes dificultades para difundir hacia el exterior, además tal y como señalan Llopis y col. [10], los coeficientes de difusión estimados para los xilenos son significativamente menores en esta zeolita en comparación con la ZSM-5, por lo que se podría suponer que una parte significativa de esta reacción tiene lugar en la superficie externa o en las bocas de sus poros. En el caso de la zeolita IM-5, el rendimiento a xileno queda un poco por debajo del correspondiente a las zeolitas ITQ-13, TNU-9 y ZSM-5, lo que podría deberse a la compleja conectividad de sus canales, que podría dificultar la difusión de los xilenos hacia el exterior favoreciendo la obtención de benceno (ver Figura 5.8-B).

Por otro lado, la MCM-22 a pesar de disponer grandes cavidades en su estructura, no proporciona un elevado rendimiento a xilenos (Figura 5.7-B), siendo este inferior al alcanzado por la zeolita ZSM-5. En las supercavidades de la zeolita MCM-22, sí es posible la formación de estos intermedios de la reacción de desproporción de tolueno, así como la formación de otros intermedios de mayor volumen, como por ejemplo los descritos para las reacciones de transalquilación. Sin embargo, la difusión de estos productos hacia el exterior de la estructura zeolítica, podría estar restringida por las pequeñas aberturas de los poros que dan acceso a estos canales ($5.3 \times 4.0 \text{ \AA}$), favoreciéndose en este caso la difusión del benceno (Figura 5.8-B), así como hidrocarburos ligeros (Tabla 5.3), subproductos que pueden ser formados a partir de reacciones de dealquilación y craqueo [21]. Todo indica que la selectividad a xilenos no depende tanto de las propiedades físico-químicas de esta zeolita, sino que influye preferentemente la topología del catalizador.

En cuanto a las zeolitas multiporo con canales de 10 y 12R (Figura 5.7-C), muestran mejores rendimientos a xilenos que las zeolitas de poro medio (Figura 5.7-A y

B), siendo también ligeramente superiores a los obtenidos con las zeolitas de poro grande (Figura 5.7-D), para una conversión determinada. Por lo tanto, se vuelve a apreciar el beneficio de disponer canales con varias dimensiones en una misma estructura zeolítica para llevar a cabo la reacción de desproporciónación de tolueno.

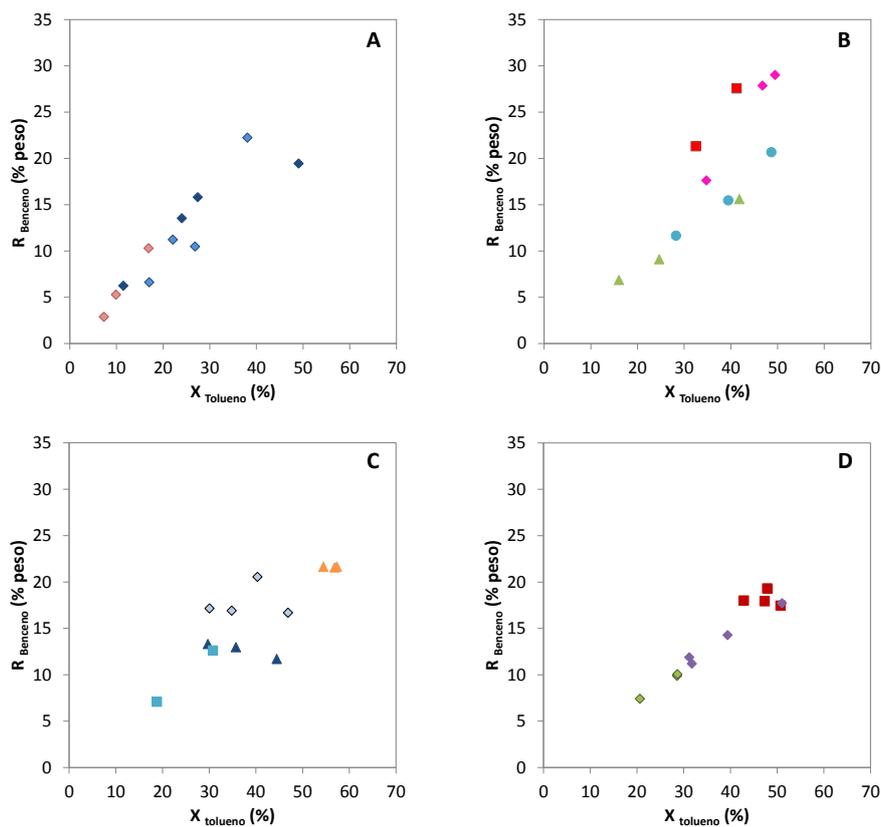


Figura 5.8. Rendimiento a benceno en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), CBV8020 (◊), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◇)

Los xilenos formados pueden seguir reaccionando mediante procesos de desproporciónación o transalquilación con tolueno para formar trimetilbencenos (TMB) en sus tres posibles conformaciones. En la Figura 5.9 se ha representado el rendimiento másico de TMB en función de la conversión de tolueno. La formación de este producto

se favorece ligeramente en las zeolitas multiporo, con canales de 10 y 12R, y en zeolitas de poro grande en comparación a las zeolitas de poro medio. Esto se debe a que se dispone de mayor espacio en el interior de estas estructuras, permitiendo la formación de los voluminosos intermedios de reacción requeridos, y su difusión hacia el exterior de la estructura zeolítica a través de los canales de 12R.

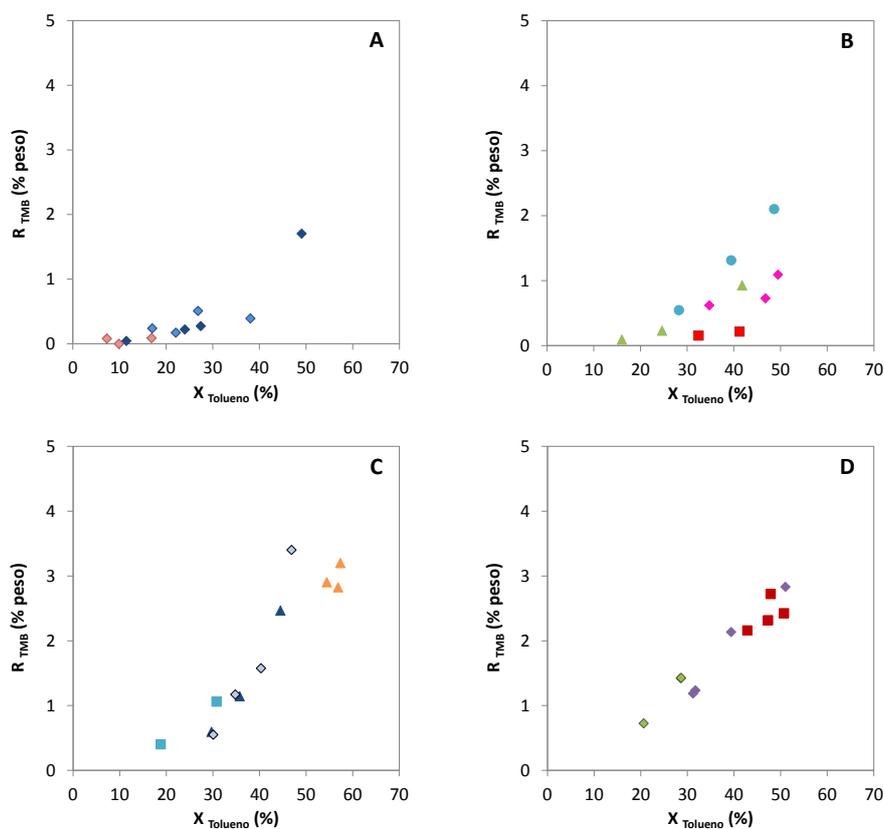


Figura 5.9. Rendimiento a trimetilbenceno en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◆)

También es importante conocer la proporción de cada uno de los isómeros del xileno con la finalidad de valorar si alguna de las zeolitas estudiadas favorece la producción del isómero *para*. La distribución normalizada de los xilenos para todas las

zeolitas comparada con la proporcionada por el equilibrio termodinámico a 450°C se muestra en la Figura 5.10. En ella se evidencia por una parte que no se encuentran diferencias significativas entre ellas y además se aproximan al equilibrio termodinámico, a excepción de la zeolita ITQ-47, la cual favorece ligeramente la formación del isómero *para* en comparación al resto. En este caso, se ha de tener en cuenta que el tamaño de cristal de la zeolita ITQ-47 empleada es elevado en comparación al resto, aunque no se ha evidenciado su efecto al estudiar las distintas muestras de zeolita ZSM-5; no obstante, otras propiedades físico-químicas también pueden afectar a la distribución de productos, como la densidad y la localización de centros ácidos. Para el resto de zeolitas se debe considerar la formación preferente de *para*-xileno es rápidamente llevada al equilibrio termodinámico con los otros dos isómeros, pues la constante de velocidad intrínseca correspondiente a la isomerización, k_i , es normalmente al menos un orden de magnitud más grande que la constante de velocidad intrínseca de desproporciónación, k_D . Olson y Haag [29] ya revelaron que k_i puede llegar a alcanzar un valor de 7000 veces superior a k_D para la estructura MFI.

Por tanto, ninguna de las zeolitas estudiadas presenta una *para*-selectividad apreciable en estas condiciones de trabajo. Para conseguir un catalizador selectivo a *para*-xileno se ha de modificar la zeolita mediante tratamiento post-sintéticos [30], con la finalidad de conseguir un bloqueo parcial de los poros (aumentar la tortuosidad de los mismos o reducir su diámetro efectivo) o bien mediante la pasivación de la superficie externa, siendo las estrategias fundamentales las propuestas por Weisz [31], y Olson y Haag [29]. En este trabajo, no se ha considerado ningún tratamiento para favorecer la *para*-selectividad, pues únicamente se pretende determinar el comportamiento de estructuras zeolíticas nuevas en la reacción de desproporciónación, tales como ITQ-13, ITQ-22, ITQ-39 e ITQ-47.

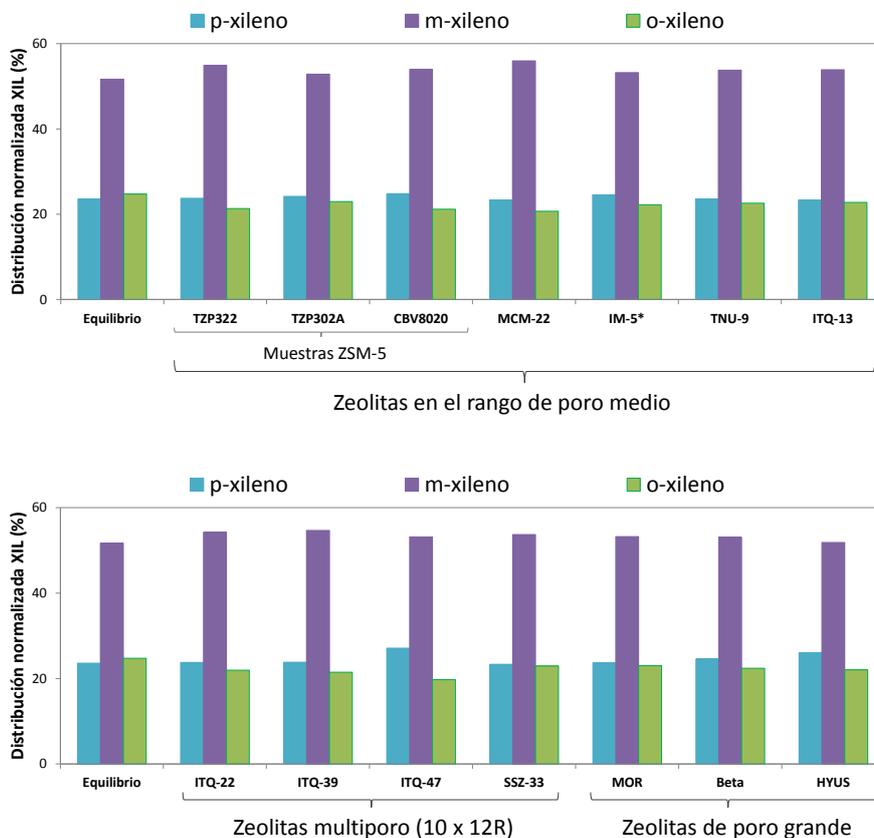


Figura 5.10. Distribución de xilenos normalizada para todas las zeolitas puestas en estudio en comparación al equilibrio termodinámico a 450°C

5.3.1.3. Efecto de la desactivación

Además de valorar la conversión inicial para cada una de las estructuras zeolíticas, se ha de tener en cuenta el efecto de la desactivación, ya que es otro factor muy importante a la hora de determinar la posible aplicación industrial de una zeolita para un proceso catalítico determinado.

Para analizar el comportamiento de desactivación de todas las zeolitas estudiadas, agrupadas tal y como se ha descrito anteriormente, se ha estudiado la evolución de la conversión relativa de tolueno en función del tiempo en corriente (TOS).

Los resultados son dispares, ya que hay zeolitas que prácticamente no pierden actividad, frente a otras que sufren una fuerte desactivación (Figura 5.11). Así en primer lugar, cabe mencionar que las zeolitas ZSM-5 (independientemente de la densidad ácida y tamaño de cristal de la muestra), ITQ-13, SSZ-33 y MOR son las que sufren menor desactivación, en el periodo de tiempo estudiado. Sin embargo, las zeolitas ITQ-22 y USY son las que sufren una elevada disminución de la conversión.

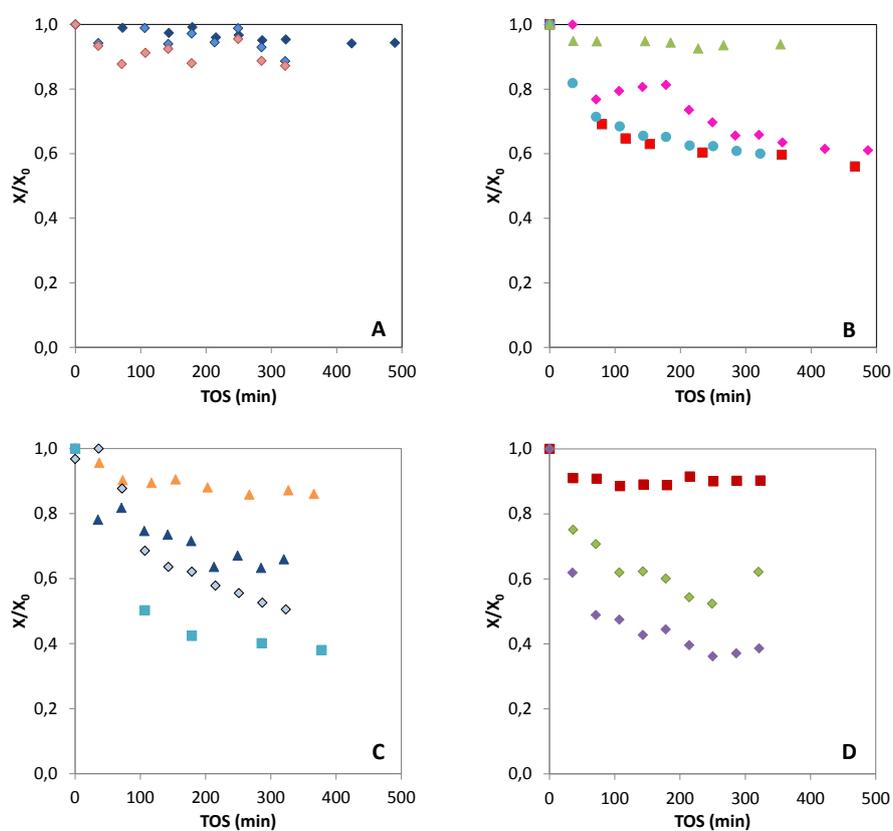


Figura 5.11. Evolución de la conversión relativa de tolueno en función del tiempo en corriente en el proceso de desproporciónación de tolueno (450° , $H_2:ToI = 4:1$, $P = 30$ bar), para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\diamond), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), y (D) MOR (\blacksquare), Beta (\blacklozenge), USY (\blacklozenge)

La baja desactivación obtenida con la zeolita ITQ-13, podría estar relacionada con que la reacción se produzca en una proporción significativa sobre la superficie externa o en las bocas de los poros, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía para la reacción de desproporciónación de m-xileno [10]. Además en la bibliografía se reivindica el empleo de la zeolita ITQ-13 para procesos reactivos relacionados con compuestos aromáticos [32-34].

La ausencia de desactivación en el caso de la zeolita MOR se podría relacionar con la ausencia de cruces en su estructura, por las dimensiones de las moléculas involucradas en este proceso únicamente pueden difundir por sus canales lineales de 12R, tanto el reactivo como los productos de reacción. Así los canales de 8R dispuestos a lo largo de los canales de poro grande, actúan como ensanchamiento del canal de 12R, donde se puede favorecer la formación de los intermedios voluminosos. Podría ser interesante realizar un estudio teórico computacional con la finalidad de vislumbrar como se ajusta el diámetro cinético de las moléculas involucradas, así como los intermedios de esta reacción, en la estructura MOR, y consecuentemente en otras zeolitas. Respecto a la zeolita SSZ-33, se ha descrito en la bibliografía que se comporta como una zeolita de poro grande, pues a pesar de estar formada por canales de poro medio y grande, los canales de 10R actúan más bien como ventanas que conectan los canales de 12R [1], lo que podría provocar el mismo efecto que en la zeolita MOR.

Para el resto de estructuras zeolíticas el efecto de desactivación es mayor, independiente de que sean de poro medio, grande o multiporo. Si se trata de relacionar este hecho con la topología de la estructura se puede argumentar que las zeolitas de poro medio, TNU-9 y MCM-22, disponen de cavidades en su interior lo que podría favorecer la proliferación de moléculas más voluminosas dificultando su difusión al exterior por los poros de 10R, bloqueando los canales de las mismas, lo que se puede traducir en una mayor desactivación. Por otro lado, en la zeolita IM-5 se observa una desactivación análoga a la obtenida con la TNU-9, a pesar de no disponer cavidades. Sin embargo, esta estructura tiene una compleja conectividad de sus canales, de este modo

las moléculas formadas podrían encontrar grandes dificultades difusionales a la hora de desalojar el interior de la misma.

En cuanto a las zeolitas multiporo ITQ-22, ITQ-39 e ITQ-47 presentan una desactivación mayor, aunque comparable a zeolitas de poro grande, como Beta y USY (ver Figura 5.11-C y D). Se ha de tener en cuenta que la actividad inicial con estas zeolitas es buena, tal y como se ha indicado en el apartado 5.3.1.1, pero no la mantienen a lo largo del tiempo de reacción estudiado. Esto se podría relacionar con que la formación de coque bloquea de forma significativa los canales, donde se desarrolla este proceso. También se puede remarcar que la densidad de centros ácidos en estas zeolitas es mucho menor al de las zeolitas MOR y SSZ-33 (ver Tabla 5.2), por lo que cabría especular que si estas estructuras dispusieran de mayor densidad de centros ácidos podría verse minimizado el efecto de desactivación. Esta desactivación del catalizador podría ser atenuada con la incorporación de metales con capacidad hidrogenante, los cuales reducen la formación de coque y prolongan la vida del catalizador [35, 36].

Resulta interesante estudiar la evolución de la selectividad a xilenos en función del tiempo en corriente, con la finalidad de ver si esta se ve modificada al coquizarse el catalizador. Para ello se ha representado en la Figura 5.12 la selectividad a xileno en función del tiempo en corriente, para las zeolitas de poro medio (ITQ-13 y TNU-9) y multiporo (SSZ-33 e ITQ-47) más destacas, en comparación a las zeolitas ZSM-5 y MOR que se toman como referencia. La selectividad global a xilenos en las zeolitas de poro medio no se ve modificada con el tiempo en corriente, pero cabe mencionar que la TNU-9 sufre una significativa desactivación por lo que a pesar de mantener su selectividad con el TOS, el rendimiento a este producto disminuye. En el caso de las zeolitas multiporo, la SSZ-33 no varía su selectividad a xilenos, mientras que en la ITQ-47 se produce un aumento significativo de casi un 20%. De modo que aunque sufre una desactivación del 35% en 320 min, tal y como se ha visto con anterioridad, el aumento de selectividad a xilenos con el TOS compensa, en este caso, el efecto de desactivación.

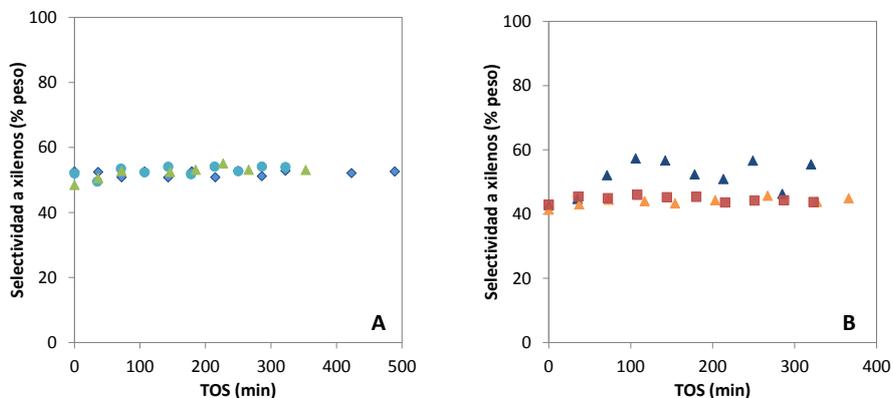


Figura 5.12. Evolución de la selectividad a xilenos en función del tiempo en corriente para las zeolitas: (A) TZP302A (◆), TNU-9 (●), e ITQ-13 (▲) y (B) MOR (■), SSZ-33 (▲) e ITQ-47 (▲)

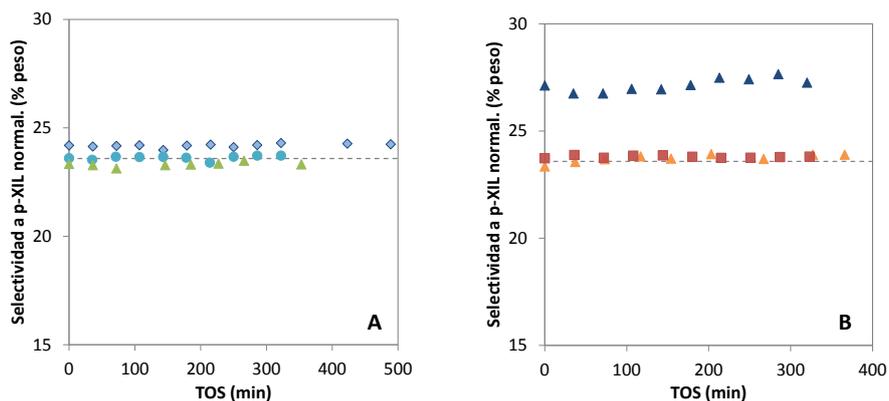


Figura 5.13. Evolución de la selectividad normalizado a p-xileno en función del tiempo en corriente para las zeolitas: (A) TZP302A (◆), TNU-9 (●), e ITQ-13 (▲) y (B) MOR (■), SSZ-33 (▲) e ITQ-47 (▲)

La evolución de la proporción relativa del *para*-xileno en función del TOS se muestra en la Figura 5.13 para las zeolitas antes señaladas, además se ha indicado en el gráfico el valor del equilibrio termodinámico. A la vista de los resultados, cabe remarcar que la proporción relativa del *para*-xileno no se modifica significativamente con el TOS. Asimismo, la zeolita ITQ-47 es la única que se desmarca del valor en el equilibrio termodinámico, quedando un 3% por encima de este para todo el TOS estudiado. Sin

embargo, el resto de zeolitas alcanzan un valor muy próximo al otorgado por el equilibrio termodinámico en las condiciones de trabajo. Esta mayor *para*-selectividad con la zeolita ITQ-47, podría estar relacionada al mayor tamaño de sus cristales y su baja densidad de centros ácidos (Tabla 5.1), hecho que, no se ha podido corroborar mediante las distintas muestras de ZSM-5 estudiadas.

5.3.1.4. Conclusiones

La comparación de distintas muestras comerciales de ZSM-5 permite concluir que el tamaño de cristal no tiene un efecto tan significativo como la densidad de centros ácidos Brønsted en esta reacción. Cuando se han estudiado otras estructuras zeolíticas, distintas a la ZSM-5, y se ha normalizado la actividad por centro (TOF) se ha podido observar que su comportamiento catalítico depende en gran medida de la topología de la zeolita, lo que ha permitido identificar a las zeolitas ITQ-13 e ITQ-47 como las más adecuadas para llevar a cabo esta reacción.

De las zeolitas de poro medio estudiadas destaca la ITQ-13, por proporcionar una buena actividad por centro activo, por no sufrir una fuerte desactivación y por presentar un buen rendimiento a xilenos. Además, la producción de xilenos se mantiene constante durante el tiempo de reacción estudiado, presentándose como una buena alternativa a la ZSM-5 para su posible aplicación industrial.

También ha quedado evidenciado el beneficio de las zeolitas multiporo por disponer de canales con diámetro de poro de 10 y 12R en una misma estructura. De entre estas zeolitas destacan la ITQ-47 y la SSZ-33, para esta última ya ha sido descrito previamente su uso para esta reacción [26-28]. Por otro lado, la zeolita ITQ-47 es la más activa por centro activo, además de ser ligeramente más *para*-selectiva al resto de estructuras estudiadas. El inconveniente que presenta esta zeolita es la desactivación, por lo que si se pudiese atenuar este efecto, bien sea por la reducción del tamaño de cristal, mayor disposición de número de centros ácidos, o incorporando algún

componente metálico, se podría proponer como un buen catalizador para su aplicación en esta reacción.

5.3.2. Alquilación de tolueno con metanol

Otro proceso catalítico para la obtención de xilenos es la alquilación de tolueno con metanol. Esta reacción se ha llevado a cabo en fase gas a 300°C y presión atmosférica, tal y como se ha descrito en el *Capítulo 3* de la presente tesis. La actividad del proceso se ha determinado valorando el % molar de tolueno reaccionado, a partir de los productos aromáticos formados, y se ha normalizado teniendo en cuenta la relación molar de reactivos en el alimento (tolueno:metanol = 4:1). La reacción de alquilación de tolueno con metanol transcurre mediante la quimisorción del metanol en los centros ácidos de la zeolita, formando mayoritariamente dimetil-éter, para alquilar al tolueno en sus posiciones *orto* y *para* en la proporción estadística de dos a uno [37]. Al disponer de tolueno como reactante también se puede producir la reacción de desproporciónación del mismo, por lo que los procesos de alquilación y desproporciónación competirán. En ambos procesos el producto principal son los xilenos, sin embargo en la reacción bimolecular de desproporciónación también se produce benceno y otros aromáticos derivados de este, y la presencia de estos productos será un indicativo de si se produce el proceso de desproporciónación.

Dado que el objetivo es el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con metanol, se han seleccionado únicamente materiales con dimensiones de sus canales dentro del rango de poro medio (ZSM-5, IM-5, TNU-9, MCM-22 e ITQ-13), con el fin de favorecer esta reacción en lugar de la de desproporciónación, ya que esta última requiere de mayor espacio para la formación del intermedio de reacción más voluminoso. Para la estructura zeolítica MFI se han seleccionado tres muestras comerciales suministradas por TRICAT con distinto tamaño de cristal, con la finalidad de estudiar el efecto de éste en la reacción. Las propiedades físico-químicas de las muestras

empleadas, se pueden consultar en el apartado 5.2. En las Tablas 5.5 y 5.6 se detalla la actividad y selectividad de productos para un ensayo con cada catalizador.

Tabla 5.5. Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con metanol para las distintas muestras de zeolita ZSM-5

	ZSM-5 (TZP322)	ZSM-5 (TZP302A)	ZSM-5 (TZP302H)
m catalizador (mg)	99.3	180.1	179.9
m/F (g·h/mol)	0.550	0.997	0.774
Actividad			
X _{Tolueno} (%) ^a	17.1	15.6	14.1
X _{Metanol} (%)	64.9	75.8	63.4
Selectividad (% molar)^b			
- Benceno	0.0	1.5	1.1
- Etilbenceno	0.0	0.0	0.0
- Xilenos	86.4	85.3	86.4
- Cumeno + etiltoluenos	3.1	6.5	6.3
- Cimenos	3.0	2.4	0.9
- Trimetilbencenos	5.4	2.9	2.9
- Tetrametilbencenos	1.6	0.7	0.7
- Pentametilbencenos	0.0	0.0	0.0
- Otros aromáticos	0.4	0.7	1.7

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Tolueno:Metanol = 4.

^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de tolueno.

Tabla 5.6. Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con metanol para las zeolitas dentro del rango de poro medio

	IM-5	TUN-9	MCM-22	ITQ-13
$m_{\text{catalizador}}$ (mg)	74.0	92.0	91.0	72.1
m/F (g·h/mol)	0.956	0.324	0.392	0.466
Actividad				
X_{Tolueno} (%) ^a	10.3	36.8	20.1	21.5
X_{Metanol} (%)	61.3	74.6	56.5	65.3
Selectividad (% molar)^b				
- Benceno	2.3	7.6	6.0	0.0
- Etilbenceno	0.0	0.4	0.0	0.0
- Xilenos	91.8	81.2	81.0	91.3
- Cumeno + etiltoluenos	0.0	1.8	0.0	0.0
- Cimenos	0.0	1.7	0.9	0.0
- Trimetilbencenos	3.9	5.8	9.7	8.3
- Tetrametilbencenos	0.0	0.6	1.2	0.4
- Pentametilbencenos	0.0	0.0	0.2	0.0
- Otros aromáticos	2.1	1.0	0.9	0.0

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Tolueno:Metanol = 4.

^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de tolueno.

5.3.2.1. Actividad del proceso

Con la finalidad de valorar la actividad de las zeolitas estudiadas en este proceso, en la Figura 5.14 se ha representado los valores experimentales del grado de conversión de tolueno normalizado, para un TOS = 10 segundos, frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). En las distintas muestras de zeolita ZSM-5, la correspondiente al menor tamaño de cristal presenta ligeramente mayor conversión del tolueno en comparación a las de otras dos muestras, las cuales presentan valores análogos, por lo que se puede decir que el tamaño de cristal no tiene influencia significativa en cuanto a la conversión del tolueno. Para el resto de zeolitas, claramente

la más destacada es la TNU-9, seguido de las zeolitas ITQ-13 y MCM-22 que presentan un comportamiento comparable a la ZSM-5, mientras que los niveles de conversión más bajos corresponden a la IM-5.

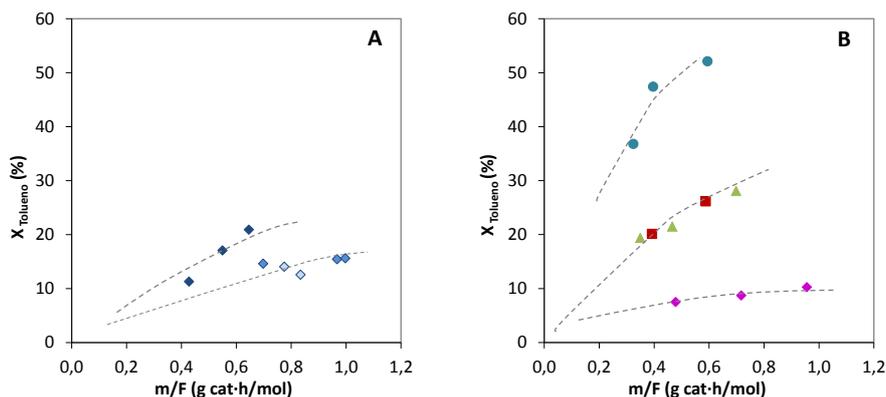


Figura 5.14. Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TNP322 (◆), TNP302A (◇), TNP302H (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)

Ahora bien, estos resultados parecen indicar que el número de centros ácidos no es determinante para obtener una mayor o menor conversión, pues las muestras de zeolita ZSM-5 son las de mayor densidad de centros ácidos y no son las más activas. Con el objetivo de normalizar la conversión de tolueno por centro activo en el catalizador, se ha calculado el turnover frequency (TOF) para todas las muestras estudiadas, y se ha representado en función de la velocidad espacial horaria másica (WHSV), ver Figura 5.15. Las muestras de zeolita ZSM-5 (independiente del tamaño de cristal) presentan los mismos valores de TOF, indicativo de una adecuada normalización, por lo que permite que estos valores puedan utilizarse como un reflejo de la topología de los materiales. La zeolita IM-5 presenta valores análogos a la ZSM-5, pues ambas estructuras son de poro medio con cruces sin cavidades. El resto de zeolitas estudiadas sí contienen cavidades y los valores de TOF que presentan son significativamente mayores, destacando la ITQ-13. Por el hecho de disponer cavidades o ensanchamientos en una estructura zeolítica de poro medio, tal y como se ha comentado con anterioridad, se pueden producir tanto

la reacción de alquilación como la de desproporciónación de tolueno. Con el fin de vislumbrar las zeolitas más adecuadas para llevar a cabo esta reacción, no sólo es necesario evaluar la conversión por centro activo, sino también la distribución de productos, y determinar así cuál de las dos reacciones competitivas tiene lugar en mayor medida.

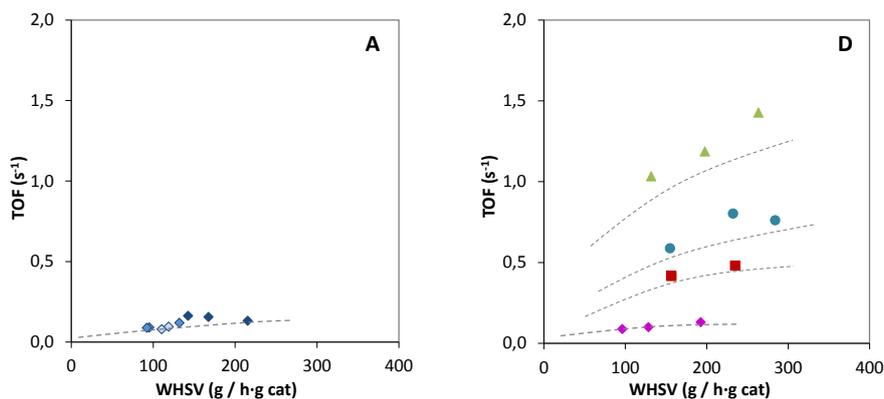


Figura 5.15. Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◊), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)

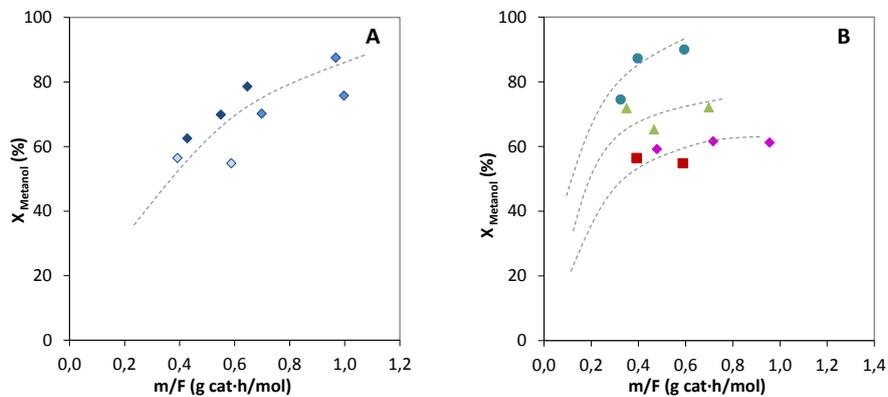


Figura 5.16. Conversión de metanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◊), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)

Además, dado que en este proceso están implicados dos reactantes, también se ha de tener en cuenta la conversión del metanol que se ha representado en la Figura 5.16 frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). En este caso, a diferencia de la conversión del aromático, sí que hay una mayor dependencia con la densidad de centros ácidos de la zeolita, y a mayor número de centros ácidos Brønsted se obtiene mayor conversión del alcohol; la excepción es la zeolita ITQ-13, que es la que posee menor densidad de centros ácidos y presenta una actividad comparable a las muestras de ZSM-5.

5.3.2.2. Selectividad y distribución de productos

Al representar la selectividad al producto principal, xilenos, en función del grado de conversión normalizado de tolueno (Figura 5.18), se observa en primer lugar, que en todos los casos los valores son superiores al 80%, aunque esta selectividad disminuye ligeramente a medida que aumenta la conversión. También cabe destacar que no se aprecian diferencias entre las distintas muestras de zeolita ZSM-5, lo que se interpreta como que el tamaño de cristal no afecta a la selectividad al producto principal. Este hecho corrobora que la reacción se lleva a cabo en condiciones donde las etapas de difusión intracrystalina no son las controlantes. En cuanto al resto de zeolitas, se encuentran dos tendencias claramente diferenciadas, las zeolitas IM-5 e ITQ-13 son hasta un 10% más selectivas que la MCM-22 y la TNU-9, mientras que la ZSM-5 proporciona valores intermedios.

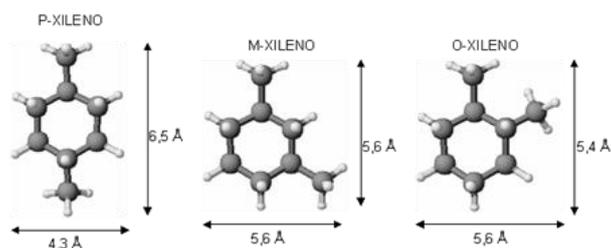


Figura 5.17. Dimensiones moleculares de los isómeros *para*-, *meta*- y *orto*-xileno

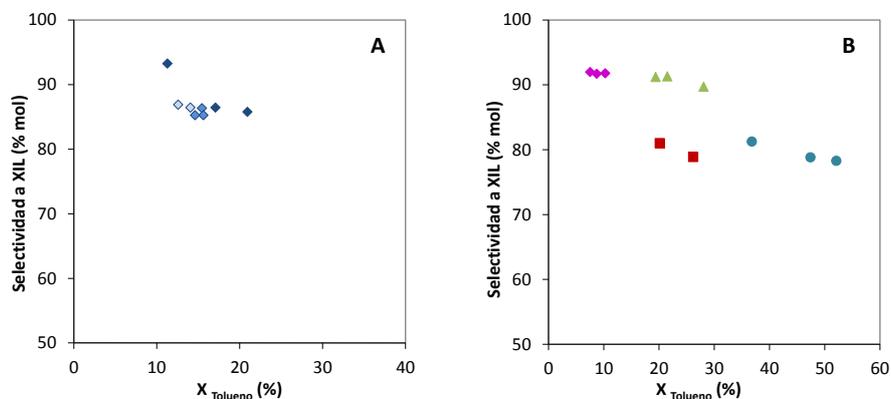


Figura 5.18. Selectividad a xilenos (XIL) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: (A) TYP322 (◆), TYP302A (◆), TYP302H (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)

También se ha de tener en cuenta que los xilenos se pueden formar en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*). En la Figura 5.17 se muestran sus dimensiones moleculares. El valor promedio de la distribución de los isómeros para cada zeolita se ha representado en la Figura 5.19, y se compara con la proporcionada por el equilibrio termodinámico. En primer lugar, cabe mencionar que la ZSM-5 de mayor tamaño de cristal (muestra TYP302H) es la que presenta mayor *para*-selectividad, siendo este comportamiento lógico ya que el recorrido por el interior de la estructura zeolítica es mayor, lo que favorece la formación y difusión del isómero *para*, tal y como ha sido descrito previamente en la bibliografía [30, 38]. Además con las zeolitas IM-5 y MCM-22 también se consigue una elevada *para*-selectividad, siendo mayor en este último caso. Para la zeolita IM-5 se podría atribuir a la tortuosidad de su estructura, es decir, posee una compleja conectividad de sus canales. Por otro lado, en la zeolita MCM-22 la reacción de alquilación se puede llevar a cabo en las copas superficiales o en las supercavidades localizadas en el interior de su estructura; además se ha de tener en cuenta que el proceso de alquilación de tolueno se realiza preferencialmente en las posiciones *para* y *orto* [37, 39], y estos a continuación pueden isomerizar a *meta*. Cuando el proceso de alquilación se produce en las supercavidades, la formación de los

tres isómeros es posible, sin embargo deben de difundir hacia el exterior por las pequeñas ventanas ($5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$), lo que en este caso favorece al isómero *para*.

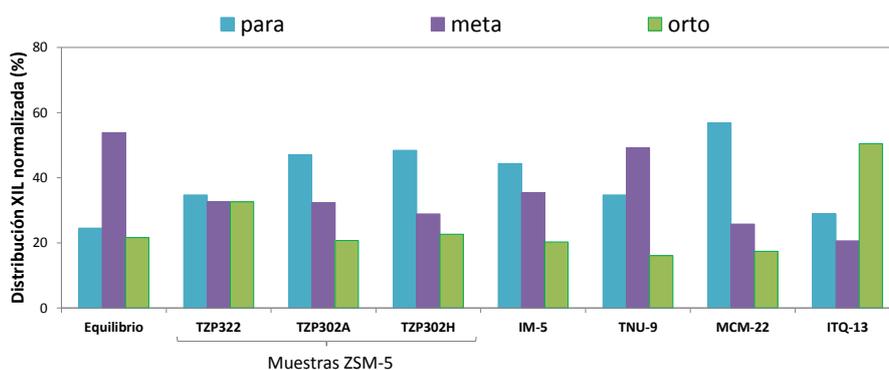


Figura 5.19. Distribución normalizada (%) de los xilenos en sus tres conformaciones, *para*, *meta* y *orto* para las zeolitas estudiadas

En el caso de la zeolita TNU-9 la distribución normalizada de los xilenos se asemeja en gran medida a la obtenida por el equilibrio termodinámico en las condiciones de trabajo. La presencia de cavidades de 12R en su estructura puede favorecer la recolocación del radical metilo. Además se ha de tener en cuenta que, entre las zeolitas de poro medio, es la que dispone de canales mayores (ver Tabla 1.3 en el *Capítulo 1*), lo que puede favorecer la difusión de los productos de mayor tamaño hacia el exterior de la estructura.

En último lugar, comentar la distribución obtenida con la zeolita ITQ-13, ya que favorece el isómero *orto* en comparación a los otros dos. Tal y como se ha comentado previamente, el proceso de alquilación se puede producir únicamente en las posiciones *para* y *orto* (dos probabilidades en la posición *orto* frente a una *para*), por lo que los resultados parecen indicar que el proceso de alquilación en la ITQ-13 se produce sin que tenga lugar de forma significativa la isomerización de los xilenos formados, bien sea porque la reacción se produce en la superficie externa o en las bocas de los canales, o bien por que los xilenos difunden hacia el exterior sin casi encontrar otros centros ácidos

en los que sea posible la isomerización. Aunque teniendo en cuenta el menor tamaño de sus poros en comparación a la ZSM-5 y estudios difusionales [10], resulta más probable que sea debido a la primera hipótesis. El isómero orto también es de interés industrial por su empleo para la síntesis de poliéster o plastificantes [21, 40], por lo que su elevada formación en este caso también podría considerarse como un resultado positivo.

En este proceso de alquilación, el metanol libre podría seguir reaccionando con los xilenos para formar trimetilbencenos (TMB) o incluso polimetilbenceno (PoliMB). También se podrían dar reacciones de desproporciónación o transalquilación, pero teniendo en cuenta las condiciones de trabajo (300°C y presión atmosférica), y que se están estudiando zeolitas de poro medio, estos procesos son menos probables dado que requieren la formación de intermedios voluminosos. La fracción de TMB también tiene interés desde el punto de vista industrial, ya que puede ser transformada para producir más xilenos mediante un proceso de transalquilación con tolueno [21, 41-43]. Con el objetivo de observar las diferencias en cuanto a la selectividad a estos productos de di- y poli-alquilación, en la Figura 5.20 se ha representado el valor promedio de selectividad obtenido para las zeolitas estudiadas. En primer lugar comentar que la formación de TMB es posible en todas las zeolitas, mientras que la formación del PoliMB es muy baja o incluso nula (ver Figura 5.36). La selectividad global XIL + TMB es del 100% únicamente con la zeolita ITQ-13, lo que significa que todo el tolueno reaccionado es convertido al producto principal o a TMB. Sin embargo, con el resto de zeolitas se forman otros subproductos, como alquilaromáticos procedentes de la reacción del tolueno con las olefinas formadas a partir del metanol en el caso de las muestras de ZSM-5 (ver Tabla 5.5), o benceno proveniente de la reacción de desproporciónación de tolueno en las zeolitas MCM-22 y TNU-9 (ver 0). La formación de subproductos en una reacción penaliza su aplicación industrial, ya que estos se deben de eliminar posteriormente mediante costosos procesos de separación, por lo que en cuanto a la distribución de productos la zeolita más adecuada es la ITQ-13.

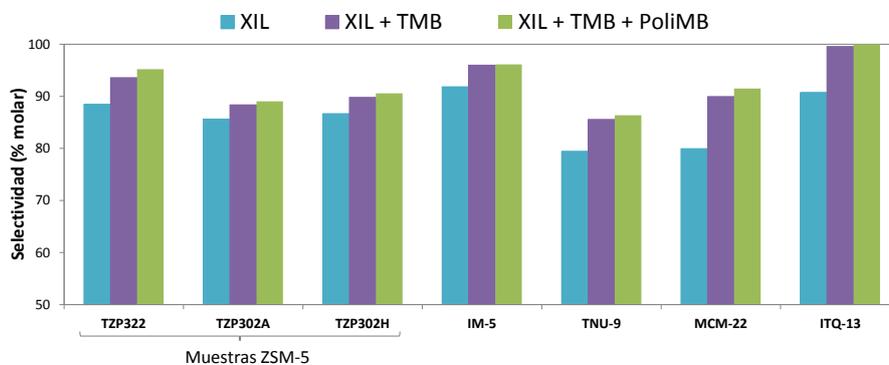


Figura 5.20. Selectividad a xilenos (XIL), trimetilbencenos (TMB) y polimetilbenceno (PoliMB) para las zeolitas estudiadas

Cabe resaltar, que en las condiciones de trabajo estudiadas para llevar a cabo la reacción de alquilación de tolueno con metanol, la reacción de desproporciónación del aromático no se ha producido en gran medida, en comparación a los resultados catalíticos obtenidos en el apartado anterior, donde se ha estudiado esta misma en condiciones próximas a las de trabajo en industria. Para analizar estas diferencias, se debe considerar el efecto de la temperatura y la presión en la conversión del proceso, es decir, esta reacción se ha llevado a cabo a 300°C y presión atmosférica, mientras que la reacción de desproporciónación de tolueno se ha realizado a 450°C y una presión global de 30 bar, y además con una menor dilución del aromático en la corriente gaseosa (alquilación: N_2 :Tolueno = 10:1, mientras que para la desproporciónación: H_2 :Tolueno = 4:1). Según estudios de Al-Khathaf y col. [44] al aumentar la presión global del proceso puede aumentar la adsorción de tolueno en los centros ácidos, lo que produce un aumento en la conversión de tolueno con la presión, alcanzando un valor máximo a presiones iguales o superiores a 30 bar.

5.3.2.3. Efecto de la desactivación

Las zeolitas, tal y como se ha comentado anteriormente, pueden sufrir pérdida de actividad a medida que avanza la reacción. Esta desactivación se debe principalmente

al bloqueo de los canales de la zeolita por la formación de productos voluminosos que quedan atrapados en el interior de la estructura, y no pueden difundir hacia el exterior. Desde un punto de vista de aplicación industrial, las zeolitas no sólo han de presentar una buena actividad y selectividad al producto principal, sino también se ha de tener en cuenta el efecto de la desactivación, dado que la industria quiere emplear catalizadores con una vida prolongada para poder evitar así la regeneración de los mismos o su sustitución. Dependiendo del proceso esto supone parar la línea, y cada hora de parada implica pérdidas económicas.

En la Figura 5.21-A se ha representado la evolución relativa de la conversión de tolueno en función del TOS. De las muestras de zeolita ZSM-5, se han representado los resultados obtenidos con la muestra TZP322, ya que es la de menor tamaño de cristal y el efecto de la desactivación es menos acusado sobre esta, debido a que los productos son capaces de difundir al exterior más rápidamente. Ante los resultados obtenidos, nuevamente destaca la zeolita ITQ-13 por presentar menor desactivación en comparación al resto de muestras. En cuanto a la selectividad a xilenos (Figura 5.21-B) no se modifica e incluso se mejora a lo largo del TOS estudiado.

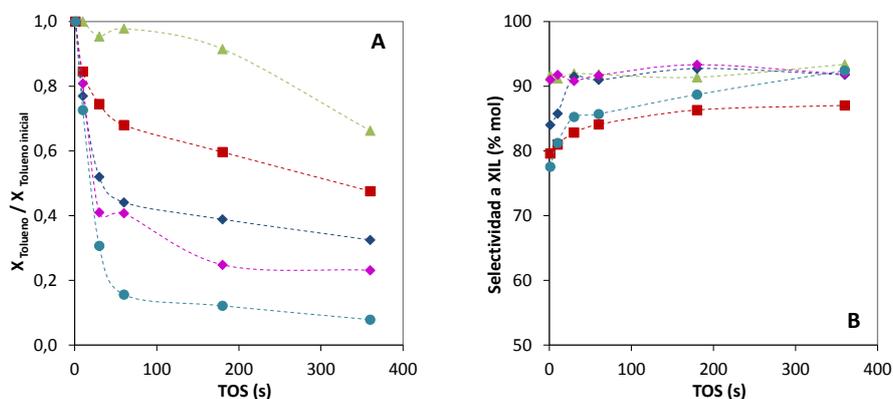


Figura 5.21. Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a xilenos (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ZSM-5 muestra TZP322 (---◆---), IM-5 (---◆---), TNU-9 (---●---), MCM-22 (---■---) e ITQ-13 (---▲---)

5.3.2.4. Conclusiones

De las estructuras zeolíticas estudiadas para el proceso de alquilación de tolueno con metanol, destaca claramente la ITQ-13 ya que con ella se obtienen los mayores valores de TOF, una elevada selectividad a xilenos (producto principal), y el único subproducto que se forma son trimetilbencenos (TMB), los cuales se pueden aprovechar para producir más xilenos, también se ha de tener en cuenta que es la zeolita que sufre menor desactivación. Por lo tanto, la zeolita ITQ-13 se plantea como un material interesante desde un punto de vista de aplicación para la producción de xilenos a partir de la alquilación de tolueno con metanol.

5.3.3. Isomerización de *m*-Xileno

En los apartados anteriores se han estudiado procesos catalíticos para sintetizar xileno mediante la reacción de desproporción de tolueno y la de alquilación de tolueno con metanol, pero el isómero *meta*-xileno es el más favorecido termodinámicamente obteniéndolo en muchas ocasiones en mayor proporción que los isómeros *orto* y *para*. Por lo tanto, es necesario considerar su isomerización con la finalidad de ajustar la oferta con la demanda de los isómeros del xileno. La reacción de isomerización de *m*-xileno, además de ser empleada con este fin, también se considera una buena reacción test para caracterizar la topología de las zeolitas con diámetro de poro medio y grande, e incluso en zeolitas multiporo se ha observado la influencia de las distintas dimensiones de los canales en la selectividad del proceso [11, 29, 45-49]. Además de la isomerización de *m*-xileno, también puede tener lugar su desproporción produciéndose trimetilbencenos (TMB) y tolueno, según el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.22.

Esta reacción se ha llevado a cabo en fase gaseosa, en condiciones isoterma a 350°C y presión atmosférica, en un reactor tubular de lecho fijo, tal y como se ha detallado en *Capítulo 3*. Con el propósito de tener datos a distintos tiempos de contacto para cada uno de los catalizadores estudiados, se han realizado diversos ensayos

modificando la masa de catalizador cargada en el reactor y/o el flujo molar de *m*-xileno alimentado.

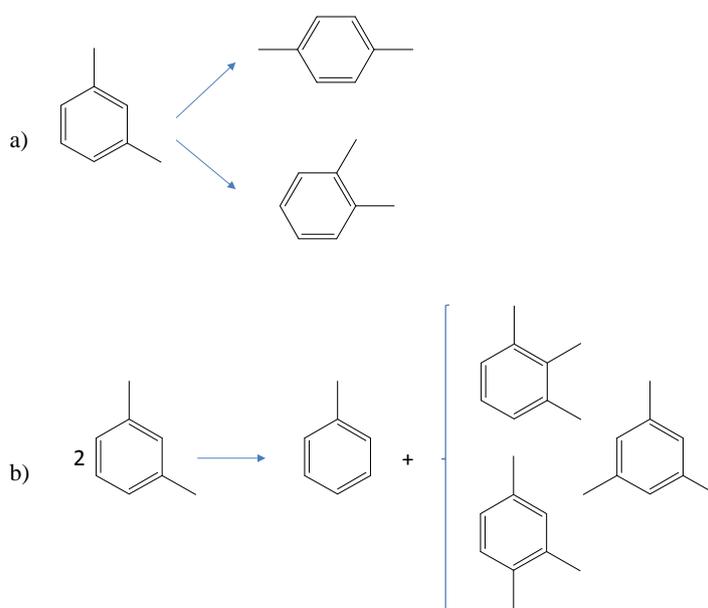


Figura 5.22. Esquema de los procesos de isomerización (a) y desproporción (b) de *m*-xileno

La actividad inicial del proceso y la selectividad a cada uno de los productos se calcula a tiempo de reacción cero, con la finalidad de comparar los resultados en ausencia de desactivación, ya que el catalizador sufre desactivación durante el transcurso de la reacción en las condiciones de operación debido a la formación de coque. Para ello, se han ajustado los valores del grado de conversión (X) en función del tiempo de reacción (t) según la ecuación 29 descrita en el Capítulo 3. La actividad global del proceso, considerando el *m*-xileno reaccionado en las dos reacciones elementales de isomerización y desproporción, depende en gran medida de la cantidad de centros activos disponibles y accesibles en el catalizador. Sin embargo, la formación y difusión de los productos es más dependiente de la topología del material zeolítico, es decir, del tamaño y forma del sistema de canales que lo confieren [11]. En la Tabla 5.7

se muestran los resultados obtenidos con un ensayo correspondiente a cada zeolita estudiada.

Tabla 5.7. Relación molar entre los isómeros *para* y *orto*-xileno (p/o), relación molar entre los productos de las reacciones de isomerización y desproporcionación de *m*-xileno, distribución normalizada de los trimetilbencenos (TMB)

Zeolita	m _{cat.} (mg)	m/F (g·h/mol)	X ₀ (% mol.)	i/d	p/o	TMB (% normalizado)		
						1,3,5	1,2,4	1,2,3
TZP322	47.7	0.324	21.3	33.4	2.0	---	100.0	---
TZP302A	98.8	0.503	27.8	22.4	2.1	---	100.0	---
TZP302H	47.4	0.482	19.2	29.8	2.9	---	100.0	---
CBV8020	95.9	0.976	27.4	39.0	1.9	---	100.0	---
IM-5	74.0	0.377	36.4	2.3	2.4	2.9	95.0	2.1
TNU-9	35.0	0.158	43.5	1.2	1.7	3.3	93.9	2.8
MCM-22	91.0	0.617	14.1	5.9	1.9	---	100.0	---
ITQ-13	62.5	0.507	17.5	81.8	1.2	---	100.0	---
ITQ-22	52.3	0.266	22.9	2.8	1.4	14.5	76.2	9.4
ITQ-39	24.5	0.125	24.6	3.6	1.2	15.8	77.8	6.4
ITQ-47	89.2	0.907	25.5	1.1	1.3	23.3	68.4	8.3
SSZ-33	62.1	0.157	22.5	1.3	2.0	24.6	67.0	8.5
Beta	36.1	0.632	35.4	1.2	2.0	28.9	63.1	8.0
Equilibrio			---	---	1.0	24.0	68.0	8.0

5.3.3.1. Actividad de los procesos de isomerización y desproporcionación (relación i/d)

Con el objetivo de valorar la actividad obtenida con las zeolitas estudiadas, en la Figura 5.23 se ha representado la conversión inicial de *m*-xileno, considerando los dos procesos elementales de isomerización y desproporcionación, en función del tiempo de residencia en el catalizador (m/F). En primer lugar, comparando las muestras de zeolita

ZSM-5 estudiadas, se puede decir que para tiempos de residencia bajos las diferencias son pequeñas, mientras que pasan a ser significativas entre las muestras de TRICAT y la muestra CBV8020 para valores de m/F altos, pues la CBV8020 (Zeolyst) presenta menor actividad, lo que se puede atribuir a su menor densidad de centros ácidos. Sin embargo, al observar los resultados obtenidos con el resto de zeolitas no se encuentra una correspondencia directa entre acidez y actividad. Por ejemplo, las zeolitas de poro medio MCM-22 e ITQ-13 presentan una conversión global análoga, a pesar de que la densidad de centros ácidos Brønsted en la zeolita MCM-22 casi triplica la correspondiente de la ITQ-13. Así mismo, la ITQ-39 presenta considerablemente mayor conversión que la zeolita Beta para un mismo tiempo de contacto, a pesar de disponer de la mitad de centros ácidos Brønsted. Estos resultados, indican que no sólo afectan las propiedades ácidas del material, sino que también tiene una gran influencia la topología de los mismos.

En la conversión global se han considerado los dos procesos catalíticos, la isomerización y la desproporciónación de *m*-xileno, pero dependiendo de la topología del material la contribución de cada uno de ellos varía. Por lo tanto, con el fin de valorar la contribución de cada una de estas dos reacciones elementales en cada zeolita, en la Figura 5.24 se ha representado la relación entre ambos procesos (i/d) en función de la conversión global del proceso. Esta relación es sensible a la existencia de ensanchamientos y cavidades en los canales de los materiales zeolíticos, así como a la presencia de intersecciones entre los mismos, ya que la reacción bimolecular de desproporciónación requiere la formación de un intermedio de reacción voluminoso, que sólo podrá ser albergado en zeolitas que contengan canales de poro grande o cavidades.

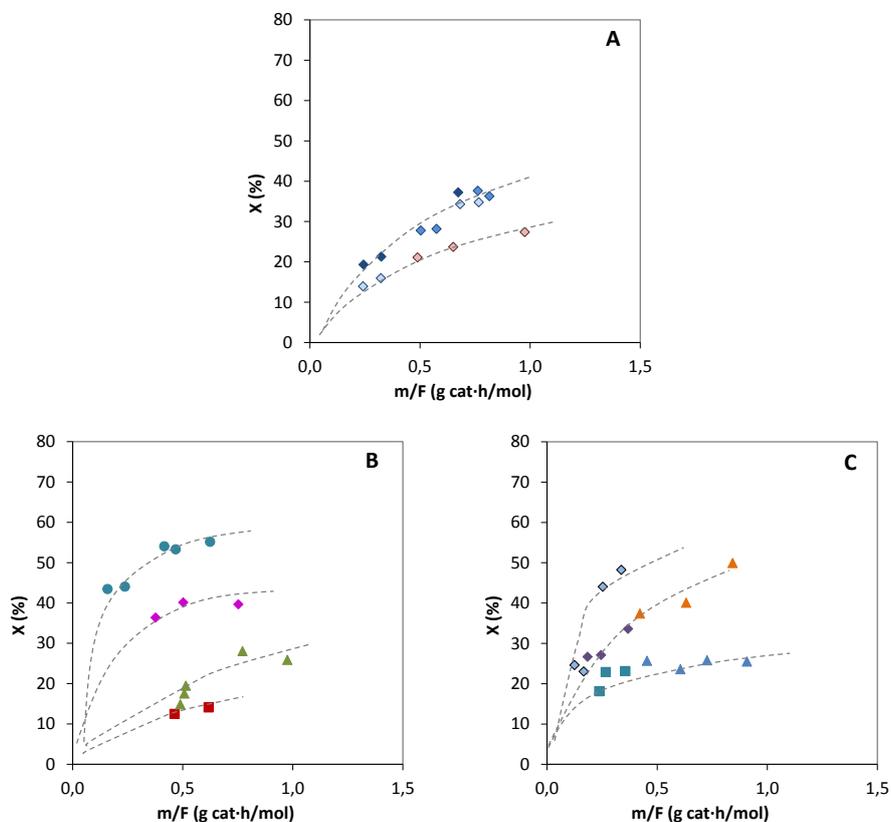


Figura 5.23. Conversión inicial del proceso global de *m*-xileno en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

Comparando las muestras comerciales de ZSM-5 con distintas propiedades físico-químicas (Figura 5.24-A), se observa claramente que se obtienen valores elevados para su relación *i/d* en todos los casos, lo que indica que la contribución de la reacción de desproporción no es muy significativa, ya que está impedida en los canales de 10R, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía [7, 10]. Además, se aprecia que la muestra CBV8020, con menor número de centros ácidos, es la que presenta mayor relación *i/d*. Esto se puede relacionar con el hecho de que la reacción de isomerización es monomolecular y la de desproporción es bimolecular. Por tanto, esta última se

ve desfavorecida cuando se dispone de menor número de centros ácidos Brønsted ya que se requiere la activación de dos moléculas en centros ácidos próximos, y la probabilidad de que esto ocurra será menor al disminuir la densidad de centros ácidos.

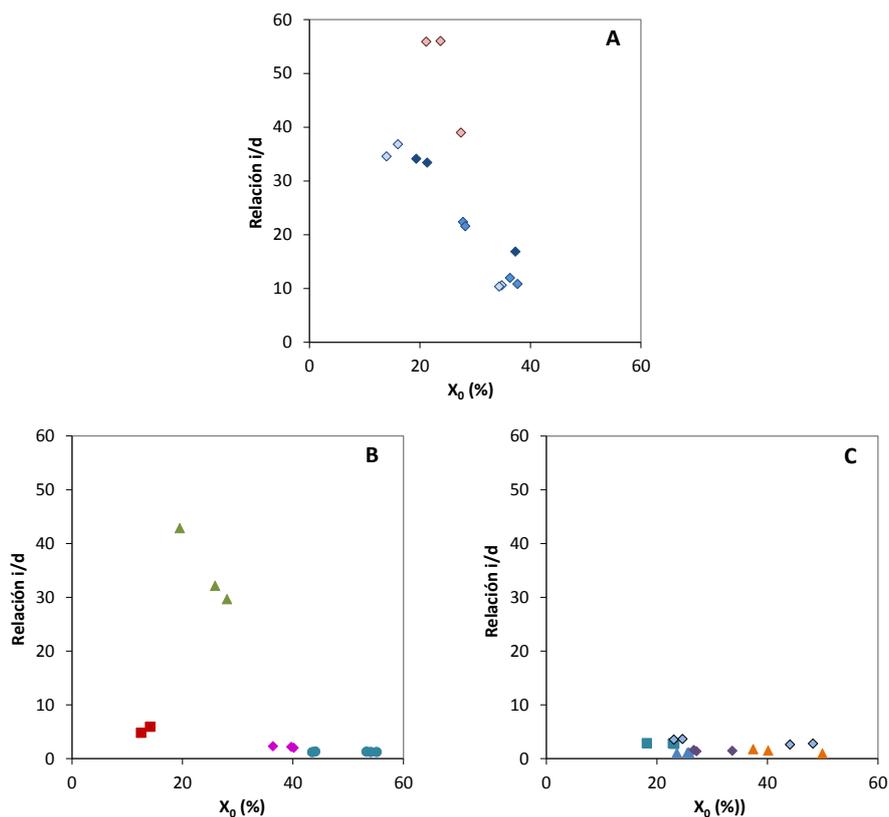


Figura 5.24. Relación inicial entre los procesos de isomerización y desproporción de *m*-xileno (i/d) en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

La relación i/d disminuye a medida que aumenta el grado de conversión global de *m*-xileno para las zeolitas ZSM-5 e ITQ-13, mientras que para el resto de zeolitas esta relación presenta la misma tendencia independientemente de la conversión. Dado que esta relación es sensible a la topología de las zeolitas, en la Figura 5.25 se ha representado el valor promedio de esta relación en función del diámetro de poro. En las

estructuras multiporo se han representado con dos puntos unidos por una línea discontinua, cada uno de los cuales corresponde al diámetro promedio de poro de cada uno de sus canales. La muestra de ZSM-5 seleccionada para esta representación es la suministrada por TRICAT con tamaño de cristal pequeño (TZP322). Además, se han incorporado los valores de las zeolitas MOR y USY tomados de la bibliografía [11].

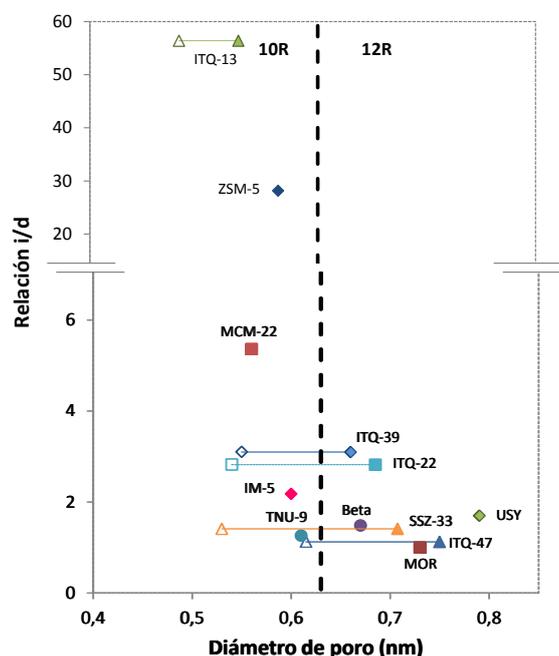


Figura 5.25. Relación inicial entre los procesos de isomerización y desproporción de *m*-xileno molar en función del diámetro de poro de la zeolita

Las zeolitas que menos favorecen la reacción de desproporción de *m*-xileno son las zeolitas ZSM-5 e ITQ-13. En la ZSM-5 habitualmente se argumenta que no hay espacio suficiente para la formación de los voluminosos intermedios de reacción de este proceso (ver Figura 5.28) [11]. En el caso de la zeolita ITQ-13, sí que dispone de espacio en la cavidad para formar estos intermedios voluminosos, sin embargo los productos de esta reacción tendrán grandes dificultades para difundir hacia el exterior [10], por lo que la pequeña proporción del proceso de desproporción que tiene

lugar, será mayoritariamente en la superficie externa o en la boca de los poros, y, además teniendo en cuenta la baja densidad de centros ácidos de esta muestra, podrían ser los dos factores responsables de estos valores elevados en la relación i/d . Por otro lado, la zeolita MCM-22 presenta una relación i/d superior a 5, por lo que se puede aplicar un razonamiento similar al de la ITQ-13, ya que los TMB se pueden formar en el interior de las supercavidades resultando impedida su difusión al exterior por las pequeñas aberturas de los canales de 10R. Las otras dos zeolitas de poro medio, TNU-9 e IM-5, proporcionan una menor relación i/d en comparación a la zeolita MCM-22, lo que indica que permiten la formación los trimetilbencenos y su difusión hacia el exterior de la estructura zeolítica. La relación i/d en la IM-5 es mayor que la obtenida con la TNU-9. Esto se puede deber a que la TNU-9 dispone de cavidades delimitadas por anillos de 12R, en los cruces de sus canales, capaces de albergar los intermedios voluminosos. Además, la abertura de sus poros, ligeramente mayor en comparación a la IM-5 permitirá una mejor difusión de los productos hacia el exterior. El valor de la relación i/d en la TNU-9 es próximo al obtenido con zeolitas de poro grande, tal como la Beta [6].

Respecto a las zeolitas multiporo, las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39 llaman la atención por presentar un valor en la relación i/d próximo a 3, mayor que el obtenido con las zeolitas de poro medio TNU-9 e IM-5, y con otras zeolitas multiporo con canales de poro medio y grande (ITQ-47 y SSZ-33). Los resultados obtenidos con la zeolita ITQ-22, con canales de 8, 10 y 12R interconectados, se ven claramente influenciados por la presencia de los canales de poro pequeño y medio, siendo el de 10R tortuoso, lo que proporciona una mayor dificultad para la formación y difusión de los TMB. En el caso de la zeolita ITQ-39 se ha de tener en cuenta que es multiporo con canales de 10R, y que su canal de 12R presenta unas dimensiones menores al de otras zeolitas con canales de poro grande (ver Tabla 1.3 en *Capítulo 1*), lo que claramente está dificultando la formación y difusión de los productos de la reacción de desproporción. Por su parte, las zeolitas ITQ-47 y SSZ-33 muestran valores muy próximos a las zeolitas de poro grande, tal y como la Beta y la USY, indicando que en ambas zeolitas la mayor influencia es la del canal de 12R. La zeolita ITQ-47 dispone de canales lineales de 10 y 12R, siendo este último de tamaño

suficiente para el desarrollo de este proceso; por otra parte la zeolita SSZ-33 está constituida por canales de 12R interconectados por otros de 10R que actúan como ventanas, los cuales no constituyen un impedimento para la formación y difusión de los productos de desproporción. En último lugar, en la zeolita Mordenita (MOR) con canales de 8 y 12R, los canales de poro pequeño no son suficientemente amplios para que difundan ni los xilenos ni los trimetilbencenos, pero actúan como ensanchamiento en el canal de 12R, lo que le otorga mayor espacio para formar los intermedios de reacción voluminosos que posteriormente serán fácilmente difundidos hacia el exterior. Se confirma que la zeolita MOR resulta ser una estructura zeolítica adecuada para llevar a cabo reacciones bimoleculares, tales como la desproporción y transalquilación de compuestos aromáticos relacionados con la fracción BTX [1, 13, 22].

5.3.3.2. Relación p/o-xileno y distribución de trimetilbencenos

Los productos principales de la reacción de isomerización de *m*-xileno son sus isómeros *para* y *orto*, que difieren significativamente en sus diámetros cinéticos (Figura 5.17). Como consecuencia de esta diferencia de tamaños, en zeolitas de poro medio la difusión del isómero *para* resulta más rápida que la correspondiente al isómero *orto* [50], lo que proporciona valores elevados en esta relación. Sin embargo, en zeolitas con canales más grandes (12R), al disponer de mayor espacio, las diferencias difusionales entre estos isómeros disminuyen y se obtienen valores próximos al equilibrio termodinámico, ≈ 1 [11, 46, 51]. Por lo tanto, la relación entre los isómeros *para*- y *orto*-xileno (*p/o*) es muy sensible a las velocidades difusionales de los mismos.

En la Figura 5.26 se ha representado la relación *p/o* para cada zeolita en función de la conversión global de *m*-xileno. Los resultados obtenidos con las distintas muestras de zeolita ZSM-5 revelan que a conversiones elevadas no hay diferencias en la relación *p/o*, mientras que a conversiones bajas la muestra de tamaño de cristal grande (TZP302H) proporciona mayor relación *p/o*-xileno (Figura 5.26-A), lo que significa que se favorece la difusión del isómero *para*, en comparación al isómero *orto*. Este

comportamiento es lógico ya que los caminos difusionales son mayores en zeolitas de cristal grande, tal y como ha sido descrito previamente en la bibliografía [30, 38]. Por otro lado, al comparar la muestra CBV8020 con las muestras TZP322 y TZP302A, con tamaño de cristal comparables y distinta densidad de centros ácidos, se puede observar que el efecto de la densidad de centros ácidos no repercute tanto en esta relación.

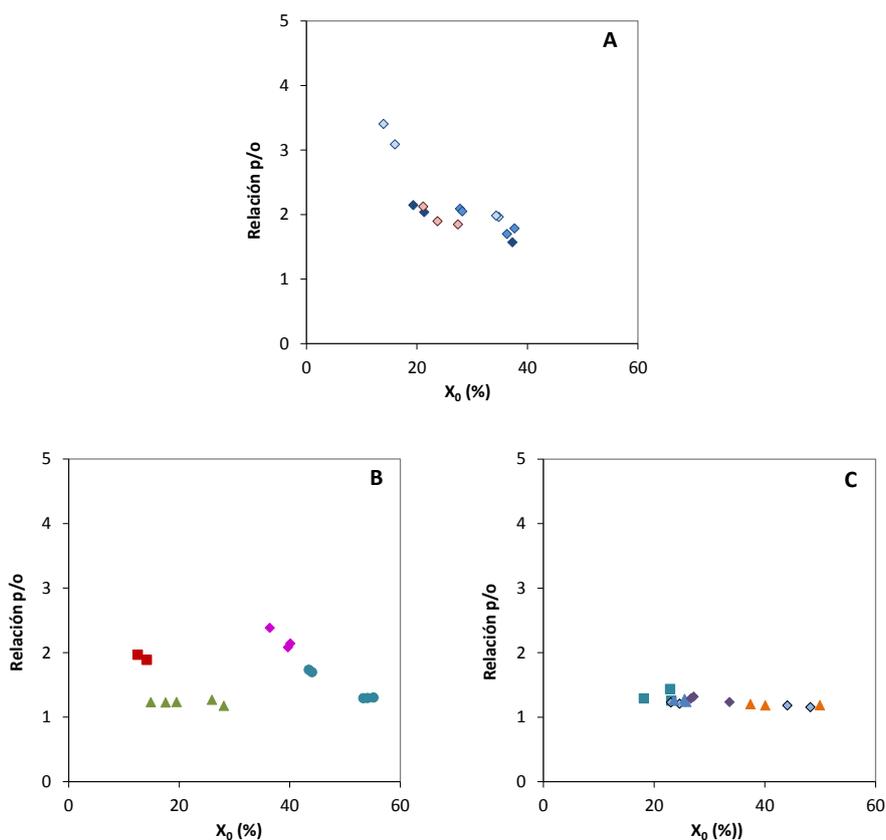


Figura 5.26. Relación inicial entre los isómeros *para* y *orto*-xileno (p/o) en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

Para el resto de zeolitas, la relación p/o parece disminuir ligeramente a medida que aumenta el grado de conversión, pero dado que esta relación es sensible a la

topología de las zeolitas, en la Figura 5.27 se ha representado el valor promedio de esta relación en función del diámetro de poro. Las estructuras multiporo se han representado con dos puntos unidos por una línea discontinua, y los puntos corresponden al diámetro promedio de poro de cada uno de sus canales. La muestra de ZSM-5 empleada en esta representación es la suministrada por TRICAT de tamaño de cristal pequeño (TZP322), ya que su tamaño de cristal está dentro del rango del resto de muestras. También se han incluido los datos de las zeolitas MOR y USY tomados de la bibliografía [11].

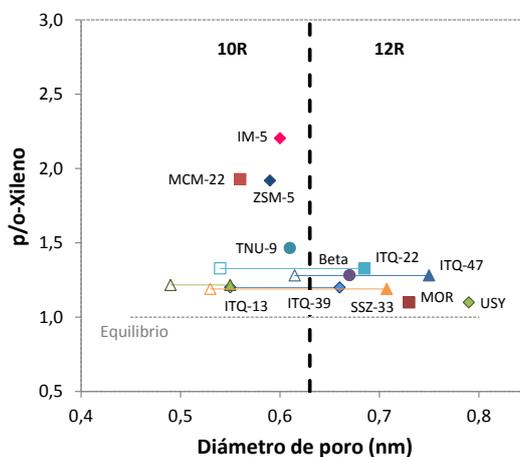


Figura 5.27. Relación inicial entre los isómeros *para*- y *orto*-xileno en el proceso de isomerización/desproporciónación de *m*-xileno en función del diámetro de poro de la zeolita

A la vista de los resultados, se observa que las zeolitas de poro medio presentan una relación p/o mayor en comparación a estructuras con canales de poro grande. Al comparar las zeolitas de poro medio entre sí, destaca la zeolita IM-5 por ser bastante *para* selectiva, y al igual que lo observado en la reacción de alquilación de tolueno con metanol, este comportamiento se puede atribuir a la compleja conectividad del sistema de canales, que dificultan la difusión del isómero *orto* hacia el exterior. La presencia de cavidades en las estructuras zeolíticas de poro medio puede repercutir en la relación p/o, tal y como ocurre con las zeolitas ITQ-13 y TNU-9, donde esta relación se aproxima

en mayor medida al equilibrio termodinámico. En el caso de la ITQ-13, se ha de tener en cuenta el pequeño diámetro de sus poros de 10R, por los que la difusión del isómero *orto* estará más restringida estéricamente, indicando que la baja relación p/o-xileno obtenida podría ser debida a que la reacción se produzca en los centros activos localizados en la superficie externa o en la boca de los poros, de acuerdo con lo descrito por Llopis y col. [10]. Por el contrario, en el caso de la MCM-22, la relación p/o-xileno es elevada a pesar de disponer supercavidades; pues la formación del isómero *orto* sí es posible, pero su difusión hacia el exterior está impedida por las pequeñas aberturas de los poros (5.5 x 4.0 Å), lo que favorece su *para* selectividad.

En zeolitas multiporo que presentan sistemas de canales de 12R, como en el caso de las zeolitas ITQ-22, ITQ-39, ITQ-47 y SSZ-33, la presencia de los canales de poro grande lleva la relación p/o a valores próximos a la unidad (equilibrio termodinámico), y el comportamiento es análogo al obtenido con la zeolita Beta de poro grande. Ahora bien, dentro de este grupo de zeolitas, la ITQ-22 proporciona un valor de la relación p/o ligeramente superior al resto, lo que podría deberse a la influencia del canal tortuoso de 10R, dado que el *m*-xileno podría isomerizar preferentemente a *para* en este canal. La muestra de zeolita ITQ-47 presenta cristales grandes (1-2 μm), pero no se observa en este caso una elevada *para* selectividad. La zeolita SSZ-33 está constituida por dos canales de 12R interconectados por uno de 10R, el cual actúa a modo de ventanas entre los canales de poro grande sin favorecer la *para* selectividad. Por último, se dispone de la zeolita Mordenita (MOR) con canales únicamente de 8 y 12R, en este caso los canales de 8R no son suficientemente grandes para permitir la difusión de los xilenos, y actúan como ensanchamiento en el canal de 12R, lo que le otorga mayor espacio para formar el *orto*-xileno proporcionando un valor en la relación p/o análogo al obtenido con la zeolita USY.

Otros productos que se han de tener en cuenta para valorar la selectividad del proceso son los trimetilbencenos (TMB) ya que se forman por la desproporción de los xilenos, por lo que se ha realizado un análisis de su distribución normalizada. La

distribución de estos productos también es un indicativo del tamaño y forma de los canales así como de la presencia de cavidades, y su formación depende del espacio disponible en el interior de la estructura zeolítica, ya que los intermedios de reacción son voluminosos (ver Figura 5.28). En zeolitas de poro medio se favorecerá la formación del 1,2,4-TMB, isómero de menor tamaño (intermedio A en la Figura 5.28); mientras que en zeolitas de poro grande, la distribución de TMB se aproxima a la correspondiente al equilibrio termodinámico (a 350°C la distribución normalizada de los isómeros es 24, 68 y 8% para los isómeros 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB y 1,2,3-TMB respectivamente).

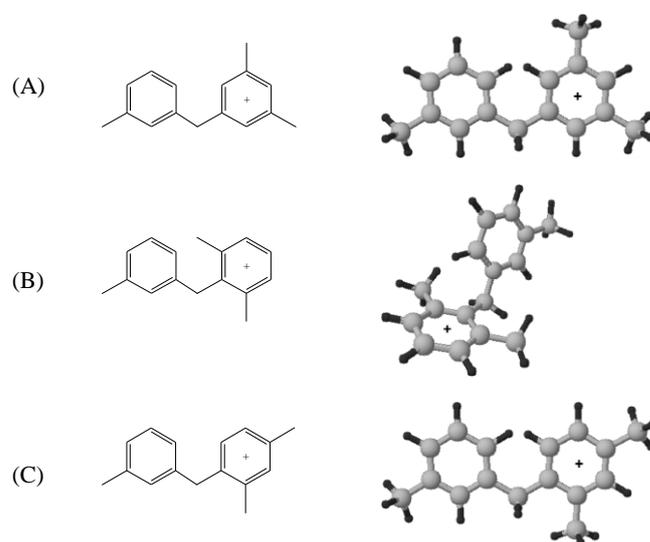


Figura 5.28. Intermedios de reacción en el proceso de desproporciónación de *m*-xileno para la formación de tolueno, y 1,2,4-trimetilbenceno (A), 1,2,3-trimetilbenceno (B) o 1,3,5-trimetilbenceno (C)

La proporción de 1,2,4-TMB en la fracción de TMB se ha representado en la Figura 5.29 en función del grado de conversión global de *m*-xileno. En líneas generales, la proporción de este isómero disminuye ligeramente a medida que aumenta el grado de conversión para todas las zeolitas. Dado que la formación de los TMB es sensible a la topología de las zeolitas, en la Figura 5.30 se ha representado el porcentaje promedio del 1,2,4-TMB en función del diámetro de poro. Al igual que en los apartados anteriores,

las estructuras multiporo se han representado con dos puntos unidos por una línea discontinua, y la muestra de ZSM-5 corresponde a la suministrada por TRICAT de tamaño de cristal pequeño (TZP322). También se han incluido los datos de las zeolitas MOR y USY tomados de la bibliografía [11].

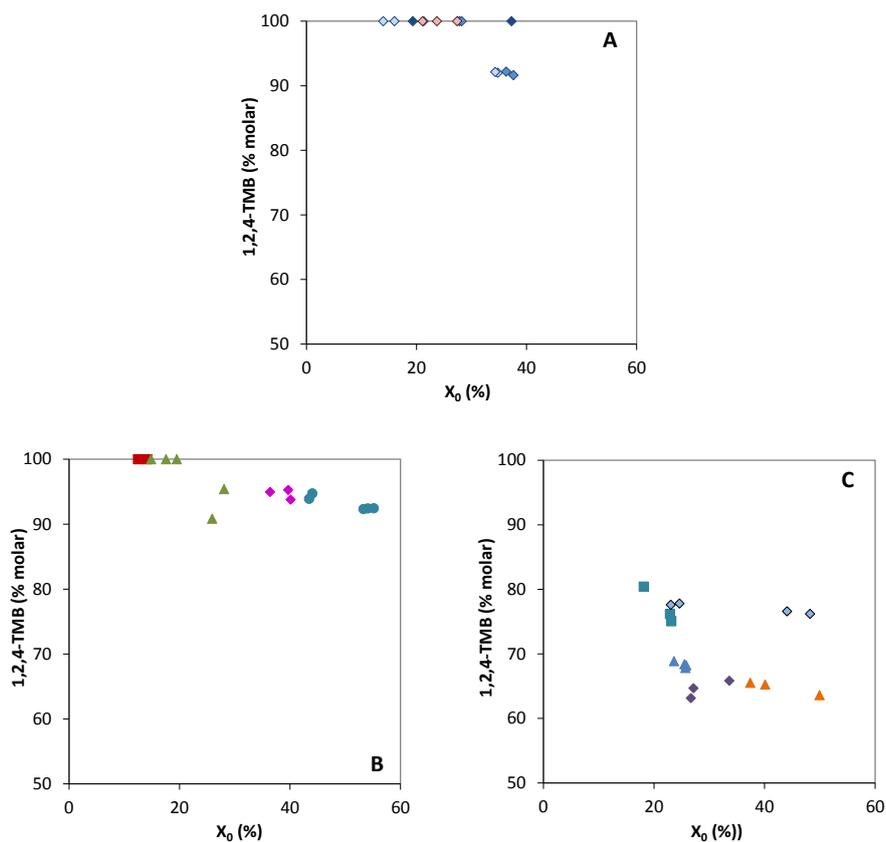


Figura 5.29. Distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB respecto a los TMB en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

Tanto en el caso de la zeolita MCM-22 como en el de la ZSM-5 se obtiene un 100% del isómero 1,2,4-TMB. Con la zeolita ZSM-5, también se forma únicamente este isómero, independientemente del tamaño de cristal y de la densidad de centros ácidos

de la muestra (Figura 5.29-A); esto se debe a que existe una fuerte restricción estérica debido al diámetro de poro que impide la difusión de los isómeros 1,3,5- y 1,2,3-TMB a través de sus mismos. En la zeolita MCM-22, se atribuye a que, a pesar de disponer supercavidades donde se pueden formar y albergar los TMB, estos han de difundir hacia el exterior por las pequeñas ventanas de $5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$, permitiendo la salida únicamente del isómero menos voluminoso.

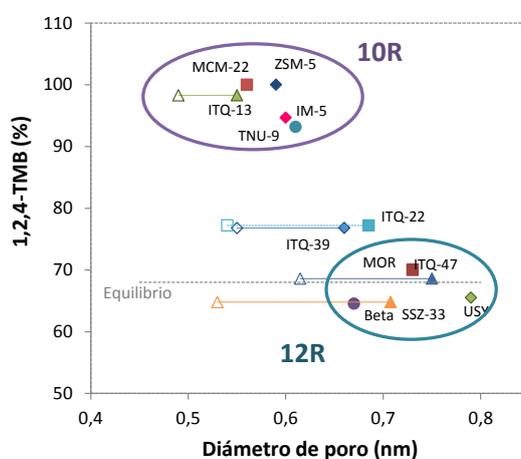


Figura 5.30. Distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB respecto a los TMB en función del diámetro de poro de la zeolita

La zeolita ITQ-13 proporciona un porcentaje de 1,2,4-TMB muy próximo al 100%, siendo en este caso del 98%. Si se tiene en cuenta que esta reacción ocurre de forma minoritaria, la formación del isómero 1,2,4-TMB estará favorecida de acuerdo con el equilibrio termodinámico.

Las otras dos zeolitas de poro medio, TNU-9 e IM-5, proporcionan un porcentaje molar al isómero 1,2,4-TMB de aproximadamente un 94%, la posible diferencia con las otras zeolitas de poro medio puede ser atribuida a que ambas tienen una abertura de poro media ligeramente superior al resto (ver Tabla 1.3 en *Capítulo 1*).

Al igual que la relación *i/d*, en las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39, con canales de 10 y 12R interconectados se evidencia la presencia de ambos canales, pues la proporción relativa del isómero 1,2,4-TMB alcanza valores intermedios entre el de las zeolitas de poro medio y grande. Las otras zeolitas multiporo con canales de poro pequeño o medio y grande tales como la ITQ-47, la SSZ-33 y la MOR, proporcionan un valor cercano al del equilibrio termodinámico, del mismo modo que las zeolitas de poro grande tales como Beta y USY, pues disponen de espacio suficiente para formar y permitir la difusión de cualquiera de los TMBs.

5.3.3.3. Efecto de la desactivación

Puesto que las zeolitas de poro medio han resultado ser las más adecuadas para llevar a cabo el proceso de isomerización de *m*-xileno, por ser las más *para*-selectivas y no favorecer la reacción secundaria de desproporciónación, en este apartado se va a estudiar la desactivación de estos materiales y el efecto que causa sobre la selectividad del proceso la pérdida de actividad. Para ello, en la Figura 5.31 se ha representado la evolución de la conversión de *m*-xileno, y las relaciones molares *i/d* y *p/o*-xileno en función del TOS.

La pérdida de actividad sigue la misma tendencia ya observada en la reacción de desproporciónación de tolueno, las zeolitas ZSM-5 e ITQ-13 presentan menor desactivación mientras que el resto (MCM-22, TNU-9 e IM-5) presentan disminuciones más significativas (-40%).

Respecto a la evolución de la relación *i/d* con el TOS (Figura 5.31-B), se puede observar que a medida que avanza la desactivación aumenta ligeramente en las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9, mientras que para las zeolitas MCM-22 e ITQ-13 aumenta en mayor grado, esto podría deberse a que estas dos últimas disponen de cavidades, que una vez se bloquean penalizan la formación de los productos de la reacción de desproporciónación. Sin embargo, la TNU-9 no se comporta de este modo, pues a pesar de sufrir una fuerte desactivación sigue catalizando la reacción de desproporciónación.

Se ha de tener en cuenta que esta zeolita dispone de mayor diámetro de poro en comparación al resto de poro medio, lo que podría contribuir a que se produzca la reacción de desproporción a lo largo de todo el TOS estudiado.

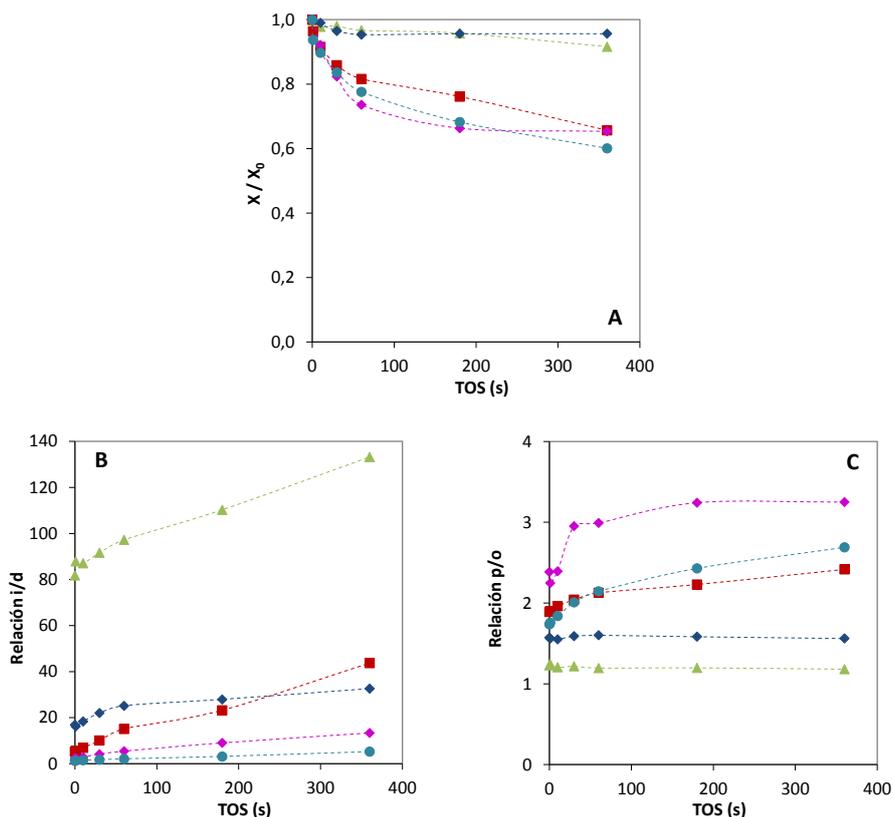


Figura 5.31. Evolución de la conversión de *m*-xileno relativa (A), relación i/d (B) y relación p/o (C) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ZSM-5 muestra TNP322 (---◆---), IM-5 (---◇---), TNU-9 (---●---), MCM-22 (---■---) e ITQ-13 (---▲---)

Respecto a la relación p/o-xileno (Figura 5.31-C), en las zeolitas ITQ-13 y ZSM-5 no se ve modificada a lo largo del TOS estudiado. Estas zeolitas son las que sufren menor grado de desactivación, por lo que sus diámetros efectivos de poro sufren una menor alteración. En las zeolitas con mayor grado de desactivación (MCM-22, IM-5 y TNU-9), la relación p/o aumenta a medida que avanza la reacción, lo que indica que se

favorece la formación y difusión del isómero *para*, lo que puede relacionarse con el aumento de la tortuosidad o disminución del diámetro efectivo del poro por la formación del coque, de acuerdo con Guisnet y col. [52-55].

5.3.3.4. Conclusiones

El estudio realizado ha permitido correlacionar adecuadamente las distintas topologías de las zeolitas comparadas en la reacción de isomerización y desproporciónación de *meta*-xileno con la distribución de productos.

En el caso de la zeolita ZSM-5 se ha evidenciado el efecto de las propiedades físico-químicas, tales como el tamaño de cristal y la densidad de centros ácidos. Con esta zeolita de poro medio, bidireccional y sin cavidades se favorece la *para*-selectividad a medida que se dispone de un mayor tamaño de cristal, y se produce en menor proporción la reacción bimolecular de desproporciónación cuando se disminuye la densidad de centros ácidos Brønsted.

También se ha podido identificar al resto de zeolitas de poro medio como buenos materiales zeolíticos para llevar a cabo esta reacción, dado que favorecen la formación y difusión del isómero *para*-xileno, y restringen en gran medida la reacción secundaria de desproporciónación en comparación a las zeolitas de poro grande. La zeolita IM-5 destaca por ser la más *para*-selectiva, la ITQ-13 es la que menos favorece la reacción secundaria de desproporciónación y presenta una menor velocidad de desactivación, mientras que en la TNU-9 sí se produce la reacción de desproporciónación debido a la presencia de cavidades y su alta densidad de centros ácidos.

Por otra parte, las zeolitas multiporo con canales de poro medio y grande en sus estructuras, se comportan como zeolitas de poro grande, llevando la distribución de xilenos próxima a la del equilibrio termodinámico y favoreciendo la reacción de desproporciónación. Aunque en la zeolitas ITQ-22 e ITQ-39 presentan valores *i/d* y 1,2,4-

TMB ligeramente mayores a los obtenidos con zeolitas de poro grande, lo que manifiesta la influencia de los canales de 10R.

5.4. Procesos para obtener alquilaromáticos de interés para la industria petroquímica

En este apartado se ha estudiado el empleo de zeolitas de poro medio y multiporo, como catalizadores para las reacciones de alquilación de benceno o tolueno con alcoholes de cadena corta, etanol o isopropanol, en fase gas (280°C y presión atmosférica). Se ha analizado el efecto de las distintas topologías zeolíticas en la actividad, distribución de productos y desactivación de estos procesos catalíticos, realizando diversos ensayos a distintos tiempos de residencia, modificando la masa de zeolita cargada y/o el flujo molar de alimento.

Las reacciones de alquilación de benceno o tolueno con etanol o isopropanol, se consideran reacciones de sustitución electrofílica en el anillo aromático, que en presencia de zeolitas ácidas ocurren generalmente mediante un mecanismo de tipo ion-carbonio [56]. Al emplear un alcohol como agente alquilante, en primer lugar se produce la deshidratación del mismo, seguido de la activación del alqueno en los centros ácidos de la zeolita. La olefina activada ya puede reaccionar con el benceno o el tolueno, dando lugar a productos aromáticos monoalquilados o polialquilados. Además, las olefinas puede reaccionar entre ellas mediante un proceso de oligomerización para formar C₆, C₈ u otros hidrocarburos de mayor longitud, y a su vez estos oligómeros pueden craquear, isomerizar y alquilar, produciendo olefinas, parafinas lineales o ramificadas, y otros alquilaromáticos, como butilbencenos o pentilbencenos entre otros. Estas reacciones secundarias deben evitarse ya que generan subproductos sin valor comercial, por lo que se trabaja con una proporción aromático:alcohol > 1 [57].

Para llevar a cabo el estudio de cada una de las reacciones de alquilación, se han elegido los materiales zeolíticos considerados como más apropiados para cada proceso. La elección se ha realizado en función de las dimensiones de los productos a

formarse y las dimensiones de los canales de las estructuras zeolíticas, prestando atención a las necesidades estéricas. Se han tomado como referencia las zeolitas ZSM-5, MCM-22 y Beta ya que se emplean a escala industrial en algunos de estos procesos [22, 30, 43, 58].

5.4.1. Síntesis de etilbenceno

Como se ha comentado previamente, el objetivo de la alquilación de benceno con etanol es producir etilbenceno (EB). Los materiales zeolíticos estudiados para este proceso catalítico se han englobado en tres grupos. El primero de ellos está formado por cuatro muestras de zeolita ZSM-5, tres suministradas por TRICAT, con una elevada densidad de centros ácidos y distinto tamaño de cristal, y otra suministrada por Zeolyst de menor densidad de centros ácidos y un tamaño de cristal intermedio, con la finalidad de observar los efectos de estas propiedades en la reacción puesta en estudio. En el segundo grupo se han estudiado las zeolitas de poro medio IM-5, TNU-9, MCM-22 e ITQ-13, todas ellas con cavidades excepto la IM-5. En el último grupo se encuentran las zeolitas multiporo con canales de 10 y 12R en su estructura, ITQ-22, ITQ-39, ITQ-47 y SSZ-33, además de la zeolita de poro grande Beta. La muestra de zeolita SSZ-33 seleccionada para llevar este proceso catalítico ha sido la de relación Si/Al = 25, ya que sus propiedades ácidas se asemejan en mayor medida a sus análogas multiporo. Las propiedades físico-químicas de las muestras empleadas, se pueden consultar en el apartado 5.2 del presente capítulo. En las Tablas 5.8 y 5.9 se detalla la actividad y selectividad de productos para un ensayo con cada catalizador.

Tabla 5.8. Resultados experimentales de la alquilación de benceno con etanol para las zeolitas de poro medio

	ZSM-5 (TZP322)	ZSM-5 (TZP302A)	ZSM-5 (TZP302H)	ZSM-5 (CBV8020)	IM-5	TUN-9	MCM-22	ITQ-13
m catalizador (mg)	99.2	98.8	150.7	95.9	74.0	92.0	91	72.1
m/F (g·h/mol)	0.429	0.570	0.745	0.829	0.505	0.318	0.443	0.351
Actividad								
X Benceno (%) ^a	22.9	26.3	31.8	21.5	20.7	23.5	31.4	22.7
X Etanol (%)	99.6	97.1	100.0	97.7	98.9	99.7	79.0	58.0
Selectividad (% molar)^b								
- Tolueno	0.0	0.5	0.4	0.1	0.5	1.2	0.6	0.0
- Etilbenceno	74.8	73.2	74.8	82.0	88.9	89.4	89.4	88.6
- Cumeno + etiltoluenos	8.7	0.0	7.7	5.3	2.0	1.8	0.0	0.0
- Butilbencenos	3.1	12.2	1.8	2.6	1.9	2.2	0.3	0.0
- Dietilbencenos	13.5	14.1	15.2	9.6	6.7	5.4	9.1	11.4
- Trietilbencenos	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
- Tetraetilbenceno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
- Otros aromáticos	0.0	0.1	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Benceno:Etanol = 4.^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de benceno.

Tabla 5.9. Resultados experimentales de la alquilación de benceno con etanol para las zeolitas multiporo 10 x 12R y la zeolita Beta de poro grande

	ITQ-22	ITQ-39	ITQ-47	SSZ-33	Beta
$m_{\text{catalizador}}$ (mg)	82.7	49.7	89.2	62.1	36.1
m/F (g·h/mol)	0.706	0.430	0.507	0.265	0.208
Actividad					
X_{Benceno} (%) ^a	22.7	18.1	24.5	29.6	22.3
X_{Etanol} (%)	62.0	89.6	51.5	79.4	46.6
Selectividad (% molar)^b					
- Tolueno	0.1	0.0	0.6	0.5	0.0
- Etilbenceno	86.0	83.6	85.3	75.0	56.3
- Cumeno + etiltoluenos	0.1	0.8	0.5	0.0	0.2
- Butilbencenos	0.1	0.0	2.1	0.9	0.0
- Dietilbencenos	9.0	11.2	8.25	13.0	11.5
- Trietilbencenos	1.8	2.9	1.0	4.0	14.0
- Tetraetilbenceno	2.2	1.5	0.4	0.9	17.8
- Otros aromáticos	0.6	0.0	1.7	5.6	0.2

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Benceno:Etanol = 4.

^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de benceno.

5.4.1.1. Actividad del proceso

En la Figura 5.32 se ha representado los valores experimentales del grado de conversión de benceno normalizado frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). Los valores de conversión son los obtenidos para un tiempo en corriente de 10 segundos, y la medida ha sido normalizada teniendo en cuenta la relación molar de reactivo en el alimento (Benceno:Etanol = 4:1).

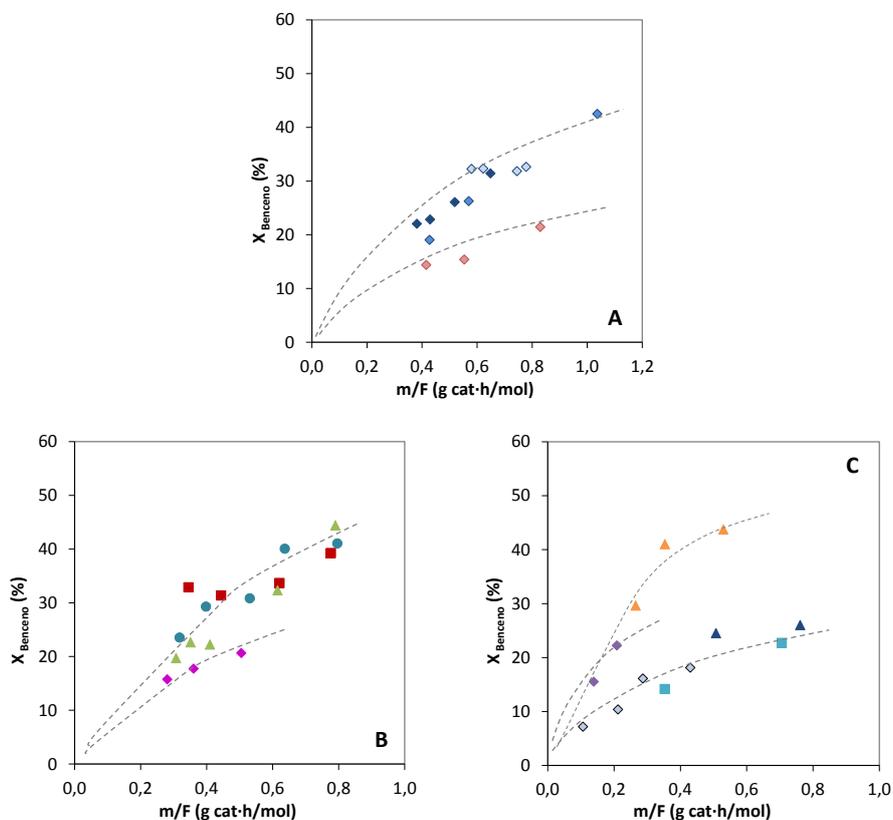


Figura 5.32. Conversión de benceno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), TZP302H (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacktriangle), ITQ-39 (\blacklozenge), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

Comparando la conversión de benceno, obtenida con las muestras de zeolita ZSM-5 se encuentra que las suministradas por TRICAT son más activas que la proporcionada por Zeolyst (CBV8020), que presenta una menor densidad de centros ácidos. Entre las muestras de TRICAT no se encuentran diferencias significativas, lo que indica que el tamaño de cristal no parece afectar a la conversión del compuesto aromático. Para el resto de zeolitas de poro medio, las muestras ITQ-13, TNU-9 y MCM-22 proporcionan una conversión de aromático comparable a la obtenida con las muestras de ZSM-5 de TRICAT, a pesar de disponer menor densidad de centros ácidos

(ver Tabla 5.2), siendo la zeolita ITQ-13 el caso más destacado. Por otro lado, las estructuras zeolíticas con canales de 10 y 12R no presentan una conversión mayor a la obtenida por las zeolitas de poro medio, y las zeolitas de mayor actividad son la Beta y la SSZ-33. Dado que no se aprecia una correlación directa entre las propiedades físico-químicas y la conversión de benceno, habría que considerar la influencia de la topología y la localización de los centros ácidos en la estructura zeolítica.

Con el fin de normalizar la conversión de benceno por centro activo en el catalizador, se ha calculado el turnover frequency (TOF) para todas las muestras estudiadas, y se ha representado en función de la velocidad espacial horaria másica (WHSV), ver Figura 5.33. Comparando las muestras de zeolita ZSM-5 no se observa ningún efecto de la acidez ni del tamaño de cristal, lo que indica que la normalización de la actividad con el número total de centros ácidos Brønsted es adecuada, y que estas curvas reflejan únicamente el efecto de la topología en la conversión de benceno para este proceso. Ahora bien, al comparar los valores obtenidos de TOF para el resto de estructuras zeolíticas, llama la atención los elevados valores obtenidos con la zeolita de poro medio ITQ-13, y las multiporo ITQ-47 y SSZ-33, con canales de 10 y 12R; también cabe resaltar que las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39 alcanzan valores mayores a los de la ZSM-5, y comparables a los obtenidos con la MCM-22 y Beta.

Ante estos resultados, las zeolitas ITQ-13 y multiporo de 10 x 12R parecen buenas candidatas para llevar a cabo este proceso reactivo, ya que presentan una mayor actividad intrínseca que las zeolitas ZSM-5 y MCM-22 empleadas a escala industrial.

Dado que en este proceso están implicados dos reactantes, también se ha de tener en cuenta la conversión del etanol. En la Figura 5.34 se ha representado la conversión del alcohol frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). En este caso, a diferencia de la conversión del aromático, se observa una cierta influencia con la densidad de centros ácidos de la zeolita, es decir, a mayor número de centros ácidos Brønsted se obtiene mayor conversión del alcohol.

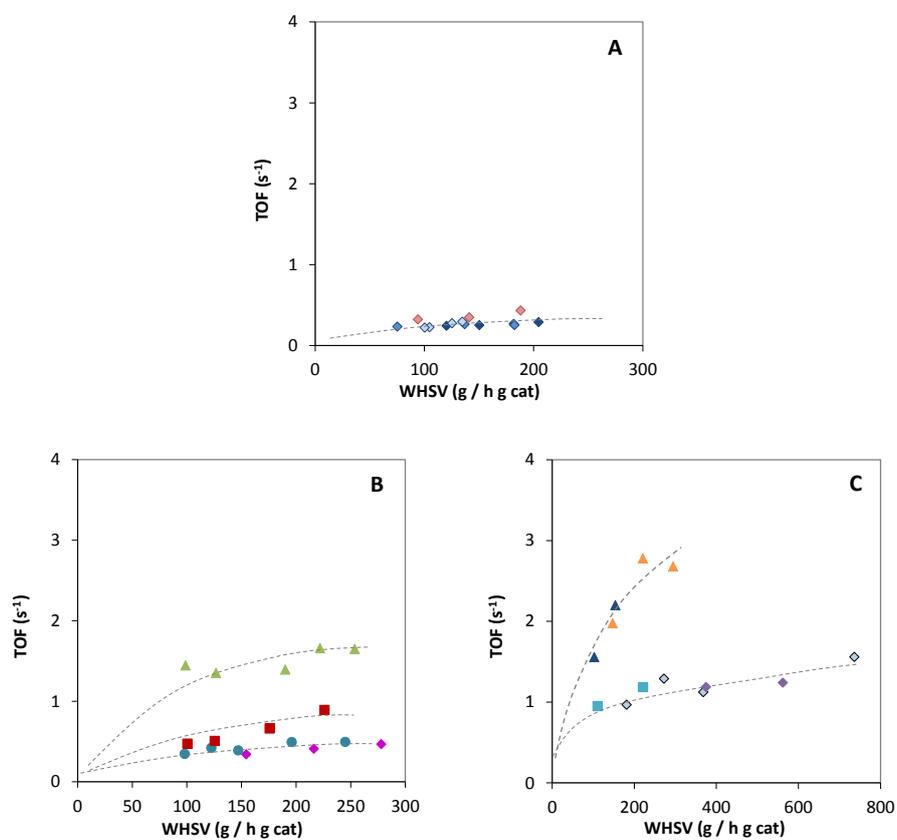


Figura 5.33. Actividad de benceno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\diamond), TZP302H (\diamond), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\diamond), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

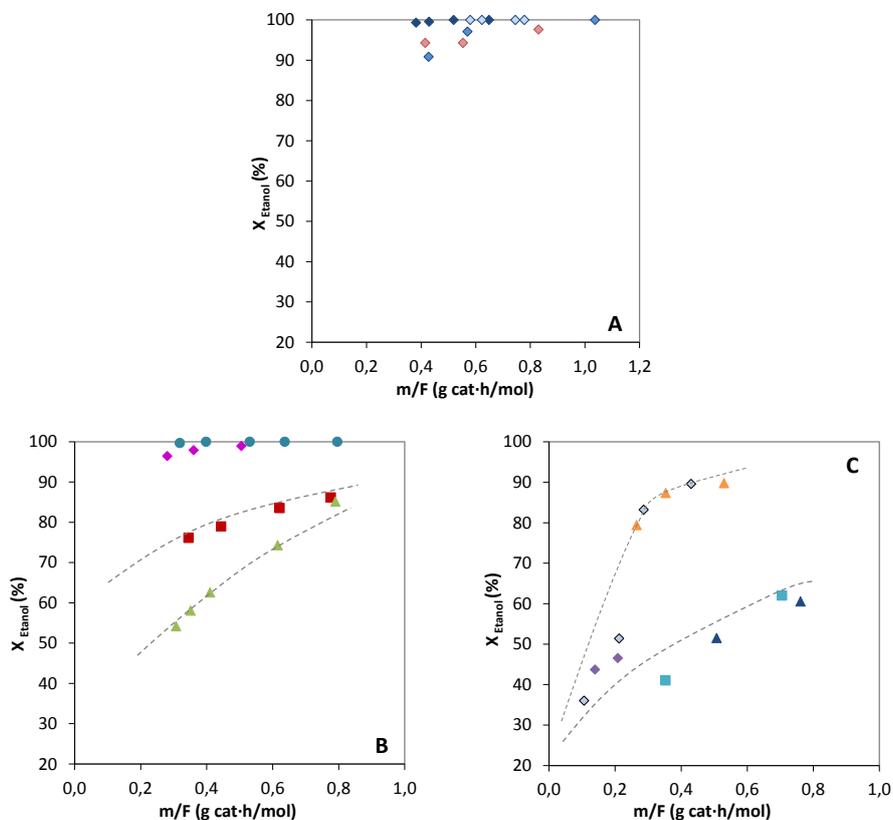


Figura 5.34. Conversión de etanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (♦), TZP302A (◆), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

5.4.1.2. Selectividad y distribución de productos

La selectividad al producto principal (etilbenceno, EB) para las zeolitas estudiadas, se ha representado en la Figura 5.35 en función de la conversión de benceno normalizada. Con las muestras de poro medio se llega a valores del 90%, sin mostrar diferencias significativas entre ellas, lo que indica que estos materiales zeolíticos son adecuados para este proceso de alquilación, con excepción de la zeolita ZSM-5 que presenta una selectividad a EB claramente inferior al resto. Esta zeolita (independientemente de la muestra) favorece la formación de otros productos

aromáticos, principalmente cumeno y butilbenceno, los cuales provienen de la alquilación del benceno con productos de la oligomerización de la olefina. Este efecto es más acusado sobre las ZSM-5 suministradas por TRICAT, ya que disponen de mayor densidad de centros ácidos, lo que parece favorecer estos procesos. En cuanto a las zeolitas multiporo con canales de 10 y 12R, las más selectivas resultan ser las muestras ITQ-22, ITQ-39 e ITQ-47 en comparación a la Beta de poro grande, mientras que la SSZ-33 presenta una selectividad intermedia. Estas estructuras multiporo evidencian el beneficio de disponer canales de poro medio, ya que aumentan significativamente los valores de selectividad a EB, dando resultados intermedios a los obtenidos con zeolitas que sólo disponen de canales de 10R o 12R.

El proceso de alquilación de benceno con etanol también permite obtener dietilbencenos (DEB), ya que el etilbenceno puede seguir reaccionando con etileno no reaccionado, o bien desproporcionar para formar benceno y DEB. Esta última reacción bimolecular es menos probable en las zeolitas de poro medio, por no disponer de espacio suficiente para que se formen los intermedios voluminosos de la reacción, pero sí sería posible en las zeolitas que contienen canales de poro grande, aunque en pequeñas cantidades por las condiciones de trabajo. Del mismo modo que se puede formar dietilbencenos, también es posible la formación de trietilbencenos (TEB). La fracción de DEB tiene interés desde el punto de vista industrial ya que puede ser transformada en etilbenceno mediante procesos de transalquilación con benceno [21, 59]. Con la finalidad de observar mejor las diferencias en cuanto a la selectividad al producto principal, y a los productos polialquilados, en la Figura 5.36 se ha representado el valor promedio para cada una de las zeolitas estudiadas. En primer lugar comentar que la formación de DEB es posible en todas las zeolitas, mientras que la formación de PoliEB (mayoritariamente trietilbencenos) se produce preferentemente en zeolitas que contienen canales de poro grande (ver Figura 5.36).

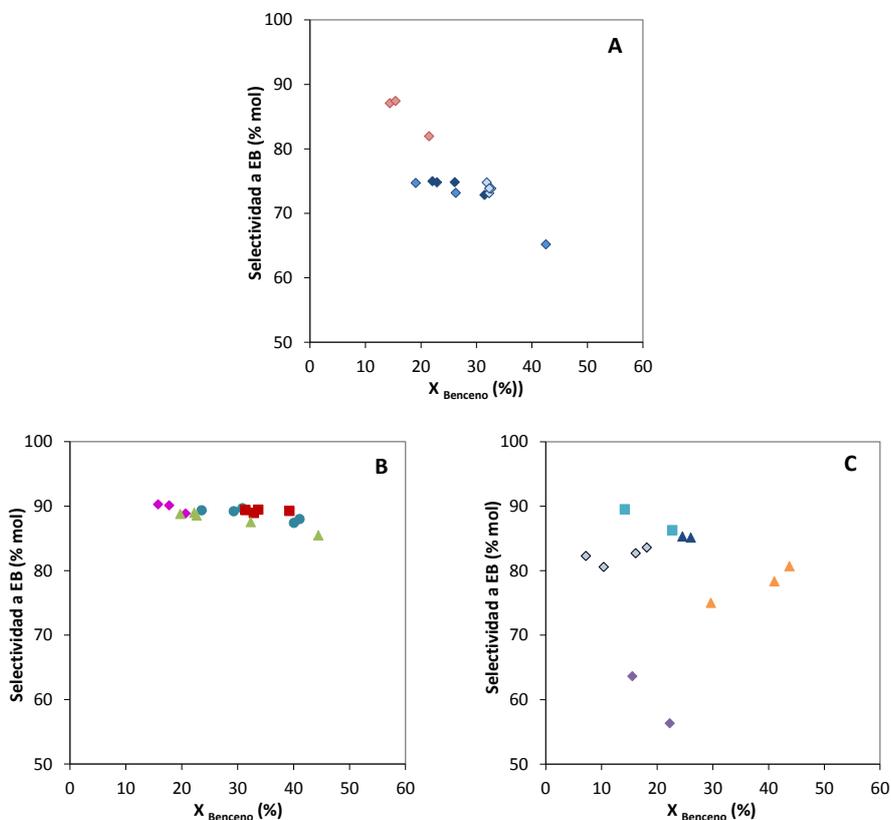


Figura 5.35. Selectividad a etilbenceno (EB) en función de la conversión de benceno normalizada para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), TZP302H (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\blacklozenge), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

Las zeolitas de poro medio MCM-22 e ITQ-13 destacan por ser las que proporcionan una mayor selectividad global a productos de alquilación, siendo la suma de EB y DEB muy próxima al 100%. Ahora bien, en la zeolita ITQ-13 los polietilbencenos (PoliEB) son trietilbencenos, mientras que en la zeolita MCM-22 se forman otros subproductos en pequeñas proporciones, tales como cumeno y tolueno (Tabla 5.8). Con el resto de zeolitas de poro medio, se obtienen cantidades significativas de estos subproductos, como resultado de alquilar el anillo aromático con otras olefinas, lo que reduce significativamente la selectividad del proceso a los productos de interés. La

formación de subproductos en una reacción penaliza su aplicación industrial, ya que estos se deben de eliminar mediante costosos procesos de separación. Respecto a las zeolitas multiporo con canales de 10 y 12R en su estructura, la formación de polietilbencenos se incrementa en mayor medida en comparación a las zeolitas de poro medio. Este hecho se debe al mayor espacio disponible en el interior de la estructura zeolítica, lo que favorece la formación de productos más voluminosos, tal y como ocurre en la zeolita Beta de poro grande. En el caso de la zeolita ITQ-47, la formación de polietilbencenos es menor que en el resto de zeolitas con canales de poro grande, y esto es debido a que también se forman butilbencenos (ver Tabla 5.9). La formación de productos polialquilados y otros aromáticos, conlleva una clara disminución del producto principal (EB), por lo que se puede decir que para llevar este proceso no interesa disponer de estructuras zeolíticas que contengan canales de poro grande, pues claramente son preferibles las zeolitas de poro medio.

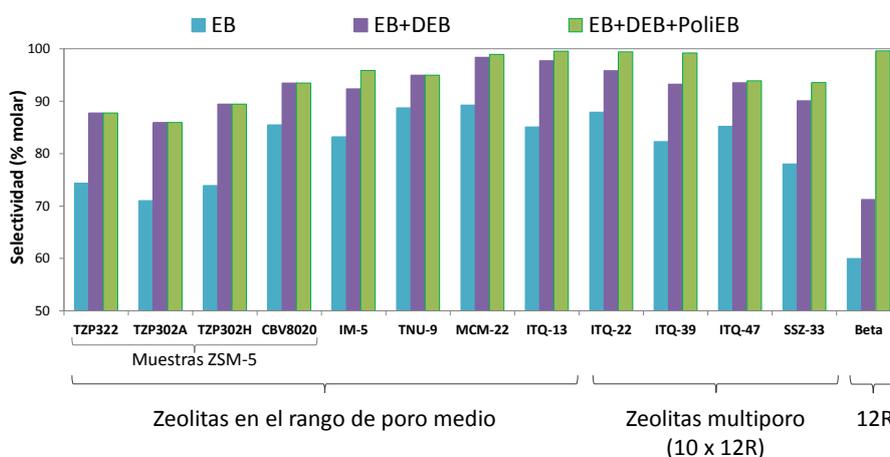


Figura 5.36. Selectividad a etilbenceno (EB), dietilbenceno (DEB) y polietilbenceno (PolIEB) para las zeolitas estudiadas

Otro aspecto a tener en cuenta es que el dietilbenceno se puede formar en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), siendo el isómero *para* el más demandado por la industria por su mayor aplicación para la fabricación de plastificantes. Con el objetivo

de valorar la distribución de los isómeros del DEB, en la Figura 5.38 se ha representado el valor promedio de cada uno de ellos, junto con el valor correspondiente a la composición de equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo. Las zeolitas ZSM-5 y MCM-22 son más *para*-selectivas que el resto, con valores superiores al 50%. En el caso de la MCM-22 se puede relacionar con que estas moléculas son demasiado voluminosas para el canal tortuoso de 10R, y el dietilbenceno mayoritariamente se debe formar en las supercavidades, de donde han de ser capaces de difundir hacia el exterior por la pequeña abertura ($5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$), lo que favorece al isómero *para* por ser el de menor tamaño (ver Figura 5.37). Del resto de zeolitas de poro medio, la IM-5 presenta una *para*-selectividad intermedia entre las más selectivas (MCM-22 y ZSM-5) y el equilibrio termodinámico, mientras que las zeolitas ITQ-13 y TNU-9 muestran una proporción relativa de *para*-DEB muy similar a la obtenida en el equilibrio termodinámico, pero en estas la formación al isómero *orto* es menor o incluso nula. Esto podría relacionarse con que ambas zeolitas disponen de cavidades en su interior donde puede isomerizar el radical etilo desde la posición *orto* más desfavorable estéricamente a la posición *meta* más favorable termodinámicamente, del mismo modo que en el proceso de isomerización de *m*-xileno descrito en el apartado 5.3.3. En cuanto a las zeolitas multiporo que contienen canales de 12R, se aproximan al equilibrio termodinámico, ya que al disponer de espacio los isómeros van a éste sin oponer ningún tipo de restricción de forma.

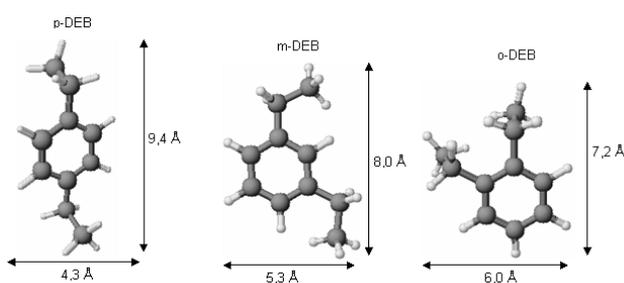


Figura 5.37. Dimensiones de los isómeros del dietilbenceno (DEB)

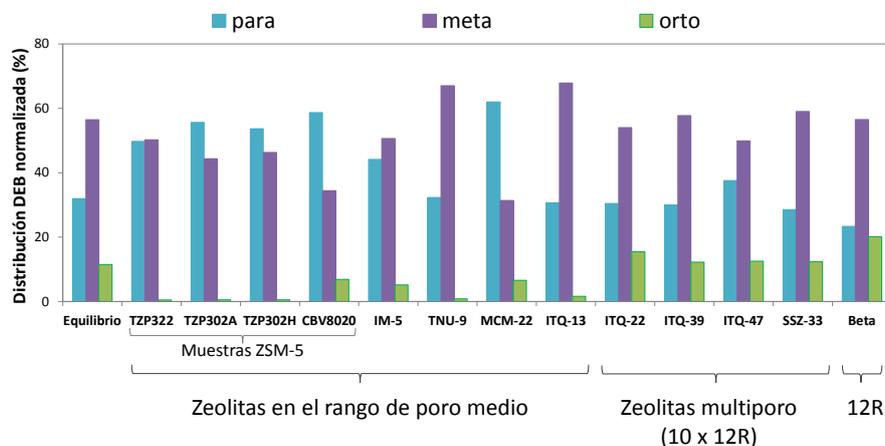


Figura 5.38. Distribución normalizada (%) de los dietilbencenos en sus tres conformaciones, *para*, *meta* y *orto* para las zeolitas estudiadas

5.4.1.3. Efecto de la desactivación

Al igual que en las anteriores reacciones estudiadas, los catalizadores utilizados sufren un proceso de desactivación a medida que avanza la reacción, es decir una pérdida de actividad con el tiempo en corriente. Este efecto, viene justificado por el bloqueo de los canales de la zeolita, en parte debida a la reacción de oligomerización de la olefina formada tras la deshidratación del alcohol, y en parte a la formación de alquilaromáticos voluminosos que quedan atrapados en el interior de la estructura ya que no son capaces de difundir hacia el exterior. Desde un punto de vista de aplicación industrial de las zeolitas, no sólo es importante una buena selectividad al producto principal, sino también minimizar el efecto de la desactivación, dado que la industria quiere emplear catalizadores con una vida prolongada para poder evitar así la regeneración o renovación del mismo.

En la Figura 5.39-A se ha representado la evolución relativa de la conversión de benceno en función del tiempo en corriente (TOS) para las zeolitas más destacadas en este proceso, es decir, ITQ-13 e ITQ-22, en comparación a las tomadas como referencia

para este proceso, ZSM-5 y MCM-22. De las muestras de zeolita ZSM-5, se han representado los resultados obtenidos con la muestra CBV8020, ya que sus propiedades ácidas son más próximas a las otras muestras. Ante los resultados obtenidos, nuevamente destaca la zeolita ITQ-13 por presentar menor desactivación en comparación a las muestras de referencia. En cuanto a la selectividad a etilbenceno (Figura 5.39-B) no se modifica e incluso se mejora a lo largo del TOS estudiado.

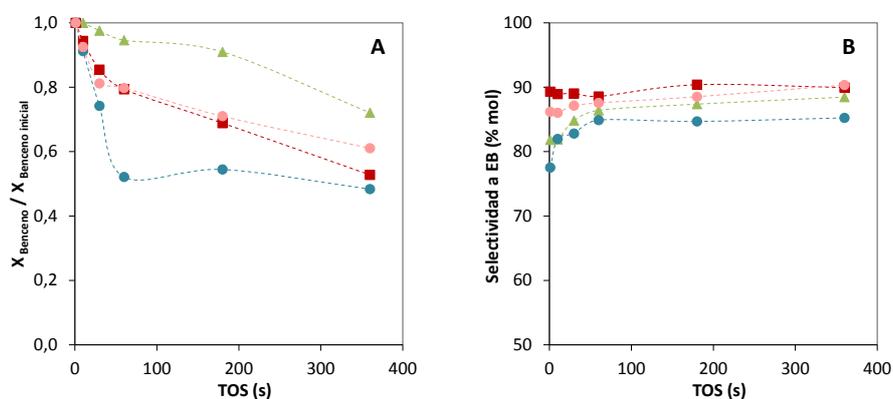


Figura 5.39. Evolución de la conversión de benceno relativa (A) y la selectividad a etilbenceno (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-13 (---▲---), ITQ-22 (---●---), MCM-22 (---■---) y ZSM-5 muestra CBV8020 (---●---)

5.4.1.4. Conclusiones

De los materiales zeolíticos estudiados en el proceso para la síntesis de etilbenceno destacan las zeolitas de poro medio frente a las multiporo de 10 y 12R, ya que proporcionan un mejor comportamiento catalítico en cuanto a actividad de benceno y selectividad al producto principal. Ahora bien, de entre las zeolitas de poro medio estudiadas destaca el buen comportamiento catalítico de la zeolita ITQ-13, ya que proporciona una buena actividad y una elevada selectividad al producto principal, además los subproductos formados DEB, que se pueden aprovechar para la producción de EB mediante reacciones de transalquilación, y también sufre una baja pérdida de la actividad con el tiempo en corriente. También presenta un buen comportamiento la

zeolita ITQ-22, multiporo con canales de 8, 10 y 12R, donde los canales tortuosos de poro medio parecen favorecer la selectividad a EB. De este modo, las zeolitas ITQ-13 e ITQ-22 se plantean como catalizadores muy interesantes desde un punto de vista industrial, pues son comparables e incluso mejores a las zeolitas ZSM-5 o MCM-22, empleadas comercialmente para este proceso a escala industrial.

5.4.2. Síntesis de cumeno

Otra reacción de alquilación de benceno de gran interés es con isopropanol, con el objetivo de producir cumeno (CUM). Este proceso a escala industrial en sus inicios empleando catalizadores tipo zeolita, se llevaba a cabo en fase gas en presencia de ZSM-5, pero actualmente se tiende a trabajar en condiciones de fase líquida, empleando principalmente las zeolitas MCM-22 y Beta [43, 58, 60, 61], de poro medio con supercavidades y de poro grande, respectivamente. Por tanto, en este apartado se van a estudiar zeolitas de poro medio con cavidades en su estructura (TNU-9 e ITQ-13), así como multiporo con canales de 10 y 12R (ITQ-22, ITQ-39, ITQ-47 y SSZ-33), y todas ellas se compararán con las de referencia ZSM-5, MCM-22 y Beta. La ZSM-5 seleccionada para este caso es la CBV8020, pues presenta propiedades ácidas más próximas a las zeolitas multiporo (ver Tabla 5.2). En la Tabla 5.10 se detalla la actividad y selectividad de productos para un ensayo con cada catalizador.

Tabla 5.10. Resultados experimentales de la alquilación de benceno con isopropanol para las zeolitas estudiadas

	ZSM-5 (CBV8020)	TUN-9	MCM-22	ITQ-13	ITQ-22	ITQ-39	ITQ-47	SSZ-33	Beta
m catalizador (mg)	48.4	92.0	91	138.9	82.7	49.7	89.2	50.6	36.1
m/F (g·h/mol)	0.437	0.332	0.329	0.836	0.747	0.449	0.645	0.305	0.186
Actividad									
X _{Benceno} (%) ^a	43.0	42.2	40.3	38.7	46.1	45.8	23.7	39.7	34.4
X _{Isopropanol} (%)	98.5	100.0	99.7	100.0	99.8	100.0	97.8	95.1	92.1
Selectividad (% molar)^b									
- Tolueno	0.1	0.9	0.5	0.0	0.1	0.0	1.6	2.1	0.3
- Etilbenceno	0.1	1.5	1.0	0.0	0.7	2.0	6.8	4.3	0.9
- Cumeno	76.5	73.9	88.7	85.9	84.4	90.1	72.4	73.1	81.1
- n-Propilbenceno	3.2	7.1	1.0	1.3	0.5	1.1	2.3	1.6	0.8
- Butilbencenos	15.1	9.3	0.5	6.7	1.2	1.5	5.2	3.3	0.4
- Diisopropilbenceno	0.62	1.5	7.5	1.3	12.4	5.2	9.25	14.0	14.9
- Trisopropilbenceno	0.1	1.8	0.3	0.3	0.2	0.0	0.4	0.7	0.4
- Otros aromáticos	4.3	4.1	0.5	4.5	0.6	0.0	2.0	0.9	1.2

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Benceno:isopropanol = 4.^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de benceno.

5.4.2.1. Actividad del proceso

Para valorar la actividad de los catalizadores se ha representado en la Figura 5.40 los valores de conversión de benceno normalizado para un TOS = 10 segundos, frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). Al igual que en el proceso de alquilación de benceno con etanol, se encuentran distintos niveles de conversión para las distintas muestras independientemente de sus propiedades físico-químicas, ya que la más activa dentro del rango de poro medio es la TNU-9, con una actividad comparable a la MCM-22 y ZSM-5, mientras que de las multiporo destacan la ITQ-39 y la SSZ-33, comparables a la zeolita Beta. Por el contrario, las zeolitas ITQ-13 e ITQ-47 son las menos activas.

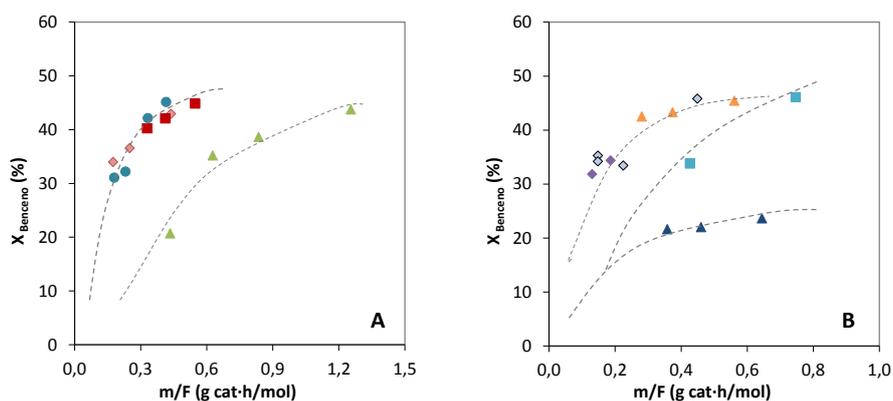


Figura 5.40. Conversión de benceno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) CBV8020 (♦), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

En este caso también se ha determinado la conversión de benceno por centro activo del catalizador (TOF), y se ha representado frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV), ver Figura 5.41. Al comparar los resultados obtenidos de TOF, se puede observar que las zeolitas multiporo (10 y 12R) presentan valores mayores en comparación a las zeolitas de poro medio, independientemente de si tienen o no cavidades en sus estructuras, superando incluso a la zeolita Beta tomada como

referencia, lo que indica que la presencia de ambos canales en una misma estructura resulta beneficioso.

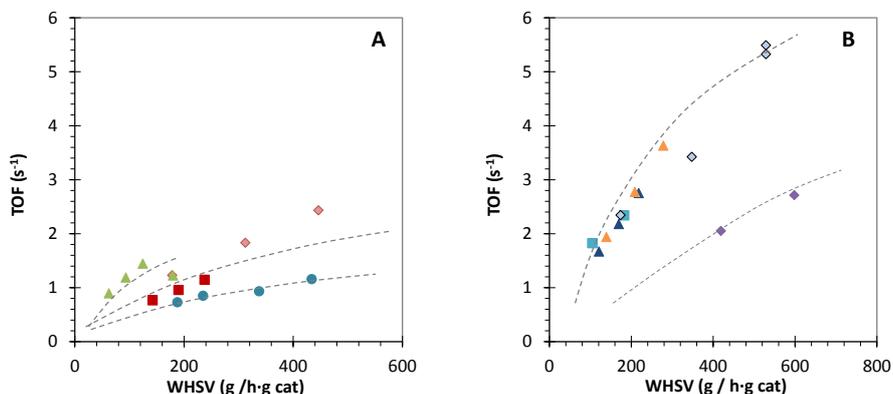


Figura 5.41. Actividad de benceno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) CBV8020 (◊), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◊), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

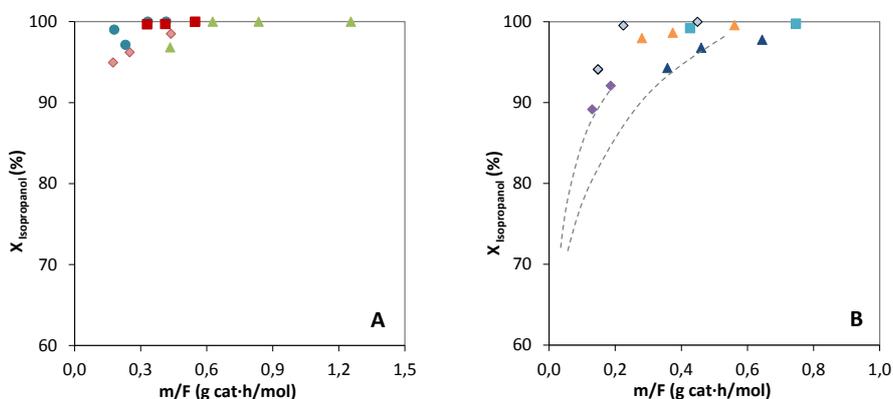


Figura 5.42. Conversión de isopropanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) CBV8020 (◊), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◊), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

En cuanto a la conversión del isopropanol, para todas las muestras estudiadas reacciona casi el 100% del alcohol alimentado, independientemente de la densidad de centros ácidos de la muestra, lo que refleja que la reactividad del isopropanol es mayor

a la del etanol. Ahora bien, no todo el alcohol reaccionado lo hace para alquilar el benceno, ya que la olefina formada puede oligomerizar, y estos oligómeros a su vez alquilar al benceno, penalizando la selectividad al producto principal, del mismo modo que cuando se emplea etanol como agente alquilante.

5.4.2.2. Selectividad y distribución de productos

La selectividad al producto principal, cumeno (CUM), se ha representado en la Figura 5.43 en función de la conversión de benceno normalizada. Del grupo de zeolitas de poro medio destaca la ITQ-13, y de las multiporo las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39, por presentar una selectividad a CUM próxima al 90%, análoga a la obtenida con la MCM-22 y superior a la obtenida con la Beta, tomadas como referencia para esta reacción.

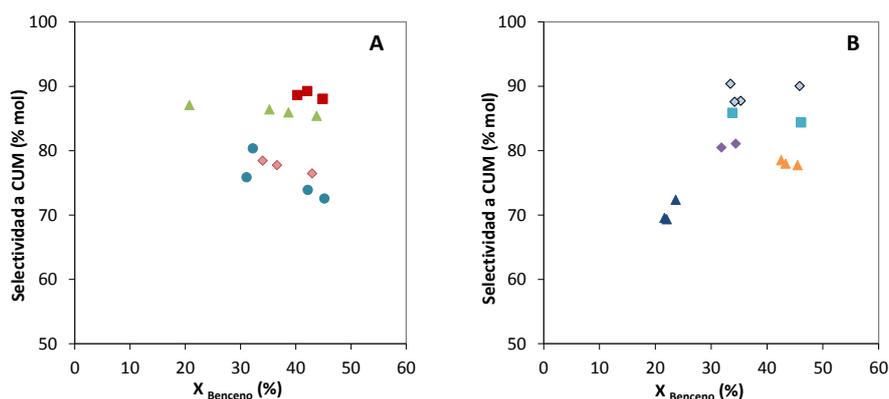


Figura 5.43. Selectividad a cumeno (CUM) en función de la conversión de benceno normalizada para las zeolitas: (A) CBV8020 (♦), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

Del mismo modo que cuando se utiliza etanol como agente alquilante, una fracción de cumeno puede seguir reaccionando con el isopropanol libre formando diisopropilbenceno (DIPB). Esta fracción de DIPB también tiene interés desde el punto de vista industrial, ya que puede reconvertirse para producir más cumeno mediante un proceso de transalquilación con benceno [21]. Con la finalidad de observar mejor las diferencias en cuanto a la selectividad al producto principal, y a los productos de la

dialquilación, en la Figura 5.44 se ha representado el valor promedio para las zeolitas estudiadas. Este DIPB, producto más voluminoso, se forma en cantidades significativas en aquellas zeolitas que contienen en su estructura canales de poro grande con espacio suficiente para albergar y difundir estos productos, como ITQ-22, ITQ-39 o Beta. También se obtienen en la zeolita MCM-22, pero en este caso se debe a que la reacción de dialquilación se produce mayoritariamente en las copas superficiales [62], donde se dispone de suficiente espacio para la formación de este producto.

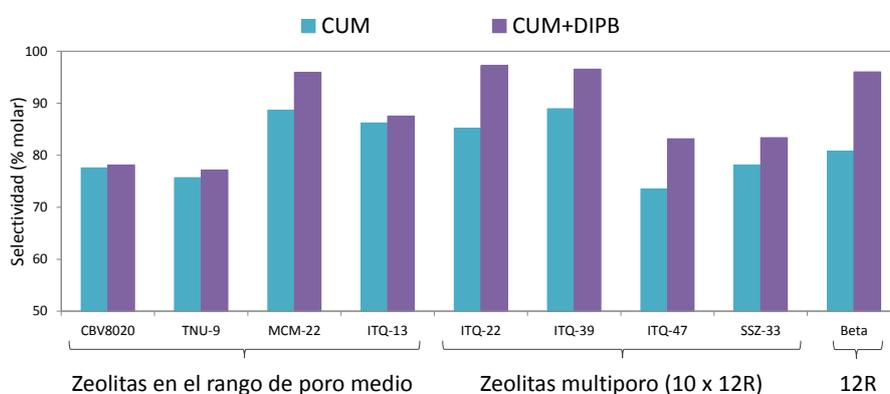


Figura 5.44. Selectividad a cumeno (CUM) y diisopropilbenceno (DIPB) para las zeolitas estudiadas

Se ha de tener en cuenta que los DIPB se pueden formar en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), siendo los isómeros *para* y *meta* los más demandados por la industria [21, 43]. La distribución normalizada de DIPB se muestra en la Figura 5.45 para aquellas zeolitas en las que se forma en cantidades significativas, es decir, para las que contienen canales de poro grande y la MCM-22, y se compara con la correspondiente al equilibrio termodinámico en las condiciones de trabajo [63]. Se observa que en todos los casos la distribución de DIPB se asemeja a la del equilibrio termodinámico, pero con menos formación del *orto*.

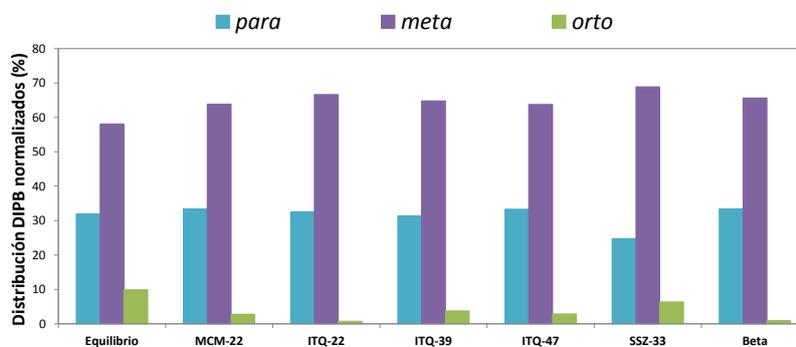


Figura 5.45. Distribución normalizada de los diisopropilbencenos (%) para las zeolitas MCM-22 y Beta, y las multiporo de 10 y 12R

Un subproducto a tener en cuenta en esta reacción es el n-propilbenceno (NPB). Desde un punto de vista de una posible aplicación industrial es imprescindible que el catalizador minimice su formación, dado que es muy indeseado, debido a la complejidad de su posterior separación, y el consiguiente encarecimiento de los costes de operación [13, 40, 43]. Por ello, se ha estudiado la relación molar entre la fracción de cumeno y n-propilbenceno (CUM/NPB), de modo que cuanto mayor sea el valor alcanzado de esta relación, más interesante resultará ser el catalizador. En la Figura 5.46 se ha representado el valor promedio para cada uno de las zeolitas estudiadas. Los valores más elevados son los obtenidos con las zeolitas Beta, ITQ-22 e ITQ-39. La formación de este subproducto está íntimamente relacionado con la topología de los materiales, ya que se favorece en las zeolitas de poro medio mediante un mecanismo bimolecular de transalquilación/isomerización de cumeno, por el que se forma el intermedio protonado de 1,2-difenilpropano [64-66]. De este modo, la zeolita ZSM-5 favorece la formación del NPB, y proporciona una relación CUM/NPB baja en comparación a la zeolita Beta de poro grande. Ahora bien, cuando se dispone de canales de poro grande o cavidades, la transalquilación también puede ocurrir, pero en este caso a través del intermedio voluminoso 2,2-difenilpropano (favorecido en términos de la química del ion carbonio), en cuyo caso se obtienen de nuevo los reactivos originales,

benceno y cumeno [65]. Así mismo, las zeolitas de poro medio MCM-22 e ITQ-13, con cavidades en su interior, minimizan la formación del isómero NPB. Sin embargo, en la zeolita TNU-9, aunque posee cavidades de 12R, se favorece la formación de NPB, lo que podría deberse a que no todos los canales de 10R forman cavidades cuando interseccionan [6]. Por otro lado, las zeolitas multiporo con canales de poro grande proporcionan valores mayores de la relación CUM/NPB, destacando las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39 con mayor relación, similares al obtenido con la zeolita Beta [67].

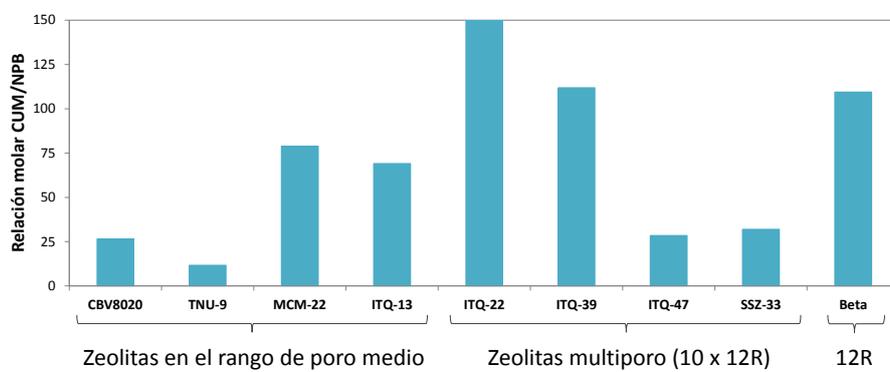


Figura 5.46. Relación molar entre los isómeros cumeno y n-propilbenceno (CUM/NPB) para las zeolitas estudiadas

Por último, también se ha de tener en cuenta la formación de otros subproductos, principalmente el butilbenceno, cuya formación se debe a la alquilación de benceno con productos de la oligomerización de la olefina. Estos subproductos se han denotado con las siglas A10, y para valorar su formación se ha representado el valor promedio de la relación molar entre el cumeno y los butilbencenos (CUM/A10) en la Figura 5.47. Estos subproductos se encuentran en la corriente de salida con todas las zeolitas, pero en menor medida en el caso de las zeolitas MCM-22, Beta, ITQ-22 e ITQ-39, resultando esta última la que menos favorece la formación de estos subproductos. Por el contrario, en la ZSM-5, TNU-9 e ITQ-13 sí que se producen en mayor medida estos subproductos. Dado que la reactividad del isopropanol es mayor en comparación a las

del metanol y etanol, el efecto de la alquilación del anillo aromático con oligómeros se denota en mayor medida en este caso.

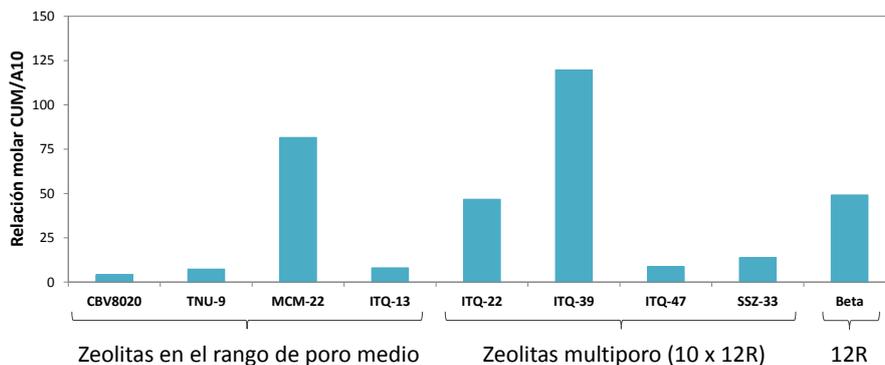


Figura 5.47. Relación molar entre el cumeno y los subproductos de alquilación con oligómeros (CUM/A10) para las zeolitas estudiadas

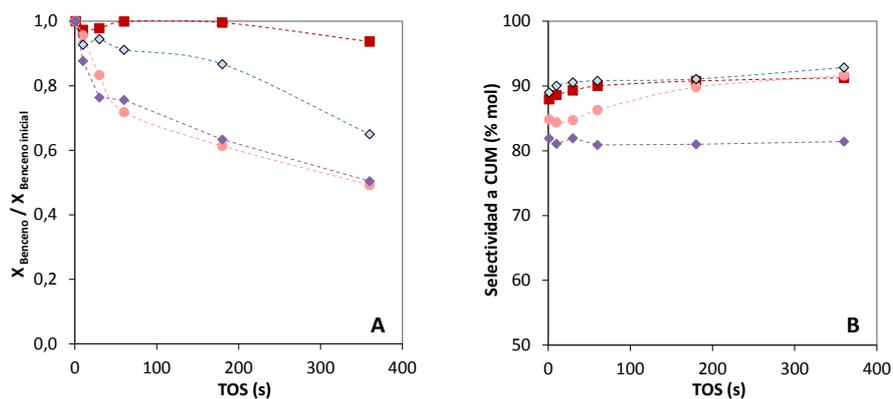


Figura 5.48. Evolución de la conversión de benceno relativa (A) y la selectividad a cumeno (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-22 (—●—), ITQ-39 (—◇—), MCM-22 (—■—) y Beta (—◆—)

5.4.2.3. Efecto de la desactivación

Con la finalidad de valorar el efecto de la desactivación para los materiales zeolíticos más destacados en esta reacción (ITQ-22 e ITQ-39), se ha representado en la Figura 5.48 la evolución relativa de la conversión de benceno y la selectividad a cumeno en función del TOS en comparación a las de referencia, MCM-22 y Beta. La zeolita ITQ-

39 presenta una desactivación intermedia entre la MCM-22 y la Beta (Figura 5.48-A), mientras que la pérdida de actividad en la ITQ-22 es análoga a la Beta. También cabe remarcar que la selectividad al producto principal se mantiene o incluso mejora ligeramente con el TOS estudiado. La baja desactivación de la MCM-22, es otra evidencia de que la reacción transcurre en las copas superficiales.

5.4.2.4. Conclusiones

Las zeolitas multiporo ITQ-22 e ITQ-39 destacan entre todas las estudiadas por presentar un buen comportamiento catalítico, ya que presentan una elevada conversión y selectividad a cumeno, así como una escasa formación del subproducto indeseado *n*-propilbenceno y baja desactivación. Los resultados obtenidos son comparables a los de las zeolitas de referencia MCM-22 y Beta, catalizadores comerciales empleados para este proceso.

Desde un punto de vista de aplicación, la tendencia a escala industrial es a trabajar en fase líquida, pues supone un beneficio por disminuir el efecto de desactivación [58]. El siguiente paso, sería por tanto, estudiar estos materiales para la producción de cumeno en condiciones de fase líquida más próximas a las de los procesos industriales. La zeolita ITQ-22 ya ha demostrado su eficacia en la alquilación de benceno en fase líquida [2], y sería interesante estudiar la zeolita ITQ-39 en esas condiciones, pues su comportamiento catalítico es análogo o incluso mejor al observado con la ITQ-22.

5.4.3. Síntesis de etiltolueno

Mediante la alquilación de tolueno con etanol se obtienen etiltolueno (ET) en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), siendo el isómero *para* el más demandado por la industria para la producción industrial de *p*-etiltolueno se emplea la zeolita ZSM-5 [22]. La elección de los materiales zeolíticos estudiados para este proceso catalítico son los mismos que los estudiados en la alquilación de benceno con etanol, puesto que

en ambos casos el radical alquilante es el etanol o etileno, y se busca favorecer la *para*-selectividad. Las propiedades físico-químicas de las muestras empleadas, se pueden consultar en el apartado 5.2 del presente capítulo. En las Tablas 5.11 y 5.12 se detalla la actividad y selectividad de productos para un ensayo representativo con cada zeolita.

5.4.3.1. Actividad del proceso

Los valores de conversión normalizada de tolueno frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F), para un tiempo en corriente de 10 segundos, se han representado en la Figura 5.49. En primer lugar, llama la atención que todas las muestras de zeolita ZSM-5 presentan una conversión próxima e inferior al 20%. Por otro lado, las zeolitas de poro medio, ITQ-13, MCM-22 y TNU-9, presentan una conversión más elevada (próxima al 40%) para un mismo tiempo de contacto, siendo mayor para la zeolita TNU-9, mientras que las muestras ITQ-13 y MCM-22 quedan ligeramente por debajo de esta. Un factor a tener en cuenta es que estas estructuras zeolíticas más activas presentan cavidades en sus estructuras, lo que podría favorecer la formación de productos de reacción, pues al actuar el tolueno como reactante se puede producir también la reacción de desproporción. La zeolita IM-5 presenta una menor conversión, comparable a la ZSM-5, además ambas tienen en común la ausencia de cavidades en sus estructuras. En cuanto a las zeolitas multiporo (10 x 12R) presentan una conversión menor a la obtenida con las zeolitas de poro medio, exceptuando a la zeolita SSZ-33 que alcanza una conversión de tolueno elevada, comparable a la zeolita de poro grande Beta.

De nuevo se observa que no hay una relación clara entre la acidez de la zeolita y el grado de conversión del aromático. Así las muestras de TRICAT con alta densidad de centros ácidos Brønsted muestran menor conversión que las zeolitas ITQ-13 e ITQ-47 con baja densidad de centros ácidos. Por lo tanto, al igual que en los procesos anteriores, se ha normalizado la conversión de tolueno por centro activo del catalizador (TOF), y se ha representado frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV), Figura 5.50.

Tabla 5.11. Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con etanol para las zeolitas en el rango de poro medio

	ZSM-5 (TZP322)	ZSM-5 (TZP302A)	ZSM-5 (TZP302H)	ZSM-5 (CBV8020)	IM-5	TNU-9	MCM-22	ITQ-13
m catalizador (mg)	99.3	180.1	150.7	78.6	74.0	35.0	91.0	72.1
m/F (g·h/mol)	0.799	0.805	1.212	0.012	0.496	0.201	0.366	0.362
Actividad								
X _{Tolueno} (%) ^a	16.0	17.9	13.5	10.9	13.6	12.9	22.9	17.1
X _{Etanol} (%)	92.1	96.0	93.5	92.5	85.2	68.8	61.5	63.8
Selectividad (% molar)^b								
- Benceno	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	1.9	3.8	0.0
- Etilbenceno	0.6	1.1	0.7	0.6	4.7	4.9	6.4	0.0
- Xilenos	0.7	0.9	0.8	1.0	6.8	7.1	10.4	0.0
- Etiltolueno	82.6	85.2	86.0	79.4	75.2	79.6	73.6	93.2
- Butilbencenos	5.0	4.9	4.6	10.1	3.3	1.3	0.0	0.0
- Cimeno	7.3	5.1	5.0	6.8	3.0	2.0	0.0	0.0
- Dietiltolueno	2.6	2.0	2.1	2.2	3.4	2.7	3.2	5.3
- Trietiltolueno	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	1.2
- Otros aromáticos	1.1	0.8	0.8	0.0	0.0	0.4	2.6	0.3

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Tolueno:Etanol = 4.^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de tolueno.

Tabla 5.12. Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con etanol para las zeolitas multiporo y la Beta

	ITQ-22	ITQ-39	ITQ-47	SSZ-33	Beta
m _{catalizador} (mg)	82.7	37.5	89.2	62.1	36.1
m/F (g·h/mol)	0.475	0.377	0.718	0.312	0.182
Actividad					
X _{Tolueno} (%) ^a	21.7	16.0	27.8	38.3	25.4
X _{Etanol} (%)	52.3	70.4	74.4	86.9	47.3
Selectividad (% molar)^b					
- Benceno	0.0	0.4	5.7	4.6	0.3
- Etilbenceno	0.1	1.2	10.1	9.0	1.4
- Xilenos	0.5	1.7	12.8	12.7	1.8
- Etiltolueno	83.2	82.9	63.2	60.7	58.6
- Butilbencenos	0.1	0.3	1.2	2.2	1.7
- Cimeno	0.0	0.0	0.3	0.3	2.9
- Dietiltolueno	12.0	10.1	2.5	6.8	19.0
- Trietiltolueno	3.1	3.1	0.0	0.2	12.1
- Otros aromáticos	1.0	0.2	4.2	3.6	2.4

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Tolueno:Etanol = 4.

^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de tolueno.

Para las muestras de zeolita ZSM-5 se observa que todas ellas presentan valores similares, lo que indica que la normalización es adecuada, al igual que en el resto de reacciones, y se asume que estas curvas son un reflejo directo de la topología zeolítica en la conversión de tolueno para el proceso de alquilación con etanol. Al comparar los resultados obtenidos de TOF para el resto de zeolitas, de nuevo se puede observar que la zeolita IM-5 presenta valores análogos a la zeolita ZSM-5, pues ambas son de poro medio sin cavidades en su estructura. El resto de zeolitas de poro medio (TNU-9, MCM-22 e ITQ-13) presentan valores elevados de TOF, destacando entre ellas la ITQ-13. Como ya se observó en el proceso de obtención de etilbenceno, a pesar de que la ITQ-13 tenga

una baja densidad de centros ácidos, estos son especialmente activos para los procesos de conversión de aromáticos.

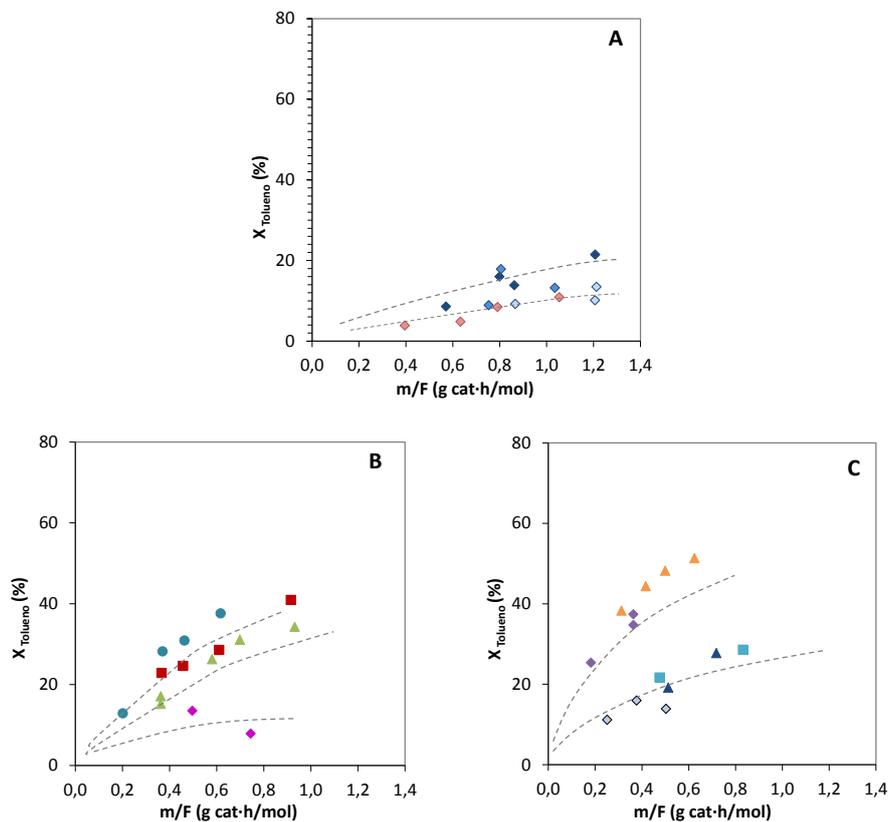


Figura 5.49. Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), TZP302H (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\blacklozenge), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

Otro indicativo del beneficio de disponer mayor espacio en el interior de las estructuras zeolíticas, para la conversión de tolueno, es que las zeolitas multiporo también presentan valores de TOF comparables o incluso mayores a las de poro medio, aunque en este caso la presencia de canales de 10R puede condicionar el resultado. Los valores de TOF más elevados se alcanzan con la SSZ-33 mejores que los obtenidos con la zeolita Beta, a pesar de que alcanzaban valores similares de conversión. Ahora bien,

se ha de tener en cuenta que al emplear tolueno como reactante, también se pueden producir la reacción de desproporcionación del mismo para producir xilenos, lo que supondría una disminución de selectividad al producto principal de esta reacción, etiltolueno. Pues para que un material zeolítico se presente como un buen candidato para llevar a cabo una reacción determinada, no solo ha de presentar una conversión elevada, sino también debe ser selectivo al producto de interés. Esto se discutirá en detalle en el siguiente apartado donde se presentará la distribución de productos.

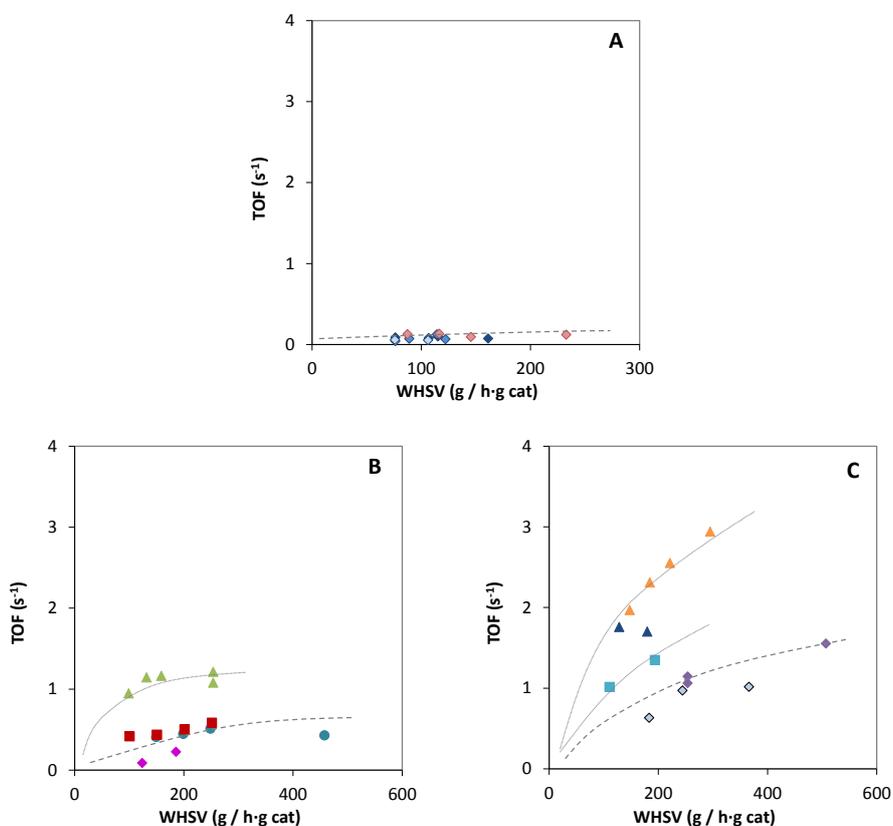


Figura 5.50. Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) ZTP322 (\blacklozenge), ZTP302A (\blacklozenge), ZTP302H (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\blacklozenge), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

En la Figura 5.51 se ha representado la conversión del etanol frente al tiempo de residencia en el catalizador (m/F). Se observa que la conversión del alcohol está más influenciada por la densidad de centros ácidos de la zeolita que la conversión del aromático. Así las zeolitas ZSM-5 de TRICAT y TNU-9, con elevada acidez, hacen que la conversión de etanol llegue a ser casi el 100%, mientras que zeolitas con baja acidez como ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-47 se mantienen en valores inferiores de conversión. Ahora bien, una mayor conversión de etanol no supone necesariamente una mayor existencia de la reacción de alquilación del aromático, ya que procesos de oligomerización pueden llevar a otros subproductos o a la desactivación del catalizador.

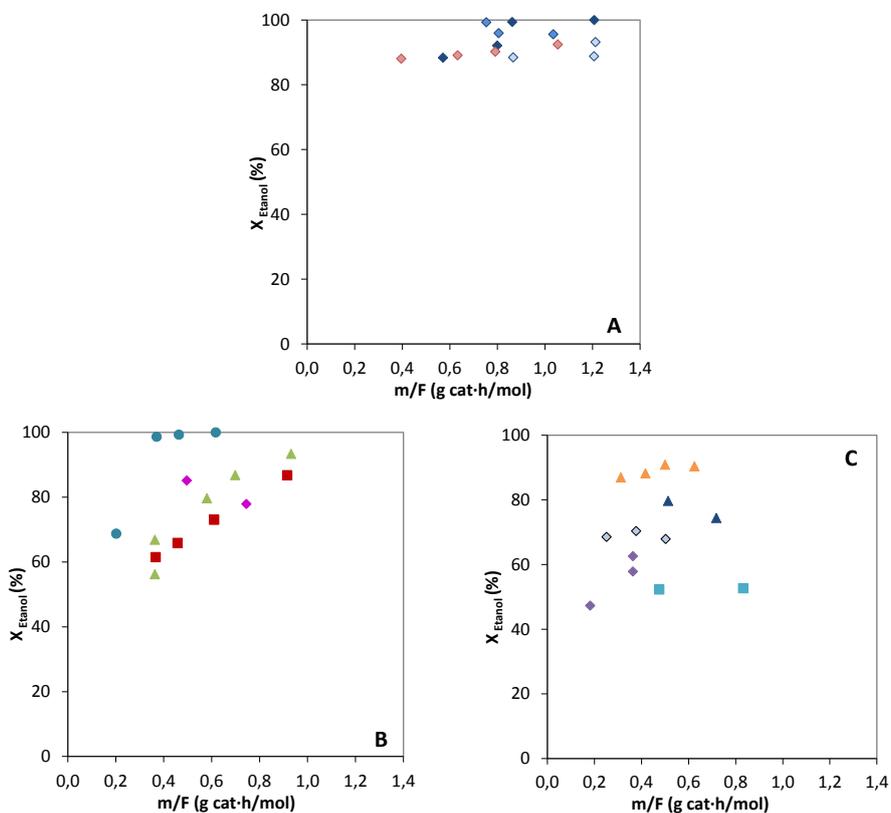


Figura 5.51. Conversión de etanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (♦), TZP302A (◆), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

5.4.3.2. Selectividad y distribución de productos

El producto principal de este proceso es el etiltolueno (ET), y además el de mayor interés es el isómero *para*. En la Figura 5.52 se ha representado la selectividad a ET frente a la conversión de tolueno. Esta selectividad se ha calculado como la fracción normalizada de aromáticos (libre de tolueno), tal y como se ha indicado en el *Capítulo 3*. En primer lugar, comentar que en algunos casos, el valor de la selectividad se ve reducida ligeramente a medida que la conversión de tolueno aumenta, lo que sugiere que una mayor conversión no supone necesariamente la formación de mayor cantidad de producto principal. La zeolita ITQ-13 es la más selectiva a ET, y proporciona un valor ligeramente superior al 90% independientemente de la conversión de tolueno, la siguen las zeolitas ZSM-5, ITQ-22 e ITQ-39. Cabe mencionar que las muestras de zeolita ZSM-5, independientemente de la densidad de centros ácidos, o del tamaño de cristal, proporcionan valores similares en cuanto a la selectividad a ET, lo que indica que la topología de la zeolita condiciona en gran medida la distribución de productos. Para el resto de muestras, la selectividad al producto principal no es tan elevada; así, las zeolitas de poro medio alcanzan aproximadamente un 80% de selectividad a etiltolueno a conversiones bajas, mientras que las multiporo ITQ-47 y SSZ-33 presentan un comportamiento más próximo a la zeolita Beta, alcanzando valores de $\approx 60\%$.

Los etiltoluenos se pueden formar en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), siendo el isómero *para* el más demandado por la industria. Con el objetivo de valorar la proporción de estos tres isómeros, en la Figura 5.53 se ha representado el valor promedio de la distribución normalizada de los mismos. Se puede observar que las zeolitas MCM-22 y ZSM-5 favorecen la *para* selectividad, siendo esta última la empleada a escala industrial para la producción del *p*-etiltolueno [13, 22]. El mecanismo de reacción según lo descrito por Atanda y col. [68], considera que la alquilación del tolueno con el radical etilo se produce en primera instancia en posición *para* en la ZSM-5, y posteriormente isomeriza a los otros dos confórmeros (*meta* y *orto*), aunque las restricciones estéricas pueden impedir en mayor o menor medida la formación y

difusión hacia el exterior de estos isómeros. En la zeolita MCM-22 la formación de los tres isómeros sí es posible, dado que su estructura dispone de supercavidades capaces de albergar estos productos, pero se ha de tener en cuenta que después los ET tienen que difundir hacia el exterior a través de las pequeñas ventanas ($5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$), lo que favorece la *para*-selectividad (ver Figura 5.54). En el caso de la zeolita ITQ-47, también se observa una significativa *para*-selectividad, que se podría atribuir a que sus centros ácidos mayoritariamente se encuentren localizados en los canales de poro medio y/o a su elevado tamaño de cristal, lo que favorecería la formación y difusión del isómero *para*.

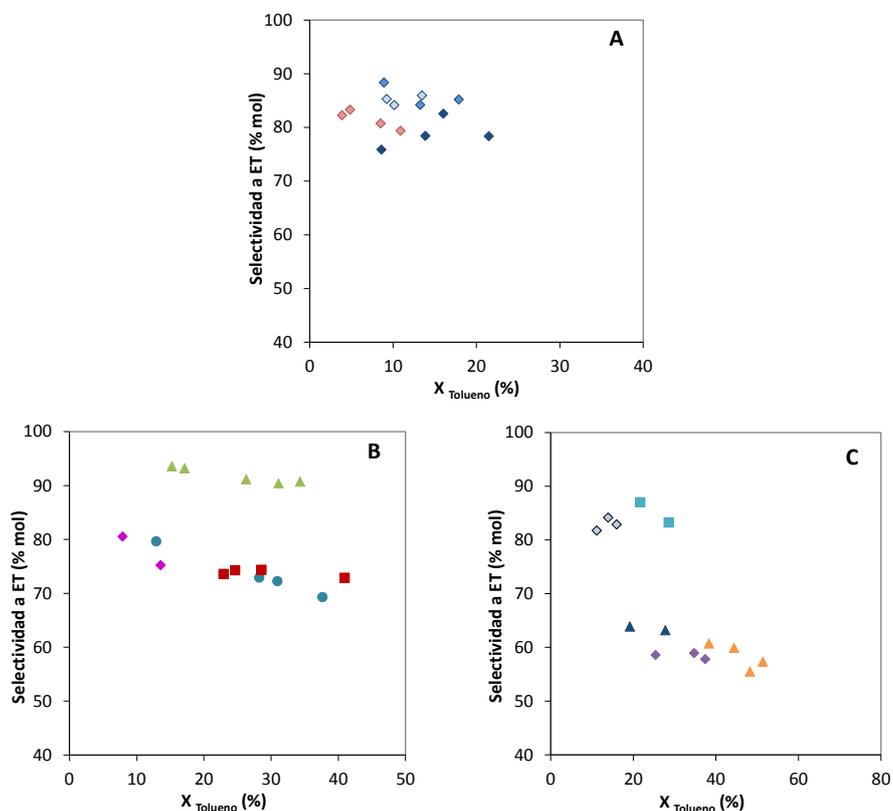


Figura 5.52. Selectividad a etiltolueno (ET) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: (A) TZP322 (\blacklozenge), TZP302A (\blacklozenge), TZP302H (\blacklozenge), CBV8020 (\blacklozenge), (B) IM-5 (\blacklozenge), TNU-9 (\bullet), MCM-22 (\blacksquare), ITQ-13 (\blacktriangle), (C) ITQ-22 (\blacksquare), ITQ-39 (\blacklozenge), ITQ-47 (\blacktriangle), SSZ-33 (\blacktriangle), Beta (\blacklozenge)

La distribución de isómeros obtenida con el resto de zeolitas con canales de poro grande en su estructura, se asemeja en mayor medida al equilibrio termodinámico, pero cabe mencionar que en algunos casos la proporción del isómero *orto* es mayor que del equilibrio. Esto se puede relacionar con el hecho de que la alquilación de tolueno se produce en las posiciones *para* y *orto* en catalizadores ácidos [39], y la formación del isómero *meta* se debe a la isomerización de estos. Esta situación se podría dar si la velocidad de isomerización es menor a la de alquilación, o bien si los isómeros *p*- y *o*-ET difunden hacia el exterior rápidamente sin encontrar un centro ácido en el que puedan isomerizar, pues en algunas de las zeolitas estudiadas la densidad de centros ácidos es baja, lo que podría producir estas diferencias con el equilibrio termodinámico, quedando en concordancia con lo descrito por Atanda y col. [68].

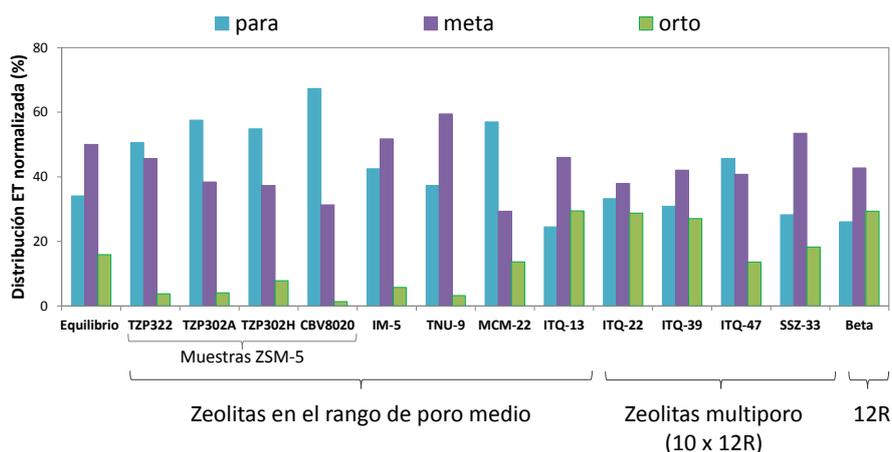


Figura 5.53. Distribución normalizada (%) de los etiltoluenos en sus tres conformaciones, *para*, *meta* y *orto* para las zeolitas estudiadas

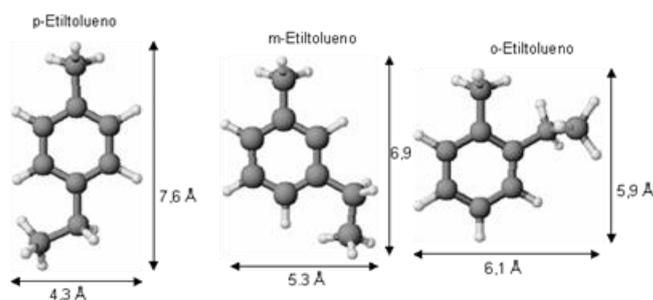


Figura 5.54. Dimensiones de los isómeros del etiltolueno (ET)

El proceso de alquilación puede continuar para obtener otros productos secundarios. Con el fin de observar mejor las diferencias en cuanto a la selectividad al producto principal y a los productos de la di- y tri-alquilación, en la Figura 5.55 se ha representado el valor promedio para cada una de las zeolitas estudiadas, para presentar una visión general de las selectividades obtenidas con cada zeolita a pesar de que se observa una ligera disminución de la selectividad a ET cuando la actividad del aromático aumenta. De este modo, la zeolita más selectiva al producto principal es la ITQ-13, tal y como se ha visto anteriormente, pero además también muestra altos valores a los productos de la dialquilación, es decir los dietiltoluenos (DET), ya que entre ambos la selectividad es muy próxima al 100%. Ahora bien, en el caso de la zeolita ITQ-22 la selectividad a productos de alquilación también se acerca al 100%, pero se han de incluir los trietiltoluenos. Los di- y trietiltoluenos son productos aprovechables, en mayor medida los dialquilados, ya que mediante reacciones de transalquilación se puede obtener más etiltoluenos [21]. En el resto de zeolitas, los productos formados son principalmente xilenos (XIL), procedentes de la reacción de desproporción del tolueno, y productos de la alquilación del anillo aromático con oligómeros procedentes del etileno, los cuales son mayoritariamente aromáticos de 10 carbonos (A10). Con el propósito de valorar la formación de estos subproductos, se ha representado el promedio de la relación molar ET/XIL (Figura 5.56) y ET/A10 (Figura 5.57) para cada zeolita.

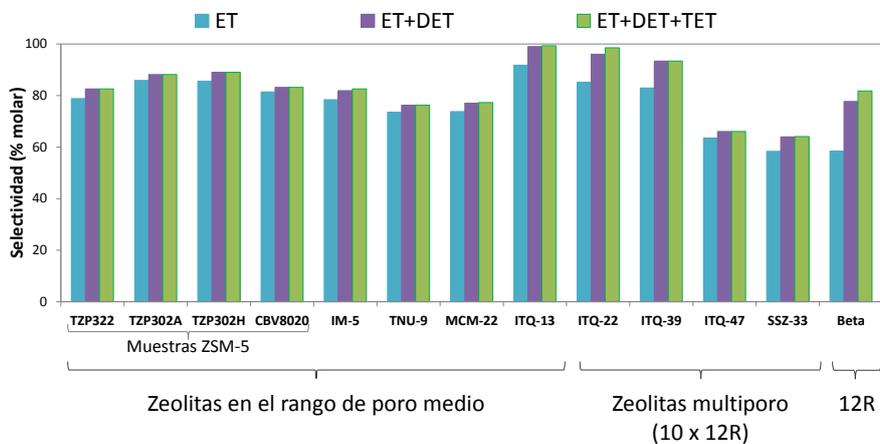


Figura 5.55. Selectividad a etiltolueno (ET), dietiltolueno (DET) y trietiltolueno (TET) para las zeolitas estudiadas

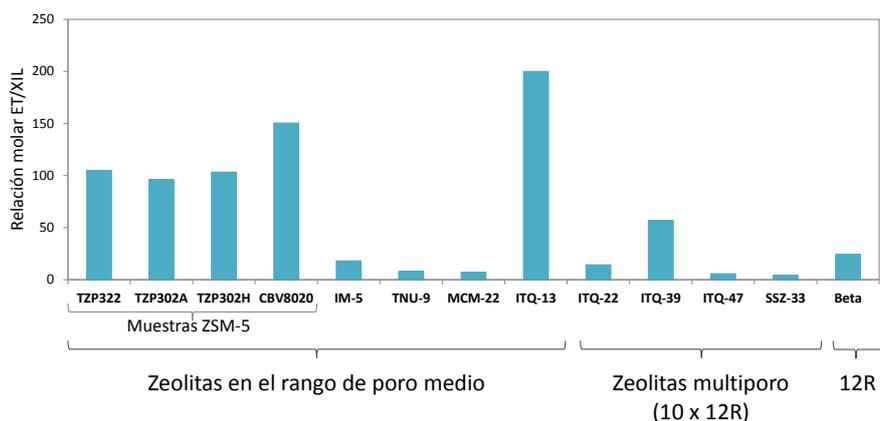


Figura 5.56. Relación molar entre los etiltoluenos y los xilenos (ET/XIL) para las zeolitas estudiadas

La relación molar ET/XIL (Figura 5.56) presenta valores más elevados en las zeolitas ZSM-5 e ITQ-13, indicando que son las que menos favorecen la desproporcionación de tolueno, probablemente porque esta reacción bimolecular está impedida en estas condiciones de trabajo. Sin embargo cuando se ha estudiado la reacción de desproporcionación de tolueno en condiciones próximas a las de operación

industrial, se pudo observar el buen comportamiento de ambos materiales zeolíticos. En este punto hay que tener en cuenta el efecto de la temperatura y la presión, es decir, esta reacción se ha llevado a cabo a 280°C y 1 atm, mientras que la desproporción de tolueno se ha estudiado a 450°C y 30 bar de presión global, además con una menor dilución del tolueno en la corriente (gas de arrastre/tolueno de 10:1 para la alquilación y 4:1 para la desproporción), ya que al aumentar la presión global del proceso puede aumentar la adsorción del aromático. Por otro lado, las zeolitas ITQ-47 y SSZ-33, son las que presentan menor relación ET/XIL, indicando que en su presencia se produce en mayor medida la desproporción de tolueno lo que está de acuerdo con los resultados presentados en el apartado 5.3.1, donde se observó el buen comportamiento de estas zeolitas para llevar a cabo esta reacción bimolecular de desproporción.

Respecto a la relación molar ET/A10 (Figura 5.57) el valor obtenido con la zeolita ITQ-13 es considerablemente mayor que al resto, lo que indica que la formación de estos subproductos es casi nula. Lo mismo, pero en menor grado se observa para las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39. En este caso se podría relacionar con que se produce menor oligomerización en estos materiales, debido a su menor acidez, pues la conversión de etanol es ligeramente inferior.

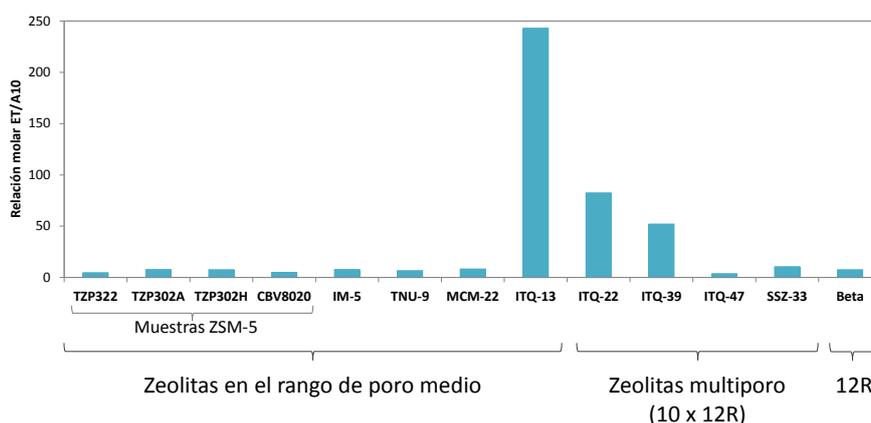


Figura 5.57. Relación molar entre los etiltoluenos y otros productos de alquilaromáticos (ET/A10) para las zeolitas estudiadas

La formación de subproductos penaliza considerablemente la bondad de un catalizador para ser empleado a escala industrial, pues disminuirá el rendimiento del proceso y encarecerá los posteriores procesos de separación, de ahí que sea imprescindible obtener un elevado rendimiento al producto principal. Por lo tanto, la zeolita más adecuada para este proceso de obtención de etiltolueno es la ITQ-13, según lo que se puede concluir de la distribución de productos.

5.4.3.3. Efecto de la desactivación

Tal y como se ha comentado con anterioridad, las zeolitas pueden sufrir una pérdida de actividad, por lo que resulta muy importante estudiar este efecto en los materiales más destacados en esta reacción, con la finalidad de afianzar su posibilidad como catalizador para llevar a cabo este proceso reactivo. De este modo, en la Figura 5.58 se ha representado la conversión relativa de tolueno y la selectividad a etiltolueno en función del TOS, para las zeolitas ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-39 por ser las más destacadas, conjuntamente con la ZSM-5 (CBV8020), empleada como referencia por presentar propiedades ácidas más próximas a las muestras comparadas en este apartado.

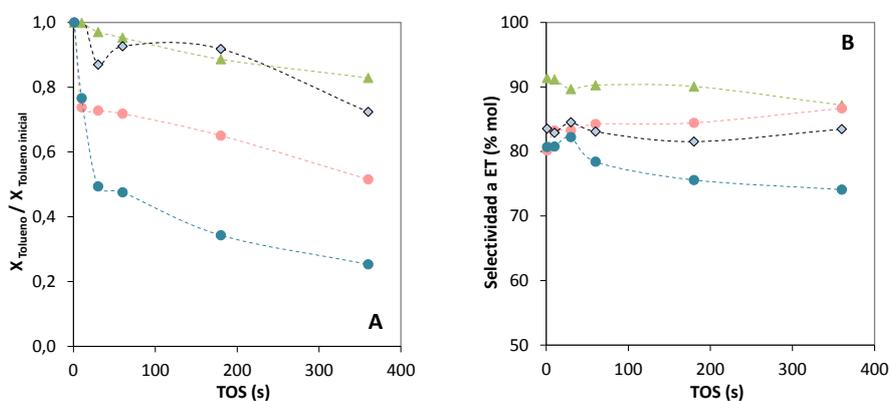


Figura 5.58. Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a etiltoluenos (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-13 (---▲---), ITQ-22 (---●---), ITQ-39 (---◆---) y ZSM-5 muestra CBV8020 (---●---)

Cabe resaltar que cualquiera de las tres muestras con código ITQ presentan menor velocidad de desactivación que la muestra CBV8020, siendo la más destacada la zeolita ITQ-13 que pierde menos del 20% de su actividad inicial, mientras que para la CBV8020 la pérdida es del 80% (Figura 5.58-A). En cuanto a la selectividad a etiltolueno se puede decir que no se ve modificada apreciablemente en el TOS estudiado (Figura 5.58-B) para las zeolitas ITQ, manteniéndose casi constante en valores próximos al 90% en la ITQ-13. Sin embargo, en la ZSM-5 de mayor velocidad de desactivación sí repercute a la selectividad al producto principal.

5.4.3.4. Conclusiones

De los materiales zeolíticos estudiados para la producción del etiltolueno se han resaltado las zeolitas ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-39, por presentar una buena actividad de tolueno y una elevada selectividad al producto principal. De entre estos materiales destaca la ITQ-13, ya que presenta un efecto de desactivación bajo y su elevada selectividad no se ve modificada en el periodo de TOS estudiado. Por lo tanto, la zeolita ITQ-13 se plantea como un material interesante desde un punto de vista aplicado para producir etiltoluenos. Al comparar el comportamiento catalítico de la zeolita ITQ-13 con el de la zeolita de referencia ZSM-5, se puede concluir que con la ITQ-13 se obtiene mayor conversión de tolueno con mayor selectividad a productos de alquilación (ET y DET), aunque resulta ser menos *para*-selectiva.

5.4.4. Síntesis de cimeno

En esta sección se va a estudiar la síntesis de cimenos (CIM), o isopropiltolueno, por alquilación de tolueno con isopropanol en presencia una zeolita ácida que actúa como catalizador. Del mismo modo que en la reacción de alquilación de tolueno con etanol, al emplear isopropanol como agente alquilante se puede obtener cimeno en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*), siendo los isómeros *para* y *meta* más demandados por la industria.

Tabla 5.13. Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con isopropanol para las zeolitas estudiadas

	ZSM-5 (CBV8020)	MCM-22	ITQ-22	ITQ-39	ITQ-47	SSZ-33	Beta
m catalizador (mg)	78.6	91.0	82.7	24.5	89.2	62.1	36.1
m/F (g-h)/mol	0.410	0.380	0.493	0.174	0.745	0.288	0.15
Actividad							
X _{Tolueno} (%) ^a	22.4	31.8	24.5	28.8	23.8	28.2	31.6
X _{isopropanol} (%)	98.6	100.0	99.1	92.4	95.0	96.1	85.1
Selectividad (% molar)^b							
- Benceno	0.5	1.3	0.2	0.4	5.3	3.4	0.6
- Etilbenceno	0.0	0.0	0.2	0.0	0.6	0.0	1.4
- Xilenos	0.0	1.3	0.0	0.0	5.8	7.0	0.0
- Cumeno	0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	6.2	1.5
- Etiltolueno	0.4	0.5	0.5	0.0	8.2	0.0	0.5
- Cimeno	69.2	89.0	94.1	94.7	65.2	75.8	85.3
- n-propiltolueno	11.4	0.9	0.6	0.7	2.5	1.8	0.6
- Diisopropiltolueno	2.5	4.9	2.6	3.3	3.2	3.7	8.9
- Otros aromáticos	16.0	1.8	1.2	0.2	4.0	2.1	1.3

^a Conversión normalizada teniendo en cuenta la relación molar de alimento Tolueno:Isopropanol = 4.

^b Selectividad normalizada de productos aromáticos libre de tolueno.

Otro producto que también se puede formar es el n-propiltolueno (NPT), del mismo modo en sus tres conformaciones (*para*, *meta* y *orto*). La formación de este subproducto con bajo valor económico es un gran inconveniente desde el punto de vista industrial por su costosa separación, que haría encarecer el proceso de purificación del CIM.

Tal y como ya se ha anticipado, el producto principal de esta reacción es el más voluminoso de los estudiados hasta ahora, por lo que para este proceso catalítico no se van a emplear zeolitas de poro medio, y el estudio se centrará en zeolitas multiporo de 10 x 12R, que dispondrán de espacio suficiente para formar y difundir los productos de reacción. Como zeolitas de referencia se van a tomar la ZSM-5 (CBV8020) por tener una acidez próxima a las multiporo, la MCM-22 y la Beta. En la Tabla 5.13 se muestra con detalle la actividad y selectividad para un ensayo con cada catalizador.

5.4.4.1. Actividad del proceso

El grado de conversión de tolueno normalizado (teniendo en cuenta la relación molar de reactivos en el alimento tolueno:isopropanol = 4) para un de TOS = 10 segundos se muestra en la Figura 5.59, en función del tiempo de residencia en el catalizador (m/F). Al igual que en el resto de procesos de alquilación, se encuentran diferentes niveles de conversión para las distintas muestras, independientemente de las propiedades físico-químicas que las caracterice. La más activa de todas las muestras estudiadas es la ITQ-39, siendo comparable a la zeolita Beta para un mismo tiempo de residencia. Por otra parte la SSZ-33 presenta una actividad comparable a la MCM-22, y finalmente la ITQ-22 a la ZSM-5, evidenciándose en este caso el efecto negativo de la presencia de canales de poro medio.

La conversión de tolueno normalizada por centro activo (TOF) también se ha calculado para este proceso catalítico, y se ha representado frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV), ver Figura 5.60. De entre todas las estructuras zeolíticas probadas, la más destacada es la ITQ-39, pues es la que presenta valores de TOF

mayores. El resto de zeolitas multiporo son intrínsecamente menos activas, y presentan valores de TOF similares al obtenido con la zeolita de poro grande de referencia, zeolita Beta. En último lugar, con los valores de TOF más bajos están las zeolitas de poro medio, menos apropiadas para llevar a cabo este proceso catalítico debido al tamaño de sus poros de 10R, aunque dispongan de supercavidades en su estructura, como es el caso de la zeolita MCM-22.

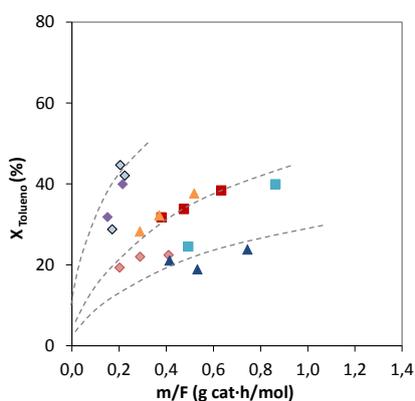


Figura 5.59. Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

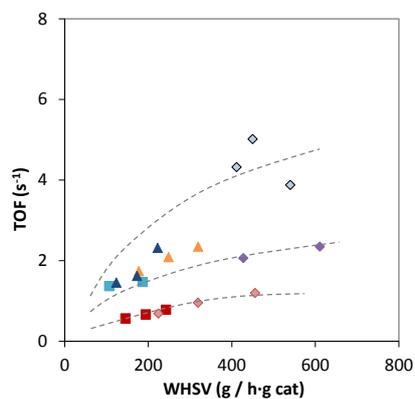


Figura 5.60. Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

En este proceso, el tolueno reactante, no sólo se puede transformar por alquilación, sino que también por desproporcionación, tal y como se ha comentado anteriormente en la reacción de alquilación de tolueno con etanol. Por lo tanto, parte de la conversión del aromático se puede deber a este proceso competitivo con el que se obtendrían subproductos no deseados, penalizándose la selectividad al producto principal.

Respecto a la conversión del isopropanol, está comprendida entre el 90 y 100% en la mayoría de los casos, valores superiores a los obtenidos cuando se lleva a cabo la reacción con etanol. El isopropanol es más reactivo que el etanol, y por tanto se convierte en mayor medida, al igual que en los procesos de alquilación con benceno. También se ha de tener en cuenta que no todo el alcohol reaccionado lo hace con el tolueno, ya que la olefina resultante de su deshidratación puede oligomerizar, y los compuestos formados a su vez alquilar al tolueno, penalizando a la selectividad al producto principal, o actuar como precursores de coque, lo que afectaría a la vida del catalizador.

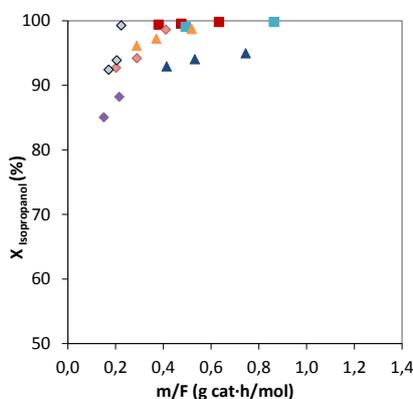


Figura 5.61. Conversión de isopropanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

5.4.4.2. Selectividad y distribución de productos

La selectividad a cimeno (CIM), producto principal de la reacción de alquilación de tolueno con isopropanol, en función de la conversión normalizada de tolueno se muestra en la Figura 5.62. En primer lugar, mencionar que se obtiene una selectividad elevada, superior al 90%, con las zeolitas MCM-22, ITQ-22 e ITQ-39, quedando por debajo de este valor la selectividad obtenida con las zeolitas ZSM-5, SSZ-33, ITQ-47 y Beta. Los resultados de las zeolitas multiporo ITQ-22 e ITQ-39 son mejores que los obtenidos con las muestras de referencia (ZSM-5 y Beta), por lo que la presencia de un sistema de canales con diversas dimensiones en estas estructuras resulta beneficioso para la producción del producto de interés.

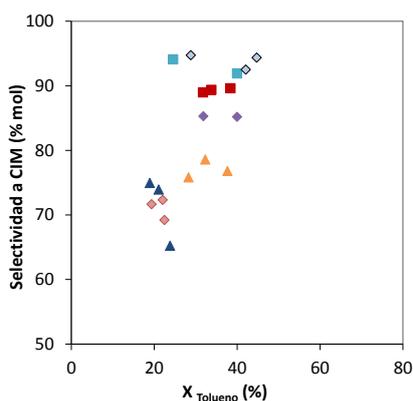


Figura 5.62. Selectividad a cimeno (CIM) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: CBV8020 (♦), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)

Los isómeros del cimeno con mayor valor comercial son el *para* y el *meta*, por ser intermedios para la síntesis de cresol [43], resultando preferible un catalizador que proporcione una elevada selectividad a estos. Por ello se ha representado en la Figura 5.63 el valor promedio de la distribución normalizada de los cimenos para cada una de las zeolitas estudiadas, además de la distribución dada por el equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo. La zeolita que más destaca por favorecer la *para*-

selectividad es la ZSM-5, seguido de la ITQ-47. En el caso de la zeolita ZSM-5, puede explicarse al asumir que el mecanismo de la alquilación del tolueno con isopropanol es el mismo que al emplear etanol como agente alquilante. Según lo descrito previamente, la alquilación se produce en primera instancia para formar el *p*-CIM, y sucesivamente isomerizar a los otros dos confórmeros, que estará impedida estéricamente en zeolitas de poro medio. Por otro lado, la elevada *para*-selectividad obtenida con la zeolita ITQ-47 podría deberse a que sus centros ácidos mayoritariamente se encuentren localizados en los canales de poro medio y/o a su elevado tamaño de cristal, lo que favorecería la formación y difusión del isómero *p*-CIM; este resultado está de acuerdo con lo observado anteriormente en los proceso de alquilación de tolueno con etanol y desproporción de tolueno, procesos en los que también se favorece la *para*-selectividad en presencia del catalizador ITQ-47. Para el resto de zeolitas la distribución de cimenos se asemeja más a la del equilibrio, siendo en todos el isómero mayoritario el *m*-CIM, aunque la proporción de *p*-CIM es superior a la de equilibrio.

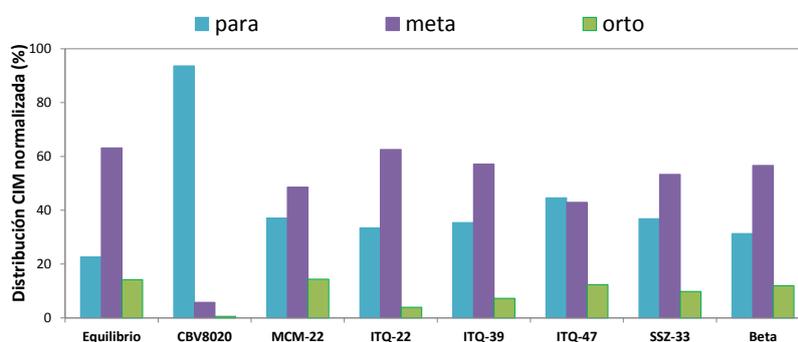


Figura 5.63. *Distribución de los cimenos normalizada (%) para las zeolitas estudiadas en el proceso de alquilación de tolueno con isopropanol en comparación al equilibrio termodinámico*

En esta reacción también es posible la producción de diisopropiltolueno (DIPT), ya que el isopropanol no reaccionado puede seguir alquilando al cimeno. Esta fracción también tendría importancia desde un punto de vista industrial, dado que mediante un

proceso de transalquilación con tolueno se obtendría más cimeno [21]. En la Figura 5.64 se ha representado el valor promedio de la selectividad a cimeno (CIM) y cimeno más diisopropiltolueno (CIM + DIPT) para cada una de las zeolitas estudiadas en este proceso. La formación del DIPT es posible en todos los casos, aunque no es muy significativa; sólo en el caso de la zeolita Beta se produce en mayor cantidad contribuyendo a la fracción de productos de alquilación en un 9%. Al considerar la selectividad global (CIM + DIPT), las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39 son las más destacadas por aproximarse al 100%, y por tanto, con una contribución mínima con reacciones no deseadas como la de alquilación con oligómeros o la desproporción de tolueno.

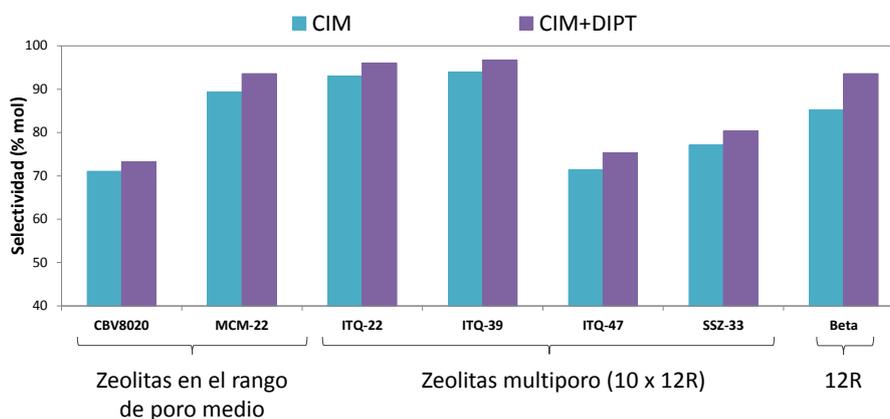


Figura 5.64. Selectividad a cimeno (CIM) y diisopropiltolueno (DIPT) para las zeolitas estudiadas

Un subproducto a tener en cuenta cuando el agente alquilante es un radical isopropilo, es el n-propiltolueno (NPT), pues su posterior separación de la mezcla es compleja y encarece los costes de operación a escala industrial. Por ello, se ha valorado la relación molar entre los isómeros cimeno y n-propiltolueno (CIM/NPT), ver Figura 5.65. La formación del NPT se lleva a cabo por una reacción de transalquilación del cimeno con tolueno según lo descrito por Cejka y Wichterlova [13, 69]. Su formación se ve favorecida en zeolitas de poro medio, tal y como ocurre en la zeolita ZSM-5, pues la falta de espacio en los cruces de 10R fuerza a la formación de un intermedio de reacción

que da lugar al NPT, por lo que presenta un valor pequeño de la relación CIM/NPT. La formación de este subproducto se reduce cuando se disponen canales de poro grande o cavidades, como ocurre en el resto de zeolitas, destacando la MCM-22, Beta, ITQ-22 e ITQ-39 como las menos selectivas a NPT.

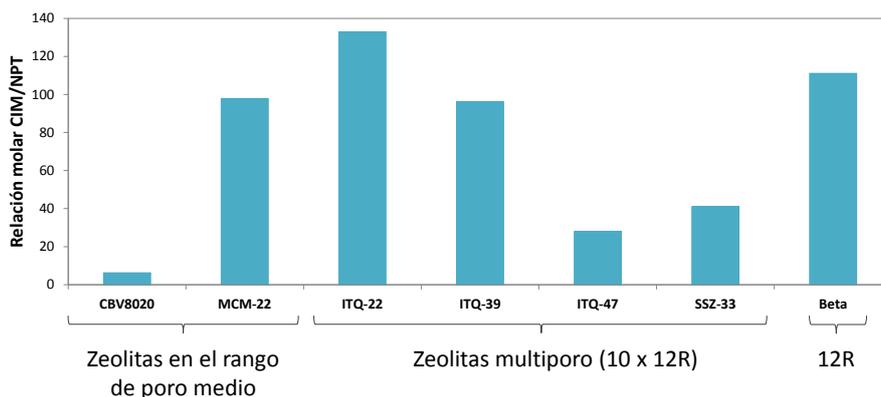


Figura 5.65. Relación molar entre los isómeros cimeno y n-propiltolueno (CIM/NPT) para las zeolitas estudiadas

Tal y como se ha comentado con anterioridad, el tolueno puede desproporcionar para producir xilenos, lo que supone un perjuicio para la selectividad a cimenos. Con el propósito de valorar la formación de estos subproductos respecto al producto principal, se ha valorado la relación molar entre los cimenos y los xilenos (CIM/XIL). En la Figura 5.66 se ha representado el valor promedio obtenido con cada zeolita, y se observa claramente que las zeolitas que no favorecen la formación de este subproducto, por presentar valores elevados de esta relación, son la ZSM-5 y la ITQ-22 seguidas por las zeolitas Beta e ITQ-39. Sin embargo, las que más favorecen la desproporción de tolueno son la ITQ-47 y la SSZ-33. En el apartado 5.3.1 donde se ha estudiado el proceso de producción de xilenos mediante el proceso de desproporción de tolueno, ya se denotaron estas dos estructuras zeolíticas por ser adecuadas para llevar a cabo este proceso catalítico.

Por último, otros subproductos a tener en cuenta son los que se obtienen como resultado de la alquilación del anillo aromático con productos de oligomerización de la olefina. De los materiales estudiados, la zeolita ZSM-5 es la única que proporciona cantidades significativas (>10%) de los mismos (ver Tabla 5.13), como se ha observado en las anteriores reacciones de alquilación estudiadas. El proceso de oligomerización puede favorecer la desactivación del catalizador o la formación de subproductos, como ocurre en este caso. Las zeolitas que alcanzan mejores resultados en la selectividad a cimeno (ITQ-22 o ITQ-39) son las que presentan menor cantidad de otros aromáticos, lo cual es de gran interés a nivel industrial.

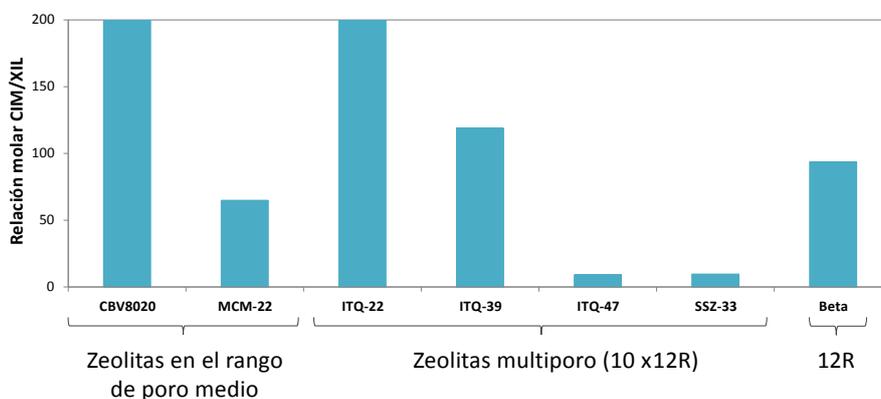


Figura 5.66. Relación molar entre el cimeno y el xileno (CIM/XIL) para las zeolitas estudiadas

5.4.4.3. Efecto de la desactivación

El efecto de la desactivación de los materiales zeolíticos más destacados para este proceso catalítico (ITQ-22 e ITQ-39) se muestra en la Figura 5.67, donde se ha representado la evolución relativa de la conversión de tolueno y la selectividad a cimeno en función del TOS, y se compara con los resultados obtenidos con las zeolitas de referencia para este proceso, MCM-22 y Beta. Respecto a la pérdida de actividad (Figura 5.67-A), la zeolita ITQ-39 presenta una desactivación intermedia entre la MCM-22 y la

Beta, al igual que en el proceso de alquilación de benceno con isopropanol, mientras que la ITQ-22 sufre mayor desactivación que la Beta. Sin embargo, la elevada selectividad al producto principal, al emplear estas zeolitas, se mantiene o incluso mejora con el TOS estudiado en todos los casos (Figura 5.67-B).

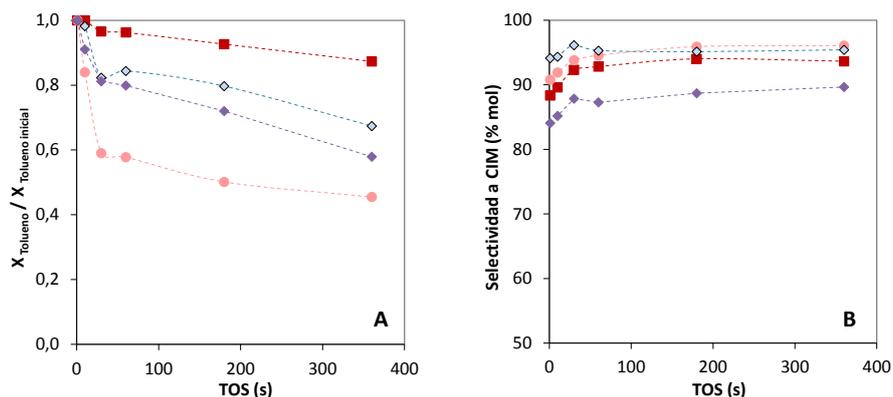


Figura 5.67. Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a cimeno (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-22 (—●—), ITQ-39 (—◇—), MCM-22 (—■—) y Beta (—◆—)

5.4.4.4. Conclusiones

De entre los materiales zeolíticos estudiado para la reacción de alquilación de tolueno con isopropanol destacan claramente las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39, ya que presentan una buena actividad con una elevada selectividad a cimeno, sin favorecer la formación del subproducto n-propiltolueno, y sufren una desactivación moderada, comparable a la obtenida con las zeolitas de referencia MCM-22 y Beta. Cabe remarcar que este proceso se ha llevado a cabo en fase gas, siendo así el efecto de desactivación más acusado que si se llevase en fase líquida. Por lo tanto, podría resultar interesante, desde un punto de vista más aplicado, estudiar estos materiales en esas condiciones, más favorables en cuanto a extender la vida del catalizador.

5.4.5. Reseña final

En este apartado, se ha podido correlacionar adecuadamente la distribución de productos en las reacciones de alquilación de benceno o tolueno con alcoholes de cadena corta con las distintas topologías zeolíticas estudiadas. Las zeolitas multiporo ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-39 han resultado ser las más interesantes para catalizar estos procesos, por lo que queda evidenciado el beneficio que supone disponer de canales con diversos tamaños en una misma estructura zeolítica, no sólo desde el punto de vista del tráfico-molecular, sino también por favorecer en muchos casos la formación del producto principal frente a otros subproductos indeseados. Estas zeolitas presentan un comportamiento catalítico muy interesante desde un punto de vista de aplicación industrial, ya que resulta comparable o incluso mejor que el proporcionado por las zeolitas ZSM-5, MCM-22 y Beta, empleadas industrialmente en algunos de estos procesos. Por lo tanto, se presentan como posibles catalizadores alternativos a los comerciales para su aplicación en los procesos de síntesis de etilbenceno, cumeno, etiltoluenos y/o cimenos.

5.5. Aplicación de las reacciones relacionadas con la fracción BTX como herramienta para predecir nuevas estructuras (ITQ-39)

La resolución de nuevas estructuras zeolíticas puede llegar a ser muy compleja por diversas razones: por la complejidad de la estructura, por el pequeño tamaño de sus cristales o por la presencia de defectos e impurezas [70]. Un ejemplo paradigmático es el caso de la zeolita Beta [71], cuya estructura no se resolvió hasta pasados más de 20 años [72]. La dificultad en la resolución de esta zeolita fue debida a que está formada por dos polimorfos coexistentes en pequeños dominios de un mismo cristal, lo que provoca ensanchamiento de los picos al realizar medidas de DRX [73]. La resolución de esta estructura se llevó a cabo mediante la combinación de técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, difracción de RX y modelos computacionales.

Otro ejemplo reciente de una estructura con gran cantidad de defectos ha sido la zeolita ITQ-39, lo que ha hecho difícil su resolución. Por ese motivo, se realizó un estudio exhaustivo de esta zeolita combinando técnicas de caracterización y reacciones test sensibles a la topología de los materiales zeolíticos con el objetivo de predecir su estructura, así como sus posibles aplicaciones catalíticas industriales [74]. Para ello, se tomaron como referencia dos zeolitas, una de poro medio (ZSM-5) y otra de poro grande (Beta), pues se ha de tener en cuenta que la topología y dimensiones de los canales de cada zeolita influyen en la distribución de productos, tal y como se ha observado en los apartados anteriores. A partir de los resultados de la adsorción de nitrógeno y argón, y de las reacciones de isomerización/desproporciónación de *m*-xileno y alquilación de benceno o tolueno con alcoholes de cadena corta se pudo predecir que la estructura de la zeolita ITQ-39 podía estar constituida por un sistema tridireccional de canales de poro grande con un diámetro de poro efectivo menor al de la zeolita Beta, o bien por un sistema tridireccional con canales de poro medio y grande interconectados.

La elevada selectividad de la zeolita ITQ-39 al producto principal en cada una de las reacciones de alquilación estudiadas, no sólo inicial, sino a lo largo de todo el tiempo en corriente, su velocidad de desactivación en estos procesos, comparable a la proporcionada por otras zeolitas comerciales, empleadas en estos procesos a escala industrial, han permitido considerar a la zeolita ITQ-39 como un interesante catalizador heterogéneo, para estos u otros procesos relacionados con la industria petroquímica. Recientemente, se ha publicado la aplicación de la zeolita ITQ-39 para el proceso de oligomerización de alquenos para producir hidrocarburos dentro de la fracción diésel [75], y para la obtención de diésel por la alquilación de fracciones de nafta de bajo valor añadido [76].

Posteriormente a este estudio de reacciones en la fracción BTX, la estructura de la zeolita ITQ-39 fue resuelta mediante cristalografía de electrones [77], corroborando las predicciones estructurales obtenidas a partir del estudio de estas reacciones test. Así pues, la estructura de la zeolita ITQ-39, formada por tres polimorfos

intercrecidos, es tridireccional con una pareja de canales rectilíneos de 12R interconectados con otro de 10R tortuoso (ver Figura 5.68). Recientemente, en septiembre de 2014, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [78] ha aceptado la estructura de la zeolita ITQ-39, clasificándola con el código *-ITN.

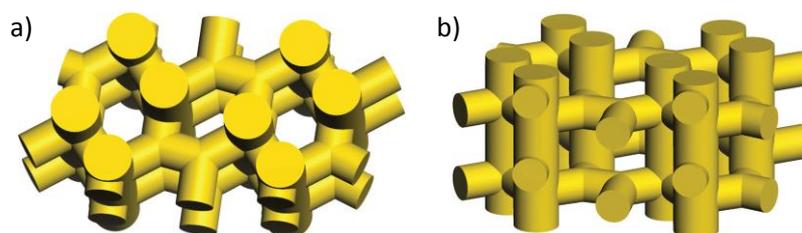


Figura 5.68. Representación del sistema de canales de la zeolita ITQ-39. a) vista a lo largo del doble canal de 12R. b) Vista perpendicular al doble canal de 12R

5.6. Referencias bibliográficas

- [1] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 3560-3579.
- [2] A. Corma, F.J. Llopis, C. Martínez, G. Sastre, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 9-17.
- [3] S.B. Hong, H.-K. Min, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 10870-10885.
- [4] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M.T. Navarro, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science*, 330 (2010) 1219-1222.
- [5] M.A. Asensi, M.A. Cambor, A. Martínez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28 (1999) 427-436.
- [6] M.T. Portilla, F.J. Llopis, C. Martínez, S. Valencia, A. Corma, *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 257-268.
- [7] A. Corma, A. Chica, J.M. Guil, F.J. Llopis, G. Mabilon, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 382-394.
- [8] A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, C. Martinez, F. Rey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174B (Zeolites and Related Materials) (2008) 1087-1090.
- [9] Z. Musilová-Pavlačková, M. Kubů, A. Burton, S. Zones, M. Bejblová, J. Čejka, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 393-400.
- [10] F.J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 195-206.
- [11] J.A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *Applied Catalysis*, 45 (1988) 85-101.
- [12] L.D. Fernandes, J.L.F. Monteiro, E.F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma, *Journal of Catalysis*, 177 (1998) 363-377.
- [13] J. Cejka, B. Wichterlová, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 44 (2007) 375-421.
- [14] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejski, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 576-582.

- [15] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Applied Catalysis A: General*, 134 (1996) 169-182.
- [16] J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowicz, *Journal of Catalysis*, 114 (1988) 368-376.
- [17] N.S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouillout, V.V. Yuschenko, C. Fernandez, J.P. Gilson, F. Fajula, I.I. Ivanova, *Microporous and Mesoporous Materials*, 71 (2004) 157-166.
- [18] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 347-354.
- [19] C. Marcilly, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 47-62.
- [20] M.J. Sabater, F. Rey, J. Lazaro, Chapter 3 Zeolites and Related Materials for Developing Continuous Flow Systems. En: *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*, The Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 86-117.
- [21] T.-C. Tsai, S.-B. Liu, I. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 355-398.
- [22] W. Vermeiren, J.P. Gilson, *Top Catal*, 52 (2009) 1131-1161.
- [23] Y. Xiong, P.G. Rodewald, C.D. Chang, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 9427-9431.
- [24] G.J. Nacamuli, R.F. Vogel, S.I. Zones. En: US Patent (1999), US 5952536 A 19990914,
- [25] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblova, J. Cejka, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 2997-3007.
- [26] S. Al-Khattaf, Z. Musilová-Pavlačková, M.A. Ali, J. Cejka, *Top Catal*, 52 (2009) 140-147.
- [27] A. Baduraig, T. Odedairo, S. Al-Khattaf, *Top Catal*, 53 (2010) 1446-1456.
- [28] T. Odedairo, R.J. Balasamy, S. Al-Khattaf, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 3169-3183.
- [29] H. Olson D, O. Haag W, Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation. En: *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity*, American Chemical Society, 1984, pp. 275-307.
- [30] T.F. Degan Jr, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 32-46.

- [31] P.B. Weisz, *Pure and Applied Chemistry*, 52 (1980) 2091-2103.
- [32] J.S. Buchanan, J.M. Dakka, X. Feng, J.G. Santiesteban. En: US Patent Application Publication, (2004), US 20040087822 A1 20040506.
- [33] J.S. Buchanan, J.M. Dakka, X. Feng, J.G. Santiesteban, ExxonMobil Chemical Company. En: United States Patent Application Publication (2004), US 2004/0087822 A1.
- [34] A. Corma, J.M. Serra, V. Fornes, R. Castaneda, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En: PCT International Application (2005), WO 2005118515 A1 20051215.
- [35] P.S.F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General*, 504 (2015) 17-28.
- [36] A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Catalysis Letters*, 32 (1995) 313-318.
- [37] I.I. Ivanova, A. Corma, An in situ ¹³C MAS NMR study of toluene alkylation with methanol over H-ZSM-11. En: B. Laurent, K. Serge (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995, pp. 27-34.
- [38] M.A. Uguina, J.L. Sotelo, D.P. Serrano, *Applied Catalysis*, 76 (1991) 183-198.
- [39] L.M. Stock, *Reacciones de sustitución aromática*, Edición española ed., Alambra S.A., Madrid, 1977.
- [40] R. Millini, Zeolites in refining and petrochemistry. En: C. Martinez, J. Pérez-Pariante (Eds.) *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2011, pp. 211-243.
- [41] A. Krejčí, S. Al-Khattaf, M.A. Ali, M. Bejblova, J. Cejka, *Applied Catalysis A: General*, 377 (2010) 99-106.
- [42] G.J. Nacamuli, R.F. Vogel, S.I. Zones, Chevron Chemical Co. Llc, en: (1999), US5952536 A.
- [43] C. Perego, P. Pollese, Advances in aromatics processing using zeolite catalysts. En: E. Ernst (Ed.) *Advances in Nanoporous Materials*, Volumen 1, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, y Oxford, UK, 2009, pp. 97-150.
- [44] S. Al-Khattaf, M.A. Ali, A. Al-Amer, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 243-249.

- [45] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36 (2000) 47-59.
- [46] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Applied Catalysis A: General*, 115 (1994) 121-134.
- [47] J. Pérez-Pariente, E. Sastre, V. Fornés, J.A. Martens, P.A. Jacobs, A. Corma, *Applied Catalysis*, 69 (1991) 125-137.
- [48] S.M. Csicsery, *Zeolites*, 4 (1984) 202-213.
- [49] L.B. Young, S.A. Butter, W.W. Kaeding, *Journal of Catalysis*, 76 (1982) 418-432.
- [50] J. Karger, D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Wiley, 1996.
- [51] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M.E. Davis, *Microporous Materials*, 7 (1996) 261-270.
- [52] P. Magnoux, H.S. Cerqueira, M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 93-99.
- [53] D. Meloni, D. Martin, P. Ayrault, M. Guisnet, *Catalysis Letters*, 71 (2001) 213-217.
- [54] D. Meloni, D. Martin, M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, 215 (2001) 67-79.
- [55] P.C. Mihindou-Koumba, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, M. Guisnet, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1042-1051.
- [56] S. Siffert, L. Gaillard, B.L. Su, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 153 (2000) 267-279.
- [57] C.T. O'Connor, E. Van Steen, M.E. Dry, New catalytic applications of zeolites for petrochemicals. En: S.I.W. H. Chon, S.E. Park (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1996, pp. 323-362.
- [58] C. Perego, P. Ingallina, *Catalysis Today*, 73 (2002) 3-22.
- [59] I.M. Gerzeliev, S.N. Khadzhiev, I.E. Sakharova, *Pet. Chem.*, 51 (2011) 39-48.
- [60] W.W. Kaeding, R.E. Holland, *Journal of Catalysis*, 109 (1988) 212-216.
- [61] A. Corma, A. Martínez, Zeolites in refining and petrochemistry. En: J. Cejka, H.V. Bakkum (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 337-366.

- [62] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Corma, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5187-5196.
- [63] S. Ostrowski, J.C. Dobrowolski, M.H. Jamróz, R. Brzozowski, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 733-737.
- [64] E. Derouane, H. He, S. Derouane-Abd Hamid, I. Ivanova, *Catalysis Letters*, 58 (1999) 1-19.
- [65] I.I. Ivanova, N.S. Nesterenko, C. Fernandez, *Catalysis Today*, 113 (2006) 115-125.
- [66] J. Šponer, J. Šponer, J. Čejka, B. Wichterlová, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7169-7175.
- [67] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld, *Journal of Catalysis*, 192 (2000) 163-173.
- [68] L.A. Atanda, A.M. Aitani, S.S. Al-Khattaf, *Chemical Engineering Research and Design*, 95 (2015) 34-46.
- [69] B. Wichterlova, J. Cejka, *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 523-529.
- [70] L.B. McCusker, C. Baerlocher, Solving complex zeolite structures — how far can we go?. En: P.M. Antoine Gédéon, B. Florence (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2008, pp. 3-12.
- [71] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, Mobil Oil Corporation. En: United States Patent Office (1967), 3308069.
- [72] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, *Nature*, 332 (1988) 249-251.
- [73] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B.D. Gruyter, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 420 (1988) 375-405.
- [74] M. Moliner, J. González, M.T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F.J. Llopis, X. Zou, A. Corma, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 9497-9505.
- [75] C.A. CORMA, S.M.C. MARTÍNEZ, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). En: PCT International Application (2014), PCT/ES2013/000172.
- [76] M.E. Martínez-Armero; M. Moliner; G. Sastre, F. Rey, C. Martínez; A. Corma, *Journal of Catalysis*, Publicación aceptada (2015).

- [77] T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Oleynikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nature Chemistry*, 4 (2012) 188-194.
- [78] International Zeolite Association (IZA), www.iza-online.org

CAPÍTULO 6

Conclusiones generales

Dado que presente la tesis se ha dividido en dos líneas de investigación bien diferenciadas, las conclusiones generales de la misma también se van a ir enumerando atendiendo a estas:

Revalorización de gas natural. Aromatización de metano como alternativa para producir aromáticos

- El estudio de diversos catalizadores bifuncionales Mo/ZSM-5 ha permitido obtener una correlación adecuada entre los dos tipos de centros activos involucrados (centros metálicos de Mo y densidad de centros ácidos Brønsted), y la conversión global de metano y la distribución de productos en la reacción de MDA. Los catalizadores más eficaces para esta reacción son aquellos basados en zeolitas con menor relación Si/Al (mayor densidad de centros ácidos Brønsted), y tamaños de cristal $\geq 1 \mu\text{m}$.
- El modo de preparación del catalizador Mo/ZSM-5 tiene un efecto directo en la dispersión del componente metálico, así como en las propiedades físico-químicas del catalizador final y en el comportamiento catalítico del mismo. La incorporación del Mo a la zeolita ZSM-5 por impregnación a volumen de poro resulta en una mejor dispersión del metal en comparación al empleo de la técnica por impregnación estado sólido, lo que favorece el rendimiento a hidrocarburos.
- El efecto de la calcinación en las muestras preparadas por impregnación a volumen de poro no repercute de forma significativa en el comportamiento catalítico de las mismas. Sin embargo, cuando las muestras han sido preparadas por intercambio en estado sólido, la calcinación en dinámico favorece considerablemente la dispersión del Mo sobre la zeolita ZSM-5, modificando sus propiedades físico-químicas y mejorando su comportamiento catalítico.

- El beneficio obtenido mediante una etapa de pretratamiento en flujo de nitrógeno depende en gran medida del grado de dispersión inicial del metal sobre la zeolita. De este modo presenta:
 - un efecto positivo en catalizadores preparados por reacción en estado sólido, ya que tienen una mala dispersión inicial
 - un efecto nulo en muestras con buena dispersión de partida, como las preparadas por impregnación a volumen de poro
 - un efecto negativo si se aumenta en exceso la interacción del metal con el soporte ácido, caso en el que se dificulta su reducción.
- Se ha diseñado un protocolo efectivo para prolongar la vida del catalizador Mo/ZSM-5 que consiste en la combinación de periodos cortos de reacción con etapas cortas de regeneración. Este procedimiento permite maximizar el rendimiento a benceno a tiempos de reacción mayores en comparación a las condiciones convencionales de trabajo. Tras cada etapa de regeneración, el catalizador se purga con nitrógeno y se re-carbura subiendo temperatura en atmósfera de metano, resultando crucial esta última etapa para que el procedimiento cíclico de reacción-regeneración sea eficaz.
- Por último, se han estudiado estructuras zeolíticas con diversas topologías y dimensiones de los canales. Las zeolitas multiporo, SUZ-4 y SSZ-33, no han resultado ser beneficiosas para la reacción de MDA, y únicamente aquellas estructuras formadas por canales de poro medio, tales como la MCM-22, la IM-5 y la TNU-9, son catalizadores eficientes para la reacción de MDA. El comportamiento catalítico de estos materiales se ha relacionado adecuadamente con las distintas topologías, según la distribución de productos obtenida y la formación de coque.
- El protocolo de reacción-regeneración cíclico optimizado para el catalizador Mo/ZSM-5 se ha aplicado con éxito a otros catalizadores con estructuras zeolíticas

de poro medio. Sin embargo, hay que señalar que este procedimiento podría ser mejorado para cada uno de ellos, ajustando los tiempos de las etapas de reacción y regeneración.

Obtención y redistribución catalítica de alquilaromáticos a partir de la fracción BTX.

Influencia de la topología de la zeolita

- Obtención de xilenos mediante la reacción de desproporciónación de tolueno en condiciones próximas a las de trabajo en la industria:
 - Al estudiar la actividad normalizando por centro activo (TOF), se ha podido observar que el comportamiento catalítico depende en gran medida de la topología de la zeolita, lo que ha permitido identificar a las zeolitas ITQ-13 e ITQ-47 como las más adecuadas para llevar a cabo esta reacción.
 - La ITQ-13 destaca entre las zeolitas de poro medio por proporcionar una buena actividad por centro activo (TOF), baja velocidad de desactivación y buen rendimiento a xilenos. Además, esta producción de xilenos se mantiene durante el tiempo de reacción estudiado, presentándose como una buena alternativa a la ZSM-5 para su posible aplicación industrial.
 - Por otro lado, la zeolita ITQ-47 resalta por presentar los valores más elevados de TOF, además de ser ligeramente más *para*-selectiva que el resto de estructuras estudiadas, pero presenta una mayor velocidad de desactivación.
- Obtención de xilenos mediante la reacción de alquilación de tolueno con metanol: la ITQ-13 es la más destacada por presentar elevados valores de TOF, así como una elevada selectividad a xilenos y trimetilbencenos, que suman el 100%, al no producirse ningún otro subproducto. También se ha de tener en cuenta que es la zeolita que sufre menor desactivación. Por lo tanto, se plantea como un material interesante desde un punto de vista de aplicación para la producción de xilenos.

- Isomerización de *meta*-xileno:
 - Se ha podido correlacionar adecuadamente las distintas topologías de las estructuras zeolíticas estudiadas con la distribución de productos.
 - En el caso de la zeolita ZSM-5 se ha evidenciado el efecto de las propiedades físico-químicas, ya que se favorece la *para*-selectividad a medida que se aumenta el tamaño de cristal, y se produce en menor medida la reacción bimolecular de desproporción cuando se disminuye la densidad de centros ácidos Brønsted.
 - Se ha podido identificar al resto de zeolitas de poro medio como buenos materiales zeolíticos para llevar a cabo esta reacción, dado que favorecen la formación y difusión del isómero *para*-xileno, y restringen en gran medida la reacción secundaria de desproporción, en comparación a las zeolitas de poro grande. La zeolita IM-5 destaca por ser la más *para*-selectiva, la ITQ-13 es la que menos favorece la reacción secundaria de desproporción y presenta una menor velocidad de desactivación, mientras que en la TNU-9 sí se produce la reacción de desproporción debido a la presencia de cavidades y su alta densidad de centros ácidos.
 - Las zeolitas multiporo con canales de 10 y 12R en su estructura, se comportan como zeolitas de poro grande tales como Beta, MOR y USY, llevando la distribución de xilenos próxima a la del equilibrio termodinámico y favoreciendo la reacción de secundaria desproporción.
- Alquilación de benceno con etanol, síntesis de etilbenceno: destacan las zeolitas de poro medio frente a las multiporo de 10 y 12R, ya que proporcionan un mejor comportamiento catalítico en cuanto a actividad de benceno y selectividad al producto principal. De entre las zeolitas de poro medio estudiadas destaca la zeolita ITQ-13, ya que proporciona una buena actividad, una elevada selectividad

al producto principal; además, los subproductos formados son aprovechables para la producción de EB mediante reacciones de transalquilación, y sufre una baja pérdida de la actividad con el tiempo en corriente. También presenta un buen comportamiento la zeolita multiporo ITQ-22, donde los canales tortuosos de poro medio parecen favorecer la selectividad a EB.

- Alquilación de benceno con isopropanol, síntesis de cumeno: se puede resaltar el buen comportamiento catalítico de las zeolitas multiporo ITQ-22 e ITQ-39, ya que presentan una elevada conversión y selectividad a cumeno, así como una escasa formación del subproducto indeseado n-propilbenceno y baja desactivación, comparable a la obtenida con las zeolitas de referencia MCM-22 y Beta, empleadas comercialmente para este proceso. En el caso de la zeolita ITQ-22 ya se ha comprobado su efectividad para la producción de benceno en condiciones de fase líquida, condiciones de trabajo a escala industrial.
- Alquilación de tolueno con etanol, síntesis de etiltoluenos: de los materiales zeolíticos estudiados resaltan las zeolitas ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-39, por presentar una buena actividad para la conversión de tolueno así como una elevada selectividad al producto principal, ya que generan menos subproductos. De entre estos materiales la más destacada es la ITQ-13, más estable frente a la desactivación y una elevada selectividad a ET que no se ve modificada en el periodo de TOS estudiado. Al comparar su comportamiento catalítico con el de la zeolita de referencia ZSM-5, la ITQ-13 presenta mayor conversión de tolueno, mayor selectividad a productos de alquilación (ET + DET), pero resulta ser menos *para*-selectiva.
- Alquilación de tolueno con isopropanol, síntesis de cimenos: destacan claramente las zeolitas ITQ-22 e ITQ-39, ya que presentan una buena actividad con una elevada selectividad a cimeno, sin favorecer la formación del subproducto n-propiltolueno,

así como una desactivación moderada, comparable a la obtenida con las zeolitas de referencia MCM-22 y Beta.

- Se ha podido correlacionar adecuadamente la distribución de productos obtenida para las reacciones de alquilación de benceno o tolueno con alcoholes de cadena corta con las distintas topologías zeolíticas estudiadas. Las zeolitas multiporo ITQ-13, ITQ-22 e ITQ-39 han sido las más destacadas en estos procesos, por lo que queda evidenciado el beneficio que supone disponer de canales con diversos tamaños en una misma estructura zeolítica, no sólo desde el punto de vista de control de tráfico-molecular, sino también por favorecer la formación del producto principal frente a la formación de otros subproductos indeseados. Estas zeolitas presentan un comportamiento catalítico muy interesante desde un punto de vista de aplicación industrial, ya que resulta comparable o incluso mejor, al proporcionado por las zeolitas ZSM-5, MCM-22 y Beta, empleadas en escala industrial en algunos de estos procesos. Por lo tanto, se presentan como posibles catalizadores alternativos a los comerciales, para su aplicación en los procesos para la síntesis de etilbenceno, cumeno, etiltoluenos y/o cimenos.
- Estas reacciones donde se involucran aromáticos de la fracción BTX en condiciones de fase gas, también pueden ser empleadas como reacciones test para evaluar nuevas estructuras zeolíticas, así como para predecir su topología y posibles aplicaciones industriales de interés. Los resultados obtenidos en estas reacciones y los obtenidos mediante distintas técnicas de caracterización, se pudo predecir la topología de la zeolita ITQ-39. Posteriormente a este estudio, la estructura de la zeolita ITQ-39 fue resuelta mediante cristalografía de electrones, corroborando las predicciones estructurales obtenidas a partir del estudio de estas reacciones test.

ANEXO I

Índice de Tablas

		Página
Tabla 1.1	Ventajas e inconvenientes del empleo de catalizadores ácidos tradicionales y zeolíticos	24
Tabla 1.2	Dimensiones moleculares de reactantes aromáticos y productos primarios de los procesos catalíticos de interés	37
Tabla 1.3	Dimensiones y características de las distintas estructuras zeolíticas puestas en estudio	38
Tabla 3.1	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de aromatización de metano	81
Tabla 3.2	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para la reacción de desproporción de tolueno en condiciones industriales	83
Tabla 3.3	Condiciones de reacción de las reacciones relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica	84
Tabla 3.4	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento para las reacciones test relacionadas con la fracción BTX a presión atmosférica	86
Tabla 4.1	Propiedades químicas de distintas muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno	95
Tabla 4.2	Propiedades físicas de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno	96
Tabla 4.3	Propiedades ácidas de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst), antes y después de la incorporación de molibdeno	96
Tabla 4.4	Composición química de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina	104
Tabla 4.5	Propiedades físicas de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina	106
Tabla 4.6	Propiedades ácidas de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) antes y después de la incorporación de molibdeno empleadas para realizar el estudio de la influencia de la difusión intracristalina	106

Tabla 4.7	Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el contenido de molibdeno	112
Tabla 4.8	Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el contenido de molibdeno	112
Tabla 4.9	Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa de calcinación	120
Tabla 4.10	Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa de calcinación	124
Tabla 4.11	Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante impregnación a volumen de poro frescos y tratados con nitrógeno	133
Tabla 4.12	Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante impregnación a volumen de poro frescos y tratados con nitrógeno subiendo temperatura	133
Tabla 4.13	Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante reacción en estado sólido frescos y después del tratamiento con nitrógeno	137
Tabla 4.14	Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 preparados mediante reacción en estado sólido frescos y tratados con nitrógeno subiendo temperatura	139
Tabla 4.15	Propiedades físico-químicas del catalizador Mo/ZSM-5 fresco y usado tras los distintos protocolos de reacción-regeneración	159
Tabla 4.16	Propiedades ácidas del catalizador Mo/ZSM-5 fresco y usado tras los distintos protocolos de reacción-regeneración	161
Tabla 4.17	Propiedades físico-químicas de los materiales zeolíticos estudiados como posibles alternativas a la zeolita ZSM-5	165
Tabla 4.18	Propiedades ácidas de los materiales zeolíticos puestos en estudio como posibles alternativas a la zeolita ZSM-5	168
Tabla 4.19	Propiedades físico-químicas de los catalizadores Mo/Zeolita frescos y tras haber sido usado con el protocolo cíclico de reacción-regeneración	185
Tabla 4.20	Propiedades ácidas de los catalizadores Mo/Zeolita frescos y tras haber sido usado con el protocolo cíclico de reacción-regeneración	186

Tabla 5.1	Propiedades físico-químicas de las zeolitas estudiadas en este capítulo	198
Tabla 5.2	Propiedades ácidas de las zeolitas estudiadas en este capítulo	201
Tabla 5.3	Resultados experimentales de la reacción de desproporción de tolueno para las zeolitas dentro del rango de poro medio	205
Tabla 5.4	Resultados experimentales de la reacción de desproporción de tolueno para las zeolitas multiporo (10 x 12R) y poro grande	206
Tabla 5.5	Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con metanol para las distintas muestras de zeolita ZSM-5	225
Tabla 5.6	Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con metanol para las zeolitas dentro del rango de poro medio	226
Tabla 5.7	Relación molar entre los isómeros <i>para</i> y <i>orto</i> -xileno (p/o), relación molar entre los productos de las reacciones de isomerización y desproporción de <i>m</i> -xileno, distribución normalizada de los trimetilbencenos (TMB)	237
Tabla 5.8	Resultados experimentales de la alquilación de benceno con etanol para las zeolitas de poro medio	255
Tabla 5.9	Resultados experimentales de la alquilación de benceno con etanol para las zeolitas multiporo 10 x 12R y la zeolita Beta de poro grande	256
Tabla 5.10	Resultados experimentales de la alquilación de benceno con isopropanol para las zeolitas estudiadas	268
Tabla 5.11	Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con etanol para las zeolitas en el rango de poro medio	278

Tabla 5.12	Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con etanol para las zeolitas multiporo y la Beta	279
Tabla 5.13	Resultados experimentales de la alquilación de tolueno con isopropanol para las zeolitas estudiadas	291

ANEXO II

Índice de Figuras

	Página	
Figura 1.1	Diagrama general de los productos obtenidos a partir de la fracción BTX	20
Figura 1.2	Clasificación de las estructuras zeolíticas en función del tamaño de poro	23
Figura 1.3	Distribución de las reservas probadas de petróleo, gas natural y carbón a nivel mundial	26
Figura 1.4	Esquema de las principales fuentes para la obtención de las materias primas para la industria petroquímica	27
Figura 1.5	Rutas principales para la obtención de productos químicos de alto valor añadido empleando gas natural como materia prima: DHA o MDA (dehidro-aromatización), POX (oxidación parcial), OCM (acoplamiento oxidativo), MTG (metanol a gasolina), MTO (metanol a olefinas), y FTS (síntesis de Fischer-Tropsch)	28
Figura 1.6	Energía libre de Gibbs de formación de metano (◆) en comparación a otros hidrocarburos con mayor número de carbonos, tales como etano (■), etileno (▲), benceno (✱) y naftaleno (✕) en función de la temperatura	31
Figura 1.7	Distribución relativa porcentual de producción (□) y demanda (■) de la fracción BTX	32
Figura 1.8	Distribución relativa porcentual de producción (□) y demanda (■) de los xilenos en sus tres conformaciones	34
Figura 1.9	Esquema de las reacciones de isomerización (a) y desproporcionación (b) de <i>m</i> -xileno	35
Figura 1.10	Esquemas de reacción de los procesos de alquilación de benceno o tolueno con alcoholes u olefinas de cadena corta	36
Figura 1.11	Zeolita IM-5: proyección del <i>eje x</i> (A), proyección del <i>eje z</i> (B), y vista de la separación entre los tres sistemas de canales independientes desde la proyección del <i>eje z</i> (C)	40
Figura 1.12	Estructura de la zeolita TNU-9 en la proyección del <i>eje y</i>	40
Figura 1.13	Estructura de la zeolita ITQ-13 sobre la proyección del <i>eje x</i> (A), <i>eje y</i> (B) y <i>eje z</i> (C)	41
Figura 1.14	Estructura de la zeolita Mordenita (MOR) vista desde la proyección del <i>eje z</i>	42

Figura 1.15	Estructura de la zeolita ITQ-22 proyectada sobre el <i>eje y</i> (A) y sobre el <i>eje z</i> (B). Vista de la conectividad entre los canales desde la proyección del <i>eje z</i> (C)	43
Figura 1.16	Estructura de la zeolita ITQ-39 proyectada sobre el <i>eje x</i> (A) y sobre el <i>eje y</i> (B)	43
Figura 1.17	Zeolita ITQ-47: estructura y conectividad de los canales de 10 y 12R	44
Figura 1.18	Distribución de canales en la zeolita SSZ-33	44
Figura 1.19	Zeolita SUZ-4: proyección de su estructura sobre el <i>eje z</i> (A), <i>eje y</i> (B), y <i>eje x</i> (C)	45
Figura 3.1	Agentes directores de estructura (OSDAs) empleados para la síntesis de la zeolita ITQ-39	68
Figura 3.2	Agente director de estructura (OSDA) empleados para la síntesis de la zeolita SSZ-33	69
Figura 3.3	Diagrama temperatura-tiempo del programa de activación y regeneración del catalizador monofuncional H-Zeolita	82
Figura 4.1	Interacciones entre las especies MoO _x y los centros ácidos Brønsted en la zeolita ZSM-5	93
Figura 4.2	Formación de los oxo-carburos de molibdeno sobre zeolita ZSM-5	93
Figura 4.3	Difractogramas de rayos X de las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) antes (línea discontinua) y después de incorporar el Mo, junto con el correspondiente al heptamolibdato amónico (AHM) empleado como fuente de molibdeno tras ser calcinado a 400°C durante dos horas	97
Figura 4.4	Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)	99
Figura 4.5	Espectros de ²⁷ Al-RMN normalizados al Al tetraédrico para las muestras ZSM-5 comerciales (Zeolyst) con distinta relación Si/Al previamente a la incorporación de Mo	100
Figura 4.6	Conversión de metano (A), rendimiento global a HC (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/CBV2314 (■), 6Mo/CBV3020 (■),	101

	6Mo/CBV3020 (✕), 6Mo/CBV8020 (◆) y 6Mo/CBV28014 (▲), a 700°C y presión atmosférica	
Figura 4.7	Difractogramas de rayos X de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) de distinto tamaño de cristal, antes (línea discontinua) y después de la incorporación del Mo, junto con el correspondiente al heptamolibdato amónico (AHM) empleado como fuente de molibdeno tras ser calcinado a 400°C durante dos horas	104
Figura 4.8	Espectro de ²⁷ Al-RMN normalizados al Al tetraédrico de las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) de distinto tamaño de cristal previamente a la incorporación del molibdeno	105
Figura 4.9	Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las muestras ZSM-5 comerciales (TRICAT) tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)	107
Figura 4.10	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes superiores) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes inferiores) para los catalizadores 6Mo/TZP322 (A1 y A2), 6Mo/TZP302A (B1 y B2) y 6Mo/TZP302H (C1 y C2)	108
Figura 4.11	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP322 (●), Mo/TZP302A (●), Mo/TZP302H (○) y 6Mo/CBV2314 (■), a 700°C a presión atmosférica	110
Figura 4.12	Selectividad a productos aromáticos (A) y selectividad a benceno (B) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP322 (●), Mo/TZP302A (●), Mo/TZP302H (○) y 6Mo/CBV2314 (■)	111
Figura 4.13	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores Mo/TZP302A con distinto contenido de Mo: 6% en peso (●), 4% en peso (●) y 3% en peso (○), a 700°C y presión atmosférica	113
Figura 4.14	Mecanismo de reacción MDA propuesto por Wong y col.	116

Figura 4.15	Conversión de metano (◆), Rendimiento a benceno (◆) y Relación entre los rendimientos a aromáticos y alifáticos (◇) para un TOS = 30 min en función de la relación molar Mo/Al para los materiales Mo/ZSM-5 estudiadas	117
Figura 4.16	Conversión de metano (◆), rendimiento a benceno (◆) y relación entre los rendimientos a aromáticos y alifáticos (◇) para un TOS = 30 min, en función de la relación Mo/B250 (moles de Mo por gramo de catalizador entre el número de centros ácidos Brønsted totales en mili moles de Py por gramo de catalizador) para los materiales Mo/ZSM-5 estudiados	117
Figura 4.17	Esquema del procedimiento empleado para obtener los diversos materiales Mo/ZSM-5 para estudiar el efecto del método de preparación (VP – impregnación a volumen de poro, RES – reacción en estado sólido, CF – calcinación con flujo de aire, y N ₂ – tratamiento con nitrógeno) en la reacción de MDA	119
Figura 4.18	DRX de las muestras preparadas por reacción en estado sólido en comparación al difractograma del MoO ₃ empleado como fuente de molibdeno y al difractograma de la estructura ZSM-5 (TZP302A)	121
Figura 4.19	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes de la izquierda) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes de la derecha) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (A1 y A2), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (B1 y B2), 6Mo/ZSM-5_VP (C1 y C2), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (D1 y D2)	122
Figura 4.20	Propiedades físicas y ácidas de los catalizadores Mo/ZSM-5 modificando el método de incorporación de la fase metálica y la etapa calcinación, donde se ha representado la superficie BET en m ² /g (■), superficie de microporo en m ² /g (■), volumen de microporo en mm ³ /g (■) y la el número total de centros ácidos Brønsted en μmol Py/g (■)	124
Figura 4.21	H ₂ -TPR de los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (línea marrón), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (línea roja), 6Mo/ZSM-5_VP (línea azul), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (línea verde)	126
Figura 4.22	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (A) y un detector de electrones retrodispersados (B) para el	127

	catalizador 6Mo/ZSM-5_RES tras haber sido analizado por H ₂ -TPR	
Figura 4.23	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■), 6Mo/ZSM-5_VP (●), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆), a 700°C y presión atmosférica	129
Figura 4.24	Selectividad a aromáticos (A) y selectividad a benceno (E) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■), 6Mo/ZSM-5_VP (●), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆), a 700°C y presión atmosférica	130
Figura 4.25	Rendimiento estimado a coque en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■), 6Mo/ZSM-5_VP (●), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆), a 700°C y presión atmosférica	130
Figura 4.26	H ₂ -TPR de los catalizadores 6Mo/ZSM-5_VP (figura superior línea azul oscuro), 6Mo/ZSM-5_VP_N ₂ (figura superior línea azul claro), 6Mo/ZSM-5_VP_CF (figura inferior línea verde oscuro), y 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N ₂ (figura inferior línea verde claro)	134
Figura 4.27	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C), a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_VP (●), 6Mo/ZSM-5_VP_N ₂ (●), 6Mo/ZSM-5_VP_CF (◆) y 6Mo/ZSM-5_VP_CF_N ₂ (◆), a 700°C y presión atmosférica	135
Figura 4.28	DRX de las muestras preparadas por reacción en estado sólido antes y después del tratamiento con nitrógeno en comparación al difractograma del MoO ₃ y la zeolita ZSM-5 (TZP302A) de partida	137
Figura 4.29	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes de la izquierda) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes de la derecha) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (A1 y A2), 6Mo/ZSM-5_RES_N ₂ (B1 y B2), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (C1 y C2), y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂ (D1 y D2)	138

Figura 4.30	H ₂ -TPR de los catalizadores (A) 6Mo/ZSM-5_RES (línea marrón) y 6Mo/ZSM-5_RES_N ₂ (línea naranja), y (B) 6Mo/ZSM-5_RES_CF (línea roja) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂ (línea rosa)	140
Figura 4.31	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C) a aromáticos (D), a benceno (E) y a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_N ₂ (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂ (□), a 700°C y presión atmosférica	141
Figura 4.32	Rendimiento estimado a coque en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/ZSM-5_RES (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_N ₂ (▲), 6Mo/ZSM-5_RES_CF (■) y 6Mo/ZSM-5_RES_CF_N ₂ (□), a 700°C y presión atmosférica	142
Figura 4.33	(A) Conversión de metano (●), rendimiento global a HC (■) y rendimiento estimado a coque (▲) en función del tiempo en corriente (TOS), y (B) Selectividad a etileno (▲), etano (△), benceno (■), tolueno (□) y naftaleno (●) en función de TOS sobre Mo/ZSM-5, a 700°C y presión atmosférica	147
Figura 4.34	Diagrama temperatura-tiempo de un ciclo de reacción (6 h) + regeneración (6 h)	148
Figura 4.35	Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B) y rendimiento estimado a coque (C) en función del tiempo en corriente (TOS) para los seis ciclos consecutivos de reacción (6h) y regeneración (6h)	149
Figura 4.36	Selectividad a alifáticos (A), aromáticos (B), benceno (C) y naftaleno (D) en función del tiempo en corriente (TOS) para los seis ciclos consecutivos de reacción (6h) y regeneración (6h)	150
Figura 4.37	Condiciones térmicas requeridas para la eliminación (A) y formación (B) de las especies en el catalizador coquizado Mo/ZSM-5y fresco respectivamente	152
Figura 4.38	Conversión de metano (A) y rendimiento global a HC (B), selectividad a alifáticos (C), aromáticos (D), benceno (E) y naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para el catalizar Mo/ZSM-5 empezando a carburar desde temperatura ambiente (■) o desde 540°C(■), a 700°C y presión atmosférica	154

Figura 4.39	Diagrama temperatura-tiempo de un ciclo corto de reacción (1.5h) más regeneración (0.5h) con (A) y sin (B) la etapa de re-carburación previa al siguiente ciclo	155
Figura 4.40	Conversión de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B) y rendimiento estimado a coque (C), al aplicar el protocolo de ciclos cortos de reacción y regeneración, en la etapa de regeneración se emplea oxígeno con una concentración del 21% vol. (●) o del 10% vol. (◆) diluido en nitrógeno, y sin re-carburar tras la etapa de regeneración empleando oxígeno al 10 % vol. (▲), en comparación al procedimiento convencional de TOS = 18h para la reacción de MDA (---■---)	156
Figura 4.41	Selectividad a alifáticos (A), a aromáticos (B), a benceno (C) y a naftaleno (D), al aplicar el protocolo de ciclos cortos de reacción y regeneración, en la etapa de regeneración se emplea oxígeno con una concentración del 21% vol. (●) o del 10% vol. (◆) diluido en nitrógeno, y sin re-carburar tras la etapa de regeneración empleando oxígeno al 10 % vol. (▲), en comparación al procedimiento convencional de TOS = 18h para la reacción de MDA (---■---)	158
Figura 4.42	Perfiles de H ₂ -TPR del catalizador 6Mo/ZSM-5 fresco (línea negra), y usado tras seis ciclos de 6h de reacción y 6h de regeneración (línea naranja), y tras el protocolo cíclico optimizado de reacción-regeneración (línea azul)	162
Figura 4.43	Difractogramas de RX de los materiales zeolíticos SUZ-4 (A), MCM-22 (B), IM-5 (C), TNU-9 (D), SSZ-33 (E) y Beta (F) antes y después de la incorporación de Mo	166
Figura 4.44	Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando un detector de electrones secundarios (imágenes 1) y un detector de electrones retrodispersados (imágenes 2) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (A1 y A2), 6Mo/MCM-22 (B1 y B2), 6Mo/IM-5 (C1 y C2), 6Mo/TNU-9 (D1 y D2), 6Mo/SSZ-33 (E1 y E2), 6Mo/Beta (F1 y F2)	167
Figura 4.45	Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para las zeolitas ZSM-5, MCM-22, TNU-9, IM-5, SUZ-4, SSZ-33 y Beta tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a 250°C (línea discontinua)	169

Figura 4.46	Perfiles relativos de NH ₃ -TPD para las zeolitas: SUZ-4 (△), ZSM-5 (■), MCM-22 (●), TNU-9 (▲), IM-5 (◆), SSZ-33 (○) y Beta (◇) antes (A) y después (B) de la incorporación del molibdeno	171
Figura 4.47	Perfiles de ²⁷ Al-RMN para los catalizadores Mo/zeolita (línea continua) y H-zeolita, previamente a la incorporación del componente metálico (línea discontinua)	172
Figura 4.48	Perfiles de H ₂ -TPR para los catalizadores (A) Mo/MCM-22, Mo/IM-5 y Mo/TNU-9 (colores azul oscuro, verde oscuro y marrón respectivamente), y (B) Mo/SUZ-4, Mo/SSZ-33 y Mo/Beta (colores naranja, azul y verde respectivamente) en comparación al perfil proporcionado por el catalizador Mo/ZSM-5 (color rojo)	173
Figura 4.49	Conversión global de metano (A), rendimiento global a hidrocarburos (B), a alifáticos (C) a aromáticos (D), a benceno (E) y rendimiento a naftaleno (F) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (▲), 6Mo/ZSM-5 (■), 6Mo/IM-5 (◆), 6Mo/TNU-9 (▲), 6Mo/MCM-22 (●), 6Mo/SSZ-33 (●) y 6Mo/Beta (◇), a 700°C y presión atmosférica	176
Figura 4.50	Selectividad a alifáticos (A), selectividad a aromáticos (B), selectividad a benceno (C) y selectividad a naftaleno (D) en función del tiempo en corriente (TOS) para los catalizadores 6Mo/SUZ-4 (▲), 6Mo/ZSM-5 (■), 6Mo/IM-5 (◆), 6Mo/TNU-9 (▲), 6Mo/MCM-22 (●), 6Mo/SSZ-33 (●) y 6Mo/Beta (◇)	178
Figura 4.51	Perfil de la primera derivada de la curva formada mediante análisis termogravimétrico (DTG) en función de la temperatura para los catalizadores Mo/Zeolita tras haber sido empleados en la reacción de MDA	180
Figura 4.52	Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (---■---) con el catalizador Mo/IM-5	182
Figura 4.53	Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (---■---) con el catalizador Mo/TNU-9	183

Figura 4.54	Conversión de metano (A), rendimiento total a HC (B), selectividad a aromáticos (C) y selectividad a benceno (D) al aplicar el protocolo optimizado de reacción-regeneración cíclico (◆) en comparación a la reacción convencional (---■---) con el catalizador Mo/MCM-22	184
Figura 5.1	Espectros de FT-IR en la región de los hidroxilos para todas las zeolitas puestas en estudio, tras el pretratamiento a 400°C en condiciones de vacío (línea continua) y tras la desorción de piridina a la primera temperatura (línea discontinua)	199
Figura 5.2	Esquema de la reacción de desproporciónación de tolueno	203
Figura 5.3	Mecanismo detallado de la reacción de desproporciónación de tolueno, monomolecular (M1) o bimolecular (M2) propuesto por Xiong y col.	204
Figura 5.4	Conversión de tolueno en función del tiempo de contacto (m/F), condiciones de reacción: fase vapor, 450°C y 30 bar, TOS =30s para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◆)	208
Figura 5.5	Conversión de tolueno en función de la densidad de centros ácidos Brønsted totales para las muestras comerciales de ZSM-5 para m/F = 5 g-h/mol	209
Figura 5.6	Actividad por centro activo (TOF) del proceso de desproporciónación de tolueno frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las distintas zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◆)	211
Figura 5.7	Rendimiento a xilenos en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◆)	213
Figura 5.8	Rendimiento a benceno en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◆)	215

Figura 5.9	Rendimiento a trimetilbenceno en función de la conversión de tolueno inicial para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◇)	216
Figura 5.10	Distribución de xilenos normalizada para todas las zeolitas puestas en estudio en comparación al equilibrio termodinámico a 450°C	218
Figura 5.11	Evolución de la conversión relativa de tolueno en función del tiempo en corriente en el proceso de desproporcionación de tolueno (450°C, H ₂ :Tol = 4:1, P = 30 bar), para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), y (D) MOR (■), Beta (◆), USY (◇)	219
Figura 5.12	Evolución de la selectividad a xilenos en función del tiempo en corriente para las zeolitas: (A) TZP302A (◇), TNU-9 (●), e ITQ-13 (▲) y (B) MOR (■), SSZ-33 (▲) e ITQ-47 (▲)	222
Figura 5.13	Evolución de la selectividad normalizado a p-xileno en función del tiempo en corriente para las zeolitas: (A) TZP302A (◇), TNU-9 (●), e ITQ-13 (▲) y (B) MOR (■), SSZ-33 (▲) e ITQ-47 (▲)	222
Figura 5.14	Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)	227
Figura 5.15	Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)	228
Figura 5.16	Conversión de metanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)	228
Figura 5.17	Dimensiones moleculares de los isómeros <i>para</i> -, <i>meta</i> - y <i>orto</i> -xileno	229
Figura 5.18	Selectividad a xilenos (XIL) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: (A) TZP322 (◆),	230

	TZP302A (◆), TZP302H (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲)	
Figura 5.19	Distribución normalizada (%) de los xilenos en sus tres conformaciones, <i>para</i> , <i>meta</i> y <i>orto</i> para las zeolitas estudiadas	231
Figura 5.20	Selectividad a xilenos (XIL), trimetilbencenos (TMB) y polimetilbenceno (PoliMB) para las zeolitas estudiadas	232
Figura 5.21	Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a xilenos (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ZSM-5 muestra TZP322 (---◆---), IM-5 (---◆---), TNU-9 (---●---), MCM-22 (---■---) e ITQ-13 (---▲---)	234
Figura 5.22	Esquema de los procesos de isomerización (a) y desproporción (b) de <i>m</i> -xileno	236
Figura 5.23	Conversión inicial del proceso global de <i>m</i> -xileno en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	239
Figura 5.24	Relación inicial entre los procesos de isomerización y desproporción de <i>m</i> -xileno (i/d) en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	240
Figura 5.25	Relación inicial entre los procesos de isomerización y desproporción de <i>m</i> -xileno molar en función del diámetro de poro de la zeolita	241
Figura 5.26	Relación inicial entre los isómeros <i>para</i> y <i>orto</i> -xileno (p/o) en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	244
Figura 5.27	Relación inicial entre los isómeros <i>para</i> - y <i>orto</i> -xileno en el proceso de isomerización/desproporción de <i>m</i> -xileno en función del diámetro de poro de la zeolita	245
Figura 5.28	Intermedios de reacción en el proceso de desproporción de <i>m</i> -xileno para la formación de tolueno, y 1,2,4-trimetilbenceno (A), 1,2,3-trimetilbenceno (B) o 1,3,5-trimetilbenceno (C)	247

Figura 5.29	Distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB respecto a los TMB en función global del proceso para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	248
Figura 5.30	Distribución normalizada del isómero 1,2,4-TMB respecto a los TMB en función del diámetro de poro de la zeolita	249
Figura 5.31	Evolución de la conversión de <i>m</i> -xileno relativa (A), relación <i>i</i> / <i>d</i> (B) y relación <i>p</i> / <i>o</i> (C) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ZSM-5 muestra TZP322 (---◆---), IM-5 (---◆---), TNU-9 (---●---), MCM-22 (---■---) e ITQ-13 (---▲---)	251
Figura 5.32	Conversión de benceno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	257
Figura 5.33	Actividad de benceno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	259
Figura 5.34	Conversión de etanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	260
Figura 5.35	Selectividad a etilbenceno (EB) en función de la conversión de benceno normalizada para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◇), TZP302H (◇), CBV8020 (◇), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	262
Figura 5.36	Selectividad a etilbenceno (EB), dietilbenceno (DEB) y polietilbenceno (PoliEB) para las zeolitas estudiadas	263
Figura 5.37	Dimensiones de los isómeros del dietilbenceno (DEB)	264
Figura 5.38	Distribución normalizada (%) de los dietilbencenos en sus tres conformaciones, <i>para</i> , <i>meta</i> y <i>orto</i> para las zeolitas estudiadas	265
Figura 5.39	Evolución de la conversión de benceno relativa (A) y la selectividad a etilbenceno (B) en función del tiempo en	266

	corriente para las zeolitas: ITQ-13 (---▲---), ITQ-22 (---●---), MCM-22 (---■---) y ZSM-5 muestra CBV8020 (---●---)	
Figura 5.40	Conversión de benceno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) CBV8020 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	269
Figura 5.41	Actividad de benceno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A) CBV8020 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	270
Figura 5.42	Conversión de isopropanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) CBV8020 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	270
Figura 5.43	Selectividad a cumeno (CUM) en función de la conversión de benceno normalizada para las zeolitas: (A) CBV8020 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (B) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	271
Figura 5.44	Selectividad a cumeno (CUM) y diisopropilbenceno (DIPB) para las zeolitas estudiadas	272
Figura 5.45	Distribución normalizada de los diisopropilbencenos (%) para las zeolitas MCM-22 y Beta, y las multiporo de 10 y 12R	273
Figura 5.46	Relación molar entre los isómeros cumeno y n-propilbenceno (CUM/NPB) para las zeolitas estudiadas	274
Figura 5.47	Relación molar entre el cumeno y los subproductos de alquilación con oligómeros (CUM/A10) para las zeolitas estudiadas	275
Figura 5.48	Evolución de la conversión de benceno relativa (A) y la selectividad a cumeno (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-22 (---●---), ITQ-39 (---◇---), MCM-22 (---■---) y Beta (---◆---)	275
Figura 5.49	Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	280
Figura 5.50	Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: (A)	281

	TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	
Figura 5.51	Conversión de etanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	282
Figura 5.52	Selectividad a etiltolueno (ET) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: (A) TZP322 (◆), TZP302A (◆), TZP302H (◆), CBV8020 (◆), (B) IM-5 (◆), TNU-9 (●), MCM-22 (■), ITQ-13 (▲), (C) ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	284
Figura 5.53	Distribución normalizada (%) de los etiltoluenos en sus tres conformaciones, <i>para</i> , <i>meta</i> y <i>orto</i> para las zeolitas estudiadas	285
Figura 5.54	Dimensiones de los isómeros del etiltoluenos (ET)	286
Figura 5.55	Selectividad a etiltolueno (ET), dietiltolueno (DET) y trietiltolueno (TET) para las zeolitas estudiadas	287
Figura 5.56	Relación molar entre los etiltoluenos y los xilenos (ET/XIL) para las zeolitas estudiadas	287
Figura 5.57	Relación molar entre los etiltoluenos y otros productos de alquilaromáticos (ET/A10) para las zeolitas estudiadas	288
Figura 5.58	Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a etiltoluenos (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-13 (---▲---), ITQ-22 (---●---), ITQ-39 (---◆---) y ZSM-5 muestra CBV8020 (---●---)	289
Figura 5.59	Conversión de tolueno normalizada en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas: CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	293
Figura 5.60	Actividad de tolueno por centro activo (TOF) frente a la velocidad espacial horaria másica (WHSV) para las zeolitas: CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	293
Figura 5.61	Conversión de isopropanol en función del tiempo de residencia en el catalizador para las zeolitas CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◆), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	294

Figura 5.62	Selectividad a cimeno (CIM) en función de la conversión de tolueno normalizada para las zeolitas: CBV8020 (◆), MCM-22 (■), ITQ-22 (■), ITQ-39 (◇), ITQ-47 (▲), SSZ-33 (▲), Beta (◆)	295
Figura 5.63	<i>Distribución de los cimenos normalizada (%)</i> para las zeolitas estudiadas en el proceso de alquilación de tolueno con isopropanol en comparación al equilibrio termodinámico	296
Figura 5.64	Selectividad a cimeno (CIM) y diisopropiltolueno (DIPT) para las zeolitas estudiadas	297
Figura 5.65	Relación molar entre los isómeros cimeno y n-propiltolueno (CIM/NPT) para las zeolitas estudiadas	298
Figura 5.66	Relación molar entre el cimeno y el xileno (CIM/XIL) para las zeolitas estudiadas	299
Figura 5.67	Evolución de la conversión de tolueno relativa (A) y la selectividad a cimeno (B) en función del tiempo en corriente para las zeolitas: ITQ-22 (---●---), ITQ-39 (---◇---), MCM-22 (---■---) y Beta (---◆---)	300
Figura 5.68	Representación del sistema de canales de la zeolita ITQ-39. a) vista a lo largo del doble canal de 12R. b) Vista perpendicular al doble canal de 12R	303

